تحضير المركب السيراميكي $NiMn_2O_4$ ودراسة خصائصه البنيوية

هدى مراد* د. عبلة الزعبي** أ. د. ناصر سعدالدين***

الملخص:

تم في هذا البحث اصطناع المركب $NiMn_2O_4$ بطريقة الاصطناع الصلب، انطلاقاً من أكسيد النيكل NiO وأكسيد المنغنيز الثلاثي Mn_2O_3. تم تلدين المركب المحضر عند درجات حرارة مختلفة بين $(600-950)$°C لمدة 5 ساعات. درست الخصائص البنيوية للأكاسيد الأولية وللمركب $NiMn_2O_4$ باستخدام تقنية XRD. أثبتت مخططات انعراج الأشعة السينية أن مركب منغنات النيكل $NiMn_2O_4$ المحضر عند النسبة 1:1 من $NiO : Mn_2O_3$ يتشكل عند درجة الحرارة 800°C ، يتبلور وفق بنية مكعبية وينتمي إلى مجموعة التناظر الفراغية $Fd3m$. لوحظ زيادة واضحة في شدات القمم مع زيادة درجة حرارة التلدين ضمن المجال السابق. حساب ثابت الشبكة البلورية للمركب $NiMn_2O_4$ وكانت قيمته $(a = 8.34A^{\circ})$ وحجم وحدة الخلية كانت قيمته $(v = 580.719A^{\circ})$. تم حساب حجم الحبيبات للمركب $NiMn_2O_4$ الملدن عند الدرجة 800°C وكانت قيمته $(D = 31.384\ nm)$، وأظهرت النتائج وجود انفعالاً انضغاطياً للمركب المحضر.

كلمات مفتاحية: الاصطناع الصلب – حجم الحبيبات – الانفعال – $NiMn_2O_4$ – التلدين الحراري.

*طالبة دراسات عليا (ماجستير) في قسم الفيزياء–كلية العلوم–جامعة حمص.

**أستاذ مساعد في قسم الفيزياء–كلية العلوم–جامعة حمص.

***أستاذ في قسم الفيزياء–كلية العلوم–جامعة حمص.

Preparation of $NiMn_2O_4$ ceramic compound and study of its structural properties

Huda Morad*, Dr. Abla Al-Zoubi**, Dr. Nasser Saad Al-Din***

University of Homs faculty of science

Abstract

In this research, the $NiMn_2O_4$ compound was synthesized by solid synthesis method, starting from nickel oxide and manganese (III) oxide. The prepared compound was annealed at different temperatures between $(600-950)$ ℃ for 5 hours. The structural properties of the primary oxides and the $NiMn_2O_4$ compound were studied using XRD technique. X-ray diffraction patterns showed that the nickel manganate compound $(NiMn_2O_4)$ that prepared at the ratio of 1 NiO: 1 Mn_2O_3 formed at 800℃. It was crystallized in a cubic structure and belongs had Fd3m space group. A clear increase in the peak intensities was observed with increasing annealing temperature from 600℃ to 950℃ .The lattice constant of $NiMn_2O_4$ unit cell volume were calculated and their values were $(a = 8.34A^{\circ})$ and $(V = 580.719A^{\circ})$ respectively. The grain size of $NiMn_2O_4$ that annealed at 800℃ was calculated and its value was $(D = 31.384\ nm)$ The results showed that the prepared compound had compressive strain.

Key Words: Solid-state – grain size – emotion - $NiMn_2O_4$- reaction-thermal.

*Masters Student in dense Matter Physics at-Homs university, Syria.

**Dr. in Optoelectronics – faculty of science at – Homs university.

***pro. Dr. in Solid state electronics – faculty of science at Homs university.

1 – المقدمة

لاقت دراسة الأكاسيد المعدنية اهتماماً واسعاً من العلماء والباحثين وبخاصة الأكاسيد المعدنية المختلطة التي تلعب دوراً مهماً في العديد من المجالات العلمية والتقنية. تعتبر الأكاسيد المختلطة ركيزة أساسية في مختلف الصناعات، نظراً لخصائصها نصف الناقلة الجيدة وتطبيقاتها في الأجهزة الإلكترونية والضوئية والمغناطيسية والبطاريات والخلايا الشمسية [1].

يعتبر أكسيد النيكل NiO، والذي يتميز ببنية مكعبية متمركزة الوجوه من أهم هذه الأكاسيد المعدنية، و تملك أفلامه مجالاً محظوراً يتراوح بين $(3.6 \rightarrow 4)eV$، ويستخدم في العديد من التطبيقات مثل صناعة المكثفات والسيراميك والبطاريات [2].

تلقى أكسيد المنغنيز الكثير من الاهتمام في السنوات الأخيرة بسبب درجات الأكسدة المختلفة له. يعد أكسيد المنغنيز الثلاثي من أهم أكاسيد المنغنيز المدروسة، حيث يتبلور وفق بنية مكعبية متمركزة الحجم تنتمي للمجموعة الفراغية Ia3، ويستخدم أكسيد المنغنيز الثلاثي في صناعة الأفلام الرقيقة وكمؤكسد في البطاريات ويمتلك خصائص فيزيائية وكيميائية مميزة [3].

يمكن اصطناع مركبات جملة أكسيدي النيكل والمنغنيز $(NiO - Mn_2O_3)$ باستخدام عدة طرائق من أهمها السول–جل المشترك والطريقة الهيدروحرارية والاصطناع الصلب، وتعتبر طريقة الاصطناع الصلب من الطرائق المستخدمة لاصطناع هذه المساحيق، حيث تتميز بسهولة العمل وتكلفتها الاقتصادية المنخفضة، وهي طريقة جافة ومن أفضل الطرائق للحصول على مركبات سيراميكية ذات نقاوة عالية [4]. تحتاج هذه الطريقة إلى حرارة مرتفعة وزمن طويل للتلدين لتشكل مركبات جملة الأكاسيد مثل المركب $NiMn_2O_4$، حيث أثبتت الكثير من الدراسات أن طريقة الاصطناع الصلب تعتمد على شروط الاصطناع [4].

تم مؤخراً الاهتمام بالبلورات النانوية نظراً لأن الزيادة الكبيرة في نسبة مساحة السطح إلى الحجم تؤدي إلى ظهور خصائص فيزيائية وكيميائية فريدة، كما أن هذه البلورات النانوية لها تطبيقات تقنية بسبب خصائصها الضوئية والميكانيكية والكهربائية والمغناطيسية والمعدنية [5 ، 6]. يتبلور المركب $NiMn_2O_4$ وفق بنية بلورية مكعبية متمركزة الوجوه من نمط الاسبينل وينتمي إلى مجموعة التناظر الفراغية Fd3m [7]، ويعتبر $NiMn_2O_4$ ذو أهمية كبيرة بسبب استخداماته الواسعة في الكثير من التطبيقات، مثل الثرمستورات ذات معامل درجة حرارة سالبة(NTC) وفي مختلف التطبيقات الكهربائية والصناعية [1]. تعتبر الحساسية لدرجات الحرارة العالية من الخصائص المهمة للمركب $NiMn_2O_4$، مما يجعله من المواد ذات الثبات البنيوي العالي [8]. يمتلك المركب $NiMn_2O_4$ أيضاً مغناطيسية حديدية عند درجات الحرارة المنخفضة، ويتميز باستجابته السريعة وتكلفته المنخفضة[6 ،9، 10].

تم في هذا البحث تحضير المركب $NiMn_2O_4$ بطريقة الاصطناع الصلب، والتي تعتبر الطريقة الأفضل للحصول على المركبات السيراميكية عالية النقاوة [10].

2-أهداف البحث

1- تحضير المركب $NiMn_2O_4$ انطلاقاً من الأكاسيد الأولية NiO و Mn_2O_3 باستخدام طريقة الاصطناع الصلب.
2- تحديد أفضل درجة حرارة يتم عندها تحضير المركب $NiMn_2O_4$.
3- دراسة الخصائص البنيوية للمركب $NiMn_2O_4$ المحضر.

3-مواد وطرق البحث

3-1-الأجهزة والمواد المستخدمة

1- ميزان تحليلي حساس بدقة gr0.0001 نوع Precisa.

2- هاون عقيق لطحن العينات وبوتقات خزفية تتحمل درجات حرارة عالية تصل إلى 1200°C.

3- فرن حراري لتلدين العينات نوع CARBOLITE CWF 120°.

4- جهاز انعراج الأشعة السينية (PW1840) ذو مصعد من الكوبالت Co إنتاج شركة (PHILPS) مع حاسب مزود ببرنامج لمعالجة طيوف الانعراج.

5- مواد كيميائية: أكسيد النيكل NiO نقاوته 75% وأكسيد المنغنيز Mn_2O_3 نقاوته 99% وأسيتون نقاوته 99.9%.

3-2-تحضير العينات

تم تحضير المركب $NiMn_2O_4$ بطريقة الاصطناع الصلب أو تفاعل الحالة الصلبة (Solid State method) والتي تعتمد على الخلط الميكانيكي للأكاسيد الأولية على شكل مساحيق، حيث أن المادة الوحيدة المستخدمة في أغلب تفاعلاتها هي الاسيتون الذي يساعد في تمازج المركبات الصلبة أثناء عملية تحضير العينات بكميات صغيرة نسبياً وتعطي هذه الطريقة مزيجاً عالي النقاوة بدون وجود أي شوائب [4].

تم في البداية وزن المواد الأولية الداخلة في تحضير المركب $NiMn_2O_4$ من أجل كمية مقدارها $5gr$ ونسبة مولية 1:1 وفق المعادلة (1) الآتية:

$$NiO + Mn_2O_3 \longrightarrow NiMn_2O_4 \qquad (1)$$

يبين الجدول (1) أوزان الأكاسيد الأولية المستخدمة في تحضير المركب $NiMn_2O_4$.

الجدول (1)

الأكسيد	**NiO**	$\boldsymbol{Mn_2O_3}$
وزن الأكسيد gr	1.606	3.394

بعد أخذ الأوزان المطلوبة لكل من أكسيد النيكل وأكسيد المنغنيز تم وضعهما معاً في هاون خزفي يستخدم لطحن العينات، وذلك بإضافة كمية من الأسيتون النقي. تم طحن المسحوق بشكل متواصل وباتجاه واحد لمدة لا تقل عن (15 min). تم تكرار عملية إضافة الأسيتون مع الطحن المتواصل ثلاث مرات لضمان الحصول على حبيبات ناعمة متجانسة، حيث تستمر هذه العملية حتى جفاف الأسيتون. لإكمال عملية الاصطناع تم تلدين العينة المحضرة عند درجات حرارة مختلفة هي (600 −700− 800− 850− 900 −950) °C ولمدة خمس ساعات كما في بعض الأعمال العلمية[9,6].

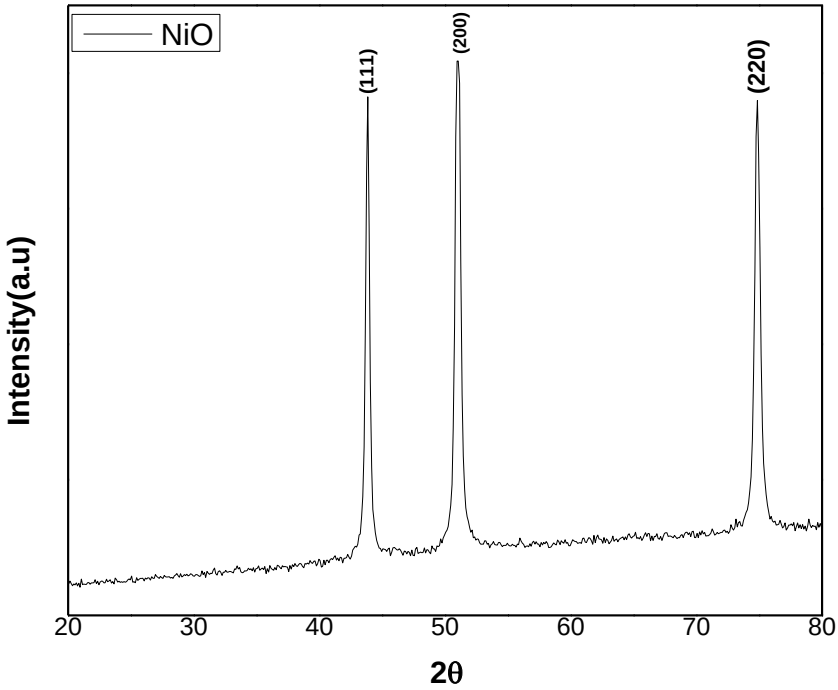
4−النتائج والمناقشة

4−1 − دراسة الخصائص البنيوية للأكاسيد الأولية

تم دراسة البنية البلورية للأكاسيد الأولية NiO و Mn_2O_3 الداخلة في عملية اصطناع المركب $NiMn_2O_4$ باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية (XRD).

4−1−1− أكسيد النيكل NiO

يبين الشكل (1) طيف انعراج الأشعة السينية على أكسيد النيكل.



الشكل (1) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد النيكل.

لدى مقارنة طيف أكسيد النيكل في الشكل (1) مع البطاقة المرجعية (رقم 0835-04) في بنك المعلومات JCPDS تم تحديد قرائن ميلر لقمم الانعراج لأكسيد النيكل وكانت على النحو الآتي (111) (200) (220). يتبلور أكسيد النيكل وفق بنية مكعبية متمركزة الوجوه وينتمي لمجموعة التناظر الفراغية $Fm3m$. تم حساب ثابت الشبكة البلورية لأكسيد النيكل بالاستفادة من قانون براغ الذي يعطى بالعلاقة (1):

$$n\lambda = 2dSin\theta \qquad (1)$$

حيث أن n: رتبة الانعراج.

λ: طول موجة الأشعة السينية المستخدمة لمصعد الكوبالت $1.7889A^{\circ}$.

d: المسافة بين المستويات البلورية.

θ: زاوية الانعراج.

وعلاقة البعد بين المستويات البلورية في حالة البنية المكعبية التي تعطى بالعلاقة (2)[6]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \qquad (2)$$

حيث hkl قرائن ميلر للمستوي البلوري الذي يحدث عنده الانعكاس و a ثابت الشبكة البلورية. يبين الجدول (2) حساب قيم كل من 2θ و d و a وقرائن ميلر.

الجدول (2)

$2\theta(°)$	$d(A°)$	$a(A°)$	(hkl)
43.833	2.396	4.150	(111)
51.019	2.076	4.153	(200)
74.852	1.471	4.162	(220)
$a = 4.155A°$			

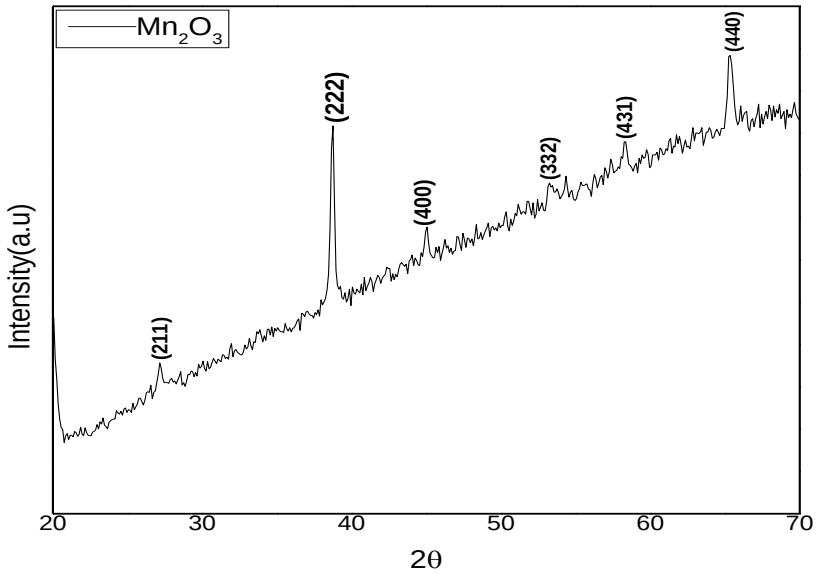
نلاحظ من الجدول أن قيمة ثابت الشبكة البلورية تتوافق مع القيم الموجودة في البطاقة المرجعية للأكسيد (0835-04). يبين الجدول (3) مقارنة قيمة ثابت الشبكة البلورية في البطاقة المرجعية وبعض الأعمال العلمية.

الجدول (3)

$a(A^{\circ})$	العمل العلمي
4.155	هذا العمل
4.176	البطاقة المرجعية
4.178	[2]

4-1-2-أكسيد المنغنيز Mn_2O_3

يبين الشكل (2) طيف انعراج الأشعة السينية على أكسيد المنغنيز Mn_2O_3.



الشكل (2) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد المنغنيز الثلاثي Mn_2O_3.

لدى مقارنة طيف أكسيد المنغنيز في الشكل (2) مع البطاقة المرجعية (رقم 1442-41) في بنك المعلومات JCPDS تم تحديد قرائن ميلر لقمم الانعراج لأكسيد المنغنيز كما هو موضح بالشكل(2). يتبلور أكسيد المنغنيز وفق بنية مكعبية متمركزة الحجم وينتمي إلى مجموعة التناظر الفراغية Ia3. تم حساب ثابت الشبكة البلورية له، ويبين الجدول (4) قيم كل من θ2 و d و aوقرائن ميلر.

الجدول (4)

2θ(°)	$d(A°)$	$a(A°)$	(hkl)
27.151	3.8106	9.334	(211)
38.712	2.6987	9.348	(222)

45.028	2.3359	9.343	(400)
53.414	2.0254	9.499	(332)
58.277	1.8369	9.366	(431)
65.352	1.6567	9.371	(440)
$a = 9.377A°$			

نلاحظ من الجدول (4) أن قيم ثابت الشبكة البلورية المحسوبة تتوافق تقريباً مع قيمة البطاقة المرجعية (1442-41)، ويبين الجدول (5) مقارنة قيمة ثابت الشبكة البلورية مع البطاقة وبعض المراجع العلمية.

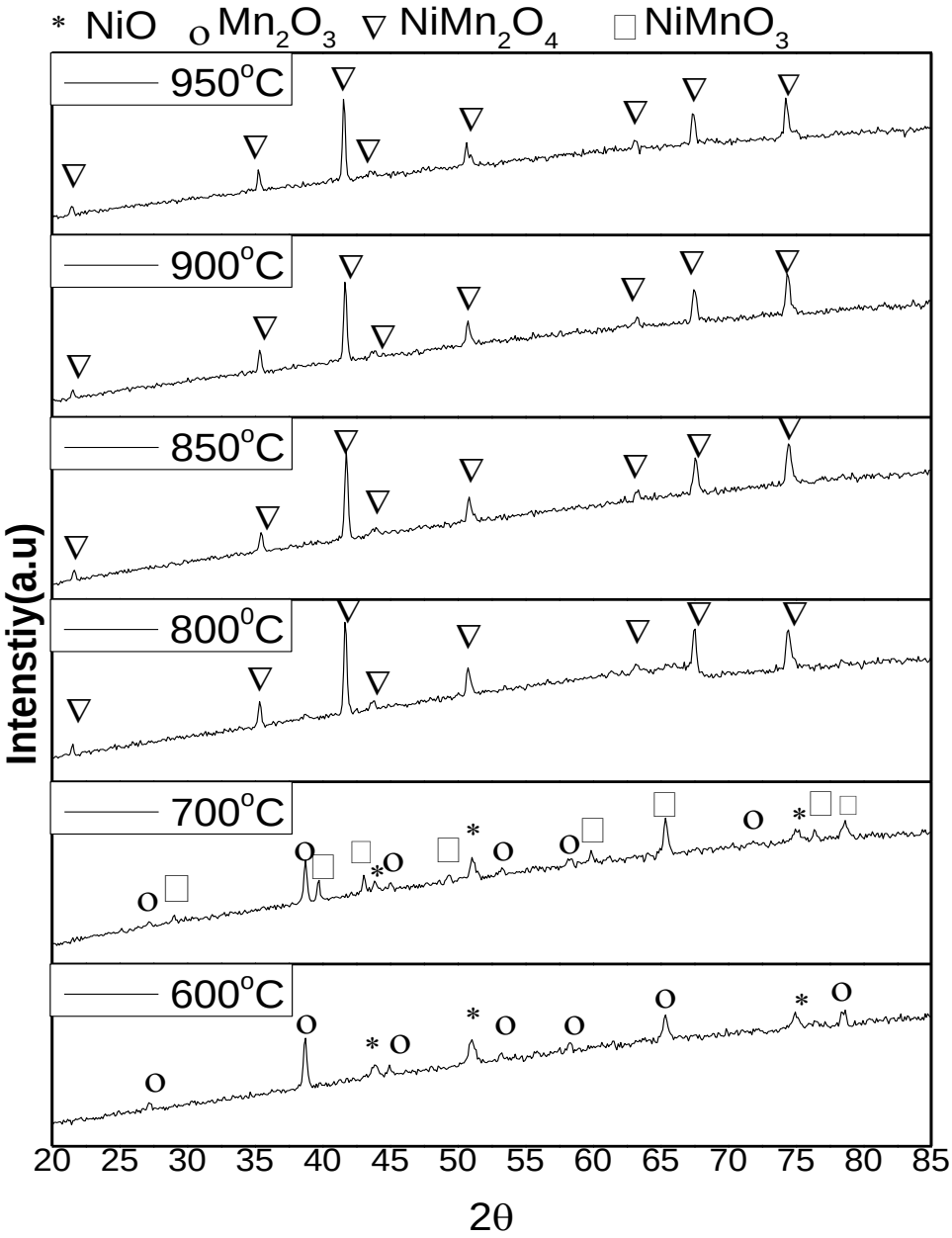
الجدول (5)

العمل العلمي	$a(A^{\circ})$
هذا العمل	9.377
البطاقة المرجعية	9.409
[11]	9.407

4-2- تحديد أفضل درجة حرارة لتحضير المركب $NiMn_2O_4$

تم تلدين العينات المحضرة من خلط الأكاسيد الأولية، أكسيد النيكل NiO وأكسيد المنغنيز Mn_2O_3 بنسبة 1:1 عند درجات حرارة مختلفة $(600 - 700 - 800 - 850 - 900 - 950)$°C، ولمدة 5 ساعات لتحديد أفضل درجة حرارة لتحضير المركب $NiMn_2O_4$. تمت دراسة العينات باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية XRD [10].

يبين الشكل (3) أطياف الانعراج على العينات المحضرة والملدنة عند درجات حرارة مختلفة.



الشكل (3) أطياف انعراج الأشعة السينية لجملة الأكسيدين $(NiO - Mn_2O_3)$ المحضرة بنسبة 1:1 والملدنة عند درجات حرارة مختلفة.

تمت مقارنة أطياف انعراج الأشعة السينية في الشكل (3) مع البطاقات المرجعية في بنك المعلومات JCPDS العائدة للأكاسيد الأولية NiO و Mn_2O_3 وللمركب $NiMn_2O_4$ والمركب $NiMnO_3$ ذات الأرقام (04-0835) و(1442−41) و(1110 – 01) و(0269−12) على الترتيب.

نلاحظ من الشكل (3) أنه عند درجة الحرارة 600°C فإن كل القمم تعود إلى الأكاسيد الأولية NiO و Mn_2O_3، وبالتالي فإن هذه الدرجة غير كافية لحدوث تفاعل بين الأكسيدين.

لذا تمت زيادة درجة الحرارة إلى الدرجة 700°C، حيث لوحظ ظهور بعض القمم التي تعود للمركب $NiMnO_3$ الذي يتبلور وفق بنية بلورية سداسية، من تفاعل أكسيد النيكل وأكسيد المنغنيز الثلاثي، مع ملاحظة وجود القمم التي تعود للأكاسيد الأولية بشدات منخفضة وفق المعادلة (2)، وهذا يتوافق مع الأعمال العلمية [12,13].

$$2NiO + Mn_2O_3 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2NiMnO_3 \qquad (2)$$

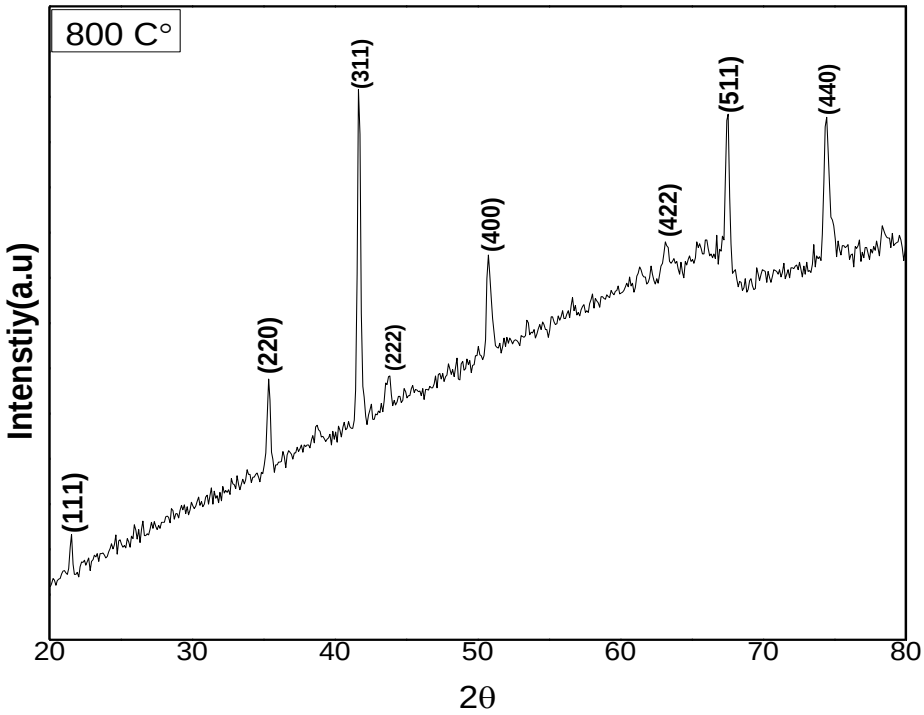
وعند زيادة درجة الحرارة إلى الدرجة 800°C اختفت القمم التي تعود للمركب $NiMnO_3$ وهذا يدل أن المركب $NiMnO_3$ غير مستقر حرارياً، وظهرت قمم جديدة تعود للمركب $NiMn_2O_4$، كما تبين أيضاً اختفاء القمم التي تعود للأكاسيد الأولية[14]، من خلال المعادلة (3):

$$2NiMnO_3 + Mn_2O_3 \longrightarrow 2\,NiMn_2O_4 + \frac{1}{2}O_2 \qquad (3)$$

لوحظ أيضاً بقاء القمم التي تعود للمركب $NiMn_2O_4$ حتى درجة حرارة 950°C أي أن المركب $NiMn_2O_4$ مستقر حرارياً في المجال الحراري المدروس حتى 950°C مع حدوث انشطارات في بعض القمم نتيجة تفكك جزء من المركب عند درجات الحرارة (900°C – 950°C). بالنتيجة يمكن القول: إنه تم الحصول على المركب $NiMn_2O_4$ بدءً من الدرجة 800°C بنية مكعبية متمركزة الوجوه ويتوافق هذا مع الأعمال العلمية [10,15].

4-3- دراسة الخصائص البنيوية للمركب $NiMn_2O_4$

يبين الشكل (4) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $NiMn_2O_4$ المحضر والملدن عند درجة حرارة 800°C.



الشكل (4) طيف انعراج الاشعة السينية للمركب $NiMn_2O_4$ عند درجة الحرارة 800°C.

تبين من الشكل (4) بعد المقارنة مع البطاقة المرجعية (01-1110) في بنك المعلومات *JCPDS* أن جميع القمم الموجودة تعود للمركب $NiMn_2O_4$ الذي يتبلور وفق بنية مكعبية متمركزة الوجوه وينتمي إلى مجموعة التناظر الفراغية $Fd3m$ [16].

تم حساب البعد بين المستويات البلورية d من زوايا الانعراج عند كل خط طيفي باستخدام قانون براغ المعطى بالعلاقة (2)، ثم تم تعيين ثابت الشبكة البلورية a. تم حساب حجم وحدة الخلية من العلاقة (3)[17]:

$$V = a^3 \qquad (3)$$

يبين الجدول (6) قيم كلاً من 2θ و d و a وقرائن ميلر (hkl) للمركب $NiMn_2O_4$.

الجدول (6)

$2\theta(°)$	$d(A°)$	$a(A°)$	(hkl)
21.518	4.791	8.298	(111)
35.361	2.945	8.329	(220)
41.682	2.514	8.338	(311)
43.716	2.397	8.347	(222)
50.777	2.086	8.344	(400)
63.208	1.706	8.361	(422)
67.515	1.608	8.363	(511)
74.422	1.479	8.366	(440)
$a = 8.343(A^{\circ})$		$V = 580.719(A°)^3$	

نلاحظ من الجدول (6) أن القيمة الوسطية لثابت الشبكة للمركب $NiMn_2O_4$ تساوي $a = 8.343A°$ وهي قريبة من قيمة ثابت الشبكة البلورية في البطاقة المرجعية المساوي $a = 8.382A°$ وأن حجم وحدة الخلية للمركب $NiMn_2O_4$ هو $V = 580.719(A°)^3$.

تمت دراسة الخصائص البنيوية للمركب $NiMn_2O_4$ الملدن عند درجات حرارة مختلفة، وأيضاً تم حساب ثابت الشبكة البلورية aعند كل من درجات الحرارة $(850 - 900 - 950)$°C.

يبين الجدول (7) قيمة ثابت الشبكة البلورية للمركب الملدن عند درجات حرارة مختلفة.

الجدول (7)

T(°C)	a (A°)
800	8.343
850	8.332
900	8.341
950	8.359

نلاحظ من الجدول (7) أن قيمة ثابت الشبكة البلورية ثابتة نسبياً وهذا يدل على الاستقرار الحراري للمركب $NiMn_2O_4$ عند درجات حرارة عالية [1، 15].

يبين الجدول (8) مقارنة ثابت الشبكة البلورية في عملنا هذا مع البطاقة المرجعية وبعض المراجع.

الجدول (8)

العمل العلمي	$a(A^{\circ})$
هذا العمل	8.343
البطاقة المرجعية	8.382
[1]	8.396
[8]	8.330

تبين أن ثابت الشبكة البلورية في هذا العمل قريب من البطاقة المرجعية وبعض الأعمال العلمية. تعود ارتفاع الخلفية في أطياف انعراج الأشعة السينية إلى وجود الذرات المغناطيسية في المركبات المحضرة أكسيد النيكل والمنغنيز.

4-4-حساب حجم الحبيبات والانفعال للمركب $NiMn_2O_4$ الملدن عند درجة حرارة 800 °C

تم حساب عرض قمم الانعراج عند منتصف شدتها العظمى ($FWHM$) من أجل حساب حجم الحبيبات والانفعال للمركب $NiMn_2O_4$ الملدن عند درجة 800°C باعتبارها درجة الحرارة الأمثل للحصول على المركب $NiMn_2O_4$. يرجع تعريض القمة إلى عاملين مختلفين هما: حجم الحبيبات البلورية والانفعال الشبكي، ويتم تحديد تأثيرات حجم الحبيبات البلورية والانفعال الشبكي في أطياف الانعراج للعينات التجريبية. يكون للقمة الملاحظة في طيف انعراج الأشعة السينية عرضاً مساوياً لـ:

$$\beta = \beta_{crystallite} + \beta_{strain} \qquad (4)$$

حيث $\beta_{crystallite}$ و β_{strain} هي التعريض الناتج عن حجم الحبيبات البلورية والانفعال الشبكي على الترتيب [18، 19]

يعطى التعريض الناتج عن حجم الحبيبات البلورية الصغيرة $\beta_{crystallite}$ بمعادلة Scherrer على النحو:

$$\beta_{crystallite} = \frac{K\,\lambda}{D\,cos\theta} \qquad (5)$$

حيث θ: زاوية انعراج براغ

D: الحجم الوسطي للحبيبات البلورية

λ: طول موجة الأشعة السينية المستخدمة

K: ثابت يساوي تقريباً الواحد.

بينما يعطى التعريض الناتج عن الانفعال الشبكي بالعبارة:

$$\beta_{strain} = 4\varepsilon \tan(\theta) \qquad (6)$$

حيث ε الانفعال في العينة المدروسة.

تم استخدام طريقة ويلمسون–هول Williamson-Holl لتحديد حجم الحبيبات البلورية والانفعال المعطاة بالعلاقة الآتية [20، 15]:

$$\beta = \frac{K\,\lambda}{D\,cos\theta} + 4\varepsilon \tan(\theta) \qquad (7)$$

حيث أن:

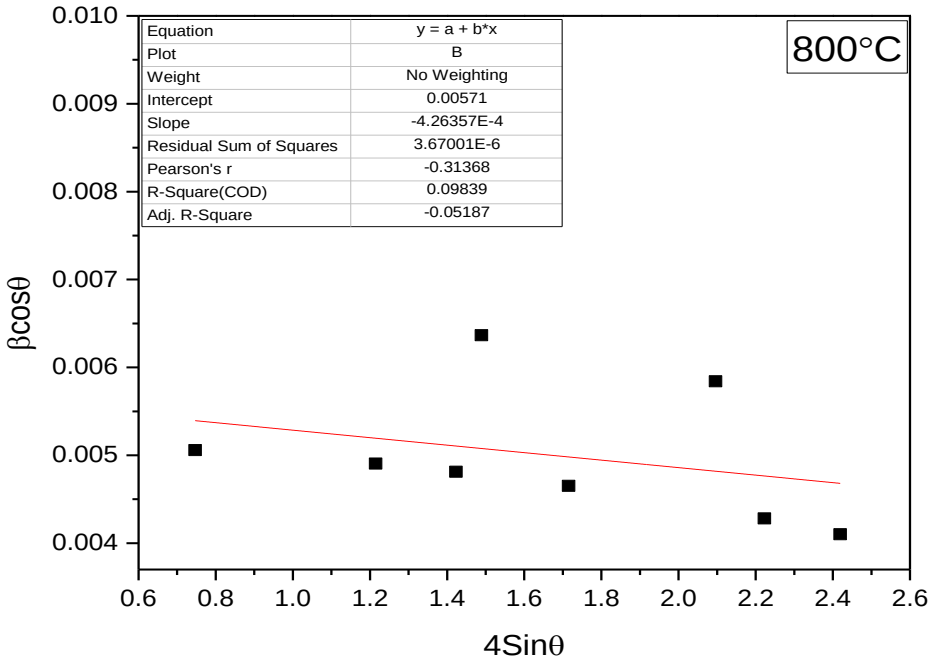
β : العرض عند منتصف الشدة العظمى بالراديان.

يمكن إعادة ترتيب المعادلة (7) على النحو الآتي:

$$\beta cos\theta = \frac{\lambda}{D} + 4\,\varepsilon\, sin\theta \qquad (8)$$

يمكن أن نستخدم المعادلة (8) لتحديد الانفعال وحجم الحبيبات برسم المنحني البياني لتغيرات $\beta cos\theta$ بدلالة $4\,sin\theta$.

يبين الشكل (5)المنحني البياني لتغيرات $\beta cos\theta$ بدلالة $4\,sin\theta$ للمركب $NiMn_2O_4$.

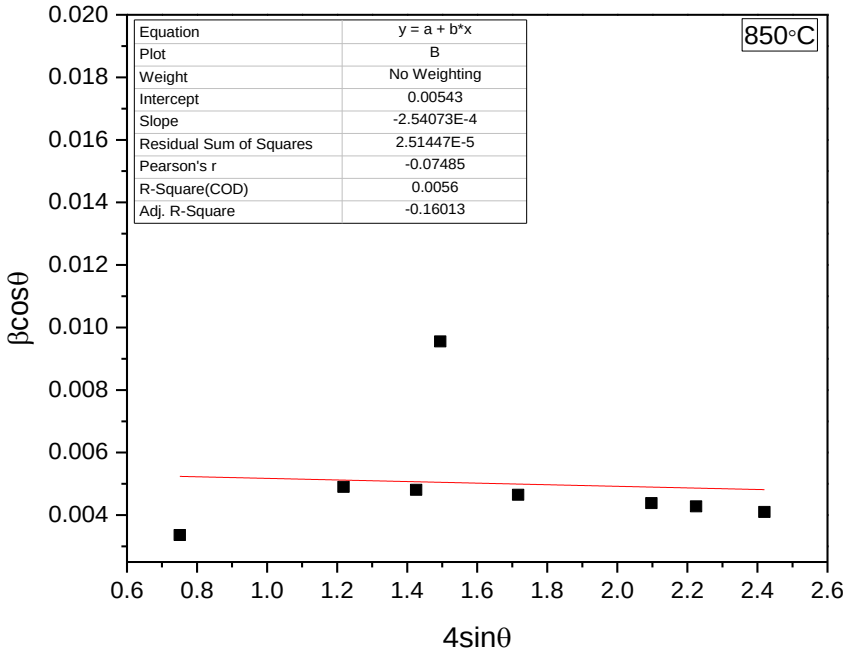


الشكل (5) تغيرات βcosθ بدلالة $4\ sin\theta$ للمركب $NiMn_2O_4$ الملدن عند درجة حرارة 800°C.

تم إجراء محاكاة خطية للمعطيات لحساب الانفعال من ميل الخط المستقيم وحجم الحبيبات من التقاطع مع المحور βcosθ.

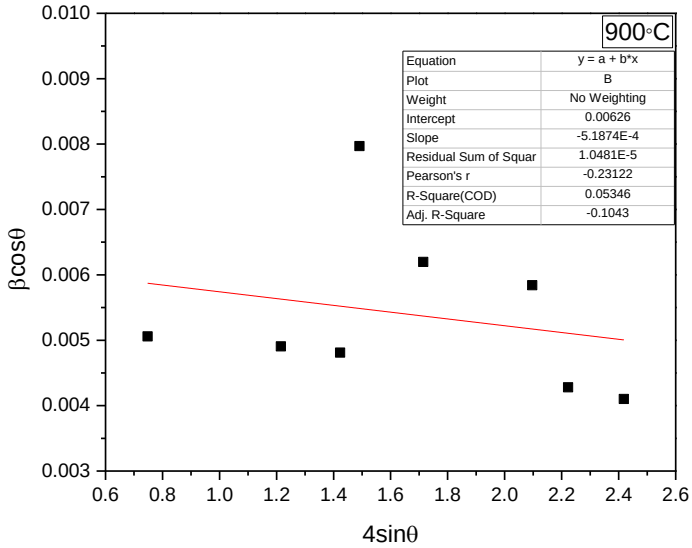
تبين أن حجم الحبيبات للمركب $NiMn_2O_4$ الملدن عند الدرجة 800°C يساوي لـ $D =$ $31.384\ nm$ والانفعال $\varepsilon = -4 \times 10^{-4}$ وتدل الإشارة السالبة على أن الانفعال انضغاطي وهذا يتوافق مع بعض المراجع العلمية [20].

تم أيضاً حساب حجم الحبيبات والانفعال للمركب $NiMn_2O_4$ عند درجات الحرارة $(850 - 900 - 950)$°C. يبين الشكل (6) تغيرات βcosθ بدلالة $4\ sin\theta$ للمركب $NiMn_2O_4$ الملدن عند درجة حرارة 850°C.



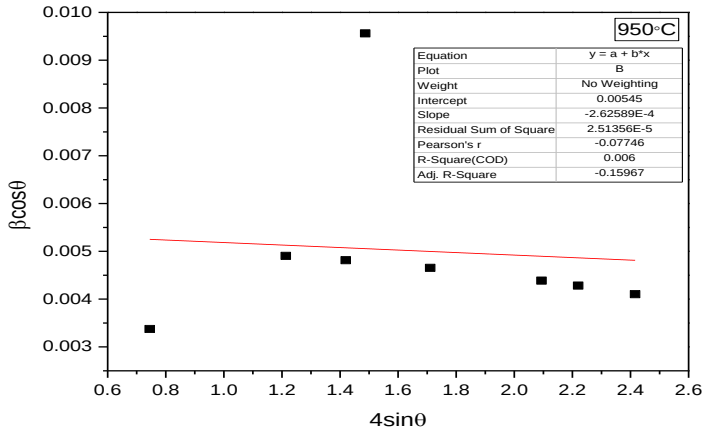
الشكل (6) تغيرات βcosθ بدلالة $4\ sin\theta$ للمركب $NiMn_2O_4$ الملدن عند درجة حرارة ℃850.

يبين الشكل (7) تغيرات βcosθ بدلالة $4\ sin\theta$ للمركب $NiMn_2O_4$ الملدن عند درجة حرارة 900℃.



الشكل (7) تغيرات βcosθ بدلالة $4\ sin\theta$ للمركب $NiMn_2O_4$ الملدن عند درجة حرارة 900°C.

يبين الشكل(8) تغيرات βcosθ بدلالة $4\ sin\theta$ للمركب$NiMn_2O_4$ الملدن عند درجة حرارة 950°C.



الشكل (8) تغيرات βcosθ بدلالة $4\ sin\theta$ للمركب $NiMn_2O_4$الملدن عند درجة حرارة 950°C .

يبين الجدول (9) حجم الحبيبات والانفعال للمركب $NiMn_2O_4$عند درجات حرارة مختلفة.

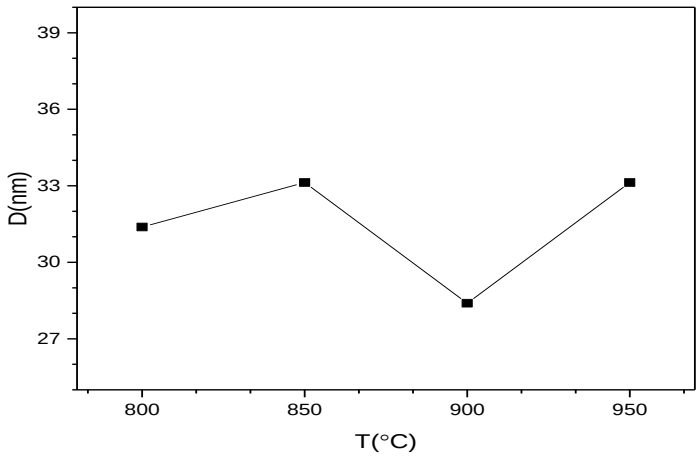
الجدول (9)

ε	$D(nm)$	T(°C)
-0.0003	33.128	850
-0.0005	28.39	900
-0.0003	33.127	950

نلاحظ تناقص حجم الحبيبات عند الدرجة 900°C وذلك بسبب حدوث انشطارات في بعض قمم الانعراج وبالتالي زيادة تعريضها.

يمثل تبعثر النقاط في علاقة ويلمسون هول إلى الاختلاف في تعريض قمم انعراج طيف الأشعة السينية.

يبين الشكل (9) تغيرات حجم الحبيبات البلورية بدلالة درجة حرارة التلدين للمركب $NiMn_2O_4$



الشكل (9) حجم الحبيبات بدلالة درجات الحرارة للمركب $NiMn_2O_4$.

الاستنتاجات

1- تم في هذا البحث تحضير المركب $NiMn_2O_4$ بطريقة الاصطناع الصلب انطلاقاً من أكسيد النيكل NiO وأكسيد المنغنيز الثلاثيMn_2O_3 .

2- وجد أن أكسيد النيكل يتبلور وفق بنية مكعبية متمركزة الوجوه، وأكسيد المنغنيز الثلاثي يتبلور وفق بنية مكعبية.

3- تبين أن المركب $NiMnO_3$ غير مستقر حيث ظهر عند درجة حرارة 700°C ويتفكك قبل الدرجة .800°C

4- تبين أن درجة حرارة الاصطناع المثلى للمركب$NiMn_2O_4$ هي .800°C

5- أظهرت دراسة XRD أن المركب $NiMn_2O_4$ يتبلور ببنية مكعبية متمركزة الوجوه وينتمي للمجموعة الفراغية $Fd3m$.

6- أبدى المركب $NiMn_2O_4$استقراراً في البنية البلورية في المجال الحراري (800 → 950)°C.

7- وجد أن حجم حبيبات المركب المحضر $NiMn_2O_4$ كانت $D = 31.384nm$ ، مما يدل على النجاح في اصطناع مركبات نانوية.

8- أظهر المركب المحضر انفعالاً انضغاطياً.

التوصيات:

1- نوصي بدراسة الخصائص الكهربائية والمغناطيسية للمركب المحضر.

2- تحضير المركب بطرائق أخرى ومقارنة النتائج.

المراجع:

[1] D. Alburquenque *et al.*, “Structural and physicochemical properties of nickel manganite NiMn2O4−δsynthesized by sol−gel and ultra sound assisted methods,” *J Alloys Compd*, vol. 672, pp. 307–316, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.02.090.

[2] S. Sasaki, Y. Takeuchi, and K. Fujino, “X.Ray Determination of Electron−Density Distributions in Oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and Atomic Scattering Factors of their Constituent Atoms,” *Proc Jpn Acad Ser B Phys Biol Sci*, vol. 55, no. 2, pp. 43–48, 1979, doi: 10.2183/pjab.55.43.

[3] A. K. Singh, T. K. Dhiman, V. S. G. B. Lakshmi, and P. R. Solanki, “Dimanganese trioxide (Mn2O3) based label−free electrochemical biosensor for detection of Aflatoxin−B1,” *Bioelectrochemistry*, vol. 137, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.bioelechem.2020.107684.

[4] P. Rezaei, M. Rezaei, and F. Meshkani, “Low temperature CO oxidation over mesoporous iron and copper mixed oxides nanopowders synthesized by a simple one−pot solid−state method,” *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 119, pp. 379–388, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.psep.2018.08.024.

[5] T. Larbi *et al.*, “Physical investigations on NiMn2O4 sprayed magnetic spinel for sensitivity applications,” *J Magn Magn Mater*, vol. 387, pp. 139–146, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.jmmm.2015.04.003.

[6] L. E. Smart and E. A. Moore, “Third Edition SOLID STATE CHEMISTRY.”

[7] B. Fang, W. Zhang, X. Kan, H. Tao, X. Deng, and M. Li, “Fabrication and application of a novel modified electrode based on β-cyclodextrin/ferrocenecarboxylic acid inclusion complex,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 117, no. 1, pp. 230–235, Sep. 2006, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00666.x.

[8] N. Acharya and R. Sagar, “Structure and electrical properties characterization of NiMn2O4 NTC ceramics,” *Inorg Chem Commun*, vol. 132, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.inoche.2021.108856.

[9] A. Sagua, G. M. Lescano, J. A. Alonso, R. Martínez-Coronado, M. T. Fernández-Díaz, and E. Morán, “Neutron structural characterization, inversion degree and transport properties of NiMn 2O 4 spinel prepared by the hydroxide route,” *Mater Res Bull*, vol. 47, no. 6, pp. 1335–1338, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.materresbull.2012.03.012.

[10] H. Gao, C. Ma, and B. Sun, “Preparation and characterization of NiMn2O4 negative temperature coefficient ceramics by solid-state

coordination reaction," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 25, no. 9, pp. 3990–3995, 2014, doi: 10.1007/s10854-014-2118-5.

[11] M. Regulski, R. Przeniosło, I. Sosnowska, D. Hohlwein, and R. Schneider, "Neutron diffraction study of the magnetic structure of α-Mn 2O3," in *Journal of Alloys and Compounds*, Jan. 2004, pp. 236–240. doi: 10.1016/S0925-8388(03)00591-7.

[12] G. M. Al-Senani, O. H. Abd-Elkader, N. S. Al-Kadhi, and N. M. Deraz, "Effect of the glycine treatment on synthesis and physicochemical characteristics of nanosized ni-mn mixed oxides," *Crystals (Basel)*, vol. 11, no. 5, 2021, doi: 10.3390/cryst11050487.

[13] X.-X. Tang, A. Manthiram, and J. B. Goodenough, "NrMn,04 REVISITED*," 1989.

[14] J. Jung, J. Tb'pfer, and A. Feltz, "THERMOANALYTIC CHARACTERIZATION OF NiMn204 FORMATION," 1990.

[15] R. Schmidt, "Production and Performance of Thin and Thick Film NTCR Thermistors Based on NiMn2O4+d." [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/234074624

[16] H. M. Schulze, “SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NICKEL MANGANITE THIN FILMS FOR APPLICATION IN UNCOOLED MICROBOLOMETERS,” 2008.

[17] الخطيب. حازم، الزعبي. عبلة، "تحضير أفلام رقيقة من الأكاسيد المختلطة للنحاس والألمنيوم وتوصيفها"، جامعة حمص (2024).

[18] Y. T. Prabhu, K. V. Rao, V. S. S. Kumar, and B. S. Kumari, “X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation,” *World Journal of Nano Science and Engineering*, vol. 04, no. 01, pp. 21–28, 2014, doi: 10.4236/wjnse.2014.41004.

[19] التدمري. فرح، الزعبي. عبلة، “تحضير المركب السيراميكي $ZnTiO_3$ ودراسة خصائصه البنيوية"، جامعة حمص(2022)، 44، 14.

[20] J. M. A. Almeida, C. T. Meneses, A. S. de Menezes, R. F. Jardim, and J. M. Sasaki, “Synthesis and characterization of NiMn2O4 nanoparticles using gelatin as organic precursor,” *J Magn Magn Mater*, vol. 320, no. 14, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.jmmm.2008.02.062.

****