

دراسة طيف الرنين النووي لأشعة جاما  
(طيف موسباور) لبعض العينات النانومترية المحتوية  
على حديد

إعداد

نجلاء إبراهيم الجريد  
ماجستير تخصص: فيزياء تجريبية (جوامد)

بحث مقدم لنيل درجة الدكتوراه في العلوم  
فيزياء تجريبية/ جوامد

تحت إشراف

أ. د. ممدوح عبد العال أحمد  
أستاذ فيزياء الجوامد التجريبية بجامعة الطائف

كلية العلوم للبنات  
جامعة الملك عبد العزيز  
جدة - المملكة العربية السعودية  
١٤٣٢/٥/٢٧ هـ - ٢٠١١/٥/١ م

# دراسة طيف الرنين النووي لأشعة جاما (طيف موسباور) لبعض العينات النانومترية المحتوية على حديد

إعداد  
نجلاء بنت إبراهيم أحمد الجريد

تمت الموافقة على قبول هذه الرسالة استكمالاً لمتطلبات درجة الدكتوراه في  
الفيزياء

## لجنة المناقشة والحكم على الرسالة

التوقيع	التخصص	المرتبة العلمية	الاسم	
	فيزياء جوامد	أستاذ مشارك	د. فاطمة سالم باهبري	عضو داخلي
	فيزياء جوامد	أستاذ دكتور	أ. د. مصطفى محمد عبد الرحيم	عضو خارجي
	فيزياء جوامد	أستاذ دكتور	أ. د. ممدوح عبد العال أحمد	مقرر و مشرف رئيسي

جامعة الملك عبد العزيز

٢٧/٥/١٤٣٢هـ - ١/٥/٢٠١١م

## إهداء

هذه الرسالة مهداة إلى من هما سبب وجودي في الحياة،  
إلى من هما بابي الجنة المفتوح لكل ذي لب حكيم،  
إلى من هما السبب الأول -بعد الله تعالى- في وصولي  
إلى أعلى درجات الدنيا، إلى الحبيبين أمي وأبي  
لا أملك إلا أن أدعو لكما كما أمرني ربي..  
(رب ارحمهما كما ربياني صغيراً) (٢٤) سورة الإسراء  
كما يطيب لي ويسعدني أن أهدي أيضاً جهدي وثمره علمي  
إلى أسرتي الكريمة الحبيبة الذين صبروا و تصبروا عليّ  
حتى انتهيت من هذه الرسالة،،  
إلى زوجي الحبيب الغالي أبو حسن،،  
إلى أبنائي و فلذات أكبادي،،  
الحسن،، أمينة،، الجوهرة،، الجوري  
لا يسعني أن أقول لهم الآن بعد انتهائي من البحث  
إلا أن أسأله سبحانه أن يبارك لي ولكم جميعاً  
بثمرة هذا البحث وأن ينفعني وإياكم بما علمت وتعلمت  
وأن يعينني على تعويضكم ما أخذته من وقتكم  
آالاميين

## شكر و تقدير

الحمد لله رب العالمين - حمداً كثيراً طيباً مباركاً فيه - الحمد لله الذي أسعد من شاء من خليقته، و وفقهم للقيام بطاعته، واستعملهم فيما يرضيه. وأصلي وأسلم على حبيبه محمد الهادي الأمين، صلى الله عليه وسلم.

أما بعد فيسعدني أن أتقدم بوافر الشكر لكل من ساعدني وساهم في إعدادي لبحثي ، فمن لا يشكر الناس لا يشكر الله، وأبدأ بتقديم الشكر الجزيل والدعاء الوفير إلى رمزي العطف والحنان ، إلى والدي الكريمين ، يا من لهما أشد الأثر في الرقيّ بي لأعلى مستويات العلم والدرجات ، أسأل الله العظيم أن يجزيكما خير الجزاء ، وأن يعظم لكما المثوبة والأجر، وأنتي بالشكر والامتنان إلى زوجي الحبيب الذي ما لبث أن ساندني و تعاون معي وصبرني حتى انتهيت من إعداد هذا البحث فجزاه الله عني خير الجزاء و جعل ذلك في موازين حسناته ، والشكر موصول إلى جميع أبنائي الحسن وأمينة والجوهرة والجوري فلکم أخذت من وقتكم الكثير وأفقدتكم من حقوقكم الساعات الطوال ، فشكراً لكم على صبركم وتصبركم على انشغالي عنكم ، وأسأل الله أن ينفعني وينفعكم بما علمني ويجعل هذا العلم مباركاً علينا جميعاً ، كما أتقدم بالشكر الجزيل إلى جميع أفراد عائلتي الذين كان لهم أثراً بالغاً في تشجيعي والتعاون معي فشكراً لهم جميعاً.

كما يسعدني أن أقدم أسمى آيات الشكر والامتنان لسعادة الأستاذ الدكتور/ ممدوح عبد العال أحمد ، المشرف على البحث ، على ما قدمه من علمه الفياض ، ومعاونته النيرة التي أضاءت لي مجاهل الطرق ، والشكر موصول إلى كلا من سعادة الدكتور/ محمد عبد المنعم موسى عضو هيئة التدريس بكلية العلوم للبنين بجامعة الطائف على معاونته ومساندته لي في معمل الدراسات العليا بالجامعة وإلى الأستاذ الدكتور/ أيمن عاشور رئيس وحدة المجهر الإلكتروني الماسح بكلية البنين بجامعة الطائف على ما قدمه من تعاون في قياسات المجهر الإلكتروني الماسح لبعض العينات ، كما أتقدم بالشكر الوفير إلى كل من الأستاذ الدكتور/ مصطفى محمد عبد الرحيم ، والدكتورة/ فاطمة سالم باهيري على تفضلهما بقبول مناقشة وتحكيم الرسالة ، كما يسعدني أن أتقدم بالشكر الجزيل لمدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية على الدعم المالي الذي قدمته لهذا البحث برقم / أط-١٨-٤١ ، و أتقدم بأسمى عبارات الامتنان والعرفان لسعادة الدكتور/ نجم الحصيني عميد البحث العلمي بجامعة

الطائف والرئيس السابق لقسم الفيزياء بكلية العلوم للبنين بجامعة الطائف على مد يد المساعدة والعون للطلبة والباحثين فجزاه الله عنا خير الجزاء وجعل ما يبذله للباحثين والباحثات في موازين حسناته ، و الشكر موصول لسعادة الدكتور/ عبد القادر بن شيخ العيروس الرئيس الحالي لقسم الفيزياء بكلية العلوم للبنين بجامعة الطائف على جهوده ، كما يسعدني أن أهدي أسمى عبارات الشكر والتقدير لسعادة الدكتور/ عبد الرحمن الحمياني عميد كلية العلوم الطبية التطبيقية في تربة بجامعة الطائف على تعاونه و تشجيعه للباحثين والباحثات ، كما أتقدم بأرق عبارات الشكر والامتنان لكل من سعادة الدكتورة/ هبة الغريب عضو هيئة التدريس في قسم الفيزياء بكلية العلوم الطبية التطبيقية في تربة بجامعة الطائف ، و الدكتورة/ جميلة الزهراني والدكتورة/ أسماء أحمد هندي أعضاء هيئة التدريس بقسم الفيزياء في كلية العلوم للبنات بجامعة الملك عبد العزيز على تعاونهم معي طيلة فترة البحث فبارك الله فيهم وشكر الله لهم جهودهم ، وجعلها في موازين أعمالهم ، وأتوجه بالشكر الجزيل إلى وكيل الجامعة للدراسات العليا والبحث العلمي سابقاً الأستاذ الدكتور/ عبد الله بن عمر بافيل ووكيل الجامعة للدراسات العليا و البحث العلمي حالياً الأستاذ الدكتور/ صالح كابلي، وإلى عميد الدراسات العليا الأستاذ الدكتور/ عدنان بن حمزة زاهد، وإلى وكيل عمادة الدراسات العليا للشؤون الأكاديمية الدكتور/ عدنان بن سالم الحميدان على جهودهم القيمة في تسهيل إتمام البحث ، كما أتوجه بالشكر والتقدير لعميد كلية العلوم الدكتور/ عبد الله يوسف عبيد حالياً ، والعميدتين السابقتين لكلية التربية للبنات بجدة الدكتورة/ سناء أحمد خليفة و الدكتورة/ سناء طاهر عرب ، كما تُشكر كلا من وكالة عمادة الدراسات العليا الدكتورة/ فائزة عبد الرحمن باوزير، و وكالة الدراسات العليا سابقاً الدكتورة/ فوزية حسن طولة ، ووكالة الدراسات العليا حالياً الدكتورة/ فائزة البسام ، ورئيس القسم الدكتور/ فهد سعيد المرزوقي حالياً، ورئيسة قسم الفيزياء سابقاً الدكتورة/ فاطمة سالم باهيري ، والمشرفة على قسم الطالبات حالياً الدكتورة/ وداد ريف الحربي كما تشكر مديرة إدارة كلية العلوم للبنات الأستاذة/ منيرة بوقري على جهودها المشكورة.

الباحثة/ نجلاء إبراهيم الجريد

# دراسة طيف الرنين النووي لأشعة جاما (طيف موسباور) لبعض العينات النانومترية المحتوية على حديد

نجلاء إبراهيم أحمد الجريد

## المستخلص

في هذا البحث تم دراسة طيف موسباور لكل من مركب التيتانيوم الحديدي ( $Fe_2TiO_5$ ) والذي يسمى بمركب البسيديوبروكايت (*pseudobrookite*) وكذلك لسلاسل مختلفة من مركبات السبينيل ( $MeFe_2O_4$ ) حيث  $Me=(Zn, Co, Cu, Ni, ZnCo)$  وذلك عند درجة حرارة الغرفة و كذلك عند درجات حرارة أقل بين ( $20 \sim 70^\circ K$ ) ، وقد تم استخدام كلا من طريقتي بادرة الأوكسالات و الترسيب الأولي المشترك لتحضير مركب البسيديوبروكايت وأنظمة وسلاسل السبينيل على التوالي ، كما تم إجراء قياسات حيود الأشعة السينية عند درجات حرارة الغرفة حتى يتم التحقق من بعض الخصائص التركيبية للعينات المحضرة مثل (بارامترات الشبكة وتوزيع حجم الحبيبات) ، و تحسم منهجية التحضير في هذا العمل من ناتج السلوك المغناطيسي للعينات التي تم الحصول عليها ، و تسلك معظم العينات على نحو مماثل لجزيئات البارامغناطيسية الفائقة حيث تعطي خطي رنين ثنائيين وذلك على نحو توزيع حجمي كبير ، وقد تم رصد ذلك أولاً من طيف موسباور تحديداً والذي أظهر احتواء الطيف على خطوط سداسية وخطين ثنائيين بشكل متواني بحيث يزيد الخطين الثنائيين بينما تقل الخطوط السداسية ، و قد أعطى سلوك المغناطيسية لسلسلة البسيديوبروكايت التي تم الحصول عليها من طيف موسباور سلوك بارامغناطيسية فائقة مثالية (*SPM*) عند درجة حرارة الغرفة (ويعرض كخطين ثنائيين) ، و ينسب ذلك إلى التجمعات

المغناطيسية بمدى كبير وواسع من الأحجام ، و تظهر الأطياف الكثير من الاسترخاء اللفي الأيوني ، و تبين دراسة أطياف موسباور انتقال حاد إلى الخطوط السداسية عند درجة حرارة (20°K) ، و بمعنى آخر يكون التغير من البارامغناطيسية إلى تكون الترتيب المغناطيسي حيث يتم التغلب على الحالة الزجاجية اللفية في حالة درجة الحرارة الأقل ، و ثانياً فقد تم ملاحظة الانتقال المغناطيسي من البارامغناطيسية إلى الحالة الأنتي فيرومغناطيسية عند درجة (20°K) و ذلك لعينات فرايت الخارصين ، و أخيراً فقد تم دراسة أطياف موسباور لبعض العينات الأخرى في هذا البحث.

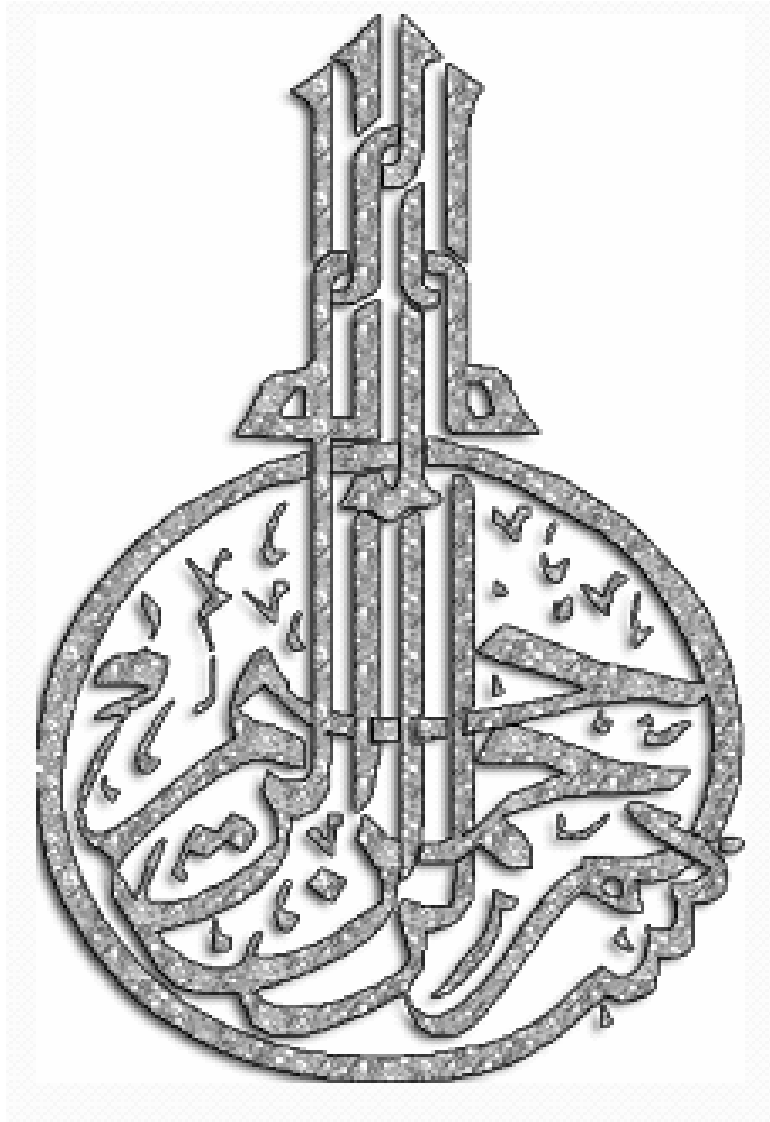
# **Mössbauer Effect Study of Some Nano Metric Samples Containing Iron.**

**Najlaa Ibrahim Ahmed AlJuraide**

## **Abstract**

This research is a Mössbauer spectroscopic study carried out at room temperature and down to low temperatures between (20~70° K) for pseudobrookite,  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  and for different series of spinel compounds,  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Me}=(\text{Zn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{ZnCo})$ . Both oxalate precursor and co-precipitation methods has been used respectively to prepare both pseudobrookite and spinel series. X-Ray diffraction measurements were performed at room temperature in order to verify some structural properties of the prepared samples (ca. lattice parameters and grain size distribution). In this work it has been shown that the preparation methodology is crucial in the outcoming magnetic behavior of the obtained materials. Most of the samples behave in a similar way as superparamagnetic particles with a broad size distribution. This was especially observed by Mössbauer spectroscopy showing spectra containing simultaneously a sextet and a doublet and in which the latter increase at the expense of the sextet. On one hand, the magnetic behavior of the pseudobrookite series as obtained from Mössbauer spectroscopy was typical superparamagnetic behavior at room temperature (exhibiting a doublet). This can be attributed to the presence of magnetic clusters with a wide range of sizes, however the spectra reflect more ionic spin relaxation and show a sharp transition at 20°K to a sextet, i.e. change from paramagnetism to spin glass state order at lower temperature. On the other hand, magnetic transition from paramagnetism to antiferromagnetic state was observed at 20°K for Zn ferrite samples. Finally, the power of Mössbauer spectroscopy in such kind of investigations has been clearly demonstrated in this work.





# **Mössbauer Effect Study of Some Nano metric Samples Containing Iron.**

**By  
Najlaa Ibrahim Ahmed AlJuraid**

**A thesis submitted for the requirements of the degree of Doctor of Philosophy  
[Solid State Physics Experimental]**

**Supervised By  
Prof. Dr Mamdouh Abdel aal Ahmed Abdel aal**

**Faculty of  
KING ABDULAZIZ UNIVERSITY  
JEDDAH – SAUDI ARABIA  
27\5\1432H – 1\5\2011G**

دراسة طيف الرنين النووي لأشعة جاما  
(طيف موسباور) لبعض العينات النانومترية المحتوية  
على حديد

إعداد

نجلاء إبراهيم الجريد

ماجستير تخصص: فيزياء تجريبية (جوامد)

بحث مقدم لنيل درجة الدكتوراه في العلوم  
فيزياء تجريبية/ جوامد

كلية العلوم للبنات  
جامعة الملك عبد العزيز  
جدة - المملكة العربية السعودية  
١٤٣٢/٥/٢٧هـ - ٢٠١١/٥/١م

# **Mössbauer Effect Study of Some Nano metric Samples Containing Iron.**

**By  
Najlaa Ibrahim Ahmed AlJuraid**

**A thesis submitted for the requirements of the degree of Doctor of Philosophy  
[Solid State Physics Experimental]**

**Faculty of  
KING ABDULAZIZ UNIVERSITY  
JEDDAH – SAUDI ARABIA  
27-5-1432H –1-5- 2011G**

## الفصل الأول

### المقدمة والمسح المرجعي والهدف من البحث *Introduction, Literature Survey and Aim of The Present Work*

#### (1.1) Introduction

#### (١ - ١) المقدمة

تمثل أكاسيد البلورات المكعبة و التي صيغتها ( $AB_2O_4$ ) عدد كبير من المواد غير العضوية و التي تمتلك العديد من الخصائص المفيدة في التطبيقات العملية و التي لا تظهر في الأكاسيد الثنائية ، فهي تظهر خصائص تركيبية و كهربائية و مغناطيسية و حفزية تعتمد على طبيعة الأيونات الداخلية و شحناتها و توزيعها.

من المعلوم أن الظواهر المغناطيسية قد ارتبطت بعدد من الفلزات ، و بالنظر إلى المواد اللافلزية فإننا نجد المزيد من تلك الظواهر الفيرومغناطيسية ترتبط بعدد منها ، وخاصة الأكاسيد ، و إذا أردنا معرفة الأصل لهذه الأكاسيد في هذه المواد فهو يرجع إلى أكسيد الحديد المغناطيسي أو الماغنتيت (*Magnetite*) و الذي له الصيغة ( $Fe_3O_4$ ) أو بصورة أخرى ( $Fe[Fe_2O_4]$ ) - و هي نفس الصيغة ( $AB_2O_4$ ) المذكورة سابقاً - ، و يمكن كتابته أيضاً بالصورة ( $FeOFe_2O_3$ ) ، و لهذا فإن للماغنتيت موصلية كهربائية تصل إلى ( $10^4 \Omega^{-1} m^{-1}$ ) و ذلك عند درجة حرارة الغرفة ، أما مغناطيسية التشبع (*Saturation Magnetization*) لديه فتصل إلى ( $M_s \approx 4.75 \times 10^5 m/A$ ) ، و درجة حرارة "كوري" له نحو ( $585^\circ C$ ).

لقد عُرِفَ الماغنتيت منذ القدم و إن كان استعماله في التطبيقات الإلكترونية و الكهربية حديثاً نسبياً ، و يرجع السبب في تأخر هذا الاستعمال إلى أن الفلزات اللدنة أسهل نسبياً في المعالجة و التشكيل من أنواع الخزف الصلبة التي ينتمي إليها معظم صور الفرايت ، كما تم اكتشاف معدن السبينيل (*Spinel*) و رمزه ( $MgOAl_2O_3$ ) ، أو بصورة أخرى ( $MgAl_2O_4$ ) ، و قد جرى عليه العديد من الأبحاث التطبيقية و التقنيات العملية [٣-١] ، أما الفرايتات المكعبة و التي صيغتها ( $MeOFe_2O_3$ ) أو ( $MeFe_2O_4$ ) {حيث يرمز الرمز (*Me*) إلى أي فلز ثنائي التكافؤ ينتمي للعناصر الانتقالية في الجدول الدوري} فتتخذ هيكلاً بلورياً مكعباً (*Cubic*) يحقق التوازن بين الشحنات السالبة والموجبة و يتميز بإحكام رص أيونات الأكسجين مع الأيونات الموجبة - الكاتيونات - ثنائية التكافؤ ( $Me^{2+}$ ) أو ثلاثية التكافؤ وهي ( $Fe^{3+}$ ) و الموزعة في ثانيا الهيكل البلوري كما سيأتي شرح تركيب الفرايت في الباب الثاني ، و من هنا جاءت تسمية هذا النوع من الفرايت باسم "الفرايت السبينيل".

و تعتبر فرايتات السبينيل مواد ذات أهمية تجارياً حيث أنها تمتلك خصائص مغناطيسية و كهربية ممتازة ، و لقد كان هذا الصنف من المواد موضوع الدراسات الشاملة من قبل بعض الفيزيائيين والكيميائيين [٤] ، و في الوقت الحالي ، تمتلك جزيئات النانو سبينيل (*nPs*) فائدة متزايدة للعديد من التطبيقات حيث أنها بسبب تركيباتها المجهرية فهي تُظهر خصائص مبتكرة بحيث تختلف عن تلك المواد التي في حالتها الحجمية (*Bulk*) ، و يرجع سبب الاختلاف إلى الكمية الكبيرة للذرات الواقعة في حدود حبوب البذور البلورية الصغيرة و التي تقترب إلى الأبعاد الذرية [٥] .

و جدير بالذكر هنا أن كلمة (*Ferrite*) أو (فرايت) مشتقة من المصطلح فيريمغناطيسي (*Ferrimagnetic*) ، الذي أطلق في البداية لوصف منظومة اللف

الفيريمغناطيسي ، ثم امتد المصطلح ليشمل - تقريباً - أي مركب يكون لبعض أيوناته عزم مغناطيسي موازي أو مضاد لعزم الأيونات الأخرى.

لقد لاحظنا في السنوات القليلة الماضية اهتمام بعض الباحثين بأنظمة الفرايت المكعبة حيث بدءوا بدراسة الخصائص الفيزيائية المختلفة لأنظمة الفرايت المكعبة وذلك بسبب المجالات التطبيقية الكبيرة التي يمكن أن تساهم فيها مثل هذه المواد ، و يأتي على رأس هذه المجالات مجال تلوث البيئة بالكبريت (*Sulfur air Pollution*) حيث أظهرت العديد من الدراسات السابقة في السنوات القليلة الماضية نجاح أنظمة الفرايت المحتوية على الخارصين ( $ZnFe_2O_4$ ) في الحد من تفاقم مشكلة تلوث الهواء بالكبريت [٦، ٧] ، كما أشارت الدراسات إلى قدرة هذه المادة في تنظيف محروقات المواد الهيدروكربونية والتي تُحرق لإنتاج الطاقة من الغازات الهيدروكبريتيدية ( $H_2S$ ) الملوثة للهواء و تحويلها إلى مواد صلبة ، كما يرجع السبب - كذلك - في اهتمام الباحثين بمادة فرايت الخارصين إلى كونه يمكن إعادة تحضيره من نواتج التفاعل الناتجة من حرق المواد الهيدروكربونية و إنتاجها لغاز ( $H_2S$ ) و إنتاجها للكبريت ، حيث يمكن إعادة تحضير فرايت الخارصين مرةً أخرى من كل من مركبي {كبريتات الخارصين ( $ZnSO_4$ ) و كبريتيد الحديد ( $FeS_2$ )} .

## (٢-١) أنواع المواد الفريتية

### (1.2) *The Types of Ferrites Material*

في عام ٢٠٠٧ أشار الباحث بوجا (Pooja) [١١٨] بأنه يوجد للفرايتات ثلاثة أنواع

بلورية مختلفة ، حيث صنفها إلى ثلاثة أصناف رئيسية كالتالي :

#### (١-٢-١) نوع سبينيل ذو تركيب بلوري مكعب

##### (1.2.1) *Spinel-Type with Cubic Crystal Structure*

و الصيغة العامة له  $(Me^{2+}Fe_2O_4)$  ، حيث (Me) تعبر عن أحد العناصر الانتقالية

أو خليط منها و نحن الآن في هذا البحث في صدد الدراسة عن بعض هذه العناصر.

#### (٢-٢-١) نوع رصاصي مغناطيسي ذو تركيب بلوري سداسي

##### (1.2.2) *Magnetoplumbite- Type with Hexagonal Crystal*

##### *Structure*

و الصيغة العامة له  $(Me^{2+} Fe_{12} O_{19})$  حيث (Me = Ba or Sr) .

#### (٣-٢-١) نوع عقيق المتصف بالتركيب البلوري المكعبي

##### (1.2.3) *Garnet- Type with Cubic Crystal Structure*

و الصيغة العامة له  $(Ln^{3+}Fe_5O_{12})$

حيث (Ln = Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, or Lu) و يتحكم

التركيب الكيميائي لهذه المركبات في خصائصها الكهربائية و المغناطيسية و التركيبية ،

لذلك فقد أكسبت طرق التحضير لهذه الفرايتات بخصائص معينة لها أهمية كبرى ، و يمكن



تحضير الفرايئات بالطرق التقليدية للحالة الصلبة ، وبالطرق الكيميائية المتعددة مثل التأليف الجزئي العكسي ، والترسيب المشترك ، والتفسخ الحراري ، وطريقة الـ (sol-gel) ، وعمليات الجل الهوائية ، و في هذا البحث فقد اكتفيتُ بتحضير نوع واحد فقط من أنواع الفرايت و هو نوع الفرايت المكعب السبينيل (*spinel*) ذو البلورة المثالية لبعض العينات ، بالإضافة إلى تحضير عينات من مركب أكسيد التيتانيوم الحديدي ذو التركيب النانوي ، ويتم دراسة طيف موسباور لها ودراسة سلوك المادة من خلال هذا الطيف ، ثم يتم مناقشة هذه النتائج و تحليل نتائجها.

### (١-٣) المسح المرجعي *(1.3) Literature Survey*

#### (١-٣-١) المسح المرجعي للخصائص التركيبية والكهربائية للفرايت

##### *(1.3.1) Literature Survey of Structural and Electrical*

##### *Properties of Ferrite*

حيث أنه من ضمن أهداف البحث تحريّ المميزات التركيبية للفرايت ذو التركيب النانوي فإنه لا بد من التطرق لبعض ما جاء في الدراسات السابقة حول الخصائص التركيبية والكهربائية لبعض العينات الفرايتية و العينات التي تحتوي على حديد ، ففي عام ١٩٩٩م أضاف الباحث أنانثارامان و آخرون (M.R.Anantharaman *et al*) [٨] مركب فرايت خارصين النيكل ( $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ) , ( $0 \leq x \leq 1$ ) إلى مبلمر البيوتيل ، و قد قام بدراسة كلاً من العزل الكهربائي له كدالة في كل من التردد والتركيب الكيميائي و تركيب الإضافات الفرايتية ودرجة الحرارة ، و لاحظ أن ثابت العزل الكهربائي لمبلمر البيوتيل بدون إضافات فرايتية يأخذ في النقصان بزيادة درجة الحرارة ، بينما يزداد ثابت العزل الكهربائي ( $\epsilon'$ ) مع درجة الحرارة بالنسبة للمبلمر المحمل بإضافات فرايتية ، و أرجع الباحث سبب ذلك إلى

نقصان كثافة المبلمر مع درجة الحرارة التي تؤدي إلى نقصان ( $\epsilon$ ) للمبلمر بدون إضافات ، كما لاحظ كذلك أنه بزيادة نسبة ( $x$ ) للخارصين فإن ( $\epsilon$ ) يأخذ في الازدياد حتى نسبة ( $x=0.6$ ) ثم ينقص تدريجياً وقد تم تفسير ذلك بالاستعانة ببعض النظريات التي تربط خواص العزل الكهربائي بكل من نسبة الفرايت ونسبة وجود المسامية (*Porosity*) داخل المادة.

و في عام ٢٠٠٣م استنتج الباحث بانديت وآخرون (*A.A. Pandit et al*) [٩] ، أنّ تبديل ( $Fe^{2+}$ ) مع ( $Cr^{2+}$ ) في مجموعة فرايت الخارصين يؤدي إلى نقصان مكان الأيون الموجب الشاغر وبالتالي نقصان الحجم الحبيبي.

في عام ٢٠٠٤م صرح الباحث سيبيلاك وآخرون (*V. Sepelak et. al*) [١٠] بأن كل من طريقة الطحن عالي الطاقة و ترسيب الليزر النابض (*Pulsed lazer deposition*) (*PLD*) هي طرق لإنتاج نانو فرايتات سبينيل ، و قد تم قياس حيود الأشعة السينية (*XRD*) للمركب النانو فرايت ( $ZnFe_2O_4$ ) في حالة المطحون عالي الطاقة و المحضر عند مدى درجات الحرارة ( $1100 \sim 293$  °K) ، و حسب الباحث بُعد خلية الوحدة ، كما رسم المقارنة بين اعتماد درجة الحرارة على بعد خلية الوحدة في المدى الحراري ( $1000 \sim 600$  °K) للعينات في الحالة الحجمية و بين عينات أخرى مطحونة بالنانو لنفس المركب ( $ZnFe_2O_4$ ) في نفس مدى درجات الحرارة ، و لاحظ أن بُعد خلية وحدة المعادن في الحالة الحجمية يزداد بزيادة درجة الحرارة.

في عام ٢٠٠٧م قام الباحث دب و آخرون (*P. Deb et al*) [١١] بتحضير جزيئات نانومترية من فرايت النيكل بطريقة الكيمياء المعتدلة وذلك بابتداء التفاعل من نترات الحديد و نترات النيكل و حمض السيتريك ، و درس الباحث الطور البلوري لفرايت النيكل و الحجم والشكل الجزيئي و تجانس جزيئات النانو الناتجة و ذلك باستخدام جهاز (*XRD*) وجهاز المجهر الإلكتروني النافذ (*TEM*) ، كما استخدم تقنيات مطياف تحوير

فورير للأشعة تحت الحمراء (*FT-IR*) لدراسة مميزات التركيب للعينات المحضرة ، ودرس المغناطيسية في درجة حرارة الغرفة فأظهرت العينات سلوك بارامغناطيسي عالي لجزيئات النانو ، كما أظهرت دراسات التوجيه (الضوئي - مغناطيسي) سلوكاً لا خطياً عند أطوال موجية مختلفة لليزر (الهليوم - نيون).

و في عام ٢٠٠٨م قام الباحث كومار و آخرون (A. M. Kumar *et. al*) [١٢] بتحضير مركب فرايت ذو تركيب نانوي مجمع من (الخاصين - نيكل) ( $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$ ) و ذلك باستخدامه لأربع طرق وهي طريقة (*sol-gel*) و طريقة الترسيب الجماعي وطريقة (جل - سترات) (*citrate-gel*) و طريقة بادرة الأوكسالات ، فلاحظ أن متوسط الحجم البلوري يزداد بزيادة درجة حرارة التلدين ، و اتضح بأن الطريقة الأولى (*sol-gel*) كانت الطريقة الفعّالة الوحيدة في إنتاج عينات بلورية صغيرة الحجم ، وُسبت نتائج الحجم البلوري إلى معدل النمو البطيء في مصفوفة كحول البولي فينيل ، واعتمدت الطريقة الأولى للعينات المحضرة لدراسة خصائصها المغناطيسية.

وفي عام ٢٠٠٨م حضر الباحث يوبنج وآخرون (W. Yuping *et al*) [١٣] الفرايتات النانو بلورية ( $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Cr_{0.5}La_xFe_{1.5-x}O_4$ ) ، ( $x = 0,0.10$ ) باستخدام عملية تفاعل الطور الانسيابية ، كما تم التحقق من أثر محتوى عنصر اللانثانيم (La) على التركيب المجهرى و الخواص المغناطيسية للعينات ، و تم توصيف الخواص التركيبية والمغناطيسية من المنتجات التي تم الحصول عليها و ذلك بواسطة أجهزة (*XRD*) و (*TEM*) ومغناطومتر العينات التذبذبي (*Vibration Samples Magnetometer*) و (*VSM*) و التحليل الشبكي (*NA*) ، وقد عرضت نتائج (*XRD*) بأن قابلية ذوبان أيونات الاستبدال ( $La^{3+}$ ) في شبكة السبينيل تكون بشكل محدود، كما وجد الباحث من ضمن نتائجه أن الحجم البلوري والخواص المغناطيسية يمكن أن تضبط أكثر باستخدام أيونات ( $La^{3+}$ )

المدخلة داخل فراياتات (Ni-Zn-Cr) ، و وجد كذلك أن الحجم البلوري و مغناطيسية التشبع للعينات يتناقصان بزيادة محتوى (La) .

و في عام ٢٠٠٨م قام الباحث جانجكار و آخرون (J. L. Gunjekar *et al*) [١٤] بترسيب طور أحادي من شرائح نانومترية رقيقة من مركب سبينيل من فرايت النيكل ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) و ذلك على ركائز الزجاج باستخدام حمام قلوي يحتوي على أيونات ( $\text{Ni}^{2+}$ ) و ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ، و تم توصيف هذه الشرائح بتركيبها وتشكيلها السطحي وخصائصها الكهربائية باستخدام تقنيات ( $XRD$ ) و ( $TEM$ ) و ( $FT-IR$ ) و المجهر الإلكتروني الماسح ( $SEM$ ) ومقاومة كهربائية ذات قطبي قياس ، وأظهرت نتائج ( $XRD$ ) بأن الشرائح النانومترية للمركب موجهة على طول المستوى (3 1 1) ، كما عرض طيف ( $FT-IR$ ) لهذه الشرائح قمم امتصاص قوية حول ( $600\text{ cm}^{-1}$ ) و ( $400\text{ cm}^{-1}$ ) ، و بدراسة التركيب المجهرى لشريحة المركب اتضح تشكيل شريحة شبه نانومترية يقدر متوسط سمكها ( $30\text{ nm}$ ) ، وحسب الباحث المقاومة النوعية لها ووجدها تساوي ( $10^7\ \Omega\text{ cm}$ ).

و في عام ٢٠٠٨م قدم الباحث باتو و آخرون (M. K. Bato *et al*) [١٥] تقريراً عن التركيب والخواص الكهربائية لجزيئات النانو للألمنيوم (Al) المضاف لفراياتات الـ ( $\text{Ni}_{0.2}\text{Cd}_{0.3}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ ) باستخدام تقنية ( $XRD$ ) و مطياف العزل ومطياف المعاوقة عند درجة حرارة الغرفة ، واستنتج الباحث متوسط حجم الحبيبة باستخدام صيغة شيرر لقمة لورنتز (3 1 1) و وجد أنها تساوي ( $\pm 5\text{nm}$ ) ، وبدراسة ثابت العزل تبين أن الجزء الحقيقي ( $\epsilon'$ ) و الجزء التخيلي ( $\epsilon''$ ) لثابت العزل وظل الفقد ( $\tan \delta$ ) و الموصلية الكهربائية للتيار المتردد ( $\sigma_{ac}$ ) تعطي سلوك طبيعي للتردد ، كما فسّر الباحث خصائص العزل و الموصلية الكهربائية للتيار المتردد داخل العينات على أساس استقطاب شحنة الفراغ وفقاً لنموذج

الطبقتين لـ (ماكسويل - وانجر) و نظرية الظاهرة المنطقية ، و بين الباحث من تحليل  
المعاوقة بأن قيم معاوقة حدود الحبوب تزداد بإضافة (AI) .

في عام ٢٠٠٨م قام الباحث جانجاكار و آخرون (J. L. Gunjekar *et al*) [١٦] برسم و توصيف طريقة الكيمياء المعدلة كطريقة مبتكرة و قوية و ذلك لترسيب شرائح رقيقة نانومترية بلورية من فرايت النيكل على ركائز زجاجية عند درجة حرارة قريبة من درجة حرارة الغرفة باستخدام كلوريد نيكل (II) و كلوريد حديد (II) كمواد أيونات موجبة ، و استخدم الماء المقطر كعامل تأكسد ، و درس الخصائص التركيبية و الكهربائية و التشكيل السطحي و الأشعة تحت الحمراء لهذه الشرائح و ذلك باستخدام تقنيات (XRD) و (SEM) و (TEM) و (FT-IR) ، فأظهرت النتائج بأن طريقة الكيمياء المعدلة تسمح بتحضير شرائح بلورية نانومترية خالية من الثقوب و الشقوق للمركب (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) بطور سبينييل.

و في عام ٢٠٠٨م تمكن الباحثان إقبال و سيددقويه (M. J. Iqbal and M. R. Siddiquah) [١٧] من حساب كلاً من قيمة ثابت الشبكة (a) ، و الحجم الحبيبي (V) ، و الكثافة النظرية (r<sub>x</sub>) للعينات المحضرة باستخدام نموذج (XRD) ، و النسبة المئوية للمسامات (أو المسامية) (P) و ذلك لمركب فرايت (CoZr<sub>x</sub>Mg<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>4</sub>) ، (x=0,0.5) ، و برسم العلاقة بين (a/A) و بين المحتوى (x) لاحظ الباحثان أن قيمة (a) تتناقص باتجاه تزايد تركيز (Zr-Mg) و هذا يشير إلى أن المقويات بالفعل قد حلت محل أيونات (Fe<sup>3+</sup>) و ذلك بدون أن تشوه النظام الترتيبي للمكعب في مجموعة الفرايت ، كما تم توصيف العلاقة بين حجم الخلية (V<sub>cell</sub>) و المحتوى (x) من (Zr-Mg) ، و استنتج الباحثان عينات فرايت الكوبالت من قيم (V<sub>cell</sub>) لـ (Zr-Mg) ، و وجد أن طاقة الربط لأكسيد الماغنيسيوم والتي تساوي (530.9 eV) أكبر

قليلاً من طاقة الربط لأكسيد الحديد ( $530.0 \text{ eV}$ ) ، بينما يكون قدرها ( $529.9 \text{ eV}$ ) لأكسيد الزركونيوم بالمقارنة معهم.

في عام ٢٠٠٨م درس الباحث مانجُرُل و آخرون (M. H. Manjurul *et al*) [١٨] الخواص الفيزيائية و المغناطيسية و خواص العزل للنحاس المبدّل داخل فرايات (الخاصين-ماغنيسيوم) ، و الذي له صيغته  $\{\text{Mg}_{0.55-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.45}\text{O}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.97}\}$  و المحضر من تقنية السيراميك المتصلّد المضاعف المعياري (*Standard Double Sintering Ceramic Technique*) حيث أشارت نماذج (*XRD*) للعينات إلى تشكيل طور أحادي لمركب سبينيل مكعب ، و بيّن الباحث بأنه يزداد قيمة بارامتر الشبكة ( $a$ ) و الكثافة و النفاذية ( $\mu'$ ) بزيادة الأيون ( $\text{Cu}^{2+}$ ) البديل ، كما تزداد مغناطيسية التشبع ( $M_s$ ) بزيادة محتوى النحاس بحدود ( $x = 0.30$ ) و بعد ذلك تتناقص ، كما وجد أن ثابت العزل ( $e'$ ) يتناقص بشكل سريع بزيادة التردد عند الترددات المنخفضة ويكون التناقص لثابت العزل أبطأ عند الترددات الأعلى و هذا بسبب الاستقطاب بين الوجهية ، و لاحظ الباحث وجود قمم استرخاء العزل للتردد و المعتمد على منحنيات ظل الفقد للعزل ( $\tan\delta$ ) ، كما وجد أن قيم الحد الحقيقي لثابت العزل ( $e'$ ) تزداد بزيادة درجة الحرارة والتي تُسبب إلى حقيقة كون الإلكترونات القفزية بين أيونات ( $\text{Fe}^{2+}$ ) و ( $\text{Fe}^{3+}$ ) نشطة حرارياً بزيادة درجة الحرارة.

في عام ٢٠٠٨م حضرّ الباحث نالبانديان و آخرون (L. Nalbandian *et al*) [١٩] جزيئات النانو بلورية ( $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) باستخدام الترسيب الكيميائي للهيدروكسيد والتي جاءت بعد المعالجة الهيدروحرارية والتجفيف بالتجميد ، وقد حصل على جزيئات نانومترية بأحجام تتراوح ما بين ( $5 \sim 25 \text{ nm}$ ) كما تمتلك مساحة سطحية تتراوح قيمتها بين ( $60 \sim 110 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) ، و تمتلك العينات المحضرة مسامات في منطقة المسام الوسطية

لجزئياتها يتراوح قيمة حجمها بين (20 ~ 8 nm) ، و فسر الباحث مميزات هذه المنتجات باستخدام كلا من نموذج مسحوق (XRD) لتأكيد الطور البلوري ، و (SEM) للتشكيل الحبيبي وجهاز (TEM) ذو درجة الوضوح العالية لتوزيع الحجم الحبيبي ، و استخدم الباحث امتصاص النيتروجين لكل من المساحة السطحية والحجم المسامي لتحديد توزيع الحجم المسامي ، كما درس الباحث تكلس مساحيق الفرايت و ذلك بواسطة التحليل بالقياس الوزني و قياس التمدد للمساحيق المختلطة برباط عضوي و ذلك لتحسين الخواص التراصية . و في عام ٢٠٠٨م قام الباحثان ليو و هي (Y. Liu and S. He) [٢٠] بتطوير الفرايتات (منجنيز - خارصين) ذات الفقدان الأقل جداً من المواد الفراييتية التقليدية عند تردد عالي باستخدام تقنية معالجة مسحوق السيراميك التقليدية ، فوجد الباحثان أن فقد الرئيسي عند (3 MHz) و (10 mT) و (100 °C) كان حول (300 kW/m<sup>3</sup>) ، و تردد قطعه هو (4 MHz) .

في عام ٢٠٠٨م قام الباحث ميلجيريابا و آخرون (E. Melagiriappa et al) [٢١] بتحضير فرايتات متعددة التبلور و خفيفة (Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Sm<sub>y</sub>O<sub>4</sub>) ، حيث (x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0) ، (y = 0, 0.05 , 0.10) و ذلك باستخدام طريقة السيراميك الاعتيادية ، كما أكد أن مركب الفرايت قد تشكل على هيئة سبينيل ذو طور أحادي باستخدامه لـ (XRD) ، و قام بقياس خصائص العزل الكهربائي والموصلية الكهربائية للتيار المتردد ، ووجد أن آلية التوصيل في هذه الفرايتات من النوع القفزي الإلكتروني بين أيونات (Fe<sup>2+</sup>) و (Fe<sup>3+</sup>) على مواقع الثمانية الأضلاع المجاورة ، و أشار الباحث باعتماد التركيب على كل من (É) و (σ<sub>ac</sub>) و قيمتهما تزداد بزيادة أيون (Zn) المبدلة ، و بيّن الباحث أن إضافة محتوى من (Sm<sup>3+</sup>) ينقص من قيمة ثابت العزل.

في عام ٢٠٠٨م قام الباحثان جول و ماكسود (I. H. Gul and A. Maqsood) [٢٢] بتحضير وتجميع فرايتات الكوبالت ذات الحجم النانوي والتي لها صيغة عامة  $(\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4)$  ,  $(x = 0.00, 0.25, 0.50)$  باستخدام طريقة (sol-gel) ، و قد بين الباحثان تأثير أيونات الألمونيوم ( $\text{Al}^{3+}$ ) على كل من التركيب و درجة حرارة كوري والمقاومة الكهربائية للتيار المستمر و خصائص العزل ، كما تم حساب الحجم البلوري النانوي من تحليل نماذج (XRD) ، و لاحظ الباحثان بأن كلاً من الحجم البلوري و ثابت الشبكة يتناقصان بزيادة تركيز الألمونيوم ، كما درس الباحثان المغناطيسية و الخصائص الكهربائية كدالة في درجة الحرارة و قاما بتحديد درجة حرارة كوري من قياسات المغناطيسية سهلة التأثير للتيار المتردد و قد رصد الباحثان من هذه النتائج تناقصاً في درجة حرارة كوري و تزايداً في المقاومة الكهربائية للتيار المستمر و ذلك بزيادة تركيز أيونات ( $\text{Al}^{3+}$ ) ، كما تمت دراسة التغير في ثابت العزل لجميع العينات كدالة في التردد في مدى من  $(500 \text{ Hz} \sim 1 \text{ MHz})$  عند درجة حرارة الغرفة ، و وُجد أن ثابت عزل درجة حرارة الغرفة يتناقص بزيادة أيونات الألمنيوم ( $\text{Al}^{3+}$ ) ثلاثية التكافؤ ، و قد أرجع الباحثان سبب التغير في قيمة ثابت العزل إلى استقطاب شحنات الفراغ.

في عام ٢٠٠٨م درس الباحث فاريما و آخرون (A.M.M. Farea et al) [٢٣] بدراسة تأثير إضافة أيون الكادميوم (Cd) على فرايت الكوبالت و ذلك باستخدام نماذج (XRD) و العزل و مطياف المعاوقة (impedence spectroscopy) عند درجة حرارة الغرفة ، و قد أشار الباحث من نماذج (XRD) إلى أن جميع العينات ذات طور أحادي بتركيب سبينيل مكعب ، كما درس الباحث خصائص العزل الكهربائي و فسرها على أساس استقطاب شحنات الفراغ ، و القفز بين ( $\text{Fe}^{2+}$ ) و ( $\text{Fe}^{3+}$ ) المجاورة ، بالإضافة إلى قفز النيوب بين أيونات ( $\text{Co}^{3+}$ ) و ( $\text{Co}^{2+}$ ) عند (مواقع-B) .



و في عام ٢٠٠٩م قام الباحث قيصر (M. Kaiser) [٢٤] بتحليل تركيب المركب  $(\text{Cu}_{0.8-x}\text{Zn}_{0.2}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4)$  ,  $(0.0 \leq x \leq 0.8)$  المحضّر بالنظام البلوري المكعب السبينييل وذلك بطريقة السيراميك المعيارية ، و تم الحصول على الخصائص التركيبية و ثابت الشبكة  $(a)$  و الكثافة  $(r_v)$  و الحجم الحبيبي  $(D_{nm})$  و النسبة المئوية للمسامات  $(P)$  و ذلك باستخدام نتائج  $(XRD)$  في درجة حرارة الغرفة ، كما تم الحصول على قيم  $(a)$  بتركيب القم المَحَلَّة المستخدمة كمعيار لطريقة مربعات الأقل ضد التركيز  $(x)$  للأيونات  $(\text{Ni}^{2+})$  ، و لاحظ الباحث أنّ ثابت خلية الوحدة يتناقص بزيادة تركيز  $(\text{Ni}^{2+})$  ، كما حسب الباحث قيم  $(V)$  و  $(r_x)$  و  $(P)$  لهذا الفرايت واتضح أن الزيادة في محتويات النيكل  $(\text{Ni})$  يعود إلى الانخفاض في  $(D_{nm})$  .

وفي عام ٢٠٠٩م قام الباحث كابس وآخرون (V. D. Kapse *et al*) [٢٥] بتحضير طور بلوري لتركيب المساحيق النانو بلورية من الفرايت المخلوط  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4)$  حيث  $(0 \leq x \leq 0.5)$  المجمع باستخدام طريقة  $(sol-gel)$  للإيثيل جليكول سبترات المتوسطة ، وقد وصفها الباحث باستخدام نماذج  $(XRD)$  ، كما وصف الباحث التركيب المجهرى باستخدام  $(TEM)$  ، و أجرى كذلك دراسات متعددة باستخدامه لمطياف  $(FT-IR)$  ، ودرس الباحث كذلك الموصلية الكهربائية للتيار المستمر  $(\sigma_{dc})$  للجزيئات النانوية المحضرة وتحقق فيها من مدى استجابة الفرايتات المحضرة و المختلطة  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4)$  إلى الغازات المختزلة أو المخفضة و هي (الإيثانول و كبريتيد الهيدروجين و الأمونيا و الهيدروجين و غاز النفط المذوب) ، و بعرض الباحث لمركبات  $(\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4)$  وجد استجابة عالية بشكل خاص من غاز الإيثانول عند  $(100 \text{ ppm})$  و درجة حرارة  $(300^\circ\text{C})$  ، و انتقائية و زمن استجابة لهذا المركب إلى غاز الإيثانول بتغير لوني أزرق في درجة حرارة التشغيل عند  $(25^\circ\text{C})$  .

وفي عام ٢٠٠٩م رصد الباحث رافيرتي وآخرون (A. Rafferty *et al*) [٢٦] مميزات الاحتراق المشترك (*co-firing*) و المقاوم المتغير (ZnO) و الشرائح السميكة لفرايت خارصين النيكل ، و كان الهدف من عملهم هو اختراع وسيلة سلبية متكاملة ومندمجة ، و قد استخدم الباحث إضافات أكسيد البزموت لزيادة انكماش الفرايت أثناء عملية التصدّد ، كما أثبت من تحليل الديلاتومتري بأنه من مميزات الانكماش المتناظرة بشكل جيد فإنه يمكن أن يتم الحصول على مركبات فرايت أكسيد البزموت المخففة و الناشئة من مواد المقاومة المتغيرة حيث ظهر أثناء التصدّد تقاطع الحد بين الوجهي عبر الاحتراق المشترك (*the co-fired*) للفرايت المقاوم المتغير ، ولكن ذكر الباحث بأن تطبيقات طبقات الحاجز لأكسيد الخارصين النقي تقلل من هذه الظاهرة إلى حد كبير ، و قد حصل الباحث على طبقات رقيقة بواسطة تصميم الانكماش و القوي و طبقات الاحتراق المشتركة الخالية من التصدّع أو الشقوق ومن غير دليل للتصدّع أو الانفصال ، كما أرجع الباحث سبب التأثيرات غير المؤثرة التي تم رصدها إلى تكون أقطاب من المقاومة المتغيرة و مواد الفرايت.

في عام ٢٠٠٩م درس الباحث سنّ وآخرون (K. Sun *et al*) [٢٧] الخصائص التركيبية و التركيبية المجهرية و الكهرومغناطيسية لـ (NiO) المُضاف لفرايتات (المنغنيز-خارصين) و المحضرة بواسطة طريقة تفاعل الحالة الصلبة ، و قد لاحظ الباحث بأن الإضافة المستمرة من (NiO) أدّى إلى الزيادة في قيمة ثابت الشبكة (*a*) و المسامية (*P*) و المقاومة النوعية الكهربائية ( $\rho$ ) ، كما أدّى إلى التناقص في متوسط الحجم الحبيبي (*V*) و الكثافة الحجمية ( $\rho_V$ ) في حين أنه لا يكون هناك تغير واضح في القيم النظرية لكثافة العينات المحضرة ( $\rho_x$ ) باستخدام نتائج (*XRD*) ، و يزداد فقد التخلفية (*P\_h*) (*hysteresis*) كمنشطاً أحادياً بزيادة (NiO) حيث وضّح الباحث تغييرها من العلاقة  $\left( P_h \propto \frac{1}{m_i^3} \right)$  ،

حيث ( $\mu_i$ ) هي النفاذية الابتدائية ، و يتناقص فقد التيار الدوامي ( $P_e$ ) أولاً قبل وصوله للنهاية الصغرى له ثم يرتفع بعد ذلك تدريجياً ، كما لاحظ الباحث تناقض التغيير في ( $P_e$ ) مع التعبير الكلاسيكي  $\left( P_{e,cl} \propto \frac{V^2}{r} \right)$  حيث ( $V$ ) و ( $\rho$ ) هما متوسط الحجم الحبيبي والمقاومة النوعية على الترتيب ، و أشار إلى أنه يمكن أن يساهم الفقد الفائض ( $P_{e,exc}$ ) إلى ( $P_e$ ) و ينقص الفقد المتبقي ( $P_r$ ) ببطء و يرجع ذلك إلى تناقص ( $V$ ) و زيادة تردد الرنين ( $f_r$ ) و التي يرجع سببها إلى الزيادة في ( $NiO$ ) ، كما بين الباحث بأن العينات المضافة التي لها ( $NiO$ ) ( $0.10 \text{ wt } \%$ ) قد أعطت الفقدان الأقل و تقدر بـ ( $207 \text{ kW m}^{-3}$ ) عند ( $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) و ( $1 \text{ MHz}$ ) و ( $30 \text{ mT}$ ).

في عام ٢٠٠٩م حضر الباحث بامانافار وآخرون (B.K. Bammannavar et al)

[٢٨] مركبات كهرومغناطيسية ذات التركيب ( $x$ ) (تيتانات خارصينات رصاص الباريوم)  $\{Ni_{0.2}Co_{0.8}Fe_2O_4 + (1 - x)Ba_{0.8}Pb_{0.2}Zr_{0.8}Ti_{0.2}O_3\}$  ، ( $0 \leq x \leq 1 \text{ mol } \%$ ) ( $BPZT$ ) و ذلك بواسطة طريقة مقياس التكلس المضاعف للسيراميك ، و أكد الباحث من وجود طورين في المركبات و هي الفرايت و الفيروكهربائي باستخدامه لنماذج ( $XRD$ ) ، كما لاحظ أن دراسة تغير المقاومة الكهربائية للتيار المستمر مع درجة الحرارة لجميع العينات تعرض موصلية من (نوع- $n$ ) ، كما تكشف خاصية المغنطة للتيار الكهربائي المتردد المدخل وجود مجال واحد ( $SD$ ) و مختلط ( $SD + MD$ ) للجزيئات داخل المركبات ، وقد درس الباحث معامل الفولطية الساكن كدالة في المجال المغناطيسي للتيار المستمر ، و أوجد مدى الاستجابة المعتمدة على محتوى طور الفرايت ، كما لاحظ القيمة العظمى لمعامل مدى الاستجابة و هي  $\{536 \mu V/(cm Oe)\}$  ، و ذلك بـ ( $15 \%$ ) من طور الفرايت داخل المركبات.

و في عام ٢٠٠٩م قام الباحث فينا و آخرون (G. E. Veena *et al*) [٢٩] بتحضير مركب  $(\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4)$  ذو الجزيئات النانوية حيث  $(x=0-1)$  ، و ذلك باستخدام تقنيات الترسيب الجماعي الكيميائي الرطب (الساثلبي) ، و قد استخدم الباحث لإجراء القياسات العملية كلاً من حيود الأشعة السينية (XRD) و المطياف الإلكتروني النافذ (TES) ذو درجة وضوح عالية و ذلك للتحقق من بارامترات التركيب المختلفة، كما أجرى الباحث التحليل العنصري باستخدام طيف الطاقة التفريقي (Energy-Dispersive Spectrum) وتحليل البلازما المزوجة بشكل حثي (Inductively Coupled Plasma Analysis)، وقد تم قياس الخصائص المغناطيسية مثل المغناطيسية و المغناطيسية القهرية باستخدام مغناطومتر العينات التذبذبي (VSM) ، و وجد الباحث أن قيمة المغناطيسية المرصودة لجزيئات النانو أقل من نظيرتها المرصودة من الجزيئات الحجمية ، كما أظهرت المغناطيسية تناقصاً تدريجياً بوجود الخارصين البديل باستثناء زيادة بسيطة من  $(x = 2 \sim 0.3)$  ، كما أوجد الباحث درجة حرارة كوري و ذلك لتحسين حالة الفرايتات التي بالتركيب النانوي ، واستنتج بأن كلاً من التغير الحادث بثابت الشبكة و قيم المغناطيسية المنخفض و تغير المغناطيسية بوجود البديل الخارصين و وجود العزم المغناطيسي الكلي لفرايت الخارصين و تحسين درجة حرارة كوري للمركب  $(\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4)$  كل ذلك يدل على وجود احتمالية توزيع الأيونات الموجبة المستقرة سوياً بسبب التأثيرات السطحية في النظام النانوي.

أما في عام ٢٠٠٩م فقد قام الباحث ديجانيللو و آخرون (F. Deganello *et al*) [٣٠] باستخدام التجميع عن طريق الاحتراق الآلي لـ (النيترات-سيترات) و ذلك لتحضير البيروفسكايت (pervoskite) لكل من (الحديد و الكوبالت و السيريوم) ، كما درس الباحث أثر اختلاف شروط التحضير على عملية الاحتراق و التركيب الطوري و البنية و الخصائص

التشكيلية و ذلك بواسطة كلا من نموذج (XRD) و امتصاص النيتروجين و الميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM) ، وأظهرت النتائج أن شدة الاحتراق تزداد من (بيروفسكايت الحديد إلى بيروفسكايت السيريوم إلى بيروفسكايت الكوبالت) ، و بالمقابل ، يكون تناقص شدة الاحتراق - و بالتالي الأمان والسلامة - و يكون زيادة في مكسب عملية الاحتراق باستخدام نسبة و قود مؤكسد عالي و قيم قليلة لـ (pH) أو مفاعلات احتراق بسعة تشتت حراري عالي ، كما أظهرت النتائج أن نسبة حامض السيتريك القليلة و نيترات المعدن تسبب ترسب أكثر للمركبات عديمة الذوبان وتسبب كذلك عزل الشوائب ، كما يزيد نسبة حمض السيتريك العالي و نيترات المعدن من درجة حرارة التشكل و ذلك للتركيب الذي من النوع البيروفسكايت.

و في عام ٢٠٠٩م قام الباحثان روي و بيررا (P.K. Roy and J. Bera) [٣١] بتحضير مركبات الفرايت التي على الصورة  $(\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.55}\text{Sm}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4)$  ، (x=0.00, 0.025, 0.05, 0.075) من خلال طريقة الاحتراق الآلي للسيترات-نيترات ، حيث قام الباحثان بحرق و ضغط و تكليس هذه المساحيق عند (900°C) لمدة (4 hrs.) ، كما درسوا تأثير البديل سيريوم (Sm) على كل من طور المركب و التركيب المجهرية ، و الكثافة النسبية له ، كما تم قياس النفاذية و فقدان المغناطيسية و المقاومة النوعية للتيار المتردد في مدى تردد (1 ~ 10 kHz) حيث لوحظ زيادة كلا من النفاذية و المقاومة النوعية و نقصان الفقد للمغناطيسية في مدى التيار المتردد ، و قد تم تفسير سبب نقصان الفقد في وجود البديل (Sm) إلى قيمة الإضافة عند (x=0.05) ، و أرجع الباحثان سبب زيادة التشبع المغناطيسي إلى وجود أيون البديل ، كما تم توضيح الاختلافات المقاسة للخصائص الكهرومغناطيسية.

و في عام ٢٠١٠م قام الباحث يوا و آخرون (R. Yua et al) [٣٢] بتحضير كرات مجوفة من المركب النانوي  $(\text{Fe}_2\text{TiO}_5/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$  بطريقة التلقح البسيط و ذلك

باستخدام كرات مجهرية من سكر متعدد فحامي و قد امتلكت هذه الكرات المجوفة قشور مثقبة بمساهمة بلورات نانومترية من المركبات ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) و ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ) المرتبة ترتيباً متجانساً ، كما تم تزويد المساحة السطحية المحددة العلوية بقشور كروية مثقبة و مقاومة لحد الحبوب الأقل بين كل من ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) و ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ) ، و أظهرت هذه الكرات المجوفة تحسناً كبيراً لخصائص الغاز المرصود بالنسبة لبعض الغازات العضوية كما أظهرت العينة ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) و التي بنسبة (1:1) قيمتها القصوى للغاز المرصود.

و في عام ٢٠١٠م قام الباحث أحمد و آخرون (M. A. Ahmed *et al*) [٣٣] بتحضير عينات ( $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{La}_y\text{Fe}_{2-y}\text{O}_4$ ) ، ( $0.1 \leq x \leq 0.9$ ) ، ( $y=0.25$ ) و ذلك باستخدام تقنية السيراميك المعيارية ، و قد تم إجراء قياسات (*XRD*) للتأكد من كون العينات قد تشكلت في طور سبينيل وحيد ، كما تم قياس ثابت العزل الكهربائي ( $\epsilon$ ) للعينات عند درجات حرارة مختلفة و ذلك كدالة في تردد يتراوح بين ( $100 \text{ kHz} \sim 3 \text{ MHz}$ ) ، كما بين الباحث بأن قيمة ثابت العزل ( $\epsilon$ ) تزداد بزيادة درجة الحرارة إلى أن تصل لدرجة حرارة التحول ( $T_\epsilon$ ) كما تتناقص قيمته بزيادة التردد ، و تتناقص ( $\epsilon$ ) كذلك بزيادة المحتوى ( $\text{Zn}$ ) ، و لاحظ الباحث بأن درجة حرارة التحول ( $T_\epsilon$ ) تزداد بشكل مستمر و ذلك بإضافة المحتوى ( $\text{Zn}$ ) المعتمد على التردد ، كما قاس الباحث القابلية المغناطيسية للعينات المحضرة و حسب البارامترات المغناطيسية من بيانات القابلية المغناطيسية ، و ذلك في مدى درجات حرارة ( $300 \sim 800^\circ\text{K}$ ) عند ثلاث قيم مختلفة لشدة المجال المغناطيسي و هي ( $720$  ,  $1070$  and  $1380 \text{ Oe}$ ) ، و قد أظهرت بيانات الباحث تناقصاً في القابلية المغناطيسية و ذلك حتى تصل إلى درجة حرارة كوري ( $T_C$ ) ، كما سجل الباحث بأن العزم المغناطيسي الفعال ( $\mu_{eff}$ ) يعطي نفس اتجاه و نتائج درجة حرارة كوري ( $T_C$ ) مع إضافة المحتوى ( $\text{Zn}$ ) .

وفي عام ٢٠١٠م قام الباحث فنج و آخرون (M. Feng *et al*) [٣٤] بدراسة تأثير توزيع الأيون الموجب على التركيب الإلكتروني والخصائص المغناطيسية لفرايت النحاس الطبيعي و فرايت النحاس المعكوس و فرايت النحاس الجزئي و ذلك باستخدام حساب المبدأ الأولي ، و قد وجد الباحث بأن التراكيب المنظمة من فرايت النحاس الطبيعي و فرايت النحاس المعكوس ذات تركيب بلوري رباعي ( $c/a=1.06$ ) و مكعبي على التوالي ، بينما لاحظ الباحث بأن تركيب فرايت النحاس المعكوس جزئي قد يكون مكعبي أو رباعي أو ثلاثي الميل حيث يعتمد على توزيع أيونات النحاس ، وبحساب الباحث لكثافة الحالات وجد أن توزيع أيونات النحاس تؤثر على التركيب الإلكتروني بشكل ملحوظ ، كما بين الباحث بأن فرايت النحاس الطبيعي وفرايت النحاس المعكوس هو عبارة عن نصف معدني وشبه موصل على الترتيب ، بينما كانت فرايتات النحاس المعكوسة الجزئية معدنية أو نصف معدنية.

و في عام ٢٠١٠م قام الباحث باتانجي و آخرون (S. M. Patange *et al*) [٣٥] بتحضير سلسلة من عينات الفرايت ذات صيغة كيميائية  $(\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4)$  ، باستخدام طريقة الترسيب المشترك الكيميائية الرطبة و تليدينها عند درجة حرارة ( $600^\circ\text{C}$ ) و ذلك لمدة ( $4 \text{ hrs.}$ ) ، و العينات المحضرة ظهرت في الصورة المكعبة و ذلك بعد تحليلها باستخدام برنامج (*Full Prof program*) ، كما عين الباحث أبعاد خلية الوحدة و معامل التشتت والمسافات البينية بين الذرات وتم ملاحظة أن أبعاد خلية الوحدة تقل بزيادة أيونات الكروم ، و قد عين الباحث حجم الحبيبات للعينات المحضرة في صورة المسحوق من نتائج (*XRD*) و التي وجدها تنحصر في المدى من ( $26 \sim 40 \text{ nm}$ ) لكل العينات ، كما بين طيف الأشعة تحت الحمراء وجود ثلاث مناطق امتصاص ذات أطوال موجية في المدى من ( $200 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ ) ، كما درس الباحث الخصائص الكهربائية و خصائص الفتح الفجائي لمرور التيار و الذي أظهر مقاومة سالبة لجميع العينات.

## (١-٣-٢) المسح المرجعي لقياسات أطياف الموسباور والخصائص

### المغناطيسية للفرابت

#### (1.3.2) Literature Survey of Mössbauer Spectroscopy

#### Measurements and Magnetic Properties of Ferrite

في عام ١٩٩٩م قام الباحث حاسموني و آخرون (E. Hasmonay *et al*) [٣٦] برصد الخصائص (الضوئية - المغناطيسية) لأيونات السوائل الفيرو المحضرة كيميائياً والمعتمدة على جزيئات النانو فرابت النيكل و تكوّن هذه السوائل الفيرو الجديدة انكساراً مزدوجاً تحت المجالات المغناطيسية المنخفضة و ذلك بالتطبيقات الحيوية المحتملة ، و قد قدم الباحث لها فحصاً متحركاً و ساكناً.

و في عام ٢٠٠٠م قدم الباحث فيرما و آخرون (A. Verma *et al*) [٣٧] تقريراً عن الخواص المغناطيسية مثل درجة حرارة كوري و مغناطيسية التشبع ، و الحلقة التخلفية ، و عامل فقد نفاذية التراكيب المختلفة لفرابتات خارصين النيكل المحضرة بطريقة بادرة السبترات غير التقليدية ، كما تم الحصول على خصائص قصوى للعينات التي تكلّست عند درجة حرارة (1200 °C) ، و كانت الفوائد المهمة من هذا التحضير هي إيجاد عامل فقد النسبي المنخفض ( $\tan \delta/\mu_i$ ) برتبة ( $10^{-4}$ - $10^{-5}$ ) في مدى (8 MHz ~ 100 kHz) يعتمد على التركيب وتخفيض درجة حرارة التكلّس لقبل (100 °C)، وإنقاص زمن التكلّس لأقل من (3 hrs.) بالنسبة للطريقة التقليدية و (1 hr.) للطريقة الحالية.

وفي عام ٢٠٠١م قام الباحث شيّ و آخرون (K. P. Chae *et al*) [٣٨] بتحضير مساحيق فرابتات ( $\text{Ti}_x\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ ) ، (0.0 ≤ x ≤ 0.7) باستخدام طريقة الـ(sol-gel) و تم رصد نمو الجزيئات و الصوّر البلورية و الخصائص المغناطيسية باستخدام نماذج



(XRD) و مطياف موسباور (MS) و (VSM) ، كما تم تلدين مسحوق الفرايت  $(\text{Ti}_x\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4)$  , عند  $(x=0.2)$  عند  $(T \geq 873^\circ\text{K})$  فلاحظوا تركيب سبينيل وحيد له سلوك فيريمغناطيسي كما لوحظ بأنه عند درجة حرارة تلدين  $(773^\circ\text{K})$  فإن المسحوق له تركيب سبينيل مثالي و ذو طبيعة بارامغناطيسية و فيريمغناطيسية بنفس الوقت ، كما أظهر السلوك المغناطيسي للمسحوق المتلدين عند  $(T \geq 673^\circ\text{K})$  بأن الزيادة في نتائج درجة حرارة التلدين يؤدي إلى نقصان في القوة المغناطيسية القهرية و بالعكس تظهر مغناطيسية التشبع ، و لاحظ الباحث أنه في مساحيق  $(\text{Ti}_x\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4)$  ,  $(x=0.2)$  فإن قيمة كلاً من المغناطيسية القهرية العظمى و مغناطيسية التشبع تكون  $(1564 \text{ Oe})$  و  $(62.6 \text{ emu/g})$  على الترتيب ، كما لاحظ أن ثوابت الشبكة تزداد بزيادة  $(x)$  ، و يشمل طيف (MS) عند درجة حرارة الغرفة اثنان من سداسيات زيمان (*two Zeeman sextets*) حيث  $(0.0 \leq x \leq 0.4)$  ، و قد تم مناقشة اختلاف بارامترات الموسباور بصورة المسحوق البلوري و الخصائص المغناطيسية له و وجد أن المجالات المغناطيسية شديدة الدقة تتناقص بزيادة  $(x)$  في المركب  $(\text{Ti}_x\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4)$  ,  $(0.0 \leq x \leq 0.7)$  ، و تتناقص المغناطيسية القهرية بشكل سريع بينما تتناقص المغناطيسية بشكل بطئ و ذلك بزيادة  $(x)$  داخل المركب  $(\text{Ti}_x\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4)$  ,  $(0.0 \leq x \leq 0.7)$  .

و في عام ٢٠٠١م قام الباحث مصباح الإسلام (M. UL-Islam) [٣٩] بتحضير سلسلة فرايتات السبينيل من (الخاصين-كوبالت) ، و سلسلة (الكاديوم-نحاس) وذلك عن طريق تغير التجمعات للخاصين و الكاديوم على التوالي ، كما تم تحضير  $(\text{Cu}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4)$  و ذلك باختلاف أحجام الجزيئات و ذلك باستخدام تقنية السيراميك المعيارية ، و درس الباحث الخصائص الكهربائية و المغناطيسية كما وجد بأن تركيب كل العينات البلوري من النوع (fcc) ، كما تم اكتشاف بأن هذه العينات تعود إلى عائلة الفرايتات

المختلطة أو المعكوسة جزئياً ، و أظهرت العينات سلوك شبه موصل ، و تم حساب طاقة التنشيط حيث أظهرت سيطرة التوصيل القفزي لها حيث يساهم كلا من الناقلات (*n-type*) و (*p-type*) في آلية التوصيل، وقد قاس الباحث القابلية للتيار المتردد بواسطة الحث المتبادل وذلك لتحديد درجة حرارة كوري و العزم المغناطيسي الفعال و (قيم-*g*) ، كما درس الباحث مغناطيسية التشبع والدفق المغناطيسي المتخلف (*remanence*) و المغناطيسية القهرية وذلك باستخدام حلقات التخلف (*M-H*) التي تم الحصول عليها من قياسات (*VSM*).

في عام ٢٠٠٧م قام الباحث رانا و آخرون (*S. Rana et al*) [٤٠] بدراسة جزيئات النانو فرايت النيكل ذات البارامغناطيسية العالية و المقترنة بالكحول البولي فينيل و أكسيد البولي إيثيلين و مبلمرات حمض البولي ميثا أكريليك (*PMAA*) ، و المقترنة بعد ذلك بدواء الدوكسوروبيسين (*doxorubicin drug*) "وهو دواء مضاد للسرطان" وذلك لحاملات المغناطيسية المستخدمة لديهم لتوزيع الأدوية ، و قد مكّن مطياف (*FT-IR*) من الفحص من قدرة جزيئات النانو للعمل مع المبلمرات و المقترنة بدواء الدوكسوروبيسين حيث وجد الباحث أن المبلمر المقترن و المطلي بفرايتات النيكل المتبلورة بالنانو يحتفظ بمميزاتها المغناطيسية من فرايتات النيكل المتبلورة بالنانو و غير المقترنة ، و قام الباحث بعرض (*PMAA*) المطلي بفرايتات النانو كي يكون فعلاً مغناطيسياً رئيسياً موجهاً و حاملاً للأدوية و معتمداً على نتائج (*FT-IR*) ، و تكون القوة المحركة التي تحرر الأدوية في حالة حضور أو غياب المجال المغناطيسي الخارجي.

و حيث أن جزيئات النانو المغناطيسية لها إمكانية عظيمة في التطبيقات الحيوية الطبية مثل تحسين المقارنة للتصوير بالرنين المغناطيسي (*MRI*) و الفصل المغناطيسي و تحرير الاستهداف (*targeting delivery*) و فوق الحاراري (*hyperthermia*) ، فقد قام الباحث جيريا و آخرون (*J. Giria et al*) في عام ٢٠٠٨م [٤١] بالبحث عن إمكانية

التطبيقات الطبية الحيوية للفرايت ( $(Fe_{1-x}B_xFe_2O_4)$  ,  $(B = Mn, Co)$  ) ، حيث تحل جزيئات الفرايت التي تتمتع بكونها لها بارامغناطيسية عالية محل ( $x = 0\sim 1$ ) في الفرايت ( $(Fe_{1-x}B_xFe_2O_4)$  ,  $(B = Mn, Co)$  ) ، وقد تم تحضير حامض هذا الفرايت الدهني المغطى بالماء كأساس للسوائل الفيرو بنجاح باستخدام تقنية الترسيب المشترك ( $NH_4OH/TMAH$ ) (تترا ميثيل أمونيوم هيدروكسيد) ، كما تم دراسة توافق الخلايا الحية خارج الجسم بسوائل مغناطيسية مختلفة و ذلك باستخدام خطوط خلية ( $HeLa$ ) (سرطان عنقي إنساني) ، وقد ذكر الباحث بأن ( $Co^{2+}$  - المُستبدل) في أنظمة الفرايت { و مثال ذلك ( $CoFe_2O_4$ ) } هي أكثر سمًا من ( $Mn^{2+}$ - المُستبدل) في أنظمة الفرايت الأخرى مثل ( $MnFe_2O_4$  ,  $Fe_{0.6}Mn_{0.4}Fe_2O_4$ ) لأن الأخير هو خلية حية متوافقة من ( $Fe_3O_4$ ).

في عام ٢٠٠٨م قام الباحث تاهار (L. B. Tahar) [٤٢] بتحضير مركب فرايت شديد التبلور ذو جزيئات نانومترية ( $CoFe_{1.9}RE_{0.1}O_4$ ) حيث ( $RE = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho$ ) باستخدام التميؤ الإجباري ، و قد استخدم الباحث كل من جهاز ( $XRD$ ) وجهاز ( $TEM$ ) و جهاز مطياف فقد الطاقة الإلكتروني ( $EELS$ ) و جهاز مطياف ( $MS$ ) ( $^{57}Fe$ ) و مطياف امتصاص ( $XRD$ ) — ( $Co K-edge$ ) في الدراسة ، كما قيست المغناطيسية من جهاز السكويد ( $SQUID$ ) ، و ذلك لرصد تأثير الأيونات ( $RE^{3+}$ ) البديلة عن ( $Fe^{3+}$ ) على كل من التركيب والتركيب المجهرى والتجانس الكيميائي و الخصائص المغناطيسية و ذلك لنظام فرايت الكوبالت ، و قد وجد الباحث أن كل الجزيئات المنتجة لها بارامغناطيسية عالية في درجة حرارة الغرفة ، كما وجد أن البديل يسبب إنقاص درجة الحرارة المانعة حيث نسبها إلى التبادل الجزئي للأيونات الموجبة بشكل رئيسي بين شبكة شبه الاسبنيل البديلة ( $CoFe_2O_4$ ) و التي استحثت بإدخال أيونات ( $RE^{3+}$ )

الكبيرة نسبياً ، كما وجد الباحث أن الحد الأعلى لكل من درجة الحرارة المنخفضة لمغناطيسية التشبع و ظهور المغناطيسية القهرية تمثل قيم  $(Gd^{3+})$  و  $(Eu^{3+})$  على التوالي.

في عام ٢٠٠٨م قام الباحث وانج وآخرون (Q. Wang *et al*) [٤٣] بتحضير سبيكة فرايت الكوبالت و  $(Sm^{3+}$ -المبدل) لمركبات بصورة سلك مغناطيسي بحجم النانو  $(Co_xFe_{1-x}/Co_yFe_{1-y}Sm_zFe_{2-z}O_4)$  ، و ذلك بالطريقة الهيدروحرارية من غير استخدام مواد خافضة للتوتر السطحي أو نماذج معايرة ، و قد رصد الباحث تأثيرات البديل على التركيب و التشكيل و ذلك باستخدام  $(XRD)$  على شكل مسحوق ، و مطياف الأشعة السينية للتصوير الإلكتروني ، ومطياف  $(MS)$  ، و  $(TEM)$  ، كما بين الباحث بأن صور  $(TEM)$  تبين القطر المتوسط للأسلاك المغناطيسية التي بالحجم النانوي حيث كان حوالي  $(40\text{ nm})$  و طولها كان عدة ميكرومترات ، بينما أعطى المركب عند  $(z=0.1)$  مغناطيسية تشبع عالية نسبياً  $(92.3\text{ emu/g})$  حيث لاحظها الباحث من قياسات  $(VSM)$  ، كما ناقش الباحث آلية النمو المحتملة لهذه الأسلاك التي في حجم النانو على أساس التركيب البلوري للمواد ، ووضّح الآلية المفترضة للتفاعل الهيدروحراري من منظور الديناميكا الحرارية.

في عام ٢٠٠٨م وضّح الباحث ديار (M. D. Dyar) أن تقنية أطياف الموسباور  $(MS)$  تستخدم كثيراً في علم المعادن  $(mineralogy)$  [١١٩] حيث يفحص حالة تكافؤ الحديد الذي يوجد في الطبيعة  $(Fe^0)$  ك معدن ، و الأيونات  $(Fe^{2+})$  و  $(Fe^{3+})$  ، كما يفحص كذلك النموذج ذو الشكل التنسيقي متعدد الأضلاع  $(the\ type\ of\ coordination\ polyhedron)$  الذي يُشغل بذرات حديدية كما في (ثلاثي التماثل و رباعي الأضلاع وثمانى الأضلاع.... الخ) ، و يستخدم أحياناً لتحديد نسبة الأكسدة و الاختزال داخل الزجاجات "وهو أقل نجاحاً" و داخل الصخور ، كما تستخدم تقنية أطياف  $(MS)$  كذلك للمساعدة في تعريف أطوار أكسيد الحديد على أساس خصائصه المغناطيسية.

وفي عام ٢٠٠٨م حضر الباحث وانج وآخرون (Y. Wang *et al*) [٤٤] مركبات الفرايت ( $Zn_{0.6}Cu_{0.4}Cr_{0.5}La_{0.04}Fe_{1.46}O_4$ ) بحجم نانومتري باستخدام طريقة تفاعل طور الانسياب ، كما تم تحضير مركبات البولي بيروكسيد ( $Zn_{0.6}Cu_{0.4}Cr_{0.5}La_{0.04}Fe_{1.46}O_4$ ) وذلك باستخدام طريقة بلورة المستحلب المجهري المعكوس عن موقعه الأصلي ، و قد وصف الباحث الخصائص التركيبية و التشكيلية و التوصيلية و الفيرومغناطيسية لمساحيق الفرايت والمركبات عن طريق أجهزة (XRD) و (TEM) و مطياف (FT-IR) و آلة رباعية المجس و (VSM) ، و أظهرت النتائج اعتماد المغنطة الموصلة للمركبات على محتوى الفرايت ، و تزداد مغناطيسية التشبع في المدى (4.0 ~ 9.1 emu/g) بينما تزداد المغناطيسية القهرية في المدى (101.6 ~ 133.5 Oe).

في عام ٢٠٠٨م حضر الباحث بارك وآخرون (S.I. Park *et al*) [٤٥] سوائل ممغنطة ماصة للماء أحادية التشتت (*mono dispersed*) بوجود جزيئات نانومترية للمركب ( $M_xFe_{3-x}O_4$ ) ، (M = Cu, Co, Ca and Ni) ، و ذلك باستخدام الطريقة الكيميائية الصوتية (*sono chemical method*) ، و قد حلل الباحث مقادير (M) المستبدلة بقيم مختلفة من (x) باستخدام (ICP-AES) بشكل كمي ، كما لاحظ الباحث قابلية استبدال خصائص مغناطيسية ممتازة لكل من النيكل والكوبالت ، و ذلك بعد المقارنة النسبية مع العناصر الأخرى النحاس والكالسيوم ، كما أثبت الباحث استخدام عنصر الكوبالت بشكل خاص في العلاج بالأشعة المبتكرة.

في عام ٢٠٠٨م قام الباحث كومار وآخرون (S. Kumar *et al*) [٤٦] بدراسة البيئة الممغنطة لذرات الحديد داخل فرايت الكوبالت و ذلك بإضافة كادميوم له باستخدام مطياف (MS) ، و قد حضر الباحث سلسلة لستة عينات من المركبات ( $Co_{0.5}Cd_xFe_{2.5-x}O_4$ ) ، (0.0 ≤ x ≤ 0.5) باستخدام تقنية (sol-gel) ، ثم قام برصد

النتائج بواسطة كلا من نماذج (*XRD*) عند درجة حرارة الغرفة و قياسات أطياف (*MS*) في هندسة الانتقال عند درجة حرارة ( $78 \text{ }^\circ\text{K}$ ) ، و تبين من نتائج (*XRD*) بأن كل العينات تصف طور أحادي لتركيب سبينيل مكعب ، كما أبدت تحاليل أطياف (*MS*) تناقصاً مع تناقصات المجال المغناطيسي شديد الدقة عند مواقع (A) و (B) و ذلك بزيادة إضافة أيونات الكادميوم (Cd) ، و قد ذكر بأن ظهور البارامغناطيسية المزدوجة عند ( $x=0.5$ ) يشير إلى تناقص التبادل العالي لـ (A-B) بسبب تخفيف الشبكة الثانوية بواسطة أيونات (Cd) ، كما وضّح الباحث بأن قيم تغير الأيزومر المحسوبة من التوافق لطيف (*MS*) قد أشارت إلى السداسيات المصمّمة في العينات المدروسة و التي يرجع سببها إلى أيونات ( $\text{Fe}^{3+}$ ) فقط.

وفي عام ٢٠٠٩م قام الباحثان تيجا و كو (A. S. Teja and P. Y. Koh)

[٤٧] بعرض عدد من الخصائص المغناطيسية المثيرة لجزيئات النانو والتي يمكن استخدامها في تطبيقات مختلفة وفي الطب الحيوي، كما ناقش الباحثان كلا من الخصائص والتطبيقات والتحضيرات لثلاثة من أكاسيد الحديد المغناطيسية وهي الهيماتيت (*hematite*) ، و الماغنيثيت (*magnetite*)  $\text{Fe}(\text{Fe}_2\text{O}_4)$  ، و الماغيميت (*maghemite*) ، و قد كانت طرق الخطوات العامة للتحضير تسمح بالتحكم في الحجم والتشكيل و المعالجة السطحية و الخصائص الحجمية لجزيئاتهم التي بحجم النانو، كما قدم الباحثان بعض التحديات لتطورات أكثر لهذه المواد و طرق تحضيرها.

في عام ٢٠٠٩م قام الباحث سرتكول وآخرون (M. Sertkol et al) [٤٨]

بتحضير جزيئات النانو فرايت خارصين النيكل المضاف ( $\text{Zn}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) وذلك عن طريق وضع مادة مخفضة للتوتر السطحي حيث ساهم جليكول البولي إيثيلين على المسلك الحراري المائي، كما قام الباحث باستخدام تقنية (*XRD*) ومطياف (*FT-IR*) و (*TEM*) و (*VSM*) وذلك للتوصيف التركيبي والتشكلي والمغناطيسي لهذا المنتج على التوالي، وقد

كشفت تحليل جهاز (*TEM*) أن الجزيئات النانومترية لها توزيع حجمي ضيق ، بحيث يصل متوسط الحجم الحبيبي لها إلى ( $15 \pm 1 \text{ nm}$ )، والذي يتوافق تماماً مع نتائج (*XRD*) الذي أعطى تصوراً لها يصل إلى ( $14 \pm 2 \text{ nm}$ )، وبدراسة الباحث لمنحنى (*M-H*) عند درجات حرارة عالية أشار إلى وجود انعدام في التشبع ومغناطيسية متبقية وقيمة غير صفرية للعزم المغناطيسي مما يدل على وجود بارامغناطيسية ممتازة للجزيئات التي بحجم النانو بتركيب دوري مائل.

في عام ٢٠٠٩م قام الباحث أحمد وآخرون (*Y.M.Z. Ahmed et al*) [٤٩] بتحضير مركب نانو بلوري مُدمج ومؤلف من فرايت النحاس باستعمال طريقة أكسيد السيراميك التقليدي ، كما قام بدراسة تأثيرات درجات الحرارة والفترة الزمنية للحرق على كل من الخصائص الفيزيائية و المغناطيسية لهذا المركب، واستخدم طريقة أرخميدس وماكينه الفحص العامة لتحديد الخصائص الفيزيائية للمركب، كما شكل أنواع الطور وقام بتحري الخصائص المغناطيسية للعينات المنتجة باستخدام أجهزة (*XRD*) و(*SEM*) و(*VSM*) ، وقد أشارت نتائج الباحث بأنه مع درجة حرارة الحرق ( $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) فإن المركب يمتلك ضاغط أعلى ( $832 \text{ kg/cm}^2$ ) ، وقوة و كثافة حجمية أعلى ( $3.93 \text{ g/cm}^3$ )، بينما أعطى المركب المحروق مغناطيسية تشبع قدرها ( $45.2 \text{ emu/g}$ ) ، ومغناطيسية قهرية أقل من أو تساوي ( $6.13 \text{ Oe}$ ) عند ( $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ )، وبين الباحث بأن التركيب البلوري لفرايت النحاس قد تشكل من شكل رباعي الزوايا والأضلاع إلى التركيب المكعبي.

وفي عام ٢٠١٠م قام الباحث فيدال وآخرون (*A. C. Vidal et al*) [٥٠] بتركيب عينات فرايت الكوبالت ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) وذلك بإجراء جزيئات غروية عكسية، وقد أوضح الباحث الأداء الكهروكيميائي للعينات المدروسة في شروط سعوية ومساهمات مستحثة لشحن الخزن، كما اعتبر آليات الخزن المستحثة كالمساهمات الرئيسية للسعة الكلية، بينما يؤثر

المكون السعوي تأثيراً إيجابياً على الاستجابة الحركية، وقد أوضحت أطياف ( $MS$ ) ( $Fe^{57}$ ) للعينات المسجلة بأن عنصر الحديد الرئيسي يلعب دوراً مهماً في إطالة تفاعل الأكسدة المستحث وذلك لعدد كبير من الدورات عند قيم سعة عالية، وقد تم تحضير أفضل أداء سجلته العينة وذلك في وسط قلوي قوي وملدّن عند درجة ( $800\text{ }^{\circ}C$ ).

وفي عام ٢٠١٠م حضر الباحث زانج وآخرون (*Y. Zang et al*) [٥١] مركب ( $Co_{0.6}Zn_{0.4}Ni_xFe_{2-x}O_4$ ) بطريقة تفاعل الحالة الصلبة، كما درس التركيب ومرحلة ما قبل التشكيل لهذا المركب باستخدام أطياف ( $MS$ ) و( $XRD$ ) ومطياف التصوير الإلكتروني للأشعة السينية ( $XPS$ ) وفحص الأشعة تحت الحمراء، وقد أظهرت تحاليل ( $MS$ ) و( $XPS$ ) حالات التكافؤ وتوزيع الأيونات الموجبة في المركب ( $Co_{0.6}Zn_{0.4}Ni_xFe_{2-x}O_4$ ) حيث فضل الأيون ( $Zn^{2+}$ ) أن يحتل المواقع رباعية الأضلاع بشكل دائم بينما فضل الأيون ( $Ni^{2+}$ ) أن يحتل المواقع ثمانية الأضلاع بشكل دائم، وبين الباحث بأن شغل ( $Fe^{3+}$ ) يزداد بشكل خطي وذلك على المواقع رباعية الأضلاع ولكنه يتناقص بشدة على المواقع ثمانية الأضلاع وذلك بزيادة ( $x$ ) ويرجع سبب ذلك إلى تواجد بديلها التدريجي ( $Ni^{2+}$ ) على المواقع ثمانية الأضلاع، كما عرض الباحث توافقاً بين نتائج قياسات ( $XRD$ ) وتحاليل فاحص الأشعة تحت الحمراء.

وفي عام ٢٠١٠م قام الباحث ديراز (*N.M. Deraz*) [٥٢] بتحضير فرايت النحاس بتركيب بلوري نانوي وذلك باستخدام كلاً من طريقة الاحتراق المعتمدة على عملية نيترات-الجليسين و طريقة السيراميك ، وقد قام الباحث بإنتاج سلسلة من عينات فرايت النحاس بدرجات مختلفة من التبلور والحجم الحبيبي و ذلك حتى يتحقق من تأثير كلاً من درجة التبلور والحجم البلوري للنظام على خصائصه المغناطيسية وذلك بتغيير درجات حرارة التحضير عن طريق التغير النسبي بين الجليسين و النيترات ، وقد قام الباحث بوصف



وتتميز العينات باستخدام تقنيات (IR) ، و (XRD) ، و (SEM) ، و (TEM) ، و (VSM) وهي مغناطومتر العينات التذبذبي ، كما أكد الباحث تركيب السببيل ذو الطور الأحادي للمواد المركبة باستخدام نماذج تقنيات (IR) و (XRD) ، و قد كشف تحليل (TEM) على تراكيب أنابيب نانومترية شبه إبرية تحتوي على جزيئات مضع ، و قد كشفت تحقيقات (VSM) بأن المغناطيسية المشبعة لفرايت النحاس حازت على علاقة خطية مع كلاً من الحجم الحبيبي ودرجة التبلور.

في عام ٢٠١٠ م اقترح الباحث بارك و آخرون (J. H. Park *et al*) [٥٣] بأنه يمكن تركيب طبقة ثنائية لا متناظرة يتم التحكم فيها بإجهاد مستوى داخلي لنمو طبقة بلورة فوقية (NFO) ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) و المقيدة ببلورة مركب ( $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ) (PMN-PT) الموجود كركيزة سفلية ، و يوجد في هذا المركب اللامتناظر مجال كهربائي مستحث و كبير ذو إجهاد كهربائي ضاغط من طبقة (PMN-PT) السفلية حيث تنقل هذه الطبقة إلى طبقة (NFO) العلوية ، و قد بين الباحث بأن المغناطيسية المتبقية المقاسة عند درجة حرارة الغرفة ( $M_R$ ) تتحسن بدرجة (46 %) لطبقة مركب الفرايت (NFO) ذو السمك (100 nm) وذلك عندما يصبح قيمة المجال الكهربائي المستحث للانفعال الضاغط داخل المستوى تساوي تقريباً (0.1 %).

## (١-٤) الهدف من البحث

**(1.4) Aim of The Present Work**

من المسح المرجعي السابق يتضح اتجاه بعض العلماء إلى وصف بعض الخصائص التركيبية والمغناطيسية لبعض أنظمة الفرايت ، ولكنهم لم يتعرضوا إلى دراسة ظاهرة الموسبور في عينات البحث التي تم اختيارها والتي تم تحضيرها أيضاً بتقنيات جديدة ، لذلك فإننا في هذا البحث نهتم بتحضير و توصيف مجموعة من عينات تحتوي على الحديد ذو جزيئات نانومترية وبحجم حبيبي يتراوح بين (50 ~ 15 nm) ، وبعد تحضير هذه العينات نقوم بإجراء القياسات التالية لها:

(١) قياس تقنية حيود الأشعة السينية .

(٢) قياس تقنية الامتصاص الرنيني لأشعة جاما (تقنية طيف الموسبور) حيث نهتم بمناقشة ما يلي:

أ- مناقشة طيف الامتصاص الرنيني للعينات المحضرة و ذلك عند درجات حرارة مختلفة.

ب- دراسة تأثير الحجم الحبيبي للعينات المحضرة على شكل طيف الامتصاص الرنيني لأشعة جاما (دراسة ظاهرة (SPM)) أو (SuperParamagnetic) و هي البارامغناطيسية الفائقة و المتوقع وجودها في العينات النانومترية والمحتوية على الحديد.

## (١ - ٥) منهج البحث وتبويبه

يشمل هذا البحث الأبواب التالية:

### الفصل الأول: المقدمة والمسح المرجعي والهدف من البحث

وفيه يتم توضيح مقدمة بسيطة عن أنواع الفرايتات و تركيب معدن الاسبينيل ومسح مرجعي لبعض الدراسات السابقة ذات الصلة و التي تطرق إليها الباحثين كما يتضمن الهدف من البحث ومنهج تبويبه.

### الفصل الثاني تقنيات البحث

بعض المعادلات الخاصة بالبحث موثقة ببعض الأشكال البيانية والمعلومات التي تختص بالبحث ونتائجه و المعادلات التي استخدمت لتفسير ومناقشة النتائج العملية ، كما نتعرض فيه للتعريف بعينات البحث و طرق تحضيرها ، وشرح الأجهزة التي تم استخدامها في قياسات نتائج البحث.

### الفصل الثالث النتائج المعملية والمناقشة

ويشمل أهم النتائج المعملية التي تم التوصل إليها بعد تحضيرنا لعينات البحث وأهم القياسات التي تمت عليها ومناقشة نتائج هذه القياسات.

### الفصل الرابع الاستنتاجات والتوصيات

وفيه نبين أهم الاستنتاجات التي توصلنا إليها قياساً بأبحاث العلماء السابقة ، وأهم الدراسات المستقبلية التي يمكن دراستها.

## الفصل الثاني

### تقنيات البحث

### *The Research Techniques*

#### (2.1) Introduction

#### (٢ - ١) مقدمة

نقدم في هذا الفصل شرح تفصيلي عن نظام مركب الفرايت المكعب السبينييل و الذي يعتبر نظام بعض عينات البحث المدروسة ، كما نتعرف كذلك على بعض العينات التي تحتوي على حديد و التي تم تحضيرها أيضاً في هذا البحث ، ثم نتعرض بشكل واسع ومفصل إلى بعض المعادلات النظرية و الحسابية و تقنية الجهاز الخاص بقياسات ظاهرة الامتصاص الرنيني (لأشعة-  $\gamma$ ) المعروفة باسم (ظاهرة طيف موسباور) و التي تم اكتشافها في عام ١٩٥٧م من العالم الألماني رودلف موسباور (*Rudolf Mössbauer*) و بيان أهم الأسس الفيزيائية التي بنيت عليها هذه الظاهرة حتى أصبحت اليوم تقنية نووية فعّالة في دراسة الخصائص التركيبية و المغناطيسية للمواد في الحالة الصلبة التي تحتوي في تركيبها الكيميائي على عنصر الحديد ، و نشير كذلك في هذا الفصل إلى تقنيات القياس لجهاز المجهر الإلكتروني الماسح (*SEM*) (*Scanner Electronic Microscope*) و تقنيات قياسات الـ (*XRD*) و ما فيها من معادلات نظرية و حسابية ، و في الأخير يتم تقديم

شرح مبسط للمهام العملية الكهربائية التي تم إنجازها وبنائها في معمل الدراسات العليا بجامعة الطائف.

## (٢ - ٢) التوصيف التركيبي للفراتيت

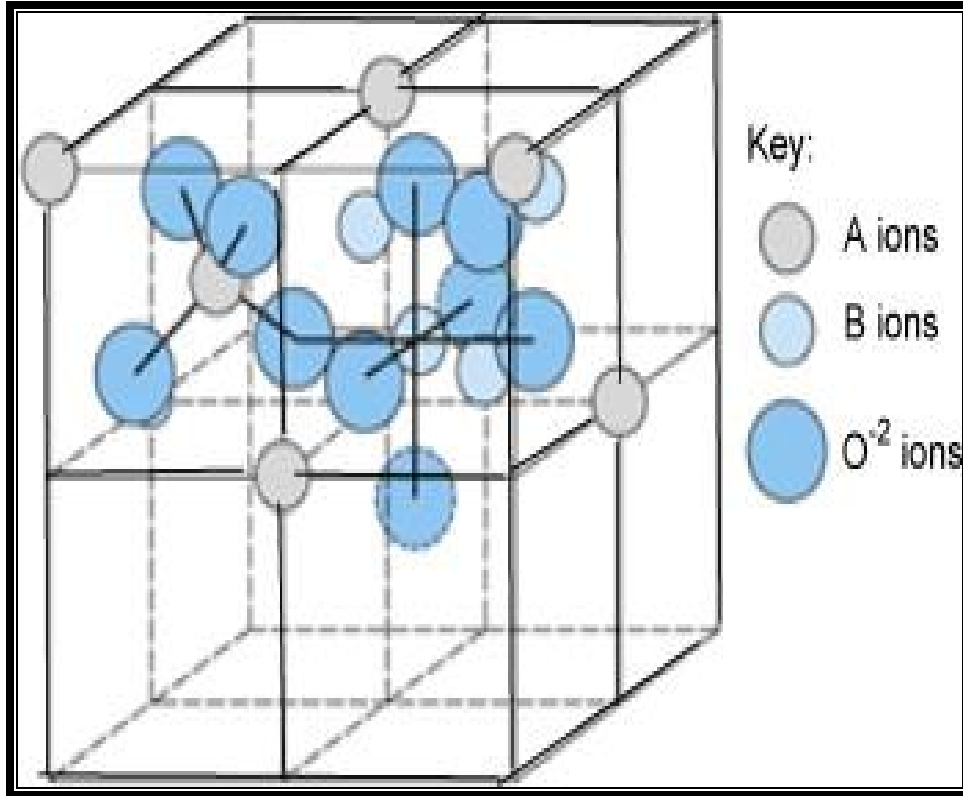
### (2.2) Structural Characterization of Ferrite

بالعودة إلى صيغة المغنتيت التي تم ذكرها في الفصل الأول  $\{Fe[Fe_2O_4]\}$  نجد أنه من هذه الصيغة يمكن أن يتاح لنا استبدال أيونات الحديد ثنائية التكافؤ و التي تُمثل موقع (A) بأيونات ثنائية التكافؤ - كالخارصين والكوبالت والنحاس والنيكل و التيتانيوم و غيرها من العناصر الانتقالية - و يتم ذلك إما بصورة عنصر نقي واحد أو بإضافات نسبية بين هذه العناصر بحيث تحتفظ الإضافات في النهاية بالصورة العامة لمركب فرايت السبينيل  $(AB_2O_4)$  ، و بذلك يمكن الحصول على عدد وافر من الفرايتات [٥٤-٦٥] مع تنوع في خواصها الفيزيائية والكيميائية.

## (١ - ٢ - ٢) خلية وحدة السبينيل "البلورة المكعبة"

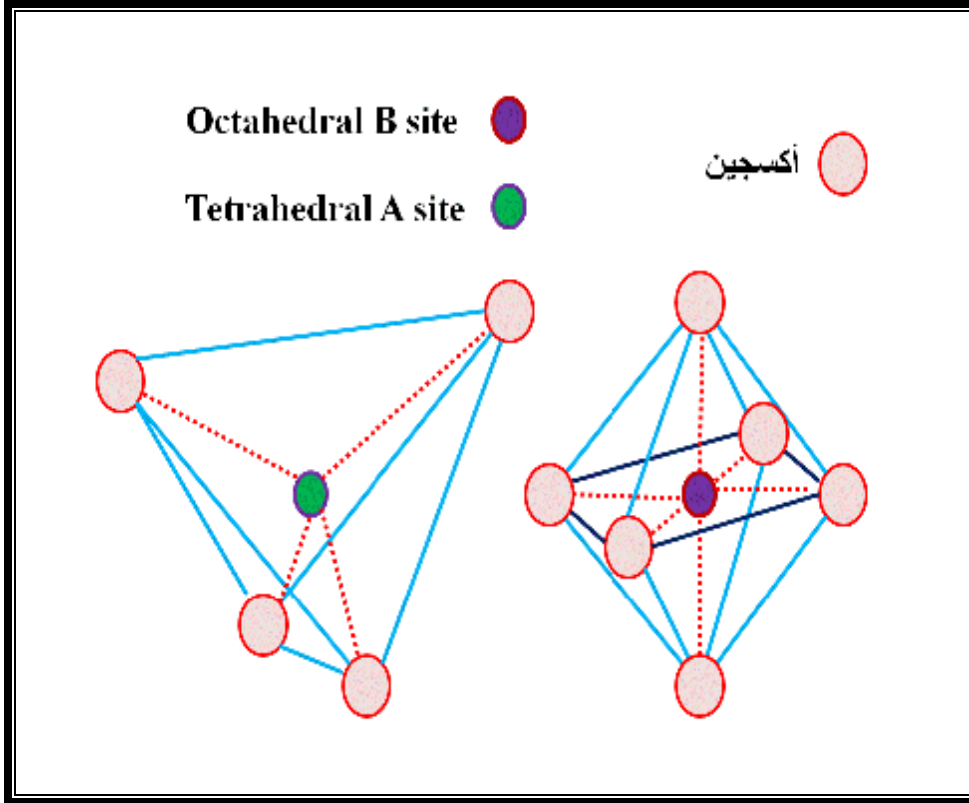
### (2.2.1) Spinel Unit Cell "Cubic Crystal"

تشتمل خلية وحدة تركيب البلورة المكعبة السبينيل المثالية على ترتيب مغلق وممتلئ من أيونات الأوكسجين كما تحتوي على نوعين من الكاتيونات الموجبة "أيونين موجبين" حيث تتبني أيونات الأوكسجين  $(O^{2-})$  السالبة إغلاق حزم التركيب البلوري المكعب كما هو موضح في الشكل (١ - ٢) ، و بالنظر إلى الأيونات يتبين لنا وجودها على مواقع رباعية السطوح تعرف باسم (مواقع - A) (*A-sites*) وهي مواقع مُحاطة بأربعة أيونات أوكسجين كأقرب أيونات مجاورة لها بحيث تكون المستويات الواصلة بين مراكزهم تشكل رباعي



شكل (٢-١): خليتا وحدة تمثل الثمّنين من البلورة المكعبة السبينييل.

السطوح ، أما الأيونات الموزعة على مواقع ثمانية السطوح فتعرف باسم (مواقع - B) (*B-sites*) حيث تكون محاطة بستة أيونات أوكسجين كأقرب جيران لها بحيث تكون المستويات الواصلة بين مراكزهم تصف ثماني السطوح ، ويسمى نوع هيكل الاسبينيل الذي تتوزع فيه الأيونات ثنائية التكافؤ ( $Me^{2+}$ ) على المواقع رباعية السطوح و تتوزع فيه الأيونات ثلاثية التكافؤ ( $Fe^{3+}$ ) على المواقع ثمانية السطوح بالاسبينيل الطبيعي وهذا هو حالة التوزيع الطبيعي شكل (٢-٢) ، وهذا التوزيع الطبيعي لا يتحقق إلا في فرايت الخارصين و فرايت الكادميوم ( $Me = Zn, Cd$ ) ، أما باقي صور الفرايت الأخرى المحتوية على أنواع أخرى من الأيونات ثنائية التكافؤ فتتنتمي إلى هيكل الاسبينيل المقلوب (*Inverted Spinel*) حيث تحتل الأيونات ثلاثية التكافؤ المواقع رباعية السطوح، بينما تتوزع المواقع ثمانية السطوح مناصفة بين الأيونات ثنائية التكافؤ والأيونات ثلاثية التكافؤ ، و تحتوي خلية الوحدة من الفرايت المكعب على (32 أنيون) "أيون سالب" تشكل (64 موقع) من الشكل رباعي السطوح و تسمى هذه (بمواقع -A) ، و (32 موقع) من الشكل ثماني السطوح و تسمى هذه (بمواقع -B) ، بينما تحتل الأيونات الموجبة " الكاتيونات" على (8 مواقع) من الشكل رباعي السطوح و (16 موقع) من الشكل ثماني السطوح ، و هكذا فإن خلية "البلورة المكعبة" الاسبينيل الأولية  $A[B_2]O_4$  تحتوي على ثمانية جزيئات ، حيث (A) ، (B) هي رموز للأيونات الموجبة المعدنية بحيث لا بد من انتماء أحدهما على الأقل إلى مجموعة العناصر الانتقالية [١٧] ، و (O) هي أيونات سالبة ، وإذا أخذنا مثال لنظام الفرايت نظام فرايت الخارصين ( $ZnFe_2O_4$ ) فإننا نجد أنه يحتوي على تركيب معدني بلوري عادي في شكل مكعب ، ويمكن تحضيره في درجات حرارة أقل نسبياً من أنظمة الفرايت الأخرى ، و تكون مواضع (A) و (B) له في الشكل المكعب كالتالي:



شكل (٢-٢): تركيب الاسبينيل و يتضح فيه:

التركيب ثماني السطوح في (مواقع-B) (*Octahedral B site*)

و التركيب رباعي السطوح في (مواقع-A) (*Tetrahedral A site*)



**A** - مواضع مشغولة بأيونات الخارصين و التي لها ترتيب مضاد للبارامغناطيسية و هي تنتج ترتيب انتي فيرومغناطيسية للأيونات في شكل ثماني السطوح.

**B** - مواضع مشغولة بأيونات  $(Fe^{3+})$  [٦٦] .

ومثل ذلك تُدرس بقية أنظمة الفرايت للعينات المدروسة بالبحث باستبدال مواضع (A) بالعناصر الانتقالية التي تم انتقاؤها في البحث ومواقع (B) بأيونات  $(Fe^{3+})$  ، ويوضح شكل (٢-١) مواضع (A) و (B) في بلورة السبينيل المكعبة (*Cubic Spinel*) ، بينما يوضح شكل (٢-٢) [١١٦] تركيب الاسبينيل و يتضح فيه التركيب رباعي السطوح والتركيب ثماني السطوح .

### (2.3) Research Samples

### (٢-٣) عينات البحث

لقد وجدنا في الفصل الأول اختيار الباحثين السابقين في أبحاثهم إضافة بعض العناصر الانتقالية لتحضيرها لتحل محل (A) في المركب الذي على الصورة  $[(A)Fe_2O_4]$  أو إضافة نسبة من عنصر انتقالي في موضع (B) للمركب  $[A(BFe)_2O_4]$  أو بإضافتهما معاً بعناصر انتقالية بنسب معينة ، أو أن تضاف نسب معينة من هذه العناصر الانتقالية بحيث تكون على الصورة  $[(AB)Fe_2O_4]$  ، و ذلك لمحاولة الحصول على صورة نفس النسبة لمركب الفرايت الذي ذكرناه سابقاً  $[AB_2O_4]$  ، و في هذا البحث فقد تم تحضير عينات ذات حجم حبيبي نانومتري وذلك للأنظمة التالية:-

(١) أكسيد التيتانيوم الحديدي  $(Fe_2TiO_5)$  حيث كانت عدد العينات " خمسة عينات " .

(٢) فرايت الخارصين  $(ZnFe_2O_4)$  حيث كانت عدد العينات " ستة عينات " .

(٣) فرايت الكوبالت  $(CoFe_2O_4)$  حيث كانت عدد العينات " ستة عينات " .

٤) فرايت النحاس ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) حيث كانت عدد العينات " عينتان "

٥) فرايت النيكل ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) حيث كانت عدد العينات " عينتان " .

٦) فرايت الكوبالت خارصين ( $\text{ZnCoFe}_2\text{O}_4$ ) و قد كانت " عينة واحدة " فقط.

كما تم استخدام طريقتين في تحضير هذه العينات وهذه الطريقتان تتمثل في: **طريقة** تقنية الأوكسالات و **طريقة** تقنية الترسيب في تحضير كل من أكسيد التيتانيوم الحديدي ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ) و مجموعات الفرايت الأخرى الباقية المذكورة ، على الترتيب ، و سوف نتناول فيما يلي شرحاً وافياً لتقنيات العمل لكل طريقة.

## (٢ - ٤) طرق التحضير الكيميائية المستخدمة للعينات

### (2.4)The Chemical Preparation Methods Used for Samples

#### (٢ - ٤ - ١) طريقة تقنية الأوكسالات

##### (2.4.1)The Oxalate Technique Method

لقد استخدمتُ طريقة تقنية الأوكسالات لتحضير شكل بادرة المحلول الصلب ذات الحجم النانومتري و ذلك حتى ينتج لدينا مركب التيتانيوم الحديدي (بسيديوبروكايت) ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ) (*pseudobrookite*) ، و في هذه الطريقة فإننا نقوم بالخطوات التالية:

١) نخلط كلوريد الحديد المائي ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) مع ثاني أكسيد التيتانيوم اللامائي ( $\text{TiO}_2$ ) وذلك بنسبة ( $\text{Fe}:\text{Ti}$ ) تكافئ (2:1) و ذلك في حمض الأوكساليك باعتباره مصدراً لحمض عضوي ، و قد حدث الخلط بواسطة محرك مغناطيسي على صفيحة ساخنة و ذلك

لمدة (15 min.) و أثناء ذلك تمت إضافة المحلول المائي للحمض العضوي بشكل تدريجي للخليط.

(٢) يتبخّر المحلول بعد ذلك بالتقليب المستمر عند درجة حرارة (80°C) حتى يجف المحلول بالكامل و يتكوّن المسحوق.

(٣) يتم بعد ذلك تجفيف المسحوق المنكوّن في فترة الليل بوضعه في مجفف عند درجة حرارة (100°C).

(٤) نقوم بتكليس أجزاء هذا المسحوق في جو من درجات حرارة مختلفة يتراوح مداها بين (900 ~ 1300°C) و ذلك لمدة (4 hrs.) كمدة نفع حيث قمنا بتكليس العينات عند (900 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C) ، و بالتالي يتم وصفها على الصورة (TiF900, TiF1000, TiF1100, TiF1200 , TiF1300) على الترتيب.

### (٢ - ٤ - ٢) طريقة الترسيب الكيميائي المشترك

#### (2.4.2) Chemical Co Precipitation Method

في هذه الطريقة نستخدم عدة بارامترات معملية و هي { الـ (pH) ، و درجات حرارة الترسيب ، و درجة حرارة التكليس } حيث تؤثر هذه البارامترات كثيراً على قياس الاتحاد العنصري للمركبات النقية من المسحوق المحضر ، و قد تم اعتبار تطبيقات العامل المساعد والكترولونات التكافؤ ( الايونات تتفاعل مع بعضها والكترولونات التكافؤ) من الجزيئات النانومترية سببيل (*nPs*) للمركبات الفراييتية ( $ZnFe_2O_4$ ) و ( $CoFe_2O_4$ ) و ( $CuFe_2O_4$ ) و ( $NiFe_2O_4$ ) كمتطلب لتحسين معالجة مساحيقها و ذلك للتحكم في الأحجام الجزيئية و قياس الاتحاد العنصري للمركبات النقية و مدى تكوّن طور النقاوة ، و قد تم ملاحظة أن كلا من بارامترتي درجة الحرارة و الـ (pH) يؤثران تأثيراً عظيماً على قابلية الذوبان

حيث نستطيع بهما قياس الاتحاد العنصري للمركبات النقية و تكوين خصائص قوامه المسحوق المحضر باستخدام هذه الطريقة ، ويمكن تلخيص طريقة تحضير العينات بالترسيب المشترك بالخطوات التالية:

(١) يتم تنويب نترات كل معدن (Zn) أو (Co) أو (Cu) أو (Ni) أي (نترات الخارصين) أو (نترات الكوبالت) أو (نترات النحاس) أو (نترات النيكل) مع (٢ مول) من نترات الحديد في الماء (Fe/Me = 2) حيث (Me = Zn , Co, Cu ,Ni, ZnCo).

(٢) نستخدم (٤ مول) من المحلول المائي هيدروكسيد الصوديوم { 4 M of (NaOH) } كعامل ترسيب.

(٣) نقوم بإضافة محلول نترات المعدن ومحلول (NaOH) بتنقيط مناسب من أنبوتي قياس منفصلة إلى داخل أوعية التفاعل والتي تحتوي على لتر واحد من الماء المقطر تحت وجود إثارة ميكانيكية.

(٤) نقوم بالتحكم في نسبة الإضافة وذلك لكي تبقى (pH) ثابتة عند (8 or 10) أثناء الترسيب ، و بحيث تكون درجة حرارة التفاعل محددة حرارياً عند (70°C).

(٥) ثم نبقي مسحوق الباردة المرسب المتكوّن حتى يتم تعمييره ليلاً في درجة حرارة الغرفة.

(٦) نغسل هذا المسحوق وذلك لكي نتخلص من كل من النترات و من المادة القلوية.

(٧) يتم ترشيحه بعد ذلك مباشرة وتجفيفه عند (110°C) ليلاً.

(٨) نجري عليه بعد ذلك عملية التكليل عند درجات حرارة (400°C , 500°C , 600°C)

للعينات (Me =Zn, Co) لمدة (4 hrs.)، بينما نكلس العينات (Me=Cu, Ni) عند درجات

حرارة (400°C, 1100°C) لمدة (2 hrs.) ذلك حتى يتحوّل المسحوق لمرحلة السبينيل.

(٩) نرمز لعينات فرايت المعدن المرسبة عند (pH = 8 or 10) و المتكلّسة عند

(400°C, 500°C, 600°C) برموز نتعامل معها بحيث تكون رموز عينات (فرايت

الكوبالت) بالصورة (CoF400/8) و (CoF500/8) و (CoF600/8) عند ( $pH=8$ ) ، كما نرّمز للعينات عند ( $pH = 10$ ) بالرّموز (CoF400/10) و (CoF500/10) و (CoF600/10) ، أما بالنسبة لعينات (فرايت الخارصين) فنرّمز لها بالرّموز (ZnF400/8) و (ZnF500/8) و (ZnF600/8) و ذلك عند ( $pH=8$ ) ، و عند ( $pH=10$ ) فنرّمز لها بالرّموز (ZnF400/10) و (ZnF500/10) و (ZnF600/10) ، وبالنسبة لعينات (فرايت النحاس) وعينات (فرايت النيكل) و التي تم تحضيرها لمدة ساعتين عند ( $pH = 10$ ) و عند درجات حرارة تكليس ( $400^{\circ}C$ ) و ( $1100^{\circ}C$ ) فيرمز لها بالرّموز (CuF400) و (CuF1100) ، و بالرّموز (NiF400) و (NiF1100) على الترتيب.

## (٥ - ٢) تقنيات القياسات المستخدمة

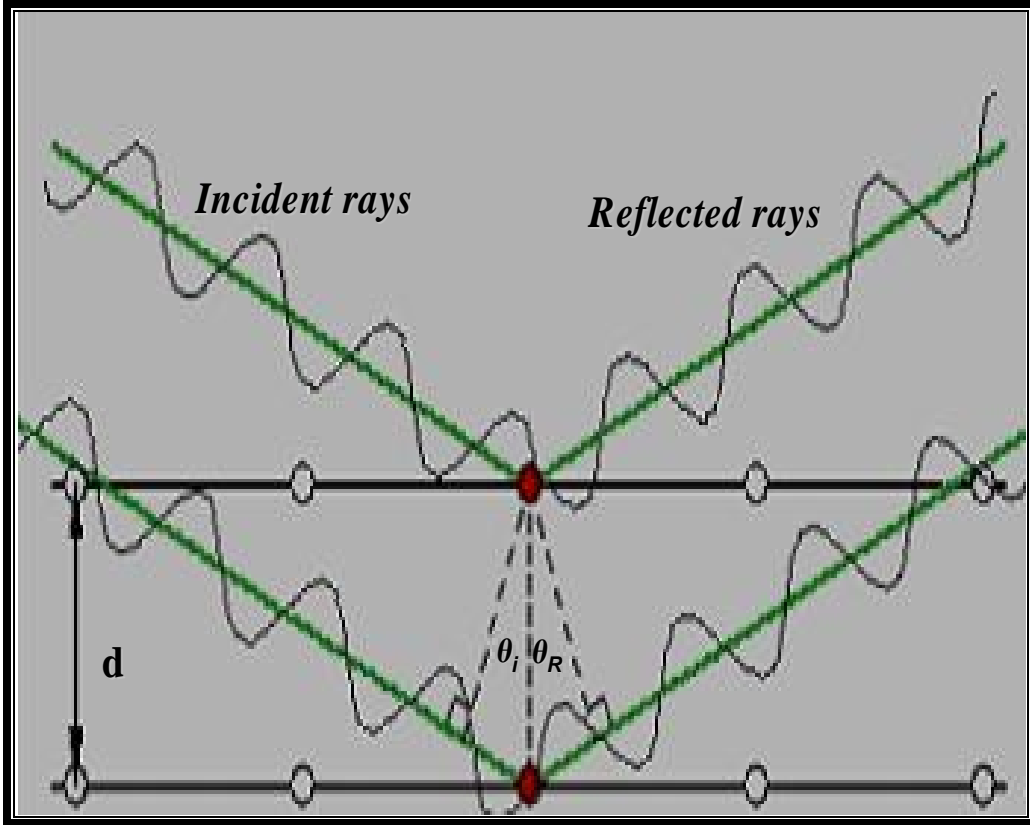
### (2.5) Used Measurements Techniques

#### (١ - ٥ - ٢) تقنية حيود الأشعة السينية

##### (2.5.1) X-Ray Diffraction Technique

#### (١ - ١ - ٥ - ٢) قانون براغ

نص القانون على أن (موجات الأشعة السينية التي تسقط على سطح بلورة ما تنعكس من المستويات الذرية المتوازية انعكاساً منتظماً و يحدث الحيود من المستويات المتوازية فقط عندما تتداخل الحزمات المنعكسة تداخلاً بناءً) ، أنظر الشكل (٢-٣) ، وإذا كانت المسافة الموضحة بين المستويات المتوازية هي ( $d$ ) فإن فرق المسار بين حزمات الأشعة المنعكسة من السطح الأعلى والسطح المجاور هو ( $2d \sin \theta$ ) . حيث أن ( $\theta$ ) هي زاوية السقوط المحصورة بين الحزمة الساقطة و العمود المقام عند نقطة الانعكاس ، و يحدث التداخل البناء



شكل (٢-٣): نموذج (XRD) ، حيث تظهر ( $d$ ) و هي المسافة بين المستويات المتوازية.

للحزمات المنعكسة عندما يكون فرق المسار مساوياً لعدد صحيح من الأطوال الموجية للأشعة الساقطة لذلك يتحقق شروط الحيود إذا كان:

$$2d \sin q_B = n \lambda \quad (2.1)$$

حيث أن  $(n)$  رتبة الحيود و  $(n=1,2,3,\dots)$  وهذه العلاقة هي قانون براغ ويتضح منها أن الانعكاس من المستويات المتوازية التي تبعد عن بعضها بمقدار  $(d)$  لا يتم إلا لمقادير معينة من الزاوية  $(\theta_B)$  (زاوية براغ) ، و يشترط أن يكون الطول الموجي مساوياً أو أقل من ضعف هذه المسافة بين المستويات المتوازية أي أن  $(\lambda \leq 2d)$  وإذا كانت الرتبة هي الأولى  $(n=1)$  تكون قيمة زاوية براغ هي  $(\theta_B = \sin^{-1}(\lambda/2d))$ .

إن قانون براغ لا يعطي تفسيراً لحدوث الحيود بانعكاس الموجات من سطح البلورة و من الواضح أن الحيود يحدث نتيجة التغير الطوري في الشبكة الفراغية كما أن تكوين القاعدة الأساسية للبلورة من الذرات هو المسئول عن تحديد شدة الحزمة المنعكسة من المستويات البلورية المتوازية فكلما كانت المستويات غنية بالذرات كلما كانت الشدة للحزمة المنعكسة عالية لهذا لا بد أن يكون التصادم المرن بين الفوتونات للأشعة و ذرات البلورة هو الذي يؤدي إلى استطارة و عكس الحزمة الإشعاعية ليحدث الحيود [١٢٠].

٧ و يمكننا الحصول على العلاقات الحسابية الهامة لحيود الأشعة

السينية من المعادلات التالية:

(٢-١-٥-٢): حساب قيمة ثابت الشبكة البلورية

باستخدام قانون براغ السابق ، و شكل (٢-٣) ، و من قانون المسافة العمودية بين

المستويات الذرية المتوازية داخل البلورة نجد أن [١٢٠]:

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

أي أن:

$$a = [d^2(h^2+k^2+l^2)]^{1/2} \quad (2.2)$$

وهي المعادلة التي تستخدم لحساب قيمة ثابت الشبكة ( $a$ ) من نتائج ( $XRD$ ) ، حيث ( $d$ ) هي قيمة المسافة بين المستويات المتوازية في نموذج ( $XRD$ ) ، و ( $hkl$ ) معاملات ميلر المناظرة لكل مستوى في هذا النموذج.

(٢-٥-١-٣): حساب الحجم البلوري ( $D_{nm}$ ) أو ( $V$ )

و ذلك باستخدام معادلة ديبياي شيرر *Debye- Sherrer Equation* [٦٧،٦٨]:

$$D_{nm} = V = \frac{kI}{b_{\frac{1}{2}} \cos q_B} \quad (n.m.) \quad (2.3)$$

حيث ( $\beta_{1/2}$ ) هي عرض المستويات المختلفة التي تم قياسها عند سعة المنتصف من أقصى شدة وُجدت للطور وتوصف بالراديان ، ( $\lambda$ ) هي الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة في التحليل وتساوي ( $1.5418 \text{ \AA}$ ) ، ( $\theta_B$ ) هي زاوية براغ (*Bragg's Angle*) للحيود ، و ( $k$ ) هو الثابت الشكلي، والذي له قيمة ( $0.9 \approx 0.89$ ) لنظام المكعب.

(٢-٥-١-٤): حساب القيمة النظرية لكثافة العينات باستخدام حيود الأشعة السينية ( $r_{x-ray}$ )

و ذلك باستخدام العلاقة التالية [٦٩]:



$$r_{x-ray} = \frac{ZM}{V_{cell}N_A} \quad (2.4)$$

حيث أن (Z) عدد الجزيئات على حسب الوحدة الشكلية { (Z=8) } للنظام البلوري

المكعب السبينييل { (M) الكتلة المولارية ، (V<sub>cell</sub>) و (N<sub>A</sub>) تعبر عن مدلولاتها كقيم ثابتة.

(٢-٥-١-٥): حساب النسبة المئوية للمسامات "P" في الفرايت

و ذلك من العلاقة [٧٠]:

$$P = \left( \frac{1 - r_v}{r_{x-ray}} \right) \times 100 \quad (2.5)$$

حيث (r<sub>v</sub>) هي الكثافة الحجمية.

(٢-٥-١-٦) الجهاز ومبدأ القياس

نهدفُ في هذه الدراسة لتحريّ المميزات التركيبية للفرايت ، و يعتبر أسلوب قياس

(XRD) هو أحد الأساليب الأكثر استعمالاً لدراسة الحالة البلورية للجامد إذ أن حيود هذه

الأشعة عند مرورها عبر البلورة يقدم لنا مقياساً ممتازاً لتركيب المادة الصلبة و أطوار

مركباتها البلورية [١٢١، ١٢٢] ، إن جميع تطبيقات (XRD) مبنية على الزاوية (q) ،

وتسمى الأجهزة المستخدمة في ذلك بجهاز تسجيل شدة الأشعة المنحرفة كتابع لزاوية

(XRD) ، حيث تثبت العينة على القاعدة التي يمكن لها أن تدور حول محور عمودي على

مستوي الشكل ، وتصدر الأشعة السينية متباعدة من المنبع ، ثم تنحرف من خلال العينة

لتشكل أشعة متقاربة منحرفة ، ثم تركز عند شق و تدخل إلى عدّاد ، يكون العدّاد والشقوق

مثبتة على حامل ، وهذا الحامل يمكن له أن يدور حول المحور العمودي المساند و يكون

بشكل آلي مرافق لدوران العينة بحيث تكون ( $q$ ) مقرونة ، فإذا دار العدّاد حول المحور العمودي بزاوية قدرها ( $2\ degree$ ) مثلاً ، والتي يمكن أن يتم ضبطها واختيار الدرجة المطلوبة المناسبة لها ، فإن ذلك يضمن اقتران دوران العينة وبالتالي تكون زوايا السقوط ( $q$ ) على العينة و الانعكاس منها ( $q$ ) بمقدار ( $2\ degree$ ) ، و الترتيب ( $q$ ) دائماً مساوية الواحد للآخر و مساوية لنصف الزاوية الكلية للحيود الضروري للحفاظ على شروط التركيز ، وأثناء القياس تتغير زاوية السقوط خطوة بخطوة و في كل خطوة تسجل الشدة الفعلية للشعاع المنعكس و يتم التسجيل من خلال العدّاد ، و عندما يتحقق شرط براغ من قانونه الشهير فإنه ستظهر قمة لشدة الشعاع المنعكس مكوّنة بذلك تداخلاً ببناءً ، و ينبغي التأكيد على أنه في حالة القياس الهندسي فقط فإن الشعاع المنحرف عن مستويات الشبكة و الموازية لسطح العينة يمكن أن يسجّل من خلال العدّاد.

#### (٢-٥-١-٧) طبيعة العينات التي تدرس على هذا الجهاز

هناك نوعان من العينات يمكن دراستها من خلال ( $XRD$ ) وهي عينات أحادية البلورة و عينات متعددة البلورات ، و لكي نتعرّف على هذين النوعين فإننا نتخيّل أن العينة هي على شكل متوازي السطوح .. تكون العينة أحادية البلورة إذا كان لها نفس الاتجاه البلوري في أية نقطة من سطح العينة ، و تكون العينة متعددة البلورات إذا كان لها اتجاهات بلورية مختلفة في أجزاء مختلفة من سطح العينة ، أو بتعبير آخر ، العينة متعددة البلورات هي مركب مؤلف من عدد كبير من بلورات أحادية صغيرة (حبيبات) موجهة عشوائياً ، و عند قياس العينة أحادية التبلور نحصل فقط على انعكاسات من مجموعة واحدة من مستويات الشبكة المتوازية ، أي تلك التي تكون موازية لسطح العينة، و كنتيجة لذلك يمكن تحديد المسافة البلورية ( $d_{hkl}$ ) لاتجاه بلوري واحد فقط ، أما في حالة العينة متعددة

البلورات هناك مجموعات مختلفة من مستويات الشبكة موازية لسطح العينة ، و بالتالي يمكننا تسجيل كل الانعكاسات الممكنة بنمط حيود مميز للبلورة المدروسة ، و كنتيجة لذلك نستطيع تحديد المسافات البلورية ( $d_{hkl}$ ) في مختلف الاتجاهات البلورية ، و تستخدم طريقة القياس هذه في تطبيقات كثيرة ، و يمكن الحصول على عينة متعددة البلورات من مسحوق بلورة أحادية التبلور و ذلك باعتبار حبيبة المسحوق هي بلورة أحادية صغيرة.

### (٢-٥-١-٨) تحديد البنية البلورية

إن معرفة البنية البلورية لها أهمية أساسية في كثير من المجالات مثل كيمياء البلورات و فيزياء الجسم الصلب و العلوم البيولوجية ، و ذلك بسبب أن خواص المادة لا يمكن أن تفهم تماماً إلا عند معرفة بنيتها ، و يتم تحديد البنية البلورية عندما نعلم شكل وقياس خلية الوحدة والترتيبات الذرية ضمن هذه الخلية ، كما يمكن تحديد شكل وقياس خلية الوحدة من المواضع الزاوية لخطوط الحيود ، بينما يتم تحديد ترتيبات الذرات ضمن خلية الوحدة من شدة الحيود ، و هناك طرق رياضية و برامج من أجل تفسيرات مناسبة لنموذج الحيود.

### (٢-٥-١-٩) القياسات الدقيقة لوسائط الشبكة البلورية

هناك عدة تطبيقات لحيود الأشعة السينية تتطلب المعرفة الدقيقة لوسائط الشبكة البلورية للمادة المدروسة ، و تتم عملية قياس و سائط الشبكة بشكل غير مباشر ، كما يمكن الحصول على دقة قياس عالية بسهولة و وضوح ، مثلاً، المتغير ( $a$ ) للمادة المكعبة يكون متناسباً بشكل مباشر مع ( $q$ ) لهذه المسافة البلورية ( $d$ ) في أي مجموعة خاصة من مستويات الشبكة ، و بقياس زاوية براغ المجموعة من المستويات يمكننا تحديد ( $d$ ) باستخدام قانون براغ من المعادلة السابقة (2.1) ، و بمعرفة ( $d$ ) يمكننا إذن معرفة ( $q_\beta$ ) ، لنلاحظ أنه في قانون براغ يظهر ( $\sin$ ) مقدار الزاوية المقاسة ( $q_\beta$ ) ، و ليس بالدقة بالزاوية ( $q_\beta$ ) الدقة في

( $d$ ) أو ثابت الشبكة ( $a$ ) ، لأن الدقة في ( $\sin$ ) تتعلق بقرب قيمته من قيمة الزاوية ( $q_\beta$ ) ، فإذا كانت الزاوية ( $q_\beta = 90^\circ$ ) وكانت تتغير ببطء شديد بتغير ( $q_\beta$ ) ، و بمعلومية أن قيمة ( $\sin$ ) هي نفسها قيمة ( $q_\beta$ ) من قياس ( $q_\beta$ ) (لأن الزاوية صغيرة) فبالتالي يمكن الحصول على قيمة دقيقة جداً لـ ( $\sin q$ ) قريبة من ( $90^\circ$ ) ، كما أننا نحصل على نتيجة غير دقيقة لـ ( $\sin q$ ) عندما تكون قيمة ( $q$ ) غير دقيقة و لكن بشرط أن تكون ( $\theta$ ) تُشتق مباشرةً من قانون براغ ، و بالنسبة للنوع المكعبي ، فإن ( $\sin q$ ) تقترب من الصفر عندما تقترب ( $q$ ) عملياً من ( $90^\circ$ ) ، و لأن ( $\cot$ ) تقترب من ( $180^\circ$ ) عملياً ، فإن ( $qa/a$ ) ، يقترب كذلك من الصفر عندما يكون الخطأ النسبي في ( $a$ ) هو ( $2\Delta$ ) ، و لذلك لا نستطيع ملاحظة الشعاع المنعكس عند هذه الزاوية ، لكن هناك عمليات حسابية خاصة تسمح بإيجاد القيمة الحقيقية للمتغير ( $a$ ) ببساطة من خلال الرسم البياني للقيم المقاسة ( $q$ ) ، و لابد الأخذ في الاعتبار أنه من نموذج المسحوق نحصل على قيم عديدة لـ ( $a$ ) بدلالة الزاوية ( $q = 1 \rightarrow 180^\circ$ ) ، و يبيّن الشكل (٢-٤) جهاز ( $XRD$ ) لقياس الحيود على مسحوق العينات .

#### (٢-٥-١-١٠) التحليل الطوري لحيود الأشعة السينية

تنتج دائماً المادة المفروضة عينة حيود مميزة ، سواءً كانت هذه المادة في الحالة النقية أو إحدى المكونات الأساسية لمزيج عدة مواد ، هذه الحقيقة هي الأساس لطريقة الحيود بالتحليل الطوري ، و يمكن تعيين كلاً من التحليل النوعي و التحليل الكيفي أيضاً ، فالتحليل النوعي يتم من خلال التعرف على نماذج المواد المكوّنة للمزيج ، أما التحليل الكيفي فنستنتج من شدة الحيود الناتجة عن أحد أطوار المزيج حيث تتوقف هذه الشدة على تناسب ذلك الطور في العينة و نسبة مدى وجود المادة في المزيج ، الميزة الخاصة للتحليل الطوري للحيود هي أنه يكشف عن وجود مادة موجودة فعلياً في العينة ، و ليس فقط بحدود عناصره



شكل (٢-٤): جهاز (*X-ray Diffraction*) لقياس الحيود على مسحوق العينات.

الكيميائية المكونة للمزيج ، فعلى سبيل المثال، لو أن العينة تحتوي على المركب (Ax By) فإن طريقة الحيود ستكشف عن وجود الحد ذاته (Ax By) ، في حين أننا لو حللناها تحليلاً كيميائياً لوجدنا العنصرين (A) و (B) فقط، أي أن تحليل الحيود هو إذاً مفيد كلما كان من الضروري معرفة حالة التركيب الكيميائي للعناصر المتضمنة أو الأطوار الخاصة التي توجد فيها [١٢٣] .

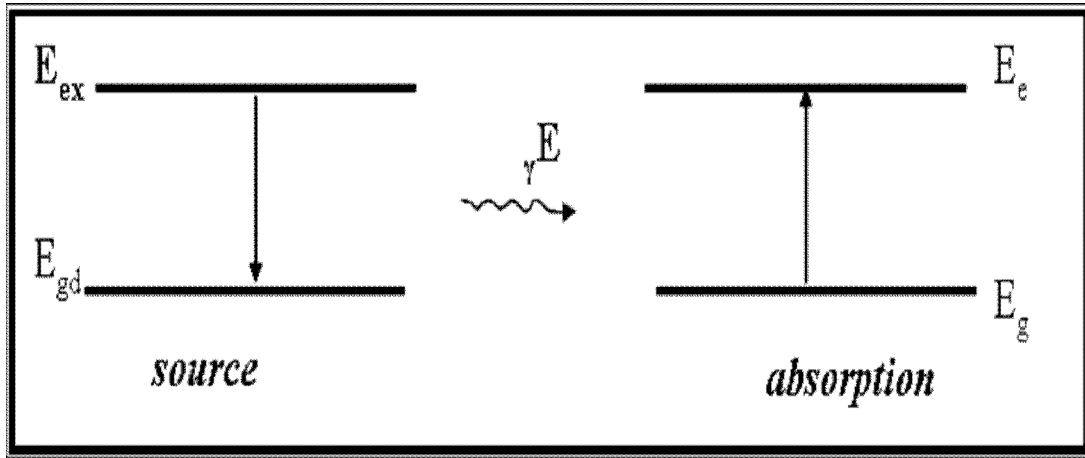
## (٢-٦) تقنيات الامتصاص الرنيني لأشعة جاما (طيف موسباور)

### (2.6) *Techniques of Resonance Absorption of Gamma Ray (Mössbauer Spectroscopy)*

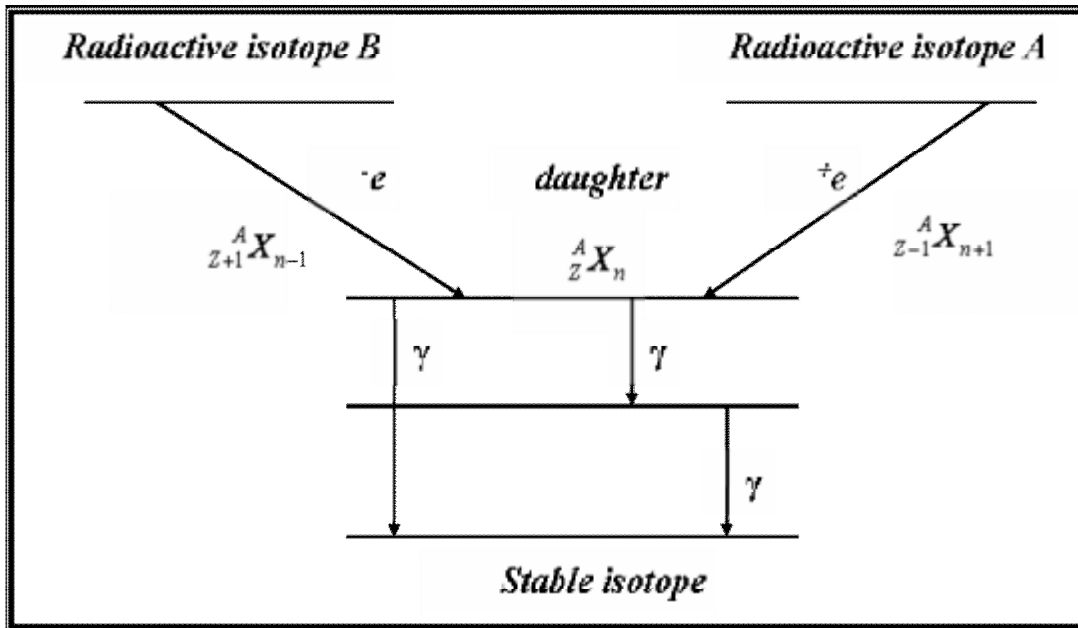
#### (٢-٦-١) مفهوم الرنين النووي

##### (2.6.1) *The Nuclear Resonance Concept*

يطلق على تأثير موسباور بالامتصاص الرنيني النووي (لأشعة- $\gamma$ ) الخالي من الارتداد (*nuclear resonant absorption of  $\gamma$ -rays*) وحتى نتعرف على معنى الرنيني النووي فلا بد لنا أولاً من أن نعطي صورة مبسطة لمعرفة مفهوم الرنين ، فبالنظر إلى الشكل (٢-٥) نجد أن المقصود بالرنين هنا هو امتصاص كم من الطاقة يساوي الاختلاف بين مستويي الطاقة للنظام ، و نتيجة لذلك يحدث الانتقال بين هذين المستويين للطاقة [٧١] ، وفي الرنين النووي بواسطة (أشعة- $\gamma$ ) (*Nuclear Gamma Resonance*) لابد أن يكون مصدر الإشعاع عبارة عن نواة مشعة (*radioactive nucleus*) لأي نظير من نظائر العناصر ، شكل (٢-٦) ، حيث أنه في علم الطبيعة النووية لا تستخدم عناصر

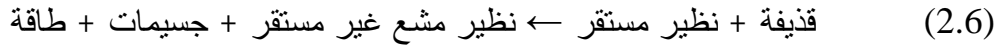


شكل (٢-٥) : التمثيل التخطيطي لعملية الرنين



شكل (٢-٦) : التمثيل التخطيطي لعملية الرنين النووي بواسطة أشعة-جاما

(elements) ، ولكن تستخدم نظائر (isotopes) {لأننا نتعامل مع البروتونات أو النيوترونات} فالنظير ( $^{35}_{17}\text{Cl}$ ) يختلف عن النظير ( $^{37}_{17}\text{Cl}$ ) في جميع الخواص الفيزيائية لأنه داخل نواة الكلور ( $^{35}_{17}\text{Cl}_{18}$ ) يوجد (17 بروتون) (Z) و(18 نيوترون) (N=A-Z) في ترتيب يختلف تماماً عنه في النظير ( $^{37}_{17}\text{Cl}_{20}$ ) الذي يتكون نواته من (17 بروتون) و(20 نيوترون) ، وداخل النواة تكون البروتونات والنيوترونات مرتبة بنفس طريقة ترتيب الإلكترونات خارج النواة (للبروتونات مدارات تختلف عن النيوترونات) و ذلك في الحالة المستقرة (ground state) ، و يمكن الحصول على المصدر المشع بإحداث إثارة للنواة بإجراء التفاعل النووي الذي يمكن تلخيصه [١١٧] بالمعادلة:

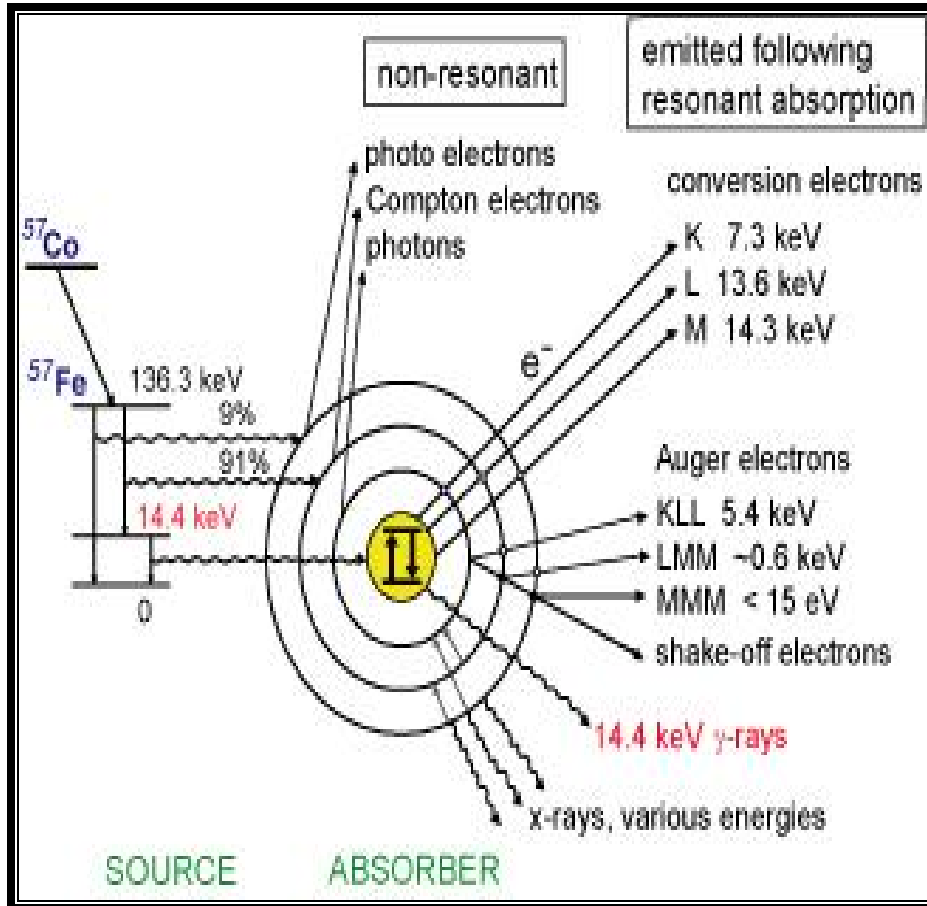


(٢-٦-٢) المبادئ الأساسية لأطياف موسباور:

### (2.6.2) Fundamental Principles of Mössbauer Spectroscopy

يطبق تأثير موسباور عادةً لدراسة الحديد من المعادن والذي يعتمد على حقيقة أن ( $\text{Fe}^{57}$ ) ينتج من انحلال ( $\text{Co}^{57}$ ) غير المستقر ، و ينحل ( $\text{Fe}^{57}$ ) بإشعاعه (لأشعة- $\gamma$ ) مع أنواع أخرى من الطاقة سوية ، و يعرض شكل (٢-٧) مخطط الانحلال النووي من ( $\text{Co}^{57}$ )  $\rightarrow$  ( $\text{Fe}^{57}$ ) ، و عمليات استطرارة خلفية مختلفة لـ ( $\text{Fe}^{57}$ ) الذي يمكن أن يلي امتصاص الرنين لفوتون جاما الساقط و الذي تم دراسته من كل من الباحث دي و آخرون (G. E. De et al) [٧٢] ، و الباحث ديار وآخرون (M.D. Dyar et al.) [٧٣] ، فإذا بعثت طاقة (و هي في هذه الحالة شعاع- $\gamma$ ) ، فإن النواة ترتد أو (تتحرك) بكمية تحرك





شكل (٢-٧): الانحلال النووي من ( $\text{Co}^{57} \rightarrow \text{Fe}^{57}$ ) ، وعمليات استتارة خلفية مختلفة لـ

( $\text{Fe}^{57}$ ) الذي يمكن أن يلي الامتصاص الذي يحدث الرنين لفوتون جاما الساقط.

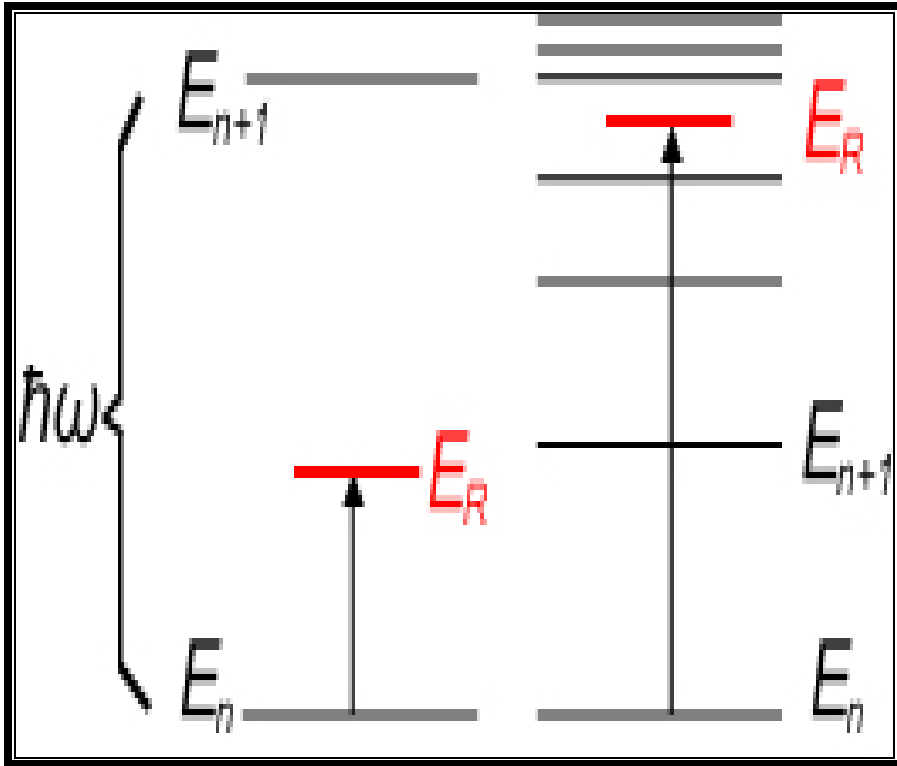
"زخم" مساوية و معاكسة و ذلك للحفاظ على طاقته ( $E$ ) ، و بنفس الطريقة يرتد القاذف (بالتناظر حول النواة) عندما تُطلق القذيفة (أشعة-جاما) منه ، و نستطيع وصف الحالة العامة هذه من تعبيرات للطاقة ، بالقول بأن:

$$E_{\gamma\text{-ray emission}} = E_{\text{transition}} - E_r \quad (2.7)$$

حيث  $E_{\gamma\text{-ray emission}}$  = طاقة الإشعاع (شعاع-جاما)

$E_{\text{transition}}$  = طاقة التحول (الانتقال النووي) ،  $E_r$  = طاقة الارتداد

والحقيقة أن طاقة ( $E_r$ ) أكبر بكثير من طاقة الإثارة للمادة الجامدة ( $E_{n+1} - E_n$ ) كما هو واضح على يمين الشكل (٢-٨) والذي فيه امتصاص طاقة الارتداد ( $E_r$ ) ، وينبثق الفوتون بطاقة منخفضة بواسطة ( $E_r$ ) وبتوسيع دوبلر - وهذا التوسيع سيشرح لاحقاً في هذا الفصل - وفي الشكل فإن ( $\omega$ ) تمثل التردد، و ( $\mathbf{h}$ ) هي ثابت بلانك المقسوم على ( $2\pi$ ) ، و قد اتفق مع هذا الشكل كل من الباحثان ماي (L. May) ودايار وآخرون (M. D. Dyar et al.) [٧٣، ٧٤] ، و في المواد الصلبة يحدث طيف موسباور لأن قيمة ( $f$ ) لها عالية بما فيه الكفاية (و هي احتمالية حدوث إثارة من الكسور التي يحدث لها ارتداد) فبالتالي تعطي احتمالية عالية لامتصاص الارتداد الحر (*recoil-free absorption*)، وفي هذه الحالة يمكن للذرة ( $\text{Co}^{57}$ ) أن تتحل إلى ( $\text{Fe}^{57}$ ) حيث تعطي بانحلالها أشعة-جاما ( $\gamma\text{-ray}$ )، ويمكن أن تُمتص من غير ارتداد بمكان قريب من ( $\text{Fe}^{57}$ ) و الذي يحدث في أماكن فاصلة حقيقية بين مستويات الطاقة داخل نواته وذلك لامتصاصه، وتحدث هذه الظاهرة فقط إذا كان



شكل (٢-٨) : مستويات الطاقة الاهتزازية داخل المادة

الاضمحلال لذرة الكوبالت يُحاط بنفس الذرات (Fe) الماصة ، فإذا كان استقبال ذرات الـ (Fe) في مصفوفة مختلفة ، (و لنقل مثلاً داخل معدن) أكبر من النواة الباعثة فإنه لاحقيقية بين مستويات الطاقة داخل نواته وذلك لامتصاصه، وتحدث هذه الظاهرة فقط إذا كان الاضمحلال لذرة الكوبالت يُحاط بنفس الذرات (Fe) الماصة ، فإذا كان استقبال ذرات الـ (Fe) في مصفوفة مختلفة ، (و لنقل مثلاً داخل معدن) أكبر من النواة الباعثة فإنه لا يحدث امتصاص، الاختلاف الأساسي لهذا التأثير والجانب الغريب له بالمقارنة مع تقنيات المطياف الأخرى هو أنه يتم فيه انجاز تحويل لطاقة الفوتون بمشاركة سرعة دوبلر إلى المصدر والتي سنتكلم عنها بإسهاب في هذا الفصل ، كما يظهر من الشكل (٢-٨) تخطيط يبين مستويات الطاقة الاهتزازية داخل المادة الجامدة ، حيث تظهر على اليسار طاقة الارتداد ( $E_r$ ) لفوتون جاما المنبعث و هي أقل من الطاقة اللازمة التي نحتاجها لنصل إلى المستوى التالي الأعلى للطاقة ، لذلك فإن إثارة النموذج الاهتزازي له احتمال ضعيف، إي أن ( $f$ ) قيمتها صغيرة ، (وتمثل بكسر الأحداث الخالية من الارتداد) (*which represents the fraction of recoil-free events*) و عندها سينبعث شعاع-جاما من غير فقد للطاقة إلى الجامد ، داخل ما يُدعى بانتقال الفونون الصفري و بتعبير آخر، أحياناً تمتص النواة طاقة أشعة-جاما ولا ترتد ، (أي أن التركيب للمادة الجامدة يمتص الطاقة بدلاً من النواة فقط) ، و يشير المتغير ( $f$ ) إلى هذا الحدث ، و تشكل هذه العملية من إشعاع الارتداد الأقل (*recoil-less emission*) القاعدة لأطياف موسباور [١١٩].

## (٢-٦-٣) تاريخ اكتشاف ظاهرة موسباور

### (2.6.3) Discovery History of Mössbauer Phenomenon

نجح العالم الألماني رودلف موسباور (*Rudolf Mössbauer*) في الإثبات المعلمي لظاهرة الرنين النووي بأشعة جاما عام ١٩٥٨م بألمانيا في رسالة للحصول على شهادة الدكتوراه في الفيزياء النووية في بحوثه في خواص أشعة-جاما في قسم الفيزياء النووية بمعهد ماكس بلانك للأبحاث الطبية في مدينة هايلدبرج بألمانيا ، في تفسير أسباب عدم مشاهدة الرنين النووي في المعمل حتى عام ١٩٥٨م و الذي فشل علماء كثيرون قبله في قياسه بالمعمل حيث حصل موون (*Moon*) بانجلترا وغيره من العلماء قبل موسباور على طيف رنين شدته ضعيفة تدخل في حدود الخطأ الإحصائي للنتائج المعملية ، لأن المفاهيم الفيزيائية التي كانت سائدة قبله في تفهم الرنين النووي كانت خاطئة ، و هذا الخطأ هو أنهم طبقوا معادلات بقاء الطاقة على نواة الذرة المنفردة أي الحرة (*Free atomic nucleus*) ، و هذا الخطأ الأساسي صححه رودلف موسباور حيث قال باختصار بأن نواة الذرة أو الذرة نفسها لا يمكن أن توجد في الحالة المنفردة إلا في حالة الغازات النادرة (*rare gases (He, Ne, Ar)*) وإنما توجد الذرة مقيدة (*bound*) دائماً في الشبكة البلورية للمواد الصلبة و ليست حرة (*Free*) ، و هذه الذرات لا تفقد طاقة ارتداد (*recoilless emission or absorption*) وكذلك لا يخرج فونون (*zero phonon*) مصاحباً لما يخرج من نواتها من أشعة-جاما ، و بناءً عليه فقد قام موسباور بتبريد المادة الماصة بعكس سابقه الذين كانوا يسخنون العينات لاستعاضة الطاقة المفقودة في الارتداد فحصل على طيف رنين شدته كبيرة ومن ثم فقد نُسبت هذه الظاهرة له و سُميت باسمه "تأثير موسباور" ، وبالنظر إلى كيفية تفاعل أشعة-جاما مع المادة فهي تتفاعل بعدة طرق

أهمها التفاعل الكهروضوئي و تفاعل كومبتون و إنتاج زوجي الالكترونات والبوزيترونات ، و الآن يمكننا أن نعتبر الامتصاص الرنيني أحد هذه الطرق ، و للمقارنة بين احتمالات حدوث هذه التفاعلات فإننا نقارن قيمة مساحة مقطع التفاعل لكل منها و وجد أنه في حالة ( $Fe^{57}$ ) فإن ( $A_0 = 2.2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ )، وهذا التفاعل الذي تحدثه (أشعة- $\gamma$ ) أكبر (200 مرة) من قيمة مساحة مقطع التفاعل الكهروضوئي (*photoelectric cross section*) ونستطيع وصف قيمة مساحة المقطع عندما تتفاعل أشعة-جاما مع المادة بالمعادلة:

$$A_{total} = \Sigma (A_{photo} + A_{compt} + A_{pair} + A_{resonance \text{ absorption (Mössbauer) } + ..) \quad (2.8)$$

حيث  $A_{photo}$  هي مساحة مقطع تفاعل (أشعة- $\gamma$ ) لحدوث التفاعل الكهروضوئي ،  
 $A_{compt}$  هي مساحة مقطع تفاعل أشعة جاما لحدوث تفاعل كومبتون (*Compton*)  
 $A_{pair}$  هي مساحة مقطع تفاعل (أشعة- $\gamma$ ) لحدوث تفاعل زوجي إلكتروني وبوزيترون  
 $A_{resonance \text{ absorption (Mössbauer)}$  هي مساحة مقطع تفاعل (أشعة- $\gamma$ ) لحدوث الرنين النووي ،  
 ودائما طاقة أشعة جاما التي تعطي تفاعل رنيني تكون صغيرة أقل من ( $100 \text{ keV}$ ) ويكون

$$A_{resonance \text{ absorption (Mössbauer)} > A_{photo} > A_{compt} > A_{pair} \quad (2.9)$$

و معنى ذلك أن احتمال حدوث تفاعل الرنين الامتصاصي لأشعة (موسباور) أكبر (200 مرة) من احتمال حدوث أي تفاعل آخر بواسطة أشعة جاما ، ويحدث ذلك حتى لو الوفرة النظرية (*abundance*) لنظير موسباور في (الحديد الخام في الطبيعة مثلا) أقل ما

يمكن مثل: ( $Fe^{54}$  5.9% :  $Fe^{56}$  91.96% :  $Fe^{57}$  2.17% :  $Fe^{58}$  0.4%) [١١٧] ،  
 و لمن أراد الاستزادة من هذا التأثير فهناك العديد من المراجع المتعلقة به كما عند الباحث  
 بانكروفت (*Bancroft*) [٧٥]، والباحث جونسير (*Gonser*) [٧٦] ، والباحث  
 هاووزون (*Hawthorne*) [٧٧]، و كذلك دايار وآخرون (*M.D.Dyar et al*) [٧٣].

## (٢-٦-٤) نظرية تأثير موسباور

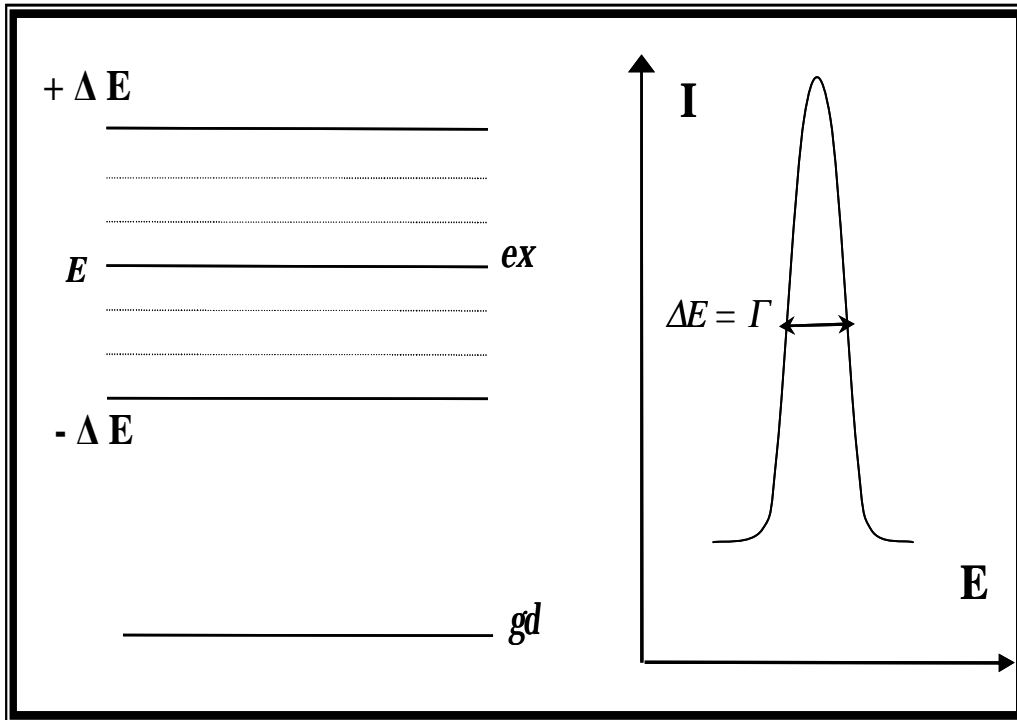
### (2.6.4) Mössbauer Effect Theoretical

#### (٢-٦-٤-١) مقدمة

يحدث الرنين النووي في تأثير موسباور عندما تخرج (أشعة- $\gamma$ ) ذات طاقة محددة  
 ( $E_0$ ) من المصدر و تمتص بواسطة نواة المادة الممتصة و هي النواة المستقرة للنظير،  
 وتنتقل نواة الممتص من مستوى طاقة منخفض إلى آخر أعلى يكون الفرق بينهما ( $E_0$ )  
 ويستمر احتفاظ النواة الممتصة (بأشعة- $\gamma$ ) لفترة زمنية محددة ( $\tau$ ) تتوقف على الخواص  
 النووية (*Quantum Numbers*) لهذه النواة ثم تشعها بعد ذلك لتصل إلى  
 الكاشف و يمثل طيف (أشعة- $\gamma$ ) الذي نسجله بصورة طيف الامتصاص  
 (*Absorption Spectrum*) [١١٧].

في الحالة المثارة للعمر المتوسط ( $\tau$ ) فإن الطاقة لا تملك قيمة وحيدة ، شكل  
 (٢-٩) ، و لكن بدلاً من ذلك تنتشر أكثر في المدى ( $\Delta E$ ) ، و هذا يتعلق باللايقين للزمن  
 ( $\Delta t$ ) باستخدام مبدأ اللايقين لهايزنبرج:

$$\Delta E . \Delta t \geq \frac{h}{2p} \quad (2.10)$$



شكل (٢-٩): يوضح اتساع خط الرنين عند منتصف القمة (أو الشدة) ، و مبدأ اللايقين في

مستويات الطاقة داخل النواة.



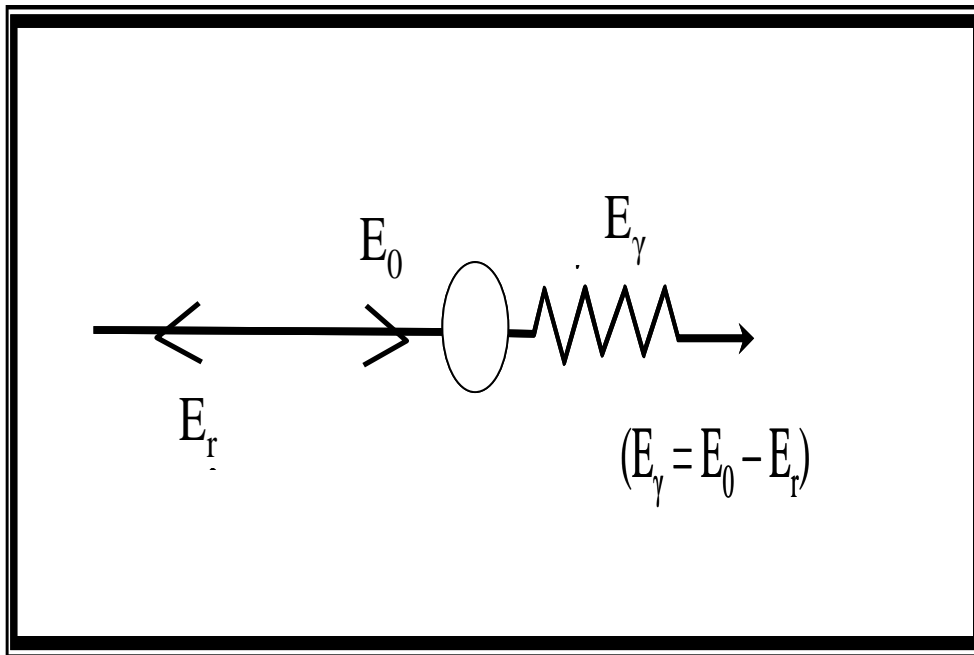
ويمكن أن يُدرس المصطلح  $(\Delta t)$  أيضاً من الفترة الزمنية المتوفرة لقياس الطاقة  $(E_0)$  ، أي بمعنى آخر:  $(\Delta t = \tau)$  ، و يوصف توزيع طاقة الإشعاع من دالة بریت-فاجنر لورنتز بالمعادلة:

$$I(E) = const \cdot \left( \frac{\Gamma}{2p} \right) \left[ \frac{1}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \right] \quad (2.11)$$

حيث  $(\Gamma = \Delta E)$  هي اتساع خط الرنين (*line width*) عند منتصف القمة شكل (٢-٩). ولكي نفهم ظاهرة الرنين النووي والفرق بين تجربة موسباور و بين من سبقوه فلا بد من التطرق لموضوعين أساسيين و هما طاقة الارتداد و ظاهرة دوبلر [٧١].

#### (٢-٦-٤-٢) إزاحة طاقة الارتداد

نأخذ مثال حالة انطلاق رصاصة من بندقية فعندما نضغط على زناد البندقية يحدث تفاعل كيميائي داخل العبوة المنفجرة وتتولد طاقة انطلاق كلية  $(E_0)$  وتتطلق الرصاصة (*bullet*) ، وعندما تتطلق الرصاصة من البندقية المثبتة في كتفك فإن الرصاصة تتطلق إلى الأمام بطاقة  $(E_b)$  ، وترتد البندقية إلى كتفك بطاقة تسمى طاقة الارتداد  $(E_r)$  (التي تسبب لك بعض الألم في كتفك) ، أي أن طاقة الانطلاق (الإثارة) الكلية تنقسم إلى جزئين ، وهذا الحال ينطبق على ما يحدث في حالة انطلاق شعاع جاما (الرصاصة التي طاقتها  $(E_b)$  بطاقة  $(E_\gamma)$  ، إن طاقة الإثارة  $(E_0)$  بين مستويين للطاقة المثار والأرضي  $(E_e, E_g)$  تناظر الطاقة المتاحة من التفاعل الكيميائي داخل الرصاصة (*bullet*) و طبقاً لقانون حفظ الطاقة  $(E_0 = E_\gamma + E_r)$  كما هو واضح في شكل (٢-١٠) ، و ينبعث الفوتون من النواة المثارة بكتلة أولية  $(M)$  عند السكون وتكون طاقة الإثارة المتوسطة  $(E_0 = E_e - E_g)$  ، و يمكن



شكل (١٠-٢) : إشعاع (أشعة  $\gamma$ ) بطاقة ( $E_\gamma$ ) من النواة و هي في حالة الإثارة ، حيث

( $E_r$ ) هي الطاقة المرتدة.

توضيح الارتداد العائد للنواة بالشكل (٢-١٠) ، و يعطى تعبير الطاقة المرتدة من العلاقة:

$$E_r = \frac{E_g^2}{2Mc^2} \quad (2.12.a)$$

و حيث أن  $(E_r)$  صغيرة جداً مقارنة مع  $(E_0)$  ، فلذلك يمكن أن نفترض بأن

$(E_g \rightarrow E_0)$  ، و بالتالي فإن الطاقة المرتدة للنواة المرتدة تكتب بالصورة:

$$E_r = \frac{E_0^2}{2Mc^2} \quad (2.12.b)$$

لذلك فإن الطاقة المنطلقة من المصدر بعد أن حصل له ارتداد هي:

$$E_\gamma = E_0 - E_r \quad (2.13)$$

و بالمثل ، فإن الطاقة المطلوبة لإنتاج امتصاص الرنين وإثارة النواة الممتصة هي:

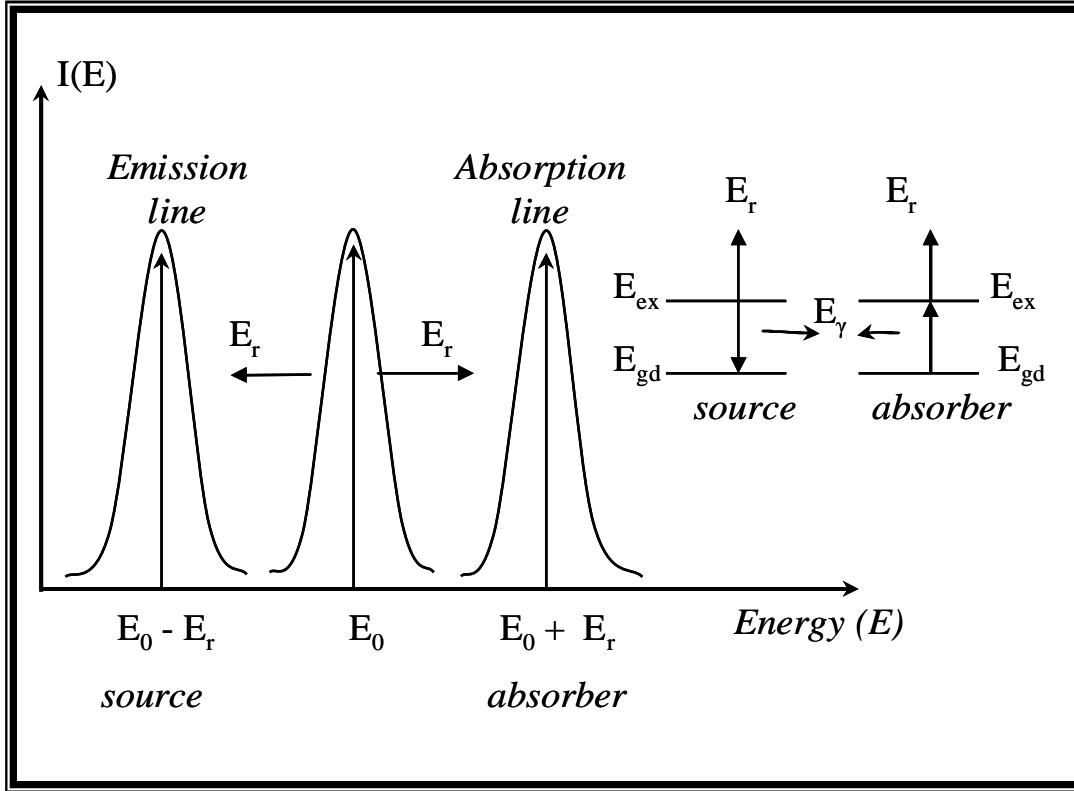
$$E_\gamma = E_0 + E_r \quad (2.14)$$

و للعنصر  $(Fe^{57})$  ، فإنه من السهل حساب أن  $(E_r = 1.95 \times 10^{-3})$  و الذي

يتجاوز  $(\Gamma)$  بالعديد من درجات المقدار ، لذلك ، و كما هو واضح من الشكل (٢-١١) فإن

منحنيات التحليل للانبعاث والامتصاص لا تتطابق و لا تكون قمة فائقة مترابطة ، و في هذه

الحالة تكون احتمالية الرنين غير ممكنة [٧١] ، و المعنى الفيزيائي لهذا هو أن طاقة



شكل (١١-٢): طاقة توزيع الانبعاث والامتصاص ( $E_0$ ) و الطاقة المرندة ( $E_r$ ) و نلاحظ

عدم وجود قمة فائقة مركبة من التحليلين و لا يوجد احتمالية لوجود الرنين.

(أشعة- $\gamma$ ) سوف تخرج من النواة بطاقة أقل من طاقة الإثارة ( $E_0$ ) (excitation) بالمقدار المفقود في طاقة الارتداد ( $E_r$ ) ، شكل (٢-١١) و هذا يؤدي إلى عدم حدوث الرنين في نواة المادة الممتصة حيث أنه حدثت إزاحة (أي تغير) ( $energy\ shift$ ) في طاقة (أشعة- $\gamma$ ) مقدارها ( $E_r$ ) ، وقد حاول العلماء قبل **رودلف موسباور** في تعويض (أشعة- $\gamma$ ) عن هذه الخسارة المفقودة في الارتداد لكل من المصدر و المادة الممتصة ( $2E_r$ ) ، و هذا التعويض يتم عن طريق إعطاء النواة طاقة حرارية تساوي ضعف قيمة الطاقة المفقودة في الارتداد ( $2E_r$ ) (في المصدر و في المادة الممتصة) ، حيث ( $E_r = k \cdot T$ ) ، حيث ( $k$ ) هو ثابت بولتزمان ، و ( $T$ ) هي درجة الحرارة المطلقة ، فإذا سخنا المصدر إلى درجة ( $T$ ) فإن طاقة (أشعة- $\gamma$ ) ستزداد بمقدار ( $E_r$ ) لتصبح طاقتها الكلية ( $E_0$ ) للمصدر، و تساوي كذلك نفس القيمة للممتص لأن النواة الممتصة أيضاً سوف ترتد أثناء عملية الامتصاص ، ولكن عندما حسبت الطاقة الحرارية اللازم إعطائها المادة الممتصة وُجد أنها تساوي أكثر من ( $1000^\circ C$ ) ، و عند هذه الدرجة تنصهر المادة و لا يمكن إجراء التجربة ، وبعدها فكر علماء آخرين في تعويض الطاقة المفقودة ( $E_r$ ) عن طريق الطاقة الميكانيكية أي اكتساب مادة المصدر سرعة مقدارها ( $2v$ ) لتعطي طاقة حركة مساوية لضعف طاقة الارتداد ( $E_r$ ) حيث ، ( $E_r = \frac{1}{2} m v^2$ ) حيث ( $m$ ) هي وزن نواة المادة الممتصة ، ( $v$ ) هي السرعة المطلوبة ، وعندما حُسبت هذه السرعة وُجد أنها قيمة كبيرة جداً ليس من السهل تحقيقها عن طريق موتور سريع جداً يصعب تنفيذه عملياً ، و هكذا فشلت تجاربهم في مشاهدة الرنين النووي في المعمل [١١٧].

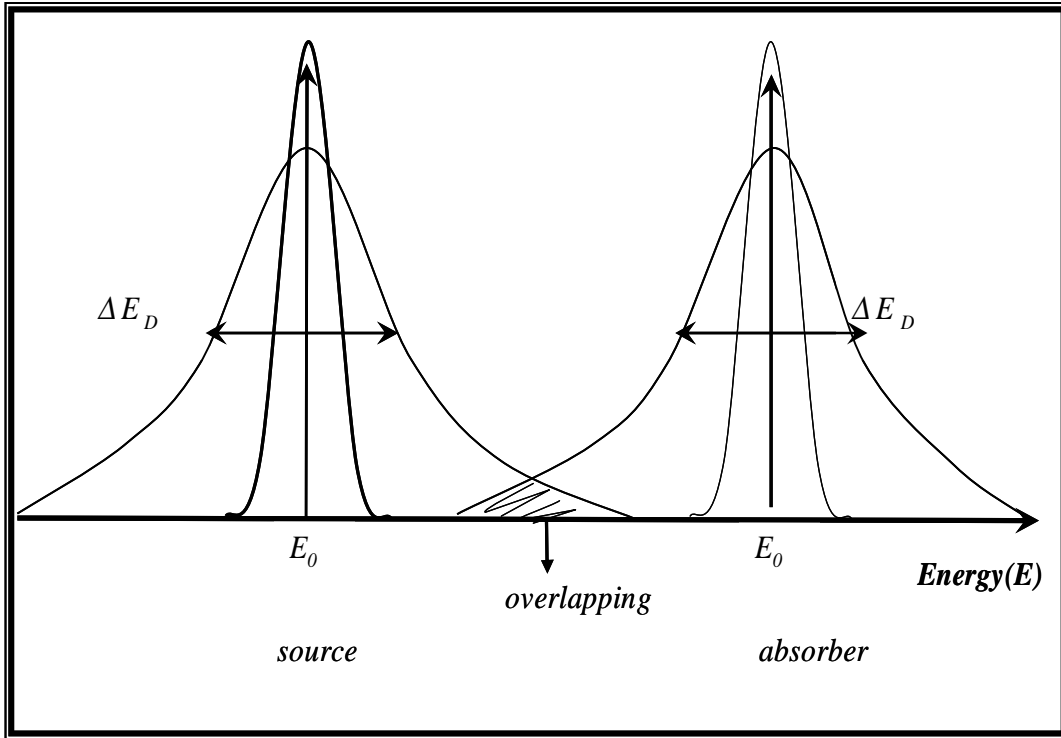
### (٢-٦-٤-٣) اتساع دوبلر

لنفهم ظاهرة دوبلر نأخذ كمثال ، عندما تقف في محطة القطار فإنك تشعر أن الطاقة الصوتية لصفارة القطار تزداد كلما اقترب منك القطار (أي ازدادت السرعة النسبية ( $v$ ) بينك

وبين القطار) وتنقص الطاقة كلما ابتعد عنك القطار ، و بتطبيق ظاهرة دوبلر على النواة المشعة أو الممتصة نجد أن طاقة (أشعة- $\gamma$ ) ( $E_r$ ) تزداد بمقدار ( $E_D$ ) بزيادة السرعة النسبية ( $v$ ) بين نواة المادة المشعة و بين نواة المادة الممتصة أي عندما يقتربان من بعضهما وبالعكس تقل بمقدار ( $E_D$ ) عندما تبتعد النواتان عن بعضهما و نحسب التغير في طاقة (أشعة- $\gamma$ ) و مقداره ( $\Delta E$ ) من معادلة دوبلر للحركة النسبية:

$$\Delta E = E_D \pm \frac{v}{c} \quad (2.15)$$

و في المثالين السابقين لتعويض ( $E_r$ ) عن طريق الطاقة الحرارية أو الطاقة الميكانيكية يحدث تغير في طاقة (أشعة- $\gamma$ ) كما هو موضح من الشكل (٢-١٢) ، حيث يحدث اتساع لخط الرنين أي أن ( $\Delta E$ ) تزداد نتيجة ظاهرة دوبلر و تظهر منطقة تراكب (*overlapping*) مشتركة بين الخطين يمكن أن يحدث فيها الرنين ، ويمكن القول بأنه عند درجات الحرارة العالية جداً أو السرعات العالية جداً تصل إلى سرعة مقدارها ( $10^5 \text{ cm/s}$ ) يمكن أن يحدث رنين (ناتج عن دوبلر) و من هنا جاءت فكرة تعويض الخسارة الناتجة من فقد طاقة الارتداد ، و لكن ليس من السهل عملياً الحصول على درجات الحرارة العالية أو السرعات العالية فلذلك فشلت تجارب الرنين النووي في قياس خط رنين أكبر من الخطأ الإحصائي في النتائج العملية ، و عندما راجع موسباور هذه الطرق و الحسابات أدرك أن هناك خطأ ارتكبه كل من سبقوه حيث افترضوا أنهم يتعاملون مع ذرة مفردة أو معزولة تأخذ طاقة الارتداد و هذا لا يمكن تحقيقه في الواقع حيث أن المواد الصلبة عبارة عن ملايين من الذرات ترتبط ببعضها بشدة {و يمكن تمثيلها في حالة تثبيت بندقيّة في الأرض بواسطة خرسانة حيث لا تشعر بألم ناتج عن طاقة الارتداد } في هذه الحالة أي أن ( $E_r = 0$ ) في



شكل (٢-١٢): اتساع خط الرنين و زيادة ( $\Delta E$ ) نتيجة ظاهرة دوبلر وتظهر منطقة تراكب

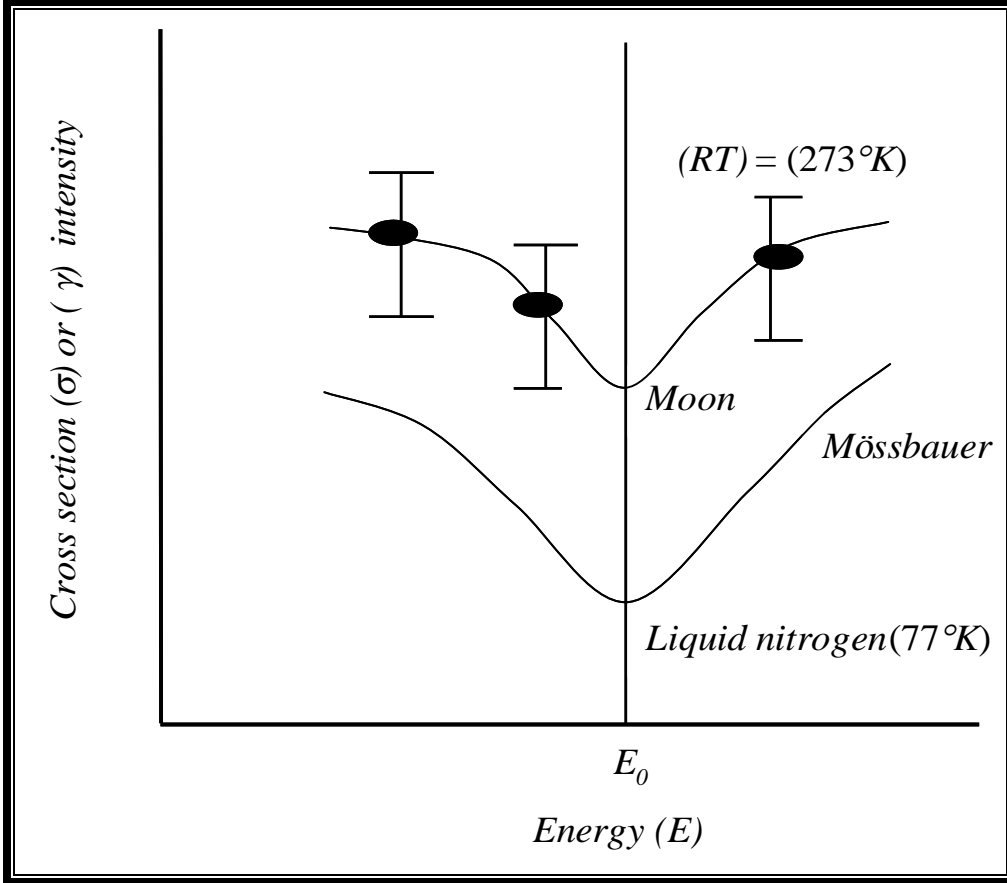
مشتركة بين الخطين يمكن أن يحدث فيها الرنين.

شبكة التركيب البلوري أي أنه يمكن افتراض أن هناك احتمال بأن بعض النويات لا يحدث لها ارتداد أي أن  $(E_r = 0)$  ولذلك فإن  $(E_0 = E_\gamma + E_r \Rightarrow E_0 = E_\gamma + zero)$  أي أن (أشعة- $\gamma$ ) تنطلق بطاقة  $(E_\gamma)$  تساوي طاقة الإثارة  $(E_0)$  أو طاقة الرنين ، شكل (٢-١١) ، وتدعيماً لهذا الغرض فلقد قام موسباور في عام ١٩٥٨م بقياس الرنين عند درجة حرارة الغرفة  $(RT)$  ثم قام بتبريد العينة إلى درجة حرارة النيتروجين السائل  $(77^\circ K)$  ، شكل (٢-١٣) ، حيث نقصت ذبذبات شبكة البلورة ، أي أن عدد أكبر من النويات تماسكت أكثر وازداد عدد النويات التي تكون طاقة ارتدادها صفراً وكانت المفاجأة أن حصل على طيف الرنين النووي شدته كبيرة بعد التبريد وليس بالتسخين كما فعل من سبقوه ، وقد عبّر موسباور عن ذلك رياضياً بمعامل موسباور  $(f)$  *(Mössbauer Factor)* (وهو ما يناظر معامل ديبياي - ولار *(Deby-Waller Factor)* في حالة الأشعة السينية) [٧٩،٧٨] ويرمز له بالرمز  $(f)$  وهو يمثل احتمال خروج فوتون جاما دون ارتداد النواة و يعطى بالمتباينة التالية:

$$f = \exp\left(-4p^2\left(\frac{x^2}{I^2}\right)\right) < 1 \quad (2.16)$$

حيث  $\langle x \rangle$  هي متوسط إزاحة الذرات نتيجة شبكة التركيب البلوري ونلاحظ أن  $(x)$  تزداد بزيادة درجة الحرارة  $(T)$  والعكس ، وعندما  $(x \rightarrow 0)$  فإن  $(f \rightarrow 1)$  أي أن الرنين يكون أكبر ما يمكن ،  $(\lambda)$  هي طول موجة (أشعة- $\gamma$ ) وتحسب من المعادلة  $\left(E_g = h \frac{c}{I}\right)$  ، ويمكن أن نتفهم بصورة أعمق افتراض موسباور عن طريق نظرية الفونونات  $(phonons)$  (حيث الفونون: هو كم من طاقة الموجات الميكانيكية ، بينما الفوتون : هو كم طاقة الموجات





شكل (٢-١٣): نقصان ذبذبة الشبيكة البلورية بعد تبريد العينة من درجة حرارة الغرفة إلى

درجة حرارة سائل النيتروجين.

الكهرومغناطيسية) وهذه النظرية تتص على أن : {ذبذبة شبيكة التركيب البلوري للمواد الصلبة تكون نتيجة امتصاص طاقة حرارية (كهرومغناطيسية) بواسطة البلورة فتتذبذب أربطة الذرات و يخرج منها طاقة ميكانيكية على هيئة فونون أو أكثر  $(n)$   $(nhw)$  و تكون طاقة الفونون هي  $(hw)$  حيث  $(w)$  هي السرعة الزاوية (*angular velocity*) أو التردد الزاوي (*angular frequency*) للفونون ، و  $(n)$  عدد الفونونات التي تدل على الإثارة الميكانيكية { ، فإذا كان لدينا نسبة  $(f)$  نواة  $(f < 1)$  لا يحدث فيها تسرب للفونونات (أي يحدث فيها رنين) ، وإذا كان عدد  $(1 - f)$  نواة سوف ينطلق منها فونونات إلى الشبيكة (أي لا يعطي رنين) ، نتيجة طاقة الارتداد  $(E_r)$  التي تساوي :

$$E_r = (1 - f) hw \quad (2.17)$$

وبالتالي فإن  $f = 1 - \left(\frac{E_r}{hw}\right)$  فإذا كانت  $\left(\frac{E_r}{hw}\right)$  كمية صغيرة فإن :

$$f = \exp\left(-\frac{E_r}{hw}\right) = \exp[-k^2(x^2)] \quad (2.18)$$

حيث  $(k)$  هو قيمة متجه الموجه ويساوي  $\left(\frac{2p}{l}\right)$  ، و  $(\lambda)$  هي طول موجة (أشعة- $\gamma$ ) ،  $(x)$  هي متوسط إزاحة النواة في شبيكة البلورة ، وتسمى  $(f)$  الحالة التي لا يتسرب فيها أي فونون (*zero phonon recoilless fraction*) إلى الشبيكة ، و يلاحظ أنه كلما ارتفعت درجة الحرارة تزيد قيمة  $(x)$  تقل قيمة  $(f)$  ، وعملياً يمكن تعيين  $(f)$  من مساحة خط الرنين التي تتناسب طردياً مع  $(f)$  ، كما يلاحظ أنه يمكن تعيين قيمة  $(w)$

من معرفة درجة حرارة ديبياي (*Debye Temperature*) للمادة الصلبة التي تمثل قوة تماسك المادة في الحالة الصلبة بالتعويض في المعادلة:

$$f = \exp\left[-\frac{E_g^2}{4mc^2kq_D}\right] , \quad T \ll \theta_D \quad (2.19)$$

حيث ( $f$ ) معامل ديبياي- ولار (*Debye-waller factor*) و يعبر عن نسبة (أشعة- $\gamma$ ) الممتصة (أو المنبعثة) بدون ارتداد (أي تعطي رنين) وهي تعتمد على ( $\theta_D$ ) [١١٧].

(٢-٦-٥) بارامترات موسباور لتفاعلات التركيب فوق الدقيقة (بارامترات موسباور)

### (2.6.5) Mössbauer Parameters of Hyperfine Structure Reactions

#### (Mössbauer Parameters)

قبل الشروع في بيان بارامترات موسباور للتفاعلات فوق الدقيقة لابد لنا من تعريف ما هو التركيب فوق الدقيق؟ ، ولتعريف هذا المصطلح لابد لنا من التدرج في الوصف التركيبي ، فيُقصد بمصطلح التركيب العادي (*Normal Structure*) هو أن الذرة تتكون من نواة موجبة الشحنة وحولها إلكترونات سالبة ، و يُقصد بمصطلح التركيب الدقيق (*fine Structure*) هو دراسة أن الإلكترونات و كذلك البروتونات أو النيوترونات مرتبة في قشرة (*shell*) و القشرة تنقسم إلى مدارات مملوءة بعدد محدد في كل مدار ، و دراسة كيفية انقسام المدارات إلى مدارات فرعية وأعداد الكم لكل إلكترون أو نيكليون (*nucleon*) و ندرس كيفية ملئ كل من هذه المدارات الفرعية ، أما بالنسبة لما نقصده بالتركيب فوق الدقيق (*Hyperfine Structure*) فهو دراسة طاقة التفاعل التركيبي و الكهربائي

والمغناطيسي المتبادل بين الإلكترونات ذات أعداد الكم المحددة و بين النيكلونات داخل النواة ذات أعداد الكم المحددة للنظير ، و بالتالي يلزم قدرة تحليل عالية لأن قيمة هذه الطاقات صغيرة جداً ( $10^{-7} eV$ )، وهذا ما يعطيه لنا تحليل أطياف الرنين النووي (أطياف موسباور) ونطبق هذه الدراسة لمعرفة الخواص التركيبية والكيميائية والكهربائية والمغناطيسية بدقة عالية.

### (٢-٦-٥-١) البارامتر الأول: اتساع خط الرنين

بالرجوع إلى شكل (٢-٩) السابق نجد أن اتساع خط الرنين عند منتصف القمة أو الشدة) ويحسب نظرياً من قاعدة هايزنبرج (*Heisenberg Principle*) التي بينها من المعادلة (2.9) السابقة والتي تنص على أن :  $(\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar)$  ، حيث  $(\Delta E)$  هو اللا تحديد في الطاقة ،  $(\Delta t)$  هي اللا تحديد في الزمن ، و بتطبيق هذه القاعدة على مستويات الطاقة داخل النواة فإن:

#### ○ المستوى الأرضي ( $E_g$ ) (*Ground Level*)

يكون متوسط عمره لانتهائي لأنه مستقر لذلك  $(\Delta E \rightarrow 0)$  أي أن مكان المستوى الأرضي محدد جداً.

#### ○ المستوى المثار الأول ( $E_e$ ) (*First Excited Level*)

إذا كان متوسط عمر هذا المستوى هو  $(\tau)$  فإن اللا تحديد فيه هو  $(\Delta t)$  ، ويكون اللا تحديد لطاقة هذا المستوى تساوي  $(\Delta E)$  ، و في حالة الحديد ( $Fe^{57}$ ) فإن  $(\Delta E = 4.55 \times 10^{-9} eV)$  أي أن  $(\Gamma = 4.55 \times 10^{-9} eV)$  ، و ذلك لأن  $(\tau = 1.47 \times 10^{-7} s)$  و ذلك بالتعويض من المعادلة (2.19) حيث  $(E = \hbar/\tau)$  ، و هذا هو الاتساع الطبيعي لخط الرنين (*natural line width*) ، أما بالنسبة للاتساع المعلمي (*experimental line width*)  $(\Gamma_{experimental})$  فيكون أكبر ويُعطي فكرة عن سمك المادة أو

المادة الماصة وهذا يعتبر أحد بارامترات موسباور ، و القيمة المعملية لاتساع خط الرنين  
( $\Gamma_{exp}$ ) تنتج من طوي (ثني) خطي المصدر والممتص أي أننا نقيس في المعمل مجموعهما  
( $\Gamma_{exp} = \Gamma_s + \Gamma_a$ ) وهذا معناه أن ( $\Gamma_{Moss} = 2\Gamma_\gamma$ ) .

### ○ اتساع خط الرنين صغير جداً (وكذلك القدرة على التحليل)

فإن ( $\Delta E / E$ ) أصغر من طاقة تفاعل النويات مع الإلكترونات المحيطة مثل التفاعل  
بين عزم الإلكترونات المغناطيسية مع العزم المغناطيسي ثنائي القطب للنواة الذي يعطي  
انشقاق زيمان المغناطيسي (*nuclear Zeeman splitting*) له طاقة محددة ، و كذلك فهو  
مثل التفاعل بين منحدر المجال الكهربائي البلوري مع عزم رباعي القطب الكهربائي للنواة  
الذي يعطي انفلاق رباعي القطب (*quadrupole splitting*) له طاقة محددة في حدود  
( $10^{-9} eV$ ) ، و هذه الطاقات للتفاعلات المغناطيسية والكهربائية تكون كبيرة بالنسبة  
لاتساع خط الرنين الطبيعي ( $10^{-8} eV$ ) لذلك يمكن ملاحظتها عملياً وحسابها وهو ما  
يميز طريقة موسباور، وعملياً نستخدم القيمة العملية لاتساع خط الرنين ( $4 \times 10^{-9} mm/s$ )  
في تحليل الطيف المركب (*Complex Spectra*) حيث نفضله إلى مكونات يكون لكل  
منهما قيمة الاتساع المعملية لخط الرنين ، و لحساب مساحة خط الرنين ، نضرب قيمة  
الاتساع المعملية في شدة خط الرنين، ولذلك فإنه يمكن اعتبار اتساع خط الرنين كأحد  
بارامترات موسباور، وحيث أننا عندما نحلل الطيف المعقد (*Convolutated Spectra*) إلى  
مكوناته (*non-Convolutated Components*) فإننا نطبق قاعدة هامة وهي أننا نعتبر خط  
الرنين معقداً (مركب) إذا كان اتساعه عند منتصف القمة أكبر من الاتساع المعملية لخط  
الرنين في الطيف المثالي (مثل طيف عنصر الحديد أو أكسيد الحديد الأحمر ( $Fe_2O_3$ )  
( $\alpha$ -hematite) ، و للربط بين النتائج العملية والحسابات النظرية فإننا نستخدم هذه الدقة  
العالية في الحصول على بعض المعلومات عن الخصائص الكيميائية والمغناطيسية للمادة

الممتصة من تحليل أطياف موسباور ، وسنستخدم مفتاح لحل هذه الدراسة يبدأ باستخدام تفاعل هاميلتون للذرة (*Hamiltonian*) ، ويمكن كتابة مؤثر هاميلتون (*Hamilton*) (*Operator*) لطاقة التفاعلات في الذرة بالصورة:

$$H = H_{I.S} + H_M + H_Q \quad (2.20)$$

حيث ( $H$ ) تمثل جميع إجراءات الهاميلتون في الذرة ، ( $H_{I.S}$ ) تمثل مؤثر تفاعلات كولوم الكهربائية بين النواة والإلكترونات (الإزاحة الأيزوميرية) ، ( $H_M$ ) تمثل المزدوج المغناطيسي (*magnetic dipole*) للتفاعلات فوق الدقيقة (انفلاق زيمان النووي) ، و ( $H_Q$ ) تمثل التفاعلات الكهربائية رباعية القطب (*quadruple electric*) (الانفلاق رباعي القطب) ، و من ناحية أخرى فإن كلاً من التفاعلات الكهربائية رباعية القطب ومزدوج القطب المغناطيسي ينتج أطياف خطوط رنين متعددة مما يتيح فرصة للحصول على معلومات كافية عن المركب في المادة الممتصة ، وجميع هذه التفاعلات المذكورة تحتوي على جزء نووي (*nuclear term*) و هو ثابت لأي انتقال (لأشعة- $\gamma$ ) الرنينية في نواة نظير معين والجزء الآخر إلكتروني (*atomic term*) و هو يتغير بتغير المركب أي البيئة المحيطة بالنواة [١١٧] .

(٢-٦-٥-٢) البارامتر الثاني: تفاعل الأيزوميرية الكيميائية أو تفاعل أحادي القطب

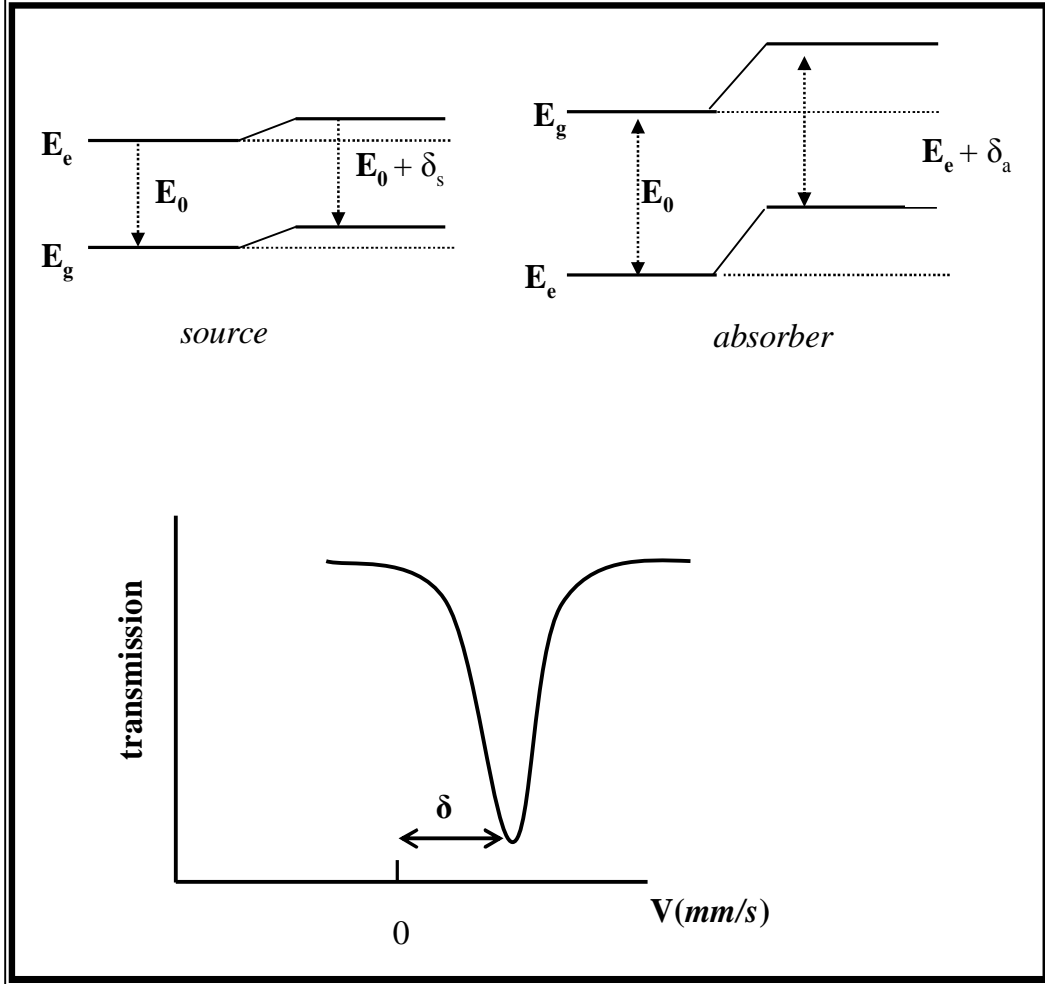
### الكهربائي

ينتج التغير الأيزوميري من التفاعلات الكهربائية الساكنة بين الشحنة النووية الموجبة التي تنتشر على حجم محدود داخل النواة وبين كثافة الإلكترون حول المنطقة النووية ، فإذا تغيرت قيمة الشحنة الموجبة داخل النواة أو قيمة الشحنة السالبة للإلكترونات فإن قيمة

مستويات الطاقة سوف تتغير داخل النواة أو بالنسبة للإلكترونات ، و قد وُجد أن إلكترون (المدار S-) قادرٌ على اختراق الأنوية وإنهاء جزء من أعمارها (وقتها) هناك ، و هذا يدل على تفاعل كهربائي ساكن قوي والذي ينتج تغير داخل مستويات الطاقة النووية ، وهذا التغير الأيزوميري يختلف للمستويات المثارة والأرضية ، (في تأثيرات الشكل والحجم) ، وكذلك يختلف لكل من المصدر والماص وذلك لاختلاف كثافة (إلكترون-S) لكل منهما حيث أن لكل منهما تركيبه الكيميائي والإلكتروني ، وكل منهما محاط ببيئة مختلفة من ناحية العناصر أو نوع الأربطة وحالة الأكسدة ، و نلاحظ عدم تساوي شبكة النتائج في انتقالات الطاقة و ذلك لكل من المصدر  $(E_0 + \delta_s)$  و الماص  $(E_0 + \delta_a)$  حيث نجد ارتفاع في التغير الأيزوميري و يكون محصل من  $(\delta = \delta_a - \delta_s)$  شكل (٢-١٤) ، و لنفرض أن لدينا نواة بحيث تكون ذات دائرة مشحونة بشكل منتظم و ذات نصف القطر  $(R)$  ، و (كثافة ثابتة للإلكترون-S) عند النواة  $[\Psi(0)_s]^2$  فيمكن وصف الإزاحة الكيميائية الأيزوميرية أو قيمة تفاعل أحادي القطب الكهربائي (*Electric monopole*) بالصورة:

$$I.S = d = \frac{2}{5} p Z e^2 \left\{ |\Psi(0)|_a^2 - |\Psi(0)|_s^2 \right\} (R_e^2 - R_g^2) \frac{c}{E_g} \quad (2.21)$$

حيث  $(Ze)$  هي الشحنة النووية ،  $|\Psi(0)|_a^2$  ، و  $|\Psi(0)|_s^2$  هي (كثافات الإلكترون-S) عند الماص و مصدر النوى على التوالي ، و  $(R_e)$  و  $(R_g)$  هي أنصاف أقطار النواة الذرية في الحالة المثارة والأرضية على التوالي ، أما الرمز المضاعف  $(c/E_\gamma)$  في شكل (٢-١٤) فينتج للحصول على  $(\delta)$  بـ  $(mm/s)$  ، حيث  $(c)$  هي سرعة الضوء ، و بالرغم من أن الشحنات الموجودة فقط في (كثافة الإلكترون-S) هي التي تؤثر على التغير



شكل (٢-١٤) : مستويات الطاقة النووية للمصدر والماص ، و توضيح نتائج طيف

الموسباور بأن الإزاحة من نقطة الصفر تعود إلى التغير الأيزوميري.



الأيزومر، ولكن يُلاحظ أنه بإضافة (أو إزالة) إلكترونات ( $p$ ) أو ( $d$ ) فإنها قد تسبب تغيرات في ( $\delta$ )، و يرجع سبب ذلك إلى تأثيرات الحماية التي بُذلت على (إلكترونات-S)، و في حالة الحديد، فإنه يوجد ( $6\text{ electrons}$ ) في المدار ( $3d^6$ ) و ذلك للأيون ( $Fe^{2+}$ )، بينما يوجد ( $5\text{ electrons}$ ) في المدار ( $3d^5$ ) و ذلك للأيون ( $Fe^{3+}$ )، لذلك نجد أن الفرق بين الأيونين الثنائي (الحديدوز) و الثلاثي (الحديديك) هو إلكترون واحد فقط في مدار ( $3d$ ) وهذا يعطي كلا من الأيونين اختلافاً فيزيائياً و (طبعاً كيميائياً)، و يمثل فرق في التفاعل فوق الدقيق و التغير الأيزوميري عند اختلاف إلكترون واحد فقط، فنجد أن أيونات ( $Fe^{2+}$ ) تمتلك (كثافة الإلكترونات-S) أقل منها عند النواة من أيونات ( $Fe^{3+}$ )، و ينعكس هذا الفرق الصغير على التغير الأيزوميري لمركبات ( $Fe^{3+}$ ) بحيث يكون ( $R_e < R_g$ ) مقارنة بالأخرى ( $Fe^{2+}$ )، و هذا يعني أن زيادة قيمة ( $I.S.$ ) أو ( $\delta$ ) لمركبات الحديدوز ذات الأيونات ( $Fe^{2+}$ ) عنها في مركبات الحديديك ذات الأيونات ( $Fe^{3+}$ )، و هناك مساهمة أخرى تؤثر على التغير الأيزوميري و يظهر كثيراً كأصغر اضطراب من الحركة الحرارية من ذرة موسباور في شبكة البلورة، و هذه المساهمة تسمى بـ " الدرجة الثانية من تغير دوبلر " ( $\delta_{SOD}$ ) وتعطى من العلاقة:

$$d_{SOD} = E_g \frac{\langle v^2 \rangle a}{2c^2} \left( \frac{c}{E_g} \right) \quad (2.22)$$

حيث ( $\delta_{SOD}$ ) الدرجة الثانية من تغير دوبلر، ( $a$ ) هي ثابت الشبكة،  $\langle v^2 \rangle$  هي

مربع لسرعة غير صفريية للذرة، ( $c$ ) هي سرعة الضوء.

و لذلك يمكن كتابة التغير الأيزومر المحصل بالصورة:

$$\delta = \delta_I + \delta_{SOD} \quad (2.23)$$

حيث ( $\delta$ ) تسمى بتغير المركز ، و ( $\delta_I$ ) هو التغير الداخلي الأيزوميري .  
وإذا افترضنا نموذج ديبياي لاهتزازات الشبكة البلورية ، فإن (الدرجة الثانية من  
تغير دوبلر) يُعطى بالصورة:

$$d_{SOD} = -\frac{9k\Theta_M}{16MC} - \frac{9kT}{2MC} \left( \frac{T}{\Theta_M} \right)^3 \int_0^{\Theta_M/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (2.24)$$

حيث يشير الرمز ( $\Theta_M$ ) إلى خاصية درجة حرارة موسباور وهي تعبر عن معنى  
للفيزياء اللايقينية أي أنه لا حقيقة لدرجة حرارة ديبياي ، ( $M$ ) هي كتلة النواة ، ( $k$ ) هو ثابت  
بولتزمان ، ( $x$ ) هي متوسط إزاحة النواة في شبكة البلورة ، ( $T$ ) درجة الحرارة بالكلفن  
[٧١] ، [١١٧] ، و قد تم حساب نتائج المجموعة لـ ( $\delta_I$ ) و ( $\Theta_M$ ) لمركبات كلاً من  
( $Fe^{2+}$ ) و ( $Fe^{3+}$ ) ، و ذلك وفقاً للمعادلة (2.23) و ذلك في عام ١٩٩١م بواسطة كل من  
الباحثين دي و فان (G. E. De and A. A. Van) [٨٠].

### (٢-٦-٥-٣) البارامتر الثالث: الانفلاق رباعي القطب الكهربائي

تم توضيح أنه في حالة ( $I.S$ ) أو التفاعل أحادي القطب الكهربائي يكون التفاعل  
الكهروستاتيكي بين الشحنات الكهربائية والنوية و تأثيره على مكان أي قيمة لمستويات  
الطاقة ، و لقد تم افتراض أن النواة لها شكل كروي (*Spherically Symmetric*) ، وأن  
كثافة شحنة الالكترونات منتظمة ، و بالتالي فإن المستوى الأرضي لطيف موسباور للحديد

( $I = 1/2$ ) لا يخضع إلى ما يسمى بالتفاعل الكهربائي رباعي الأقطاب شكل (٢-١٥) ، كما يوضح شكل (٢-١٦) انقسام طيف الامتصاص الرنيني لأشعة جاما لـ ( $Fe^{57}$ ) في حالة وجود انفلاق رباعي الأقطاب ، و لكن في حالة مستويات الطاقة التي لها رقم كم مغزلي ( $I > 1/2$ ) (*Spin Quantum*) فإن توزيع الشحنات يكون غير كروي أو مشوه بمعنى أن يأخذ الشكل البيضاوي بحيث يكون عبارة عن سلسلة من الأقطاب المتعددة (*Multiple*) تحتوي على نسبة من رباعي القطب (*Quadruple Electric*) ، و مقدار التشوه في الشحنة ( $Q$ ) كما في شكل (٢-١٧) يوصف بالعزم النووي الرباعي القطب (*Nuclear Quadruple Moment*) و يُعطى بالمعادلة:

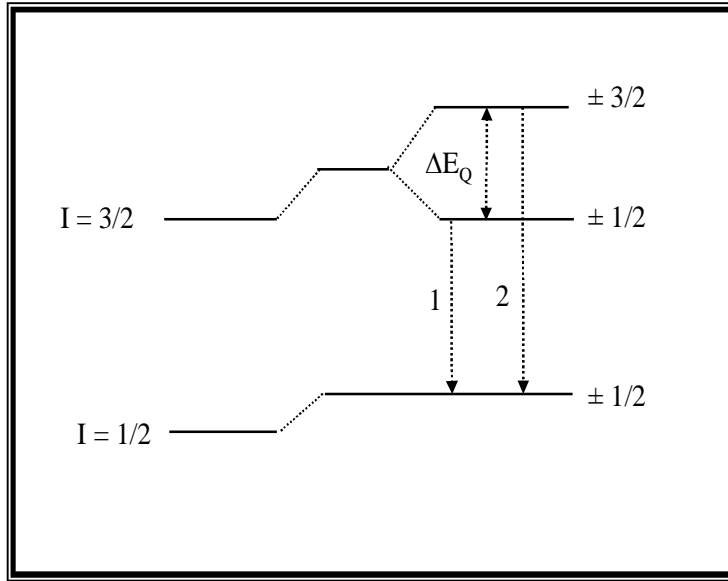
$$e Q = \int r r^2 (3 \cos^2 q - 1) = \left(\frac{2}{5}\right) Ze (a^2 - b^2) \quad (2.25)$$

حيث ( $Ze$ ) شحنة البروتون ، ( $\rho$ ) كثافة الشحنة في عنصر الحجم ( $dV$ ) الذي يبعد مسافة ( $r$ ) من مركز النواة و يصنع زاوية ( $\theta$ ) مع محور الكم المغزلي النووي ، ( $a$ ) و ( $b$ ) أنصاف الأقطار للشكل البيضاوي الذي تدور فيه الشحنة الالكتروني

$$e Q = \int r_n(r) X_i X_j dV \quad (2.26)$$

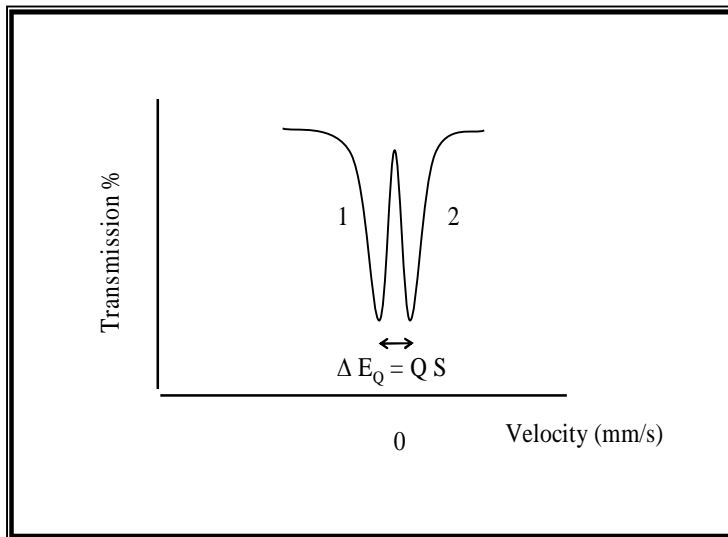
حيث ( $X_i X_j = X^2$ ) or ( $Y^2$ ) or ( $YX$ ) , ( $i,j = 1,2,3$ ) , ( $X_1=X$ ) , ( $X_2=Y$ )

( $X_3=Z$ ) , و تعتمد إشارة ( $Q$ ) على شكل التشوه في النواة ، فالقيمة السالبة تعني أن النواة



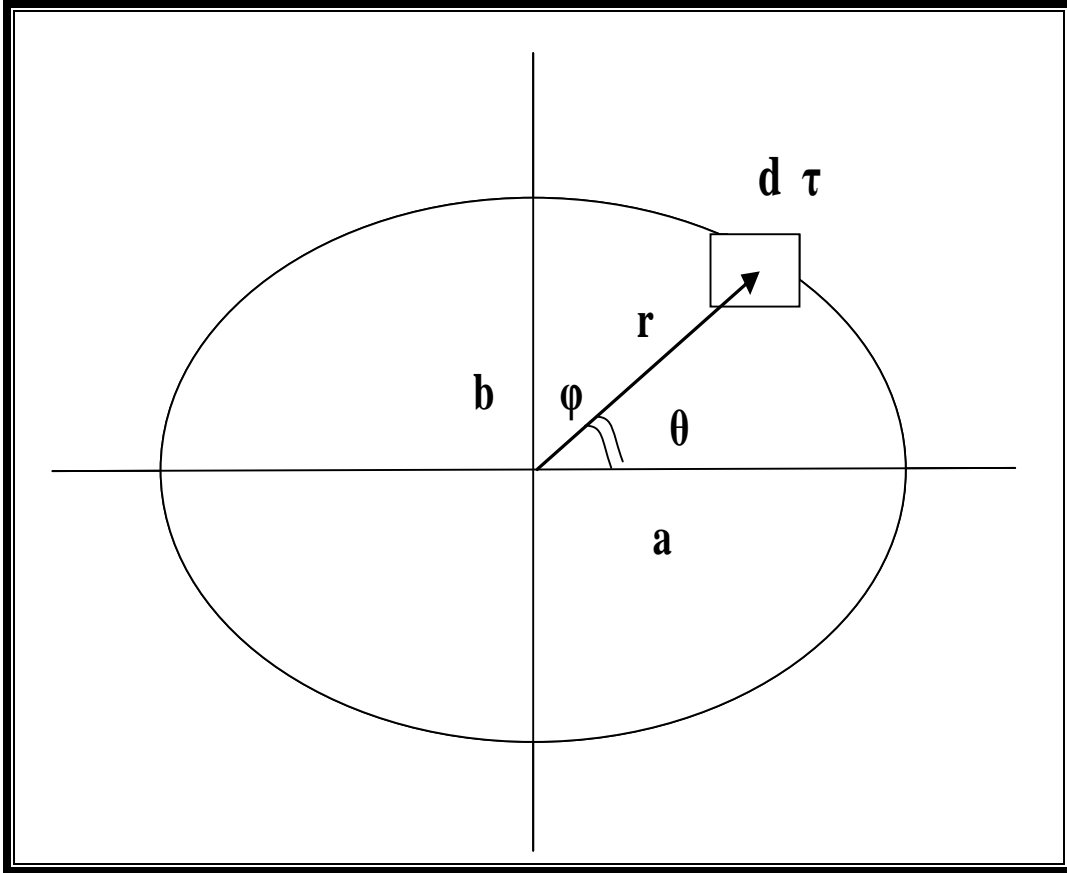
شكل (٢-١٥): انفلاق مستويات الطاقة النووية لـ ( $Fe^{57}$ ) نتيجة انفلاق رباعي القطب،

وتظهر قيم العدد الكمي اللفي النووي المغناطيسي ( $m_I$ ) بعد الانفلاق



شكل (٢-١٦): انقسام طيف الامتصاص الرنيني لأشعة جاما لـ ( $Fe^{57}$ ) في حالة وجود

انفلاق رباعي الأقطاب.



شكل (١٧-٢): توزيع الشحنة بشكل غير كروي (أو مشوّه) في حالة مستويات الطاقة التي

لها رقم كم مغزلي  $(I > 1/2)$ .

يحدث لها تقاطح (*Oblate*) كما في الشكل (٢-١٧) ، و القيمة الموجبة تعني الاستطالة في النواة (*Prolate*) ، يكون توزيع الشحنات غير متماثلاً أي ليس متساوياً عند نفس الأبعاد حول النواة في جميع الاتجاهات مثل مكعب مشوه ، أي يوجد منحدر المجال الكهربائي للإلكترونات عند النواة و هو

$$\cdot (\text{grad } (E) (\text{Electric Field Gradient at the Nucleus}) = \nabla E_Q)$$

و معادلة لابلاس لمنحدر المجال تُعطى من العلاقة:

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (2.27)$$

أي أن تغيرات متجه المجال الكهربائي متوازنة أي مجموعها يساوي صفر ، و يكفي لوصف منحدر المجال الكهربائي معرفة ( $V_{zz}$ ) ، وإذا كانت ( $\eta$ ) هي (بارامتر لا تناظري) و يسمّى بـ (معامل عدم التماثل) (*Asymmetry Parameter*)، تُعرّف بالعلاقة:

$$h = \frac{(V_{xx} - V_{yy})}{V_{zz}} , \quad 0 < \eta < 1 \quad (2.28)$$

حيث  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$  ، فإنه في حالة المجال المتماثل حول المحور فإن ( $\eta = 0$ ) حيث ( $V_{xx} = V_{yy}$ ) (و يمكننا تمثيل شكلها بشكل الشمامة) ، و ينتج التفاعل فوق الدقيق من تفاعل حد نووي ( $eQ$ ) مضروباً في حد ذري ( $\text{grad } E = \nabla E$ ) ويتوقف على توزيع الإلكترونات داخل ذرة موسباور بالإضافة لأي ذرة أخرى لها رباط

كيميائي مع الذرة المعنية ، فتكون قيمة طاقة التفاعل بين عزم رباعي القطب ( $eQ$ ) و بين منحدر المجال الكهربائي تُعطى بمؤثر هاميلتون:

$$H = eQ \times \text{Grad}(E) \quad (2.29)$$

$\downarrow$                        $\downarrow$   
 (Nuclear term)        (Atomic term)

و حل هذه المعادلة التي تتكون من حد ذري و حد نووي يعطي القيم الذاتية وهي القيم التي نقيسها عملياً وتحسب منها طاقة كل مستوى نتيجة انفلاق رباعي القطب حيث ( $I$ ) عدد الكم المغزلي ، ( $m$ ) مسقط ( $I$ ) على محور ( $Z$ ) و يسمى بالعدد الكمي اللفي النووي المغناطيسي ، و يأخذ القيم ( $m_I = I, I-1, \dots, -I$ ) ، و تعطى الطاقة للمستويين المثارين بالعلاقة:

$$E_Q = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] (1+h^2)^{1/2} \quad (2.30)$$

حيث ( $Q$ ) هي عزم رباعي القطب للنواة ، ( $eq$ ) هي مكوّن ( $Z$ ) لتدرج المجال الكهربائي ( $EFG$ ) ، و يتم حساب انقسام رباعي الأقطاب بالتعويض عن  $I(3/2)$  و  $m_L$  ،  $E_Q(\pm 3/2)$  ،  $E_Q(\pm 1/2)$  في المعادلة (2.29)، وبمعرفة قيمة الاختلاف  $E_Q(\pm 3/2) - E_Q(\pm 1/2)$  ، فإنه من السهل ملاحظة أن انقسام رباعي الأقطاب والذي يُعطى من العلاقة:

$$\Delta E_Q = \frac{e^2 q Q}{2} \left( 1 + \frac{h^2}{3} \right)^{1/2} \quad (2.31)$$

حيث  $eq = V_{zz} \cdot \frac{c}{E_g}$  ، و يتركب المكوّن الرئيسي ( $eq$ ) لـ ( $EFG$ ) من ثلاثة

مساهمات هي كالتالي:

$$eq = eq_{corer} + eq_{valence} + eq_{lattice} \quad (2.32)$$

و يعود سبب هذه المساهمات على التوالي إلى .. الالكترونات الداخلية (الرئيسية)

( $eq_{corer}$ ) ، إلكترونات التكافؤ ( $eq_{valence}$ ) ، الشحنات الخارجية المتخلفة ( $eq_{lattice}$ ) ، و لكن

هناك قاعدة تنص على أن : الإلكترونات الداخلية المغلقة والتي لها توزيع كروي لا تعطي

تساهمية أي أن ( $eq_{corer} = 0$ ) وتصبح المعادلة (2.31) بالصورة:

$$eq = eq_{valence} + eq_{lattice} \quad (2.33)$$

وعلى أية حال يؤثر الاستقطاب بسبب تشوّه توزيع الشحنة، فتكون المعادلة النهائية

لـ ( $eq$ ) تكتب بالصورة:

$$EFG = eq = (1 - R) eq_{el(valence)} + (1 - g_{\infty}) eq_{lig(lattice)} \quad (2.34)$$

حيث ( $R$ ) و ( $\gamma_{\infty}$ ) هي عوامل سترنهيمر - وهو عالم ألماني - للحجب وعدم

الحجب على التوالي (*Sternheimer Shielding and Anti Shielding Factors*) ، ولا

تملك الأيونات الحديدية مساهمة من ( $eq_{valence}$ ) (لأن أعلى ترتيب لها المدار 5d) ، و تكون

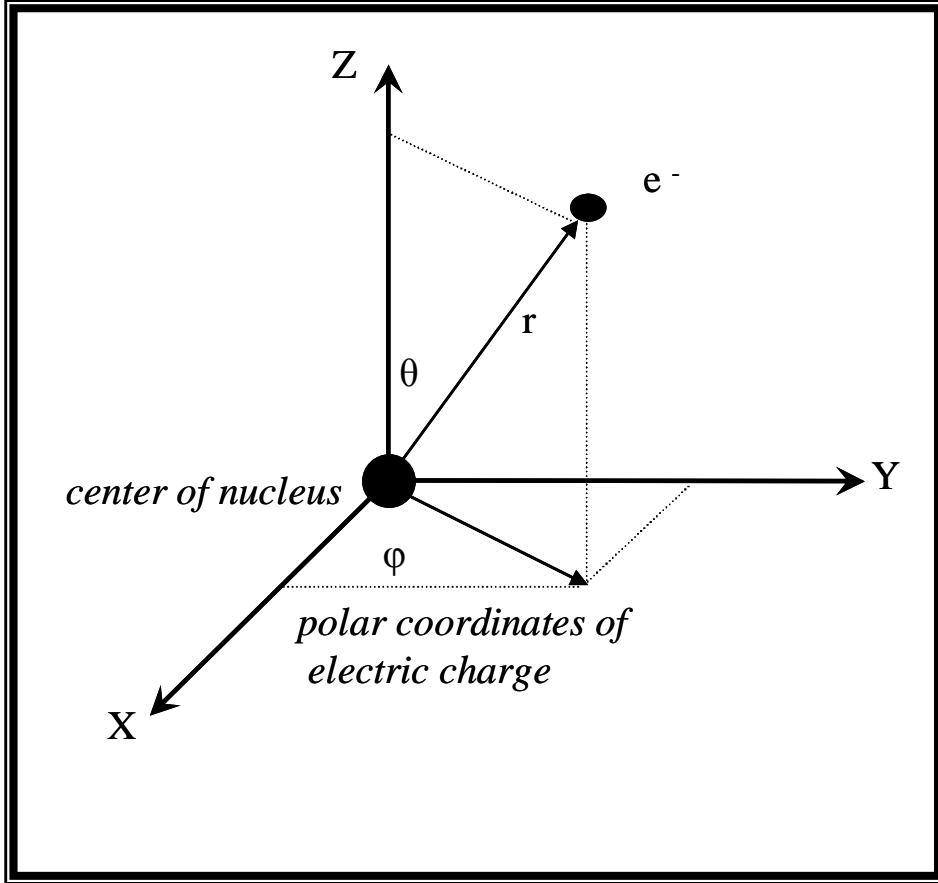
نقطة التناظر عند مواضع ( $A$ ) لتركيب السبينيل المكعبي في المكعب عندما تكون



مواضع (B) ثلاثية التماثل ، على الرغم من ذلك ، فقد تم ملاحظة بأن انقسام رباعي القطب له قيمة (غير الصفر) لكل من مواضع (A) و (B) لأنواع الحديد داخل تشكيلة مركبات السببيل بواسطة الباحثين فاندنبرج و دي (R.E. Vandenberghe and G.E. De) و ذلك في عام ١٩٨٩م [٨١] ، و يمكن توضيح وجود تدرج المجال الكهربائي (*EFG*) (*Electric Field Gradient*) إلى ما يلي:

١. عدم تماثل توزيع شحنة الالكترونات عند النواة الناتج من (3d) (*Partially Filled Orbitals*) أو من حدوث استقطاب لشحنات الالكترونات المزدوجة (*Electron Pair*) في المدارات الممتلئة بالالكترونات (*Polarization of Electron Pairs in Filled Electron Shells*).

٢. الشحنات الخارجية (*External Charges*) الناتجة من الأيونات أو ثنائي القطب (*Dipole*) في البلورات الأيونية شكل (٢-١٨) حيث تسبب تدرج (ميل) مجال كهربائي خارجي (*External EFG*) ، و تؤثر الشحنات الخارجية الناتجة من الالكترونات التي تكون الأربطة (*Bonding Electrons*) في المترابطات (*Ligands*) حول نواة ( $Fe^{57}$ ) تأثيراً مباشراً على مدرج المجال الكهربائي و كذلك فهي تسبب بطريق غير مباشر استقطاباً للالكترونات الخارجية الكروية الشحنة وغير المشتركة في أربطة مثل إلكترونيات (s) ، و يجدر بنا الإشارة إلى أنه بالنسبة لمركبات الحديدوز ( $Fe^{2+}$ ) فإن المعادلة (2.34) تتحقق ( $eq = eq_{valence} + eq_{lattice}$ ) ، أما بالنسبة للحديديك ( $Fe^{3+}$ ) فإن ( $eq_{valence} = 0$ ) ، كذلك ( $eq_{lattice} = 0$ ) للتوزيع ثماني الأوجه المثالي (*Undeformed Octahedral*).



شكل (٢-١٨): الشحنات الخارجية الناتجة من الأيونات أو ثنائي القطب في البلورات

الأيونية تسبب تدرّج (ميل) مجال كهربائي خارجي (*external EFG*).

### أمثلة:

بالمثل يمكن ربط قيمة الانفلاق رباعي القطب مع حالة تأكسد الحديد ونوعية الرباط الكيميائي في المركب ففي مركبات الحديدوز ( $Fe^{2+}$ ) يوجد في المدار الأخير ستة إلكترونات ( $d^6$ ) فيكون لها تدرج (ميل في المجال الكهربائي) أكبر منه في حالة مركبات ( $Fe^{3+}$ ) لذلك فإنه في حالة أيون ( $Fe^{3+}$ ) المتماثل في توزيع خمسة إلكترونات حول النواة ( $5d$  electrons) فإن ( $q_{valence}$ ) تساوي صفر ، وتصبح ( $q = q_{lattice}$ ) و في هذه الحالة نكتب ممتد تدرج المجال الكهربائي ( $EFG$  tensor) على الصورة :

$$\nabla\nabla\nabla = \nabla E \sum_i \frac{e_i}{|r_i|^3} (3 \frac{\mathbf{r}_i \mathbf{r}_i}{r_i} - 1) \quad (2.35)$$

و من الأسهل أن نستخدم الإحداثيات القطبية :

$$V_{zz} = \sum_i eq \frac{3(\cos^2 q_i - 1)}{r_i^3} \quad (2.36)$$

$$h = \frac{1}{V_{zz}} \sum_i e_i \frac{3 \sin^2 q \cos^2 f_i}{r^2} \quad (2.37)$$

حيث ( $f_i$ ) ، ( $\theta_i$ ) ، ( $r_i$ ) هي المحاور الكروية ( $Spherical$  Coordinates) للشحنة ( $e_i$ ) ، و من المهم أن نذكر هنا أن مركبات الحديدوز ( $Fe^{2+}$ ) يكون لها انفلاق رباعي القطب أكبر من مركبات الحديدك ( $Fe^{3+}$ ) لأن لها ( $q_{valence} \neq 0$ ) .

(٢-٦-٥-٤) البارامتر الرابع: الانفلاق المغناطيسي فوق الدقيق أو (انفلاق زيمان

(النووي)

عندما يكون مركب الحديد في المادة الممتصة له خواص مغناطيسية مثل أكسيد الحديد المغناطيسي الهيماتيت ( $Fe_2O_3$ ) أو الماغنتيت ( $Fe_3O_4$ ) فإن كل ذرة حديد في شبكة التركيب البلوري تتأثر بمجال مغناطيسي داخلي ناتج عن إلكترونات الذرة بالإضافة إلى إلكترونات الذرات المحيطة ، هذا المجال يسبب انفلاق لمستويات الطاقة داخل نواة ذرة الحديد - نفس التأثير يمكن أن يحدث إذا وضعنا المادة الممتصة في مجال مغناطيسي خارجي ، وقبل شرح هذا البارامتر الذي يمثل (انفلاق زيمان النووي) يجدر بنا أن نعرف بعض التعريفات المهمة التي لها علاقة بالموضوع..

(٢-٦-٥-٤-أ) تعريفات مهمة

١) متجه كمية التحرك الكلية للذرة ( $J$ ) *Total atomic angular momentum vector*

و يساوي متجه كمية التحرك الزاوية المدارية لكل ذرة ( $L$ )

(*Total Atomic Orbital Angular Momentum*) مضافاً إليه كمية التحرك الزاوية

المغزلية لكل ذرة ( $S$ ) (*Total intrinsic spin angular momentum*)

$$\sum J = L + S \quad , \quad J = \sum j \quad , \quad j = \sum l + \sum s \quad (2.38)$$

وحدات ( $L$ ) أو ( $S$ ) هي وحدات ثابت بلانك ( $h$ ) (الدفع  $action = force \times time$ )

بالجول . ثانية

## ٢) العزم المغناطيسي للإلكترون المداري

### 2) Magnetic Moment of Orbital Electron

الشحنة الكهربائية للإلكترون ( $e$ ) المتحرك في مدار مستوي ( $A$ ) و زمنه الدوري

( $\tau$ ) ليعطي تيار كهربائي شدته ( $i$ ) حيث كتلة الإلكترون ( $M$ ) و عزم الإلكترون المغناطيسي

المداري ( $\mu_L$ ) يعطى بالعلاقات التالية :

$$i_{emu} = e_{esu} / c \cdot \tau \quad (2.39)$$

حيث ( $i_{emu}$ ) شدة التيار بالوحدة الكهربائية المغناطيسية (*Electromagnetic Unit*)

بسبب وجود  $\left(\frac{e}{c}\right)$  حيث ( $c$ ) سرعة الضوء ، ( $e_{esu}$ ) شحنة الإلكترون بالوحدة الكهربائية

الساكنة (*Electrostatic Unit*) ، لذلك يمكن التعبير عن العزم المغناطيسي للإلكترون المداري بالصورة:

$$m_l = i \times A = (e/c \cdot t) \times A \quad (2.40)$$

أي أن

$$m_l = (e/c \cdot t) \frac{1}{2} \int_0^{2p} r^2 df = (e/c \cdot t) \frac{1}{2} l h (t/M)$$

حيث ( $\phi$ ) هي الزاوية بين متجه المسقط لموضع شحنة الإلكترون وبين محور ( $X$ )

بالإحداثيات القطبية كما في شكل (٢-١٨) ، و يكون :

$$m_l = \left( \frac{eh}{2 M c} \right) l = m_B \cdot l \quad (2.41)$$

حيث  $(T = Tesla = 10^4$  ،  $\mu_B = Bohr magneton = 927 \times 10^{-24} (J/T)$  والوحدة  $(J/T)$  هي وحدة قياس العزم المغناطيسي ، و  $(l)$  هي قيمة للعدد الكم المداري الذي يتواجد فيه الإلكترون ، و بالمثل داخل النواة فإن العزم المغناطيسي للنوكليونات يسمى المغنيطون النووي (*Nuclear Magnetron*) و يعطى بالعلاقة :

$$m_n = \left( \frac{eh}{2 M_n c} \right) = 505 \times 10^{-27} (J/T) \quad (2.42)$$

(٣) العزم المغناطيسي الناتج عن اللف الذاتي للإلكترون

### 3)Magnetic Moment due to Electron Spin

يدور الإلكترون حول محوره فيسلك مثل مغناطيس صغير له عزم مغناطيسي  $\mu_s$  ونظراً لأننا لا نعلم شيئاً عن شكل أو توزيع الشحنة للإلكترون فإننا نفرض له القيمة التي تتفق مع النتائج التجريبية

$$\mu_s = 2 S \mu_B \quad (2.43)$$

$$S = \sqrt{s(s+1)} = \sqrt{1/2(1/2 + 1)} \quad (2.44)$$

حيث (S) هي كمية التحرك الزاوية المغزلية لكل الذرة، و (s) هي كمية التحرك الزاوية المغزلية لكل إلكترون، فيكون قيمة العزم المغناطيسي الناتج عن اللف الذاتي للإلكترون هو:

$$m_s = 2 \sqrt{1/2(1/2 + 1)} m_B = \sqrt{3} m_B \quad (J/T) \quad (2.45)$$

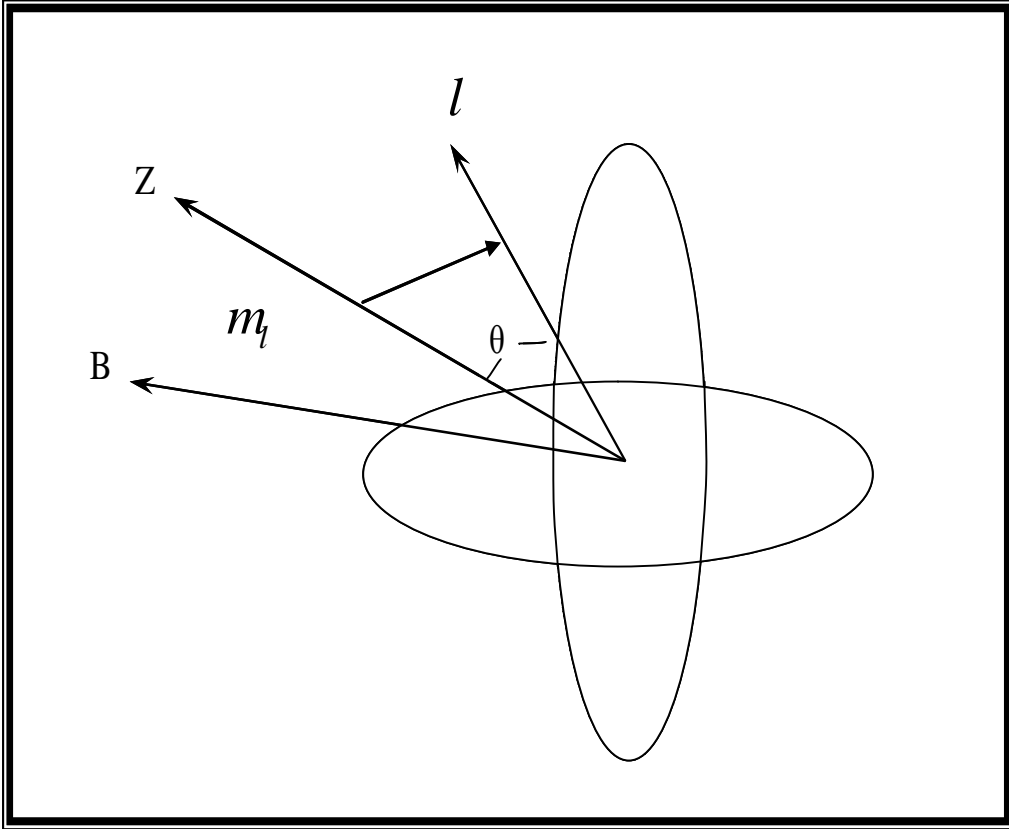
#### ٤) أعداد الكم المغناطيسية *4) Magnetic Quantum Numbers*

يعرّف ( $m_l$ ) بأنه مسقط عزم الدوران المداري حول محور المجال المغناطيسي ( $B$ )، و هو العدد الكمي المداري المغناطيسي لأي إلكترون في الذرة، و هو المسئول عن توجيه الإلكترونات في اتجاه ( $Z$ ) في الفراغ، و يعطى بالعلاقة:

$$m_l = l \cos q \quad (2.46)$$

حيث ( $\theta$ ) هي زاوية الترنح (*Precession*) لعزم الدوران المداري حول المجال المغناطيسي عندما يؤثر مجال مغناطيسي ( $B$ ) على الذرة، شكل (٢-١٩)، و في هذه الحالة تتأثر الإلكترونات (التي لها عزم مغناطيسي أيضاً) بازواج مغناطيسي يعمل على توجيه الإلكترونات في اتجاه معين في الفراغ يتحدد بقيمة ( $m_l$ ) و يكتسب الإلكترون طاقة قيمتها ( $\Delta E$ ) .

$$\Delta E = \mu_B B l \cos \theta = (e \hbar / 2Mc) B m_l \quad (2.47)$$



شكل (١٩-٢): يوضح الزاوية ( $\theta$ ) زاوية الترنح لعزم الدوران المداري حول المجال

المغناطيسي عندما يؤثر مجال مغناطيسي ( $B$ ) على الذرة.



$$\Delta E = (e \hbar B m_l / 2Mc) \quad (\text{Zeeman effect}) \quad (2.48)$$

$$\left( g = \frac{m}{L} \right) \text{ معامل } g \text{ ومعامل لانداي أو النسبة الجيرومغناطيسية}$$

### 5) *g-Factor or Lande Factor Gyro Magnetic Ratio* $\left( g = \frac{m}{L} \right)$

ويساوي النسبة بين العزم المغناطيسي ( $\mu$ ) للإلكترون و كمية التحرك المدارية ( $L$ ) للإلكترون ، و كذلك فإن كلا من ( $S$ ) و ( $L$ ) يتحركان حركة ترنحية (*Precession*) حول محصلتها ( $J$ ) مع المحافظة على وضع كلا منهما بالنسبة للآخر ، معنى ذلك أنه يوجد للذرة كمجموعة معامل و كذلك يوجد لكل مستوى طاقة معامل و هو النسبة بين العزم المغناطيسي الكلي بوحدات مغنطيون بوهر إلى عزم الدوران الكلي ، و في حالة النواة فإننا

$$\left( g_I = \frac{m_I}{m_B I} \right) \text{ نستخدم } (I) \text{ بدلاً من } (J) \text{ ، شكل (٢-٢٠) ، أي أن}$$

و بعد هذه المقدمة نعود إلى تأثير زيمان النووي وعلاقة هاميلتون

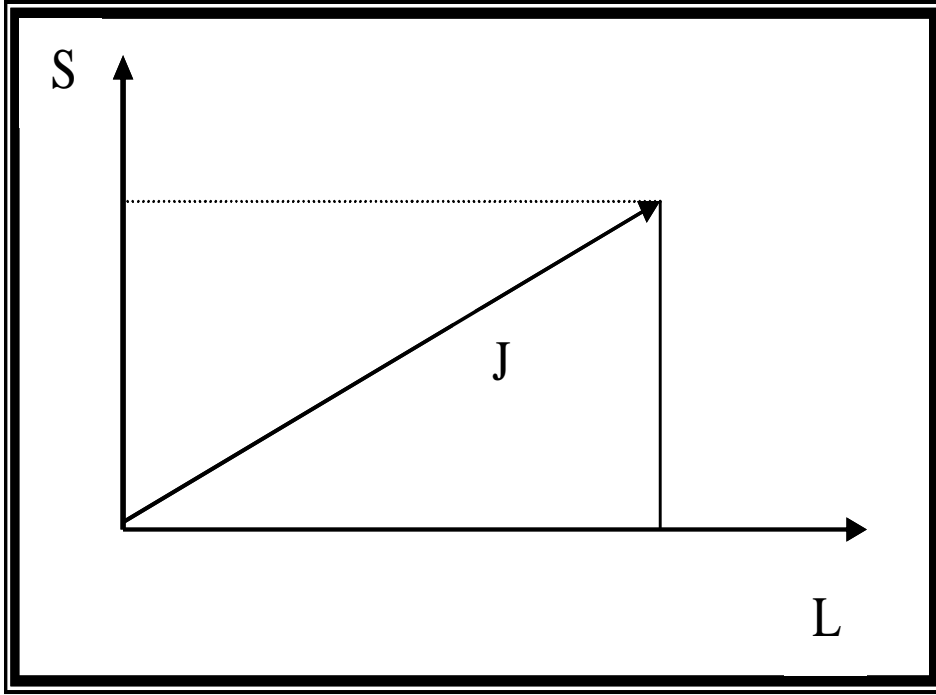
### (٢-٦-٥-٤-ب) انفلاق زيمان النووي

هناك علاقة بين تأثير زيمان وعلاقة هاميلتون التي تصف المزدوج المغناطيسي

(*Magnetic Dipole*) للتفاعل فوق الدقيق وهذه العلاقة هي:

$$\mathcal{H} = - \mu_I \cdot H \quad (2.49)$$

$$= (\text{Nuclear term}) \cdot (\text{atomic term})$$



شكل (٢-٢٠): النسبة بين العزم المغناطيسي الكلي بوحدات مغنطيون بوهر إلى عزم الدوران الكلي.

و حيث أن  $(m_l = g_l \times m_n \times I)$  فإننا نحصل على:

$$\mathcal{H} = - g \mu_n I H \quad (2.50)$$

حيث  $(\mu_n)$  المغنيطون النووي (*Nuclear Magneton*) و يختلف عن مغنيطون بوهر في أن الكتلة  $(M)$  هي وزن النيكليون بينما في حالة مغنيطون بوهر كانت  $(M)$  تمثل وزن الإلكترون ،  $(H)$  هي كثافة الفيض المغناطيسي الداخلي أو الخارجي ، و بحل معادلات الهاميلتون نحصل على القيم الذاتية (*Eigen Values*) أو القيمة المناظرة العملية للطاقة:

$$E_m = \frac{-m_l \times H \times m_l}{I} = -g_l m_l H m_l \quad (2.51)$$

و يكون عدد المدارات الناتجة بعد الانفصال مساوياً  $(2I + I)$  ويكون مسافات الانفصال بينهم متساوية و تساوي  $(\Delta E = \mu_l H / I)$  كما أن المسافة بين أقل مستوى و بين أعلى مستوى هي قيمة للمجال المغناطيسي الداخلي المؤثر  $(H)$  (*Effective Internal Magnetic Field*) الذي تراه النواة ، و طبقاً لقاعدة الانتقاء لانتقالات جاما (*Selection Rules for allowed Gamma Transitions*) تكون عدد الانتقالات في نواة الحديد  $(Fe^{57})$  هي ستة انتقالات (أربعة  $(\Delta m = 0, \pm 1)$  + اثنين  $3/2$ ) شكل (٢-٢١) ، و لذلك ينتج طيف مكون من ستة قمم المسافة بين

القيمتين 1 و 6 تتناسب مع قيمة ( $H$ ) - وهي شدة المجال المغناطيسي للتفاعل شديد الدقة - شكل (٢-٢٢) ، والإزاحة الأيزوميرية تساوي المسافة بين السرعة صفر و بين السرعة التي عند منتصف الطيف [١١٧] ، وإذا اعتبرنا التفاعلات رباعية الأقطاب الكهربائية بأنها "اضطراب" لتفاعل ثنائي القطب المغناطيسي ، فإن المستويات البديلة الثانوية (للتناظر المحوري) في هذه الحالة تُعطى من التعبير :

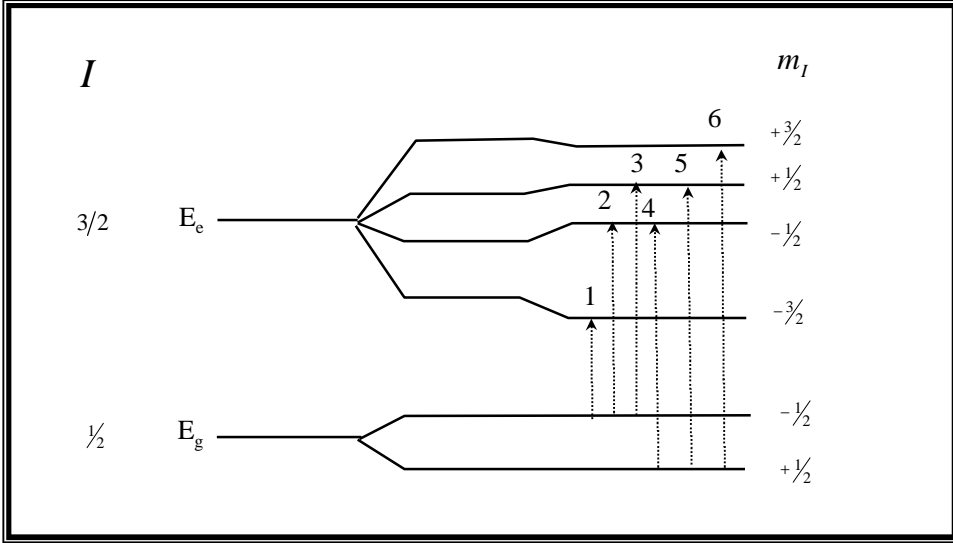
$$E = -g_I m_I H m_l + (-1) |m_l| + 1/2 \left( \frac{e^2 q Q}{4} \frac{3 \cos^2 j - 1}{2} \right) \quad (2.52)$$

حيث ( $\varphi$ ) هي الزاوية بين اتجاه المجال شديد الدقة المغناطيسي والمحور الرئيسي ( $EFG$ ) ، و المصطلح ما بين الأقواس هو تغير رباعي القطب.

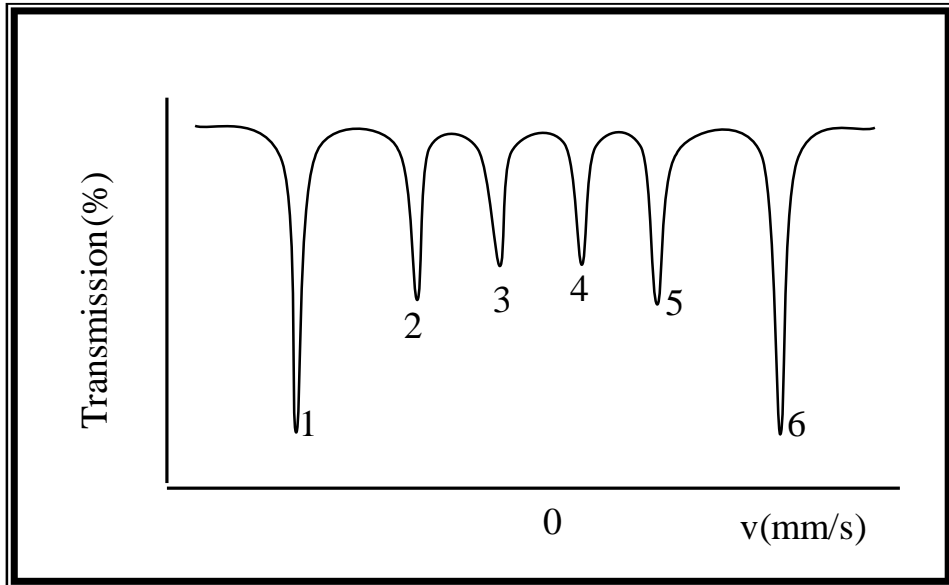
$$2e_Q = \frac{e^2 q Q}{2} \frac{3 \cos^2 j - 1}{2} = \Delta E_Q \frac{3 \cos^2 j - 1}{2} \quad (2.53)$$

يمكن كتابة مواضع القمم لطيف موسباور كدالة في كل من ( $\delta$ ) و

( $\epsilon_Q$ ) و ( $H_{fh}$ ) كالتالي:



شكل (٢-٢١): تكون عدد الانتقالات في نواة الحديد ( $Fe^{57}$ ) هي ستة انتقالات (أربعة  $+ 3/2$  و اثنين  $1/2$ ).



شكل (٢-٢٢): مخطط مستويات الطاقة المغناطيسية المشتركة وتفاعل رباعي القطب في ( $Fe^{57}$ ) ، ونتائج طيف موسباور.

$$\begin{aligned}
v_1 &= d - \left( \frac{3}{2} |g_e| + \frac{1}{2} |g_g| \right) b_N H_{hf} + e_Q = d - 0.016125 H_{hf} + e_Q \\
v_2 &= d - \left( \frac{1}{2} |g_e| + \frac{1}{2} |g_g| \right) b_N H_{hf} - e_Q = d - 0.009336 H_{hf} - e_Q \\
v_3 &= d + \left( \frac{1}{2} |g_e| - \frac{1}{2} |g_g| \right) b_N H_{hf} - e_Q = d - 0.002546 H_{hf} - e_Q \\
v_4 &= d - \left( \frac{1}{2} |g_e| - \frac{1}{2} |g_g| \right) b_N H_{hf} - e_Q = d + 0.002546 H_{hf} - e_Q \\
v_5 &= d + \left( \frac{1}{2} |g_e| + \frac{1}{2} |g_g| \right) b_N H_{hf} - e_Q = d + 0.009336 H_{hf} - e_Q \\
v_6 &= d + \left( \frac{3}{2} |g_e| + \frac{1}{2} |g_g| \right) b_N H_{hf} + e_Q = d + 0.016125 H_{hf} + e_Q
\end{aligned} \tag{2.54}$$

حيث  $(\delta)$  و  $(\varepsilon_Q)$  يـ  $(mm/s)$  ، و  $(H)$  بـ  $(kOe)$  ، فإذا عُرِفَت

سرعات القمم، فإنه يمكن تحديد البارامترات شديدة الدقة  $(H)$  و  $(\delta)$  و  $(\varepsilon_Q)$  من

العلاقات:

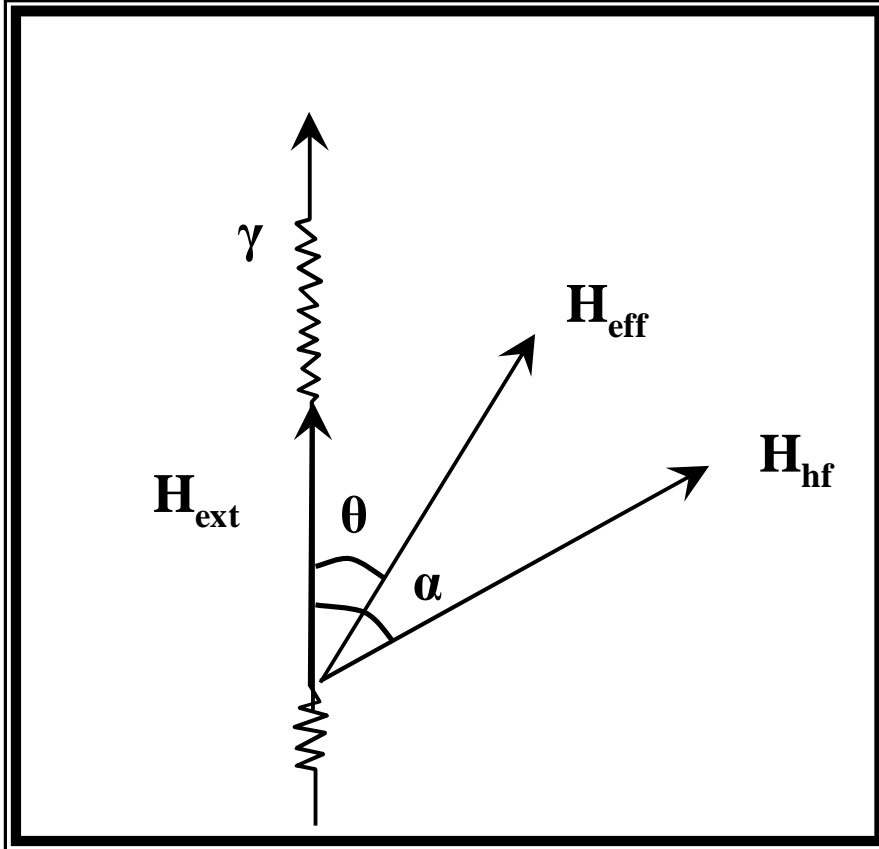
$$\begin{aligned}
H &= 31.01 (v_6 - v_1) & kOe \\
\delta &= \frac{1}{4} (v_1 + v_2 + v_5 + v_6) & mm/s \\
\varepsilon_Q &= \frac{1}{4} \{ (v_1 + v_6) - (v_2 + v_5) \} & mm/s
\end{aligned} \tag{2.55}$$

و تختلف احتمالات الانتقال أو كثافة الخط لكل زوج من القمم ، بمعنى أن:  
(1 and 6 ، 2 and 5 ، 3 and 4) في الشكل (٢-٢٢) ، وتكون الاحتمالات محكومة

بمعاملات كلبش - جوردين التالية:

$$\left. \begin{aligned} I_1 = I_6 &= 3/4 (1 + \cos^2 \alpha) \\ I_2 = I_5 &= 3(\sin^2 \alpha) \\ I_3 = I_4 &= 3/4 (1 + \cos^2 \alpha) \end{aligned} \right\} (2.56)$$

حيث ( $\alpha$ ) هي الزاوية بين المجال شديد الدقة و بين اتجاه توليد (أشعة- $\gamma$ ) للعينات متعددة التبلور ذات مجالات موجهه عشوائية فإن نسبة المساحة للخطوط الستة هي (3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3) ، و في العديد من مركبات السببيل و خصوصاً في الماغيميت (*maghemite*) ، والمساهمات الطيفية لذرات الحديد على مواضع رباعي السطوح وثمانى السطوح ، فإنه ليس من السهل تمييز أحدهما عن الآخر، وتقوم تطبيقات المجال الخارجي القوي بتزويد المتوسط لفصل المكونين لأنه في الأغلب فإن المجال الخارجي يضيف إليها (موضع - A) ، و يطرح منها (موضع -B) و هذا ما قام به الباحث أرمسترونج وآخرون (*Armstrong et al*) و ذلك في عام ١٩٦٦م [٨٢] ، بالإضافة إلى أن الخطوط عند ( $\Delta m_l = 0$ ) (الخط الثاني والخامس) من الطيف يختفي عادةً إذا أُطبق المجال الخارجي بقوة كافية على طول اتجاه (أشعة- $\gamma$ ) وذلك بالتعويض عن ( $\alpha=0$ ) في المعادلة (2.56) ، وعموماً ، فإنه في حالة تفاعل المحصل (A-A) أو (B-B) المقارن مع تفاعل (A-B) ، فإنه قد يظهر تركيب دورة مائلة ، و في هذه الحالة كما في شكل (٢-٢٣) فإن المجال



شكل (٢-٢٣): إضافة متجه للمجال المطبق ( $\dot{H}_{ext}$ ) ، والمجال الداخلي ( $\dot{H}_{hf}$ ) بزوايا

معرفة وهي ( $\alpha$ ) و ( $\theta$ ) .



المغناطيسي شديد الدقة أو المجال الفعال الأكثر ملائمة ( $\dot{H}_{eff} = \dot{H}_{hf} + \dot{H}_{ext}$ ) لا يوازي (أشعة- $\gamma$ ) كما أنه سوف تظهر خطوط ( $\Delta m_I = 0$ ) ، و يوصف مجموع المتجه المعقد بالشكل (٢-٢٣) [٧١] ، [١١٧] .

## (٢-٧) مطياف موسباور *Mössbauer Spectrometer* (2.7)

### (٢-٧-١) تعريف مطياف موسباور

#### (2.7.1) *Mössbauer Spectrometer Definition*

مطياف موسباور هو مطياف أشعة جاما أي هو مجموعة الأجهزة المستعملة لفصل مكونات طيف أشعة جاما المعقد الذي يحتوي على الطاقات المختلفة من أشعة جاما الصادرة من المصدر المشع ، ومضاف إليها وحدات لتعديل قيمة طاقات جاما حتى تحدث رنين مع أنوية المادة الممتصة و بتحليل طيف موسباور المعقد (*Complex Mössbauer Spectrum*) بواسطة تحديد شكل خط رنين موسباور هل هو شكل لورنتز أم شكل جاوس أم خليط منهما طبقاً لنوع مادة الممتص ، وهل هي بلورية أم غير بلورية أم مكونة من حبيبات حجمها منتظم أو لها توزيع وبتحديد شكل خط الرنين يمكن استخلاص الخواص الكيميائية والكهربائية والمغناطيسية والتركيبية لذرات المادة الممتصة وذلك بمقارنة (أشعة- $\gamma$ ) الرنينية قبل وبعد خروجها من نواة الممتص.

### (٢-٧-٢) الأنظمة المستخدمة في أجهزة الموسباور

#### (2.7.2) *The Systems which Used on The Bodies of Mössbauer*

يستخدم عادة أحد نظامين للترتيب الهندسي لأجهزة المطياف عند إجراء تجارب موسباور وهما نظام النفاذية ونظام الاستطارة.

**(٢-٧-٢-١) نظام النفاذية**

يُستخدم هذا النظام في تجارب الامتصاص عندما يراد دراسة التركيب الداخلي للمادة الممتصة حيث تخترقها أشعة جاما ، و يوضح شكل (٢-٢٤) ترتيب الأجهزة في هذه الحالة (كما في حالة نظام القياس في هذه الرسالة).

**(٢-٧-٢-٢) نظام الاستطارة**

و يُستخدم عندما يُراد دراسة السطح الخارجي للمادة الممتصة حيث تقاس أشعة جاما المنعكسة من السطح ، شكل (٢-٢٥) .

**(٢-٧-٣) أنواع مطياف موسباور****(2.7.3) Mössbauer Spectrometer Kinds**

يوجد نوعان من مطياف موسباور وهما:

**(٢-٧-٣-١) مطياف موسباور ذو السرعة الثابتة**

و هذا المطياف يتكلف زمن قياس طويل جداً ، و يتضح صورته كما بالشكل

(٢-٢٦) ، و يحتاج هذا النوع إلى أجهزة دقيقة ومعقدة .

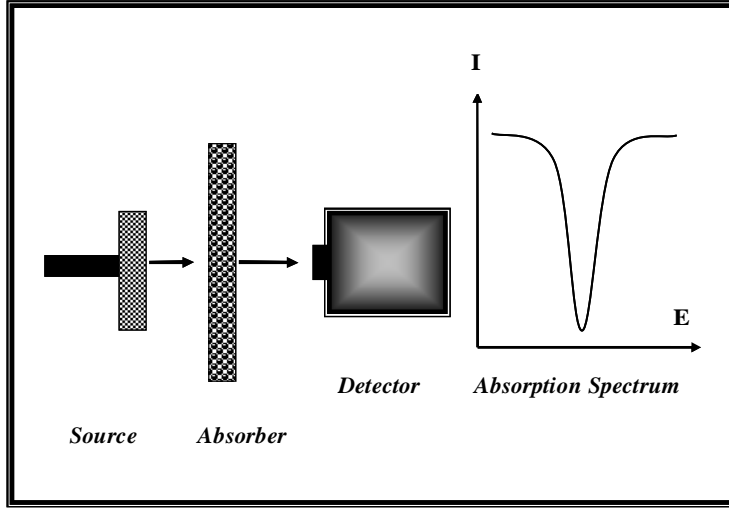
أما النوع الثاني من أنواع مطياف موسباور وهو المستخدم في هذا البحث فهو:

**(٢-٧-٣-٢) مطياف موسباور ذو العجلة الثابتة**

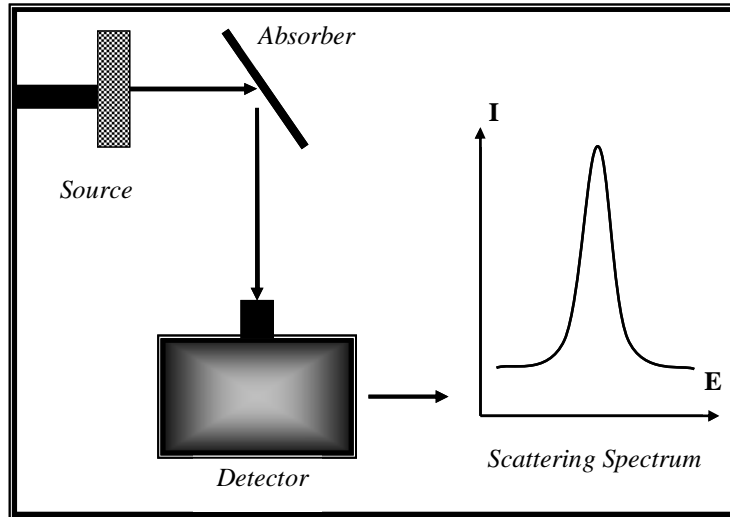
و هو ذو سرعة متغيرة، وفي هذا المطياف يكتسب المصدر المشع عديد من سرعات دو بلر

النسبية في عملية تشغيل واحدة يوضح الرسم التخطيطي شكل (٢-٢٧) الأجزاء الرئيسية

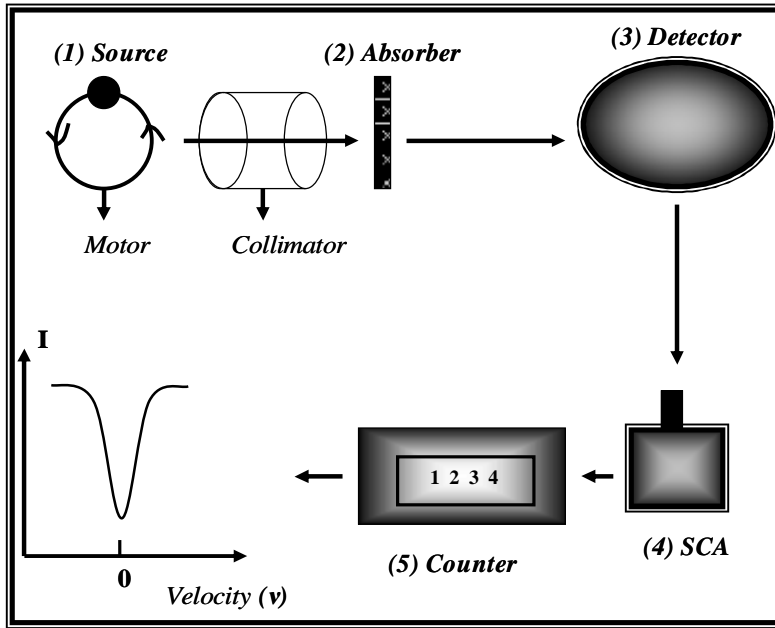
التي يتكون منها مطياف موسباور ذو العجلة الثابتة.



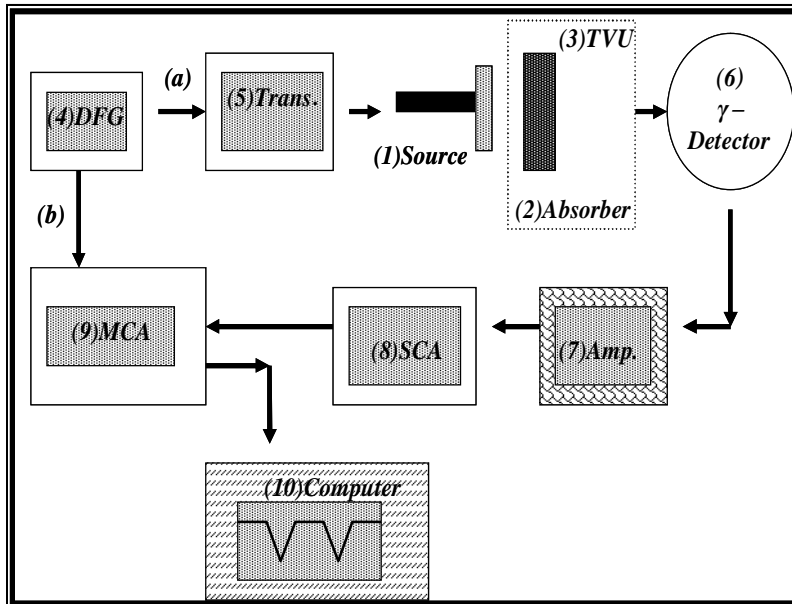
شكل (٢-٢٤): ترتيب الأجهزة في حالة نظام النفاذية لمطياف الموسباور.



شكل (٢-٢٥): ترتيب الأجهزة في حالة نظام الاستطارة لمطياف الموسباور.



شكل (٢-٢٦): مطياف موسباور ذو السرعة الثابتة.



شكل (٢-٢٧): الأجزاء الرئيسية التي يتكون منها مطياف موسباور ذو العجلة الثابتة.

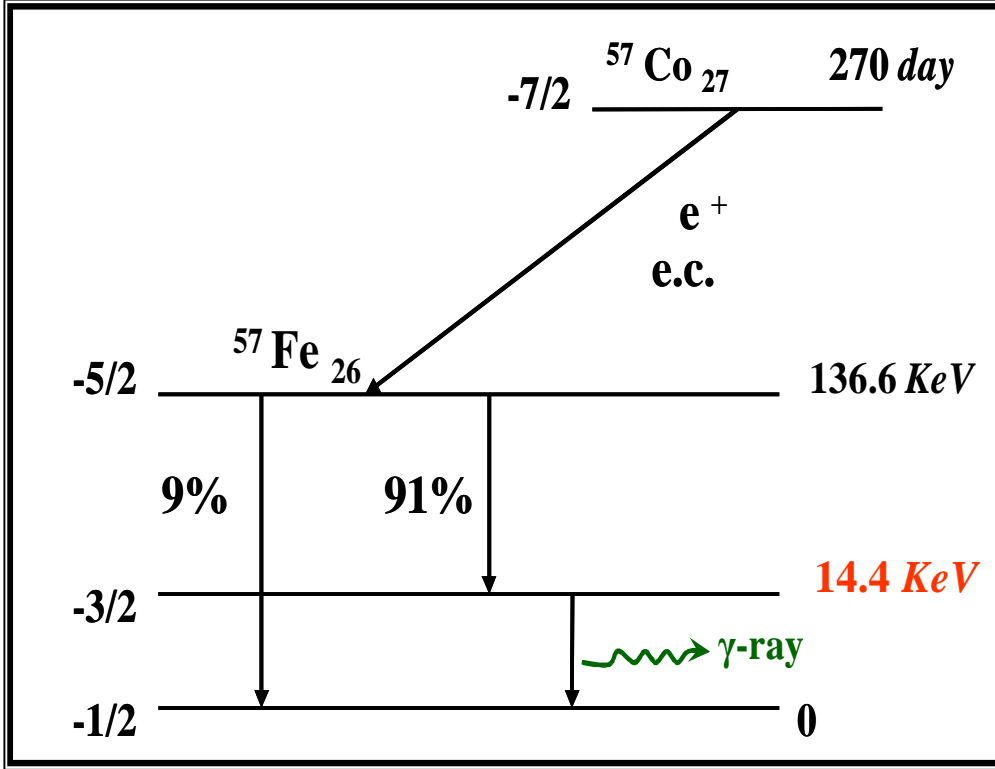
## (٢-٧-٤) مكونات مطياف موسباور ذو العجلة الثابتة

### (4.7.2) *Mössbauer Spectrometer Contents with Constant*

#### *Accelerator*

#### المصدر المشع : مصدر كوبات ← الحديد

يحضر المصدر المشع عن طريق إجراء التفاعلات النووية باستخدام الأيونات المعجلة أو النيوترونات من المفاعلات الذرية لإجراء التفاعل المتسلسل مع اليورانيوم ( $U^{235}$ ) الذي يعمل كوقود للمفاعلات النووية فمن نواتج انشطار اليورانيوم نحصل على الحديد من النظائر المشعة ، وفي حالتنا عندما نريد دراسة مركبات الحديد فإننا نفضل نظير ( $Co^{57}$ ) من نواتج انشطار اليورانيوم ( $U^{235}$ ) و يفصل على هيئة سائل كلوريد الكوبات الذي يتخلل إلى ( $Fe^{57}$ )، شكل (٢-٢٨) ، و يتم تركيزه وتوضع منه عدة قطرات على شريحة حاملة (*Substrate*) يكون لها تركيب بلوري متماثل مكعب حتى لا تحدث تغيير في مستويات الطاقة في نواة الحديد نتيجة تأثير رباعي القطب الكهربائي كذلك يكون لها خاصية الدايامغناطيسية حتى لا تحدث تأثير زيمان النووي (*Nuclear Zeeman Effect*) ، وتصنع الشريحة من عنصر البلاديوم (Pd) أو عنصر الكروميوم (Cr) أو الروديوم (Rh) ، ولتثبيت الكوبات على (Pd) أو (Cr) تستخدم طريقة الترسيب الكهربائي للحصول على توزيع متجانس للمادة المشعة فوق المادة الحاملة ، و معنى هذا أن نويات ( $Fe^{57}$ ) تتكون داخل شبكة من الكوبات مترسبة على (Pd) أو (Cr) أو .... وهذه الشبكة تختلف عن الشبكة التي سيوجد فيها المادة الممتصة ولذلك نستخدم مولد سرعات دو بلر لتعديل طاقة أشعة جاما لإحداث الرنين، وذلك كما قد تمت الإشارة عنه سابقاً.



شكل (٢-٢٨): دراسة مركبات الحديد بفصل نظير ( $\text{Co}^{57}$ ) من نواتج انشطار اليورانيوم

و يفصل على هيئة سائل كلوريد الكوبالت الذي يتحلل إلى ( $\text{Fe}^{57}$ ) . ( $\text{U}^{235}$ )

### **k المادة الممتصة Absorber**

و هي عبارة عن المادة الصلبة المراد دراستها وإجراء البحوث عليها مع ملاحظة أن هذه المادة يجب أن تحتوي على نفس نظير عنصر المصدر المشع في أحد مركباته كما يجب تحضيرها على هيئة مسحوق ( $200\text{ mg}$  ~) أو شريحة رقيقة ( $200\text{ mil}$  حيث  $1\text{ inch} = 1000\text{ mil}$ ) فمثلاً في حالة ما يكون المصدر ( $\text{Fe}^{57}$ ) لابد أن تكون المادة الممتصة محتوية على الحديد ( $\text{Fe}^{57}$ ) وهو موجود في الطبيعة abundance بنسبة (2 %) (مثل كبريتات الحديد - كلوريد الحديد - الصلب - سبائك الحديد....).

### **I وحدة تغيير درجة الحرارة Temperature Variation Unit**

ونظراً لتغيير الخواص الفيزيائية للمادة المراد دراستها مع تغيير درجة الحرارة ، لذلك يلزم في بعض الأحيان استخدام وحدة تبريد (وفرن التسخين) لتبريد (أو تسخين) عينات المادة الممتصة عند درجات حرارة مختلفة سواء منخفضة أو مرتفعة ، كذلك في حالة دراسة بعض المواد السائلة فإنه يلزم قياسها في درجات منخفضة حتى تتجمد وتصبح على هيئة مادة صلبة. كما يستخدم التبريد والتسخين لدراسة خواص الشبكة البلورية للمواد حيث تتغير الخواص الفيزيائية بتغيير درجات الحرارة.

### **m مولد الدالة (الموجات) الرقمي Digital Function Generator**

عبارة عن دائرة إلكترونية يخرج منها موجات على هيئة منحنى الجيب أو على هيئة أسنان المنشار (*Saw Tooth*) أو نبضة ثلاثية تخرج أحد هذه الأشكال الثلاثية شكل (٢-٢٩) ، وتسير كما في شكل (٢-٢٧) في طريقتين (*a*) إلى وحدة مولد حركة أو سرعة دوولر، والطريق الآخر (*b*) وتذهب إليه النبضة في زمن متوافق (*synchronized*) مع النبضة التي تغذي المحلل متعدد القنوات أي أن الفرعين (*a*) و (*b*) يعملان في نفس

اللحظة أي أن الحركة تتولد وفي نفس اللحظة يفتح المحلل متعدد القنوات كل قناة بعد الأخرى لتستقبل نبضات أشعة جاما الرنينية وتعطي طيف رنين الامتصاص كما في شكل الطيف الموجود في شكل (٢-٢٦) و موضح إشارته بشكل (٢-٢٩) .

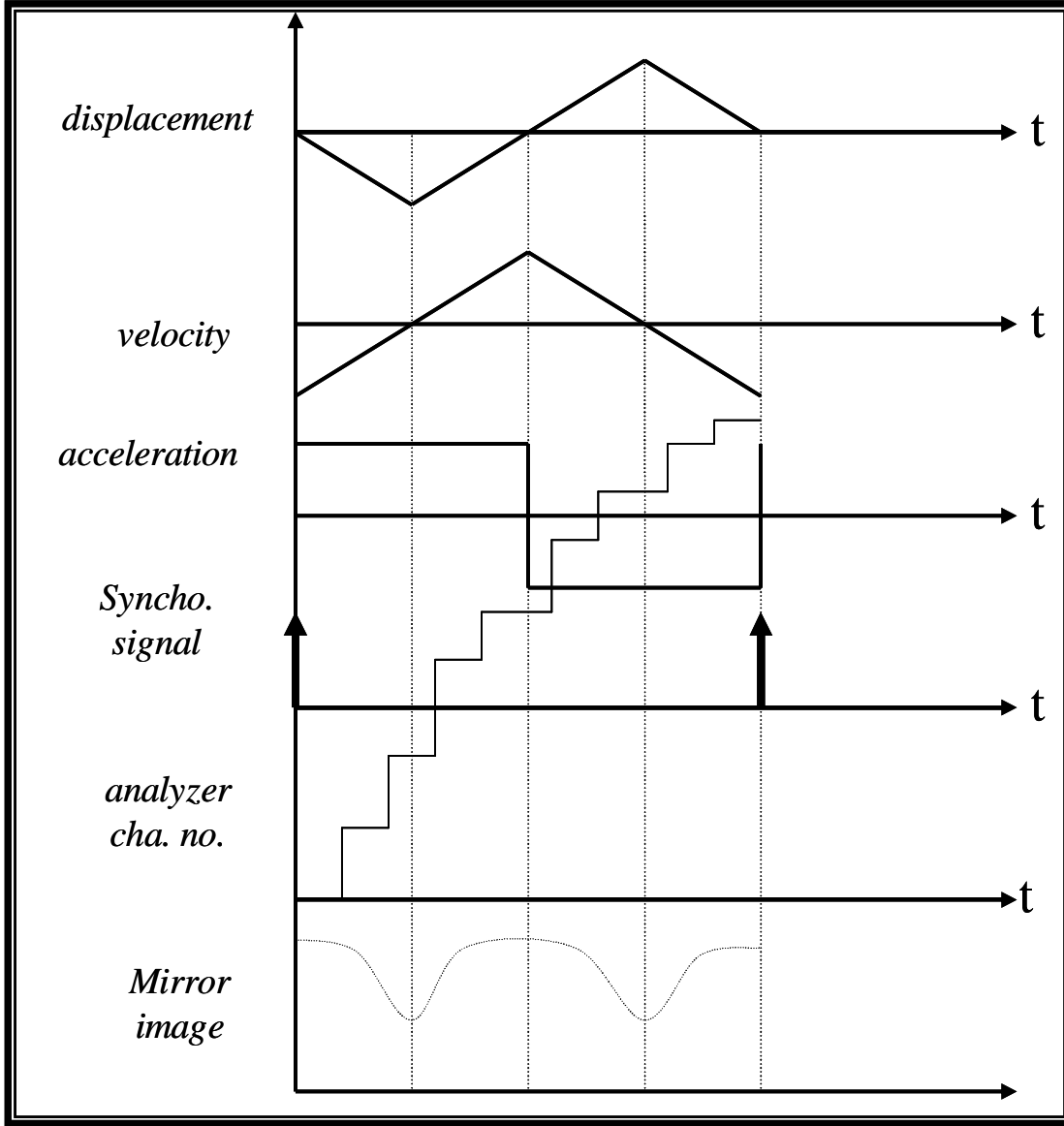
### **n مولد حركة دوبلر Doppler Driving Motion Transducer**

إن نظرية تغيير السرعة النسبية للمصدر بالنسبة للمادة الممتصة تبنى على أساس ظاهرة دوبلر عن طريق توليد حركة ميكانيكية ذات سرعة ( $v$ ) تتناسب طردياً مع التغيير في الطاقة ( $\Delta E$ ) ويعطي التغيير في الطاقة بعلاقة دوبلر ( $\Delta E = E_D \pm v/c$ ) ، و يتكون المولد من ملف كهربائي طوله ( $L$ ) يمر فيه التيار المتردد أي النبضة الثلاثية (سالبة ثم موجبة) الوارد من مولد النبضات الرقمي وهذا الملف موضوع داخل مجال حث مغناطيسي ثابت مقداره ( $B$ ) فتتولد في الملف قوة لورنتز المغناطيسية ( $F$ ) ( $Lorentz Force$ ) ، و عندما نثبت المصدر المشع (أو المادة الممتصة لأجل تكون العجلة أو الحركة النسبية) على قضيب الألومنيوم فإنه يتحرك بالسرعة المطلوبة ( $v$ ) التي نحددها مقدماً بالتعويض بالمعادلة ( $F = q v B = I L B$ ) حيث  $\{ I \}$  شدة التيار و يساوي الشحنة الكهربائية ( $q$ ) مقسومة على الزمن } ، و تستخدم طريقة التغذية الخلفية ( $feed\ back$ ) بين مولد النبضات ومولد الحركة لضبط أي خطأ في السرعة ، كذلك تتحول السرعة من قيمة موجبة إلى سالبة في الدورة الكاملة للنبضة الكهربائية شكل (٢-٢٩) .

### **O كاشف أشعة جاما Gamma Detector**

يستخدم في دراسة ظاهرة موسباور مدى عريض من طاقات جاما تبدأ بوضع ( $KeV$ ) حتى ( $150 KeV$ ) و يستخدم أي كاشف كهربائي لتحويل أشعة جاما إلى نبضات كهربائية يتناسب جهدها مع طاقة أشعة جاما الخارجة من المادة الممتصة.





شكل (٢-٢٩): الأشكال الثلاثة للنبضات الخارجة من الدائرة الإلكترونية المكونة

مولد الدالة (الموجات) الرقمي.

• العداد (الكاشف) التناسبي *Proportional Counter*

يعمل بقدرة تحليل عالية في مدى الطاقة الصغيرة ولكن كفاءته نقل بصورة كبيرة عندما تزيد طاقة جاما عن (40 KeV) .

• العداد (الكاشف) الوميضي *Scintillation Counter*

يعمل من (5 KeV) حتى نهاية مدى طاقة جاما التي تحدث رنين ولكن قدرته التحليلية ضعيفة جداً عند الطاقات المنخفضة لدرجة يصعب معها التفريق والفصل بين أشعة جاما والأشعة السينية التي تتولد من حركة الالكترونات خارج نفس النواة.

**Pulse Amplifier المكبر**

ويتصل بكاشف أشعة جاما وحدة المكبر المبدئي (*Preamplifier*) حيث أن قدرة تكبيره ليست كبيرة ولكن معاوقته كبيره (*High Impedance Output*) لكي يحفظ النبضة الكهربائية الخارجة من العداد من التشوه لأنها صغيرة للغاية في حدود مللي فولت ، ثم المكبر الأساسي (*Main Amplifier*) و يقوم بتكبير الإشارة الخارجة من المكبر المبدئي كما أن قوة تكبيره عالية حيث يصل بالإشارة إلى بضع فولتات حتى يسهل التعامل معها بعد ذلك في الوحدات التالية.

**المحلل أحادي القناة**

**مميز النبضات *Single Channel Analyzer (Discriminator)***

تستخدم تجربة موسباور طاقة محددة القيمة في حين يخرج من المصدر المشع عدة طاقات لذلك يستخدم المحلل أحادي القناة في فصل الطاقة المطلوبة فقط عن باقي الطاقات للتعامل معها. حيث يسمح بمرور نبضة لها جهد محدد و يخرج من مصدر ( $Fe^{57}$ ) ثلاثة طاقات لأشعة جاما هي (136.6, 122, 14.4 KeV) من هذه الطاقات فإن الطاقة (14.4 KeV) هي التي تعطي رنين، لذلك يلزم التخلص من النبضات الناتجة عن الطاقات

(136.6 , 122 KeV) و يقوم بذلك المحلل أحادي القناة ، وهنا يجب أن نذكر إلى أننا استخدمنا في الدراسة الحالية طاقة (14.4 KeV) ونتجاهل الطاقات الأخرى لأن مساحة مقطع الرنين النووي لهذه الطاقات صغير جداً .

### **r** محلل متعدد القنوات **Multichannel Analyzer**

يتكون من (256) محلل أحادي القناة أو أكثر ، كل قناة تسمح بمرور نبضة لها جهد محدد ثم القناة التي بعدها تسمح بمرور نبضة لها جهد أعلى بمقدار صغير ومحدد وهكذا وتقوم موجة زمن التوافق (*Synchronized*) الواردة من مولد النبضات الرقمي خلال المسار (*b*) بفتح كل قناة على التوالي لاستقبال أشعة جاما ذات الطاقة المناظرة لكل قناة . وتتكون الموجه في شكل (٢-٢٦) من خطوات تناظر ، كل خطوة قيمة محدودة للسرعة وبالتالي قيمة محددة لطاقات أشعة جاما تقوم كل خطوة من هذه الخطوات بفتح قناة في جهاز متعدد وتسجيل النبضة الخاصة بشدة أشعة جاما عند هذه الطاقة داخل هذه القنوات ، و كل قناة تناظر زيادة في السرعة مقدارها ( $\Delta v$ ) معنى هذا أن عمود الحركة "الألومينيوم" (*shaft drive*) يمضي أزمنة متساوية عند كل زيادة من السرعة مقدارها ( $\Delta v$ ) أي أن تغير السرعة يتزامن مع تغير رقم القناة. وهذا يؤدي إلى أن أشعة جاما التي لها سرعة (طاقة) محددة سوف تسجل في نفس القناة باستمرار ، ويمكن أن نرى الطيف المتراكم على الشاشة بعد ملايين من النبضات الخارجة من مولد النبضات والتي تستغرق العديد من ساعات القياس أي ساعات تجميع الطيف.

### **S** الكمبيوتر

يستخدم في تشغيل بعض وحدات المطياف طبقاً لأوامر تصدر من الكمبيوتر للوحدات عن طريق برنامج خاص، كذلك يُستخدم الكمبيوتر في استدعاء الطيف وتحليله ببرنامج خاص مبني على أساس أن شكل خط الطيف هو شكل لورنتز أو

جاوس أو خليط منهما (*Lorentzian or Gaussian or Voigt line shape*) ثم يقوم بحساب بارامترات موسباور لكل موقع من مواقع الحديد (الإزاحة الأيزوميرية - الانفلاق رباعي القطب - شدة المجال المغناطيسي الداخلي الناتج من انفلاق زيمان - اتساع خط الرنين - شدة خط الرنين - نسبة الحديدوز إلى الحديدك.....) ثم تقوم برسم الطيف (المحلل) (*analysed*) أو الملائم (*fitted*) عند توصيله بطابعة (*printer*) [١١٧] ، ويظهر كلاً من شكل (٢-٣٠) و (٢-٣١) و (٢٠-٣٢) أجزاء مطياف موسباور الذي تم القياس عليه بكلية العلوم للبنين بجامعة الأزهر بجمهورية مصر العربية بزيارة علمية لها.

## (٢-٨) تقنية قياسات المجهر الإلكتروني الماسح

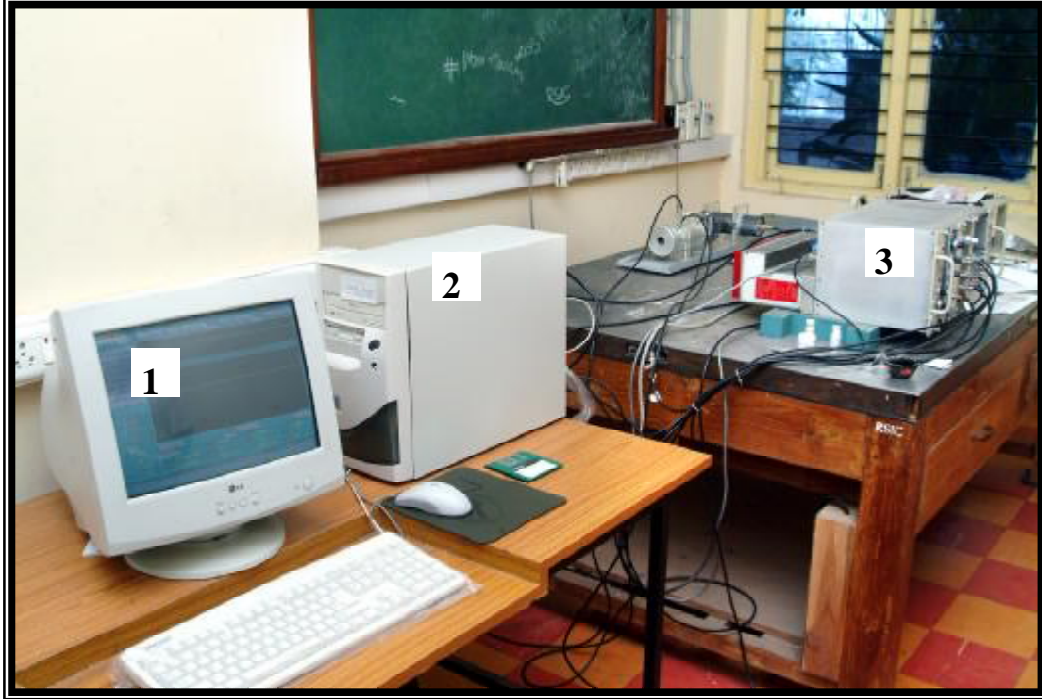
### (2.8) *Scanner Electronic Microscope Measurements*

#### *Technique (SEM)*

#### (٢-٨-١) تعريف جهاز المجهر الإلكتروني الماسح

##### (2.8.1) *Scanner Electronic Microscope Body Definition*

هو أحد أنواع المجاهر الإلكترونية و التي تقوم بتصوير أسطح العينات وشكلها الخارجي مما يتيح التعرف على التفاصيل الدقيقة لطبوغرافيا السطح، ويتم ذلك بمرور شعاع من الإلكترونات فوق سطح العينة المراد فحصها حيث تتفاعل الكترونات الشعاع الساقط مع ذرات سطح العينة لتنتج إشارات الكترونية تعبر عن طبيعة وشكل سطح العينة ومم تتكون ، و صفات أخرى مثل التوصيل الكهربائي وطبيعة ذرات المادة ، و ينتج المجهر الإلكتروني الماسح صوراً عالية الجودة (*High Resolution*) ثلاثية الأبعاد لسطح العينة ، و تتميز الصور الناتجة من المجهر الإلكتروني الماسح بأنها ذات عمق كبير، كذلك يمكن



شكل (٢-٣٠): صورة توضح الأجزاء المكوّنة لمطياف الموسباور ذو العجلة الثابتة حيث:

١. شاشة جهاز الحاسوب

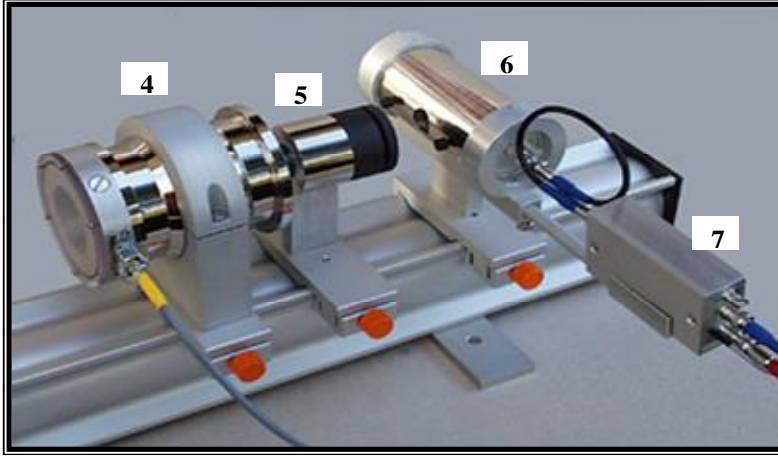
٢. محلل متعدد القنوات (وهو كرت داخل نظام الحاسوب)

٣. (NIM) يحتوي على :

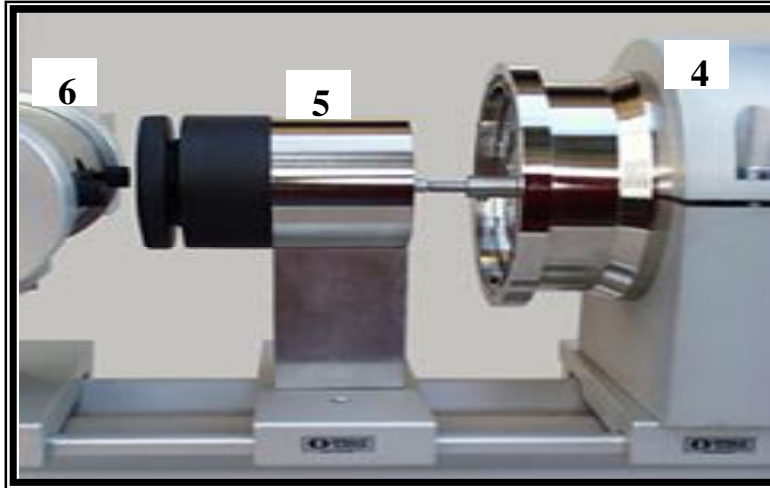
(١) كرت التحكم بالسرعة.

(٢) المكبر

(٣) محلل أحادي القناة للحصول على الطاقة (14.4 KeV) فقط.



شكل (٢-٣١): صورة توضح مكان انطلاق أشعة جاما من المصدر واستقبالها من العينة



شكل (٢-٣٢): صورة مكبرة لمكان انطلاق أشعة جاما من المصدر واستقبالها من العينة.

٤. مولد سرعة دوبلر (المصدر المشع).

٥. ماسك العينة.

٦. كاشف أشعة جاما.

٧. مكبر أولي

الحصول على مدى واسع من التكبيرات عالية الجودة بدءاً من (25 مرة) - أي مساو لقوة تكبير العدسة اليدوية - حتى (25000 مرة) و هي قوة تكبير المجهر الضوئي.

(٢-٨-٢) كيف يعمل المجهر؟

### (2.8.2) How The Microscope is Working?

يظهر شكل (٢-٣٣) لنا جهاز الميكروسكوب الإلكتروني الماسح الذي تم القياس

عليه بجامعة الطائف ، ويمكننا بيان طريقة عمله كالتالي:

عند فحص عينة غير موصلة للكهرباء (*non conductive*) فإنها عادة تغطي بطبقة رقيقة من معدن الذهب أو البلاتينيوم لإثارة سطح العينة على إطلاق المزيد من الإلكترونات التي يلتقطها مستقبل للإلكترونات الثانوية لترسم صورة السطح بدقة متناهية ، و عندما تتعرض العينة لشعاع الإلكترونات داخل المجهر الماسح فإنها تطلق الإنبعاثات التالية:

- ١ . إلكترونات ثانوية (*Secondary Electrons*).
- ٢ . إلكترونات مرتدة (*Back Scattered Electrons*).
- ٣ . أشعة سينية (*X - Ray*).
- ٤ . إلكترونات شاردة (*Auger Electrons*).
- ٥ . إلكترونات نافذة (*Penetrating Electrons*) تتفد من خلال العينة.
- ٦ . إلكترونات ممتصة (*Absorbed Electrons*).

ولمعرفة هذه الإنبعاثات توجد أنواع خاصة من المستقبلات الكاشفة (*Detectors*)

تسجل وجود هذه الإنبعاثات لتكشف عن طبيعة وتركيب العينة ومن أشهر هذه المستقبلات:-

(١) كاشف الإلكترونات الثانوية (*Secondary Electron Detector*) ذلك الذي يسجل

الإلكترونات الثانوية ليكون صورة سطح العينة.



شكل (٢-٣٣): صورة توضح جهاز المجهر الإلكتروني الماسح بجامعة الطائف.



(٢) كاشف الإلكترونات المرتدة (*Back Scattered Electron Detector*) ذلك الذي يسجل الإلكترونات المرتدة من العينة نتيجة الانتشار المرن (*Elastic Scattering*) ، وعادة ما يستخدم شعاع الإلكترونات المرتدة مع الأشعة السينية الناتجة والمميزة للعينة (٣) في تحليل العينات (أي معرفة معلومات العناصر المكونة لها ونسب هذه العناصر) ، ومن المعروف أن شعاع الإلكترونات المرتدة يعتمد على العدد الذري للذرات التي تتكون منها العينة ، أيضا تستخدم الإلكترونات المرتدة في تصوير العينات المصبوغة بالذهب الغروي وذلك لتمييز الأنسجة والبروتينات المناعية من قطر (5~10 nm) والتي يصعب الكشف عنها باستخدام شعاع الإلكترونات الثانوية.

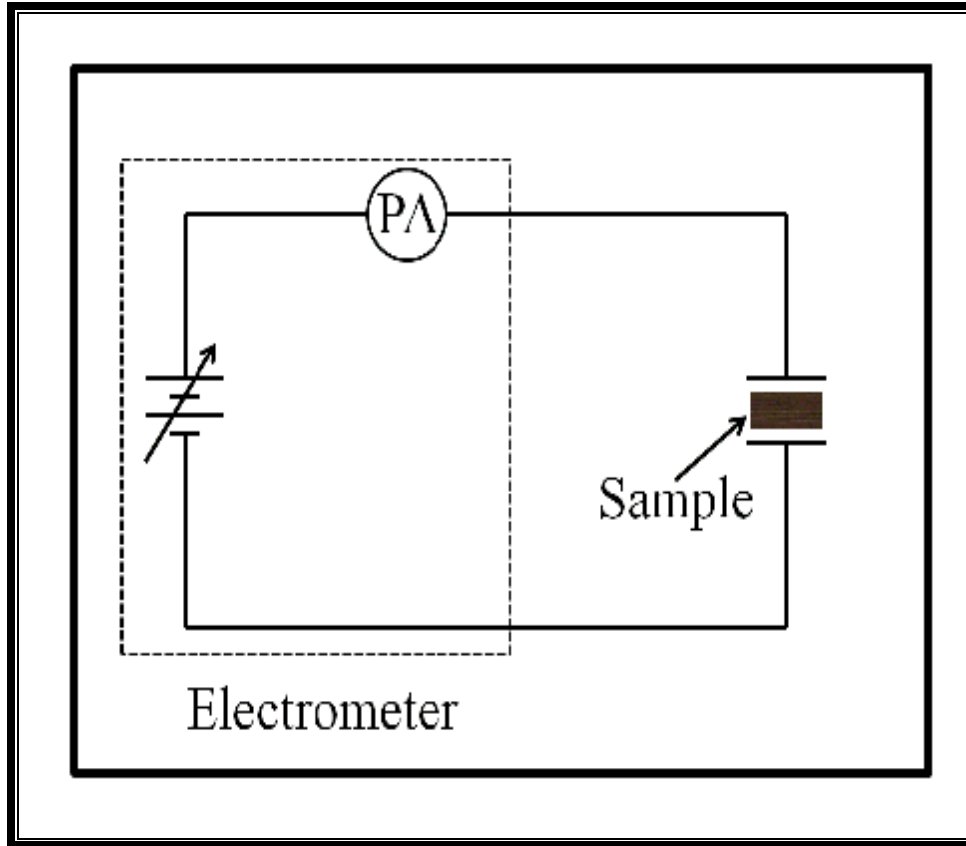
(٤) كاشف الأشعة السينية (*X - Ray Detector*) ذلك الذي يسجل الأشعة السينية المنبعثة من العينة الناتجة من تعرضها لشعاع الإلكترونات حيث يتم تحريك الكترونات من المستويات الداخلية (*Inner Shells*) في ذرات العينة مكونا كترونات عالية الطاقة لتملأ المستوى وتتطلق طاقة في صورة أشعة سينية تعبر عن نوع العنصر في العينة ونسب تواجدته.

## (٢ - ٩) بناء دائرة تعمل بالحاسوب لإجراء القياسات الكهربائية

### *(2.9) Made Electrical Circle to working by Computer for taking Electrical Measurements*

لقد تم إجراء قياس الموصلية الكهربائية بتغيرها مع درجة الحرارة لكل من فرايت النيكل و فرايت الخارصين الجاف والذي كان في صورة المسحوق بعد أن أجري عليها نفس ظروف التحضير بالطريقة المذكورة سابقاً في هذا الباب (طريقة الترسيب المشترك) ، ويمكننا أن نلخص خطوات هذا القياس كالتالي:

- (١) تم كبس مسحوق العينة أولاً تحت ضغط ( $2.5 \text{ ton/cm}^2$ ) باستخدام المكبس الهيدروليكي حيث حصلنا على أقراص دائرية ذات قطر مساوي ( $10 \text{ mm}$ ) و سمك ( $1 \text{ mm}$ ) .
- (٢) تم دهن سطحي العينات جيداً بدهان الفضة لعمل قطبين بحيث يمكن أن تتم عملية التوصيل الكهربائي ومرور التيار بين قطبيها .
- (٣) تم وضع العينة على أقطاب من (*stainless steel*) ثم توضع داخل غرفة التسخين والتي كانت من النوع (*Opt. Stat DNV (Oxford)*) حيث كانت مفرغة تحت ضغط أقل من ( $386$ ) مللي بار ، حيث تم استخدام (*Pfeifer vacuum pump model TMH071P, Germany*) لتفريغ الهواء من غرفة التسخين (الفرن).
- (٤) تم بعد ذلك قياس الموصلية الكهربائية للتيار المستمر ( $\sigma_{dc}$ ) بتغيير درجة الحرارة و ذلك باستخدام متحكم في تغيير وضبط درجة الحرارة من النوع (*ITC 503S, Oxford*).
- (٥) كان مدى درجة الحرارة المستخدمة في القياس من ( $300 \sim 500 \text{ }^\circ\text{K}$ ) باستخدام إلكترومتر كيثلي ( $6517$ ) (*Electrometer, Keithley*).
- (٦) تم توصيل الدائرة الكهربائية مع الحاسوب لرصد النتائج ورسم كل نقطة مرصودة مباشرة في الجرافر لنحصل على علاقة تربط بين ( $1000/T$ ) و ( $\ln \sigma_{dc}$ )
- (٧) تم كذلك قياس المقاومة النوعية الكهربائية باستخدام طريقة ثبات التيار لقياس المقاومة لأقل من ( $0.1 \text{ k } \Omega \sim 200 \text{ G } \Omega$ ) بدقة تصل ( $0.2 \%$ ) ، و يبين شكل (٢-٣٤) الدائرة الكهربائية التي تم استخدامها..



شكل (٢-٣٤): الدائرة المعتمدة في القياسات الكهربائية للعينة

## الفصل الثالث

### النتائج العملية والمناقشة

### *Experimental Results and Discussions*

(٣ - ١) دراسة تركيب مسحوق مركب أكسيد التيتانيوم الحديدي

النانومتري ( البسيدوبروكايت )  $Fe_2TiO_5$

#### *(3.1) Study of Nano Metric Ferric Pseudobrookite*

#### *Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> Powder*

##### *(3.1.1) Introduction*

##### *(٣ - ١ - ١) مقدمة*

لقد تم تقديم دراسة مركب أكسيد التيتانيوم الحديدي والذي يعرف بالبسيديوبروكايت ( $Fe_2TiO_5$ ) (*pseudobrookite*) حتى نبيّن الحالة الزجاجية المغزلية لمحور أحادي متباين الخواص عند درجات حرارة منخفضة [٨٣] ، و مثل هذه الأكسيدات لهذا المركب - والذي ممكن أن نرّمز له بالرمز (Fe-Ti) - فلها العديد من الاستعمالات في علم الإلكترونيات المجهرية و في الإحساس بالغاز و في علم البصريّات اللاخطية و كذلك في التطبيقات المغناطيسية ، و بالنظر إلى التركيب البللوري للمركب ( $Fe_2TiO_5$ ) فإننا نجد أنه من النوع المعيني المستقيم بمجموعة فراغية ( $D_{2h}^{17}$ ) (*Cm*) ، و تحتل الأيونات المعدنية في هذا التركيب مجسمين ثمانيين متوازيين من الأكسجين ، أحدهما مشوّه ، و تحدد (8f)

مواقع ، و الآخر متماثل و تحدد (4c) مواقع ، و على كل حال ، فإنه من الصعب تحضير هذه المادة بحيث تكون خالية من أطوار الشائبة البسيط [٨٥،٨٤] ، هذا بالإضافة إلى أن هناك اختلاف على توزيع الأيونات ( $Fe^{3+}$ ) و ( $Ti^{4+}$ ) بكونها موزعة بشكل عشوائي أو بشكل تفضيلي على المواقع المعدنية [٨٦،٨٣] .

وتكمن فائدة قدرة التكنولوجيا النانومترية في تعديل التراكيب التحتية في مستواها الذري و في تغيير الخصائص الفيزيائية للمادة التي في حالتها الحجمية [٨٧] ، و نستهل هذا العمل البحثي في شرح النتائج المعملية للمركب ( $Fe_2TiO_5$ ) الذي تم تحضيره باستخدام طريقة تقنية الأوكسالات ، حيث تستطيع هذه التقنية من إنتاج مواد متجانسة في حجم النانومتر و ذلك عند درجات حرارة معالجة منخفضة و في تكلفة مادية أقل نسبياً [٨٨] ، وبالنظر إلى تركيب مركب (Fe-Ti) في بيانات الأبحاث السابقة ،فأنا نجد أنها تعطي

#### النتائج التالية:

(١) يكون حدود مجال الأوستنايت (وهو محلول جامد ومتجانس من الحديد والكاربون) ومجال {الأوستنايت + الفرايت} موضوع عند {Ti wt.% (1.24) and (0.69)} على الترتيب.

(٢) تصل قابلية ذوبان التيتانيوم في الفرايت (حديد ألفا) إلى حدها الأعلى عند {Ti wt.% (8.4)} في درجة حرارة الانصهار ( $1289^{\circ}C$ ) ، و لكنها تتناقص في درجات الحرارة الأقل مثل {Ti wt.% (0.53)} عند درجة حرارة ( $600^{\circ}C$ ) و {Ti wt.% (0.15)} عند درجة حرارة ( $400^{\circ}C$ ) ، و هذا الاختلاف في قابلية ذوبان التيتانيوم هو الذي عمل على تقسية سبائك مركب (Fe-Ti) المترسبة [٨٩] .

(٣) يتضح كذلك أن درجة الحرارة تلعب دوراً كبيراً في تشكيل سبائك التيتانيوم الحديدية.

و نحن في هذه الدراسة في صدد شرح هذه البارامترات التي ذكرنا بأنها تؤثر على عملية تحضير مركب أكسيد التيتانيوم الحديدي ( $Fe_2TiO_5$ ) حيث يتم إجراء القياسات التركيبية على العينات المحضرة باستخدام كلا من قياسات ( $SEM$ ) و قياسات ( $XRD$ ) وقياسات ( $MS$ ) كما سنرى لاحقاً.

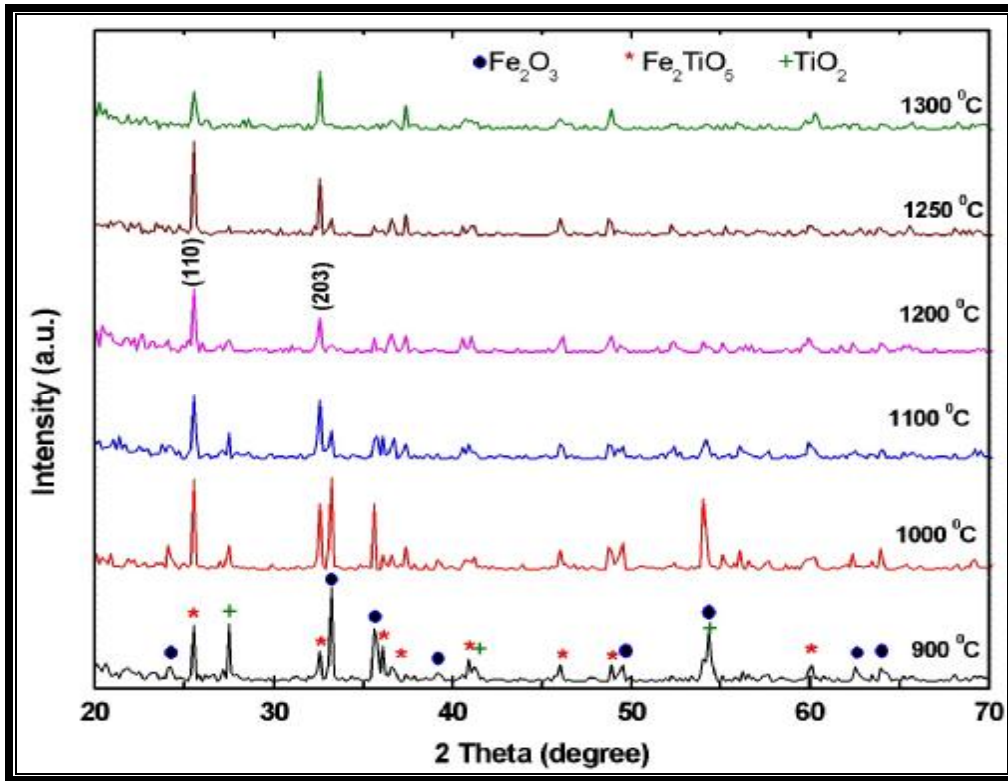
### (٣-١-٢) نتائج تحليل الأشعة السينية لمركب أكسيد التيتانيوم الحديدي

#### $Fe_2TiO_5$ (البسيدوبروكايت)

#### (3.1.2) X-Ray Diffraction Results of Ferric Pseudobrookite

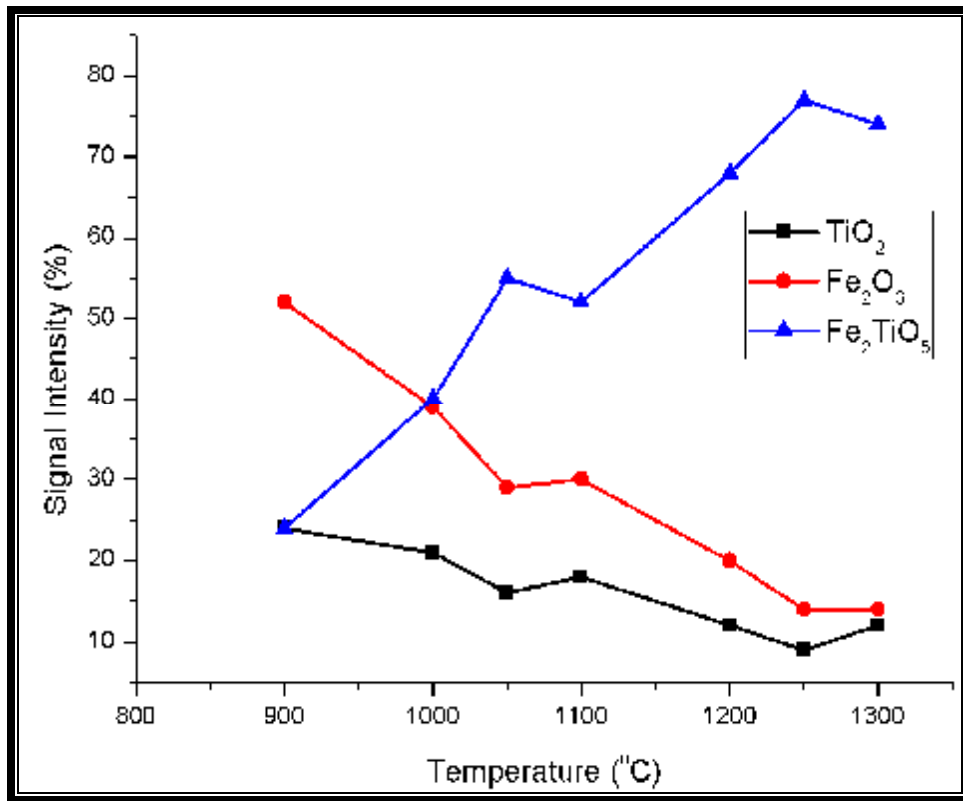
##### $Fe_2TiO_5$

بدراسة نتائج ( $XRD$ ) باستخدام جهاز حيود الأشعة السينية الذي من النوع {*Brucker axis D8 diffractometer (Cu-K $\alpha$  radiation)*} لجميع العينات المحضرة وجدنا ظهور قمم أساسية للمركب ذو النظام التبلور المعيني المستقيم ( $Fe_2TiO_5$ ) و المركب السداسي ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) و مركب الروتيل ( $TiO_2$ ) (ثاني أكسيد التيتانيوم المحمر) و التي تماثل جوهرياً أعداد (*JCDPS Franklinite*) و هي (085492 , 330664 , 024134) على الترتيب ، و قد تم حساب ثوابت الشبكة حيث كانت قيمها ( $a = 9.71$ ) و ( $b = 3.73$ ) و ( $c = 9.94$ ) محسوبة بالأنجستروم لطور المعيني المستقيم للمركب ( $Fe_2TiO_5$ ) و ذلك من موضع مبدأ قممها ، و يوضح شكل (٣-١) نماذج ( $XRD$ ) لكل العينات المتكلسة حيث نجد أنه بالانتقال إلى الأعلى للعينات من (TiF900) إلى (TiF1300) فإن هناك زيادة متميّزة أو تناقصاً في الشدة لنموذج الحيود للمركبات ( $Fe_2TiO_5$ ) و ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) و ( $TiO_2$ ) ، أما الشكل (٣-٢) فيوضح الشدة النسبية المحسوبة



شكل (٣-١) : يوضح نماذج (*XRD*) النسبية التي تم الحصول عليها من مساحيق ست

عينات والتي تم تكليسها عند درجات الحرارة المشار إليها في الشكل.



شكل (٣-٢) : إشارات شدة (*XRD*) للثلاثة أطوار من المركبات المُختارة كدالة في درجة حرارة التكلّيس.



في المناطق تحت القمم الرئيسية في كل نموذج حيود ، و تمثل هذه القيم الموضحة من الشكل (٣-٢) تصور جيد لنسبة كل مركب متكوّن في كل طور من المساحيق المتكلسة و ذلك باعتبار أن حبيبات المركبات أصبحت في مرحلة منفصلة فيزيائياً ، و لا بد من ملاحظة أن شدة إشارة (XRD) تكون عالية في الطبقات السطحية للمركب و لكنها تنمو بشكل أضعف في الطبقات العميقة ، لذلك نجد أن الشدة النسبية قد تخطئ تقدير نسبة الطور كثيراً و ذلك عندما يكون الطور مغلقاً داخل آخر.

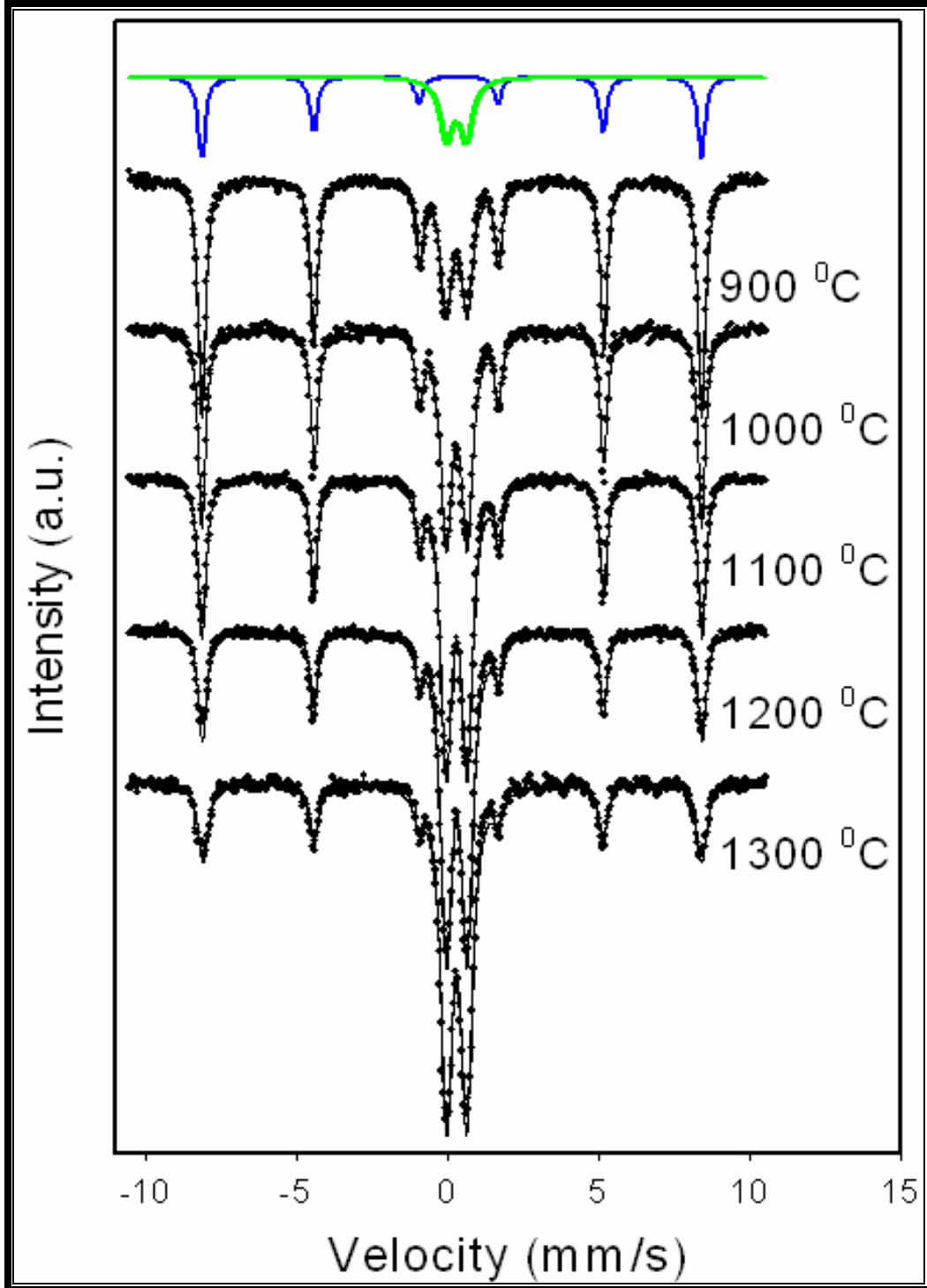
(٣-١-٣) نتائج تحليل تقنية الامتصاص الرنيني لأشعة جاما (طيف موسباور)

لمركب أكسيد التيتانيوم الحديدي (البسيدوبروكايت)  $Fe_2TiO_5$

### (3.1.3) Mössbauer Spectroscopy Analysis Results of Ferric

#### *Pseudobrookite $Fe_2TiO_5$*

لقد تم تجميع طيف امتصاص موسباور في نموذج إرسال مزوّد بتقدير دقيق من أجزاء أطوار أساسها-(Fe) بغض النظر عن الظروف الفيزيائية وذلك باستخدام إسبكترومتر ( $30\text{ mCi } Co^{57}\text{ radiation}$ ) ذو تعجيل ثابت معياري ، و تأتي إشارة الموسباور من كل ذرات (Fe) داخل عينة الماص ، و تظهر أطياف موسباور النموذجية ختان ثنائيان للرنين أو ستة خطوط رنين للذرات (Fe) البارامغناطيسية أو المرتبة مغناطيسياً على الترتيب ، و عادةً يتم الحصول على ثلاثة بارامترات أساسية شديدة الدقة من كل طيف وهي **تغير الأيزومر** (*isomer shift*) (IS) و **انشقاق رباعي القطب** (*the quadrupole splitting*) (QS) ، بحيث يكونان حساسين لحالات التكافؤ الإلكتروني كما يعتمد كذلك (QS) على تناظر مواقع (Fe) ، أما البارامتر الثالث والذي هو **المجال المغناطيسي شديد الدقة عند نواة (Fe) (HMF)** فهو يعطينا المعلومات عن الحالة



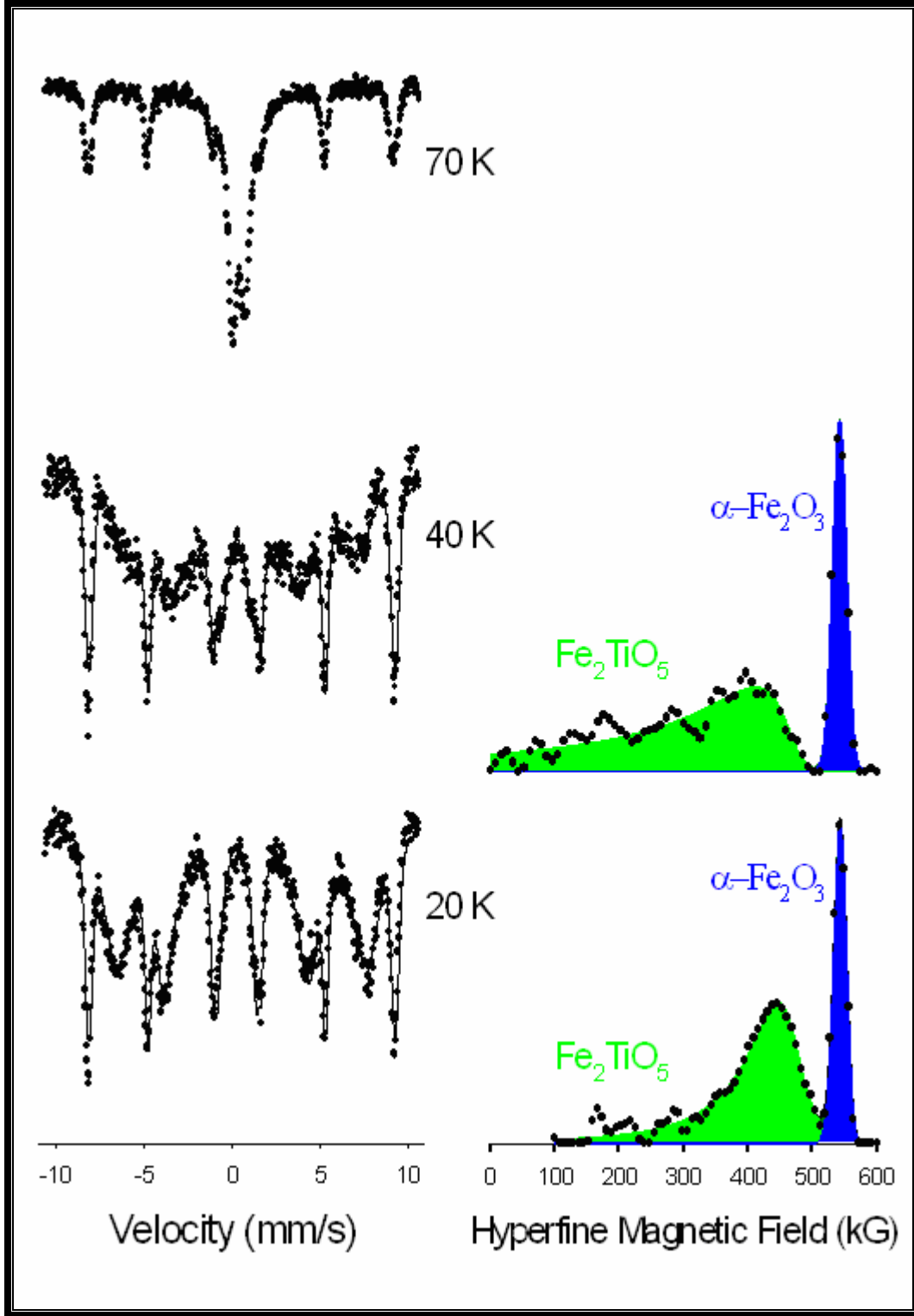
شكل (٣-٣): أطياف موسباور ( $Fe^{57}$ ) عند درجات حرارة الغرفة المتحللة إلى خطين ثنائيين ( $Fe_2TiO_5$ ) و خطوط سداسية ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) ، و قد جُمعت الأطياف من المساحيق المتكلّسة عند درجات الحرارة المُشار إليها.

جدول (٣-١): يوضح قيمة التغير النسبي لأيزومر الموسباور (Fe) النقي ( $IS_{Fe}$ ) ، والانقسام الرباعي ( $QS$ ) و المجال المغناطيسي شديد الدقة ( $HMF$ ) و نسبة ( $Fe^{3+}$ ) داخل ( $Fe_2TiO_5$ ) إلى ( $Fe^{3+}$ ) داخل ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) {المساحة النسبية من قياسات ( $MS$ )} ، و نسبة الشدة ( $XRD$ ) من نماذج ( $Fe_2TiO_5$ ) إلى الأخرى ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) {المساحة النسبية من قياسات ( $XRD$ )} .

العينة	الطور	$IS_{Fe}$ mm/s	$QS$ mm/s	$HMF$ kG	المساحة النسبية $Fe_2TiO_5:\alpha Fe_2O_3$	
					$MS$	$XRD$
TiF900	$\alpha Fe_2O_3$	0.36	-0.23	514	0.39	0.31
	$Fe_2TiO_5$	0.40	0.69	-		
TiF1000	$\alpha Fe_2O_3$	0.36	-0.23	514	0.96	0.68
	$Fe_2TiO_5$	0.40	0.68	-		
TiF1100	$\alpha Fe_2O_3$	0.36	-0.23	514	1.22	1.16
	$Fe_2TiO_5$	0.40	0.69	-		
TiF1200	$\alpha Fe_2O_3$	0.36	-0.22	514	1.86	2.27
	$Fe_2TiO_5$	0.40	0.68	-		
TiF1300	$\alpha Fe_2O_3$	0.36	-0.21	514	2.13	3.52
	$Fe_2TiO_5$	0.40	0.67	-		

المغناطيسية ، و بإجراء قياسات (*MS*) كما هو متضح من شكل (٣-٣) فإننا نجد أن جميع العينات تعطي خط ثنائي بارامغناطيسي و خطوط سداسية مغناطيسية ، و تماثل البارامترات شديدة الدقة المحسوبة و المدرجة في الجدول (٣-١) لكل العينات ، و من هذه البارامترات الخط الثنائي و الذي يميّز بسهولة من منشأه من نسبة الحديد في المركب ( $Fe^{3+}$ ) داخل المركب ( $Fe_2TiO_5$ ) ، أما الخط السداسي فمنشأه الكسر الفيرومغناطيسي الضعيف ( $Fe^{3+}$ ) داخل المركب ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) وهذا يعطي اتفاقاً جزئياً مع نتائج (*XRD*) ، و يتم تحديد نسبة كل مركب من خلال نسبة المساحة تحت المنحنى للخط الثنائي والسداسي لغرض مقارنة نسبة طور ( $Fe_2TiO_5 : \alpha-Fe_2O_3$ ) من قياساتها إلى التي تم الحصول عليها من نتائج (*XRD*) ، حيث لاحظنا أن النسبة المحسوبة من المساحة تحت المنحنى لمركب البسيديوبروكايت تزيد من (900~1300) ، كما وجدنا أن النتائج أعطت اتفاقية جيدة مع قيم (*JCPDS*) كما في جدول (٣-١) و ذلك لثوابت الشبكة ( $a = 9.7$ ) و ( $b = 3.72$ ) و ( $c = 9.93$ ) ، و يتضح من النتائج لكلا القياسين نفس اتجاه تطور الطور مع درجة الحرارة ، و لكن تختلف النسب بشكل واضح للعينة (TiF1300) ، و بالاستناد على خصائص تقنيات القياس السابقة لكلاً من (*XRD*) و (*MS*) لعينات مسحوق البسيديوبروكايت ( $Fe_2TiO_5$ ) (*Pseudobrookite*) الحديدي نجد أن دقائق المركب ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) تظهر مثبتة داخل حبوب ( $Fe_2TiO_5$ ) لعينة (TiF1300) ، و بالتالي فإن ذلك يعيق بديل آخر من أيون (Ti) داخل مغلف المركب ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) و يعيق كذلك من تحضير طور نقى من ( $Fe_2TiO_5$ ) ، ولكي نبحث عن المغناطيسية للبسيديوبروكايت فقد تم قياس العينة (TiF1200) و ذلك لأنها أعطت أكبر قيمة لتكون طور ( $Fe_2TiO_5$ ) كما في نتائج (*XRD*) ولكن لم يتضح النظام المغناطيسي عند درجة ( $70^\circ K$ ) كما هو معروض في شكل (٣-٤) أما عند ( $20^\circ K$  and  $40^\circ K$ ) فنجد أن الخط الثنائي يتطور إلى خصائص سداسية ذات

خطوط واسعة من منظومة مغناطيسية ( $Fe^{3+}$ ) على فترة زمنية مشابهة أو أطول من وقت القياس لـ ( $MS$ ) ( $10^{-9} sec.$ ) ، و للحصول على توزيع ( $HMF$ ) فإنه يتم توافق الطيفان وذلك بالاستعانة بطريقة الباحثان كير و دوبويز (G.L. Caër and J. M. Dubois) [٩٠] ، والنتيجة الأخرى التي حصلنا عليها من العمل السابق هو أن الأنتي فيرومغناطيسية في المركبين ( $Fe_2TiO_5$ ) و ( $Fe_2O_3$ ) فيها ( $IS$ ) و ( $QS$ ) متماثلة [٨٣] ، حيث تتوافق الأطياف إلى توزيع واحد ( $HMF$ ) ، و قد أوجدنا ( $IS = 0.40 mm/s$ ) و كذلك ( $QS = 0.29 mm/s$ ) داخل جميع هذا التوافق وذلك للعينات ( $Fe_2TiO_5$ ) كما قدمت التوزيعات المحسوبة في شكل (٣-٤) قمتان رئيسيتان والتي تنسب إلى ( $Fe_2TiO_5$ ) والأنتي فيرومغناطيسية ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) ، و يجدر بنا هنا أن نشير إلى أن ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) يمر بانتقال مورين ( $Morrin transition$ ) من فيرومغناطيسية ضعيفة إلى حالة أنتي فيرومغناطيسية وذلك تحت درجة حرارة ( $265^\circ K$ ) ، و بتحليل توزيع المجال المغناطيسي شديد الدقة ( $HMF$ ) للمركب ( $Fe_2TiO_5$ ) عند كلتا درجات الحرارة فإننا نبين التوزيع العشوائي لكل من ( $Fe^{3+}$ ) و ( $Ti^{4+}$ ) على كل من المواقع المعدنية (8f) و (4c)، و يرجع سبب الإستثارات الحرارية الغريبة عند درجة ( $40^\circ K$ ) إلى استرخاء البارامغناطيسية الفائقة للمجالات المغناطيسية المتنوعة ، و يسبق تجمع المجالات المغناطيسية عادةً الحالة الزجاجية المغزلية في نظام الكيمياء المشوه مثل حالة ( $Fe_2TiO_5$ ) الحالي.

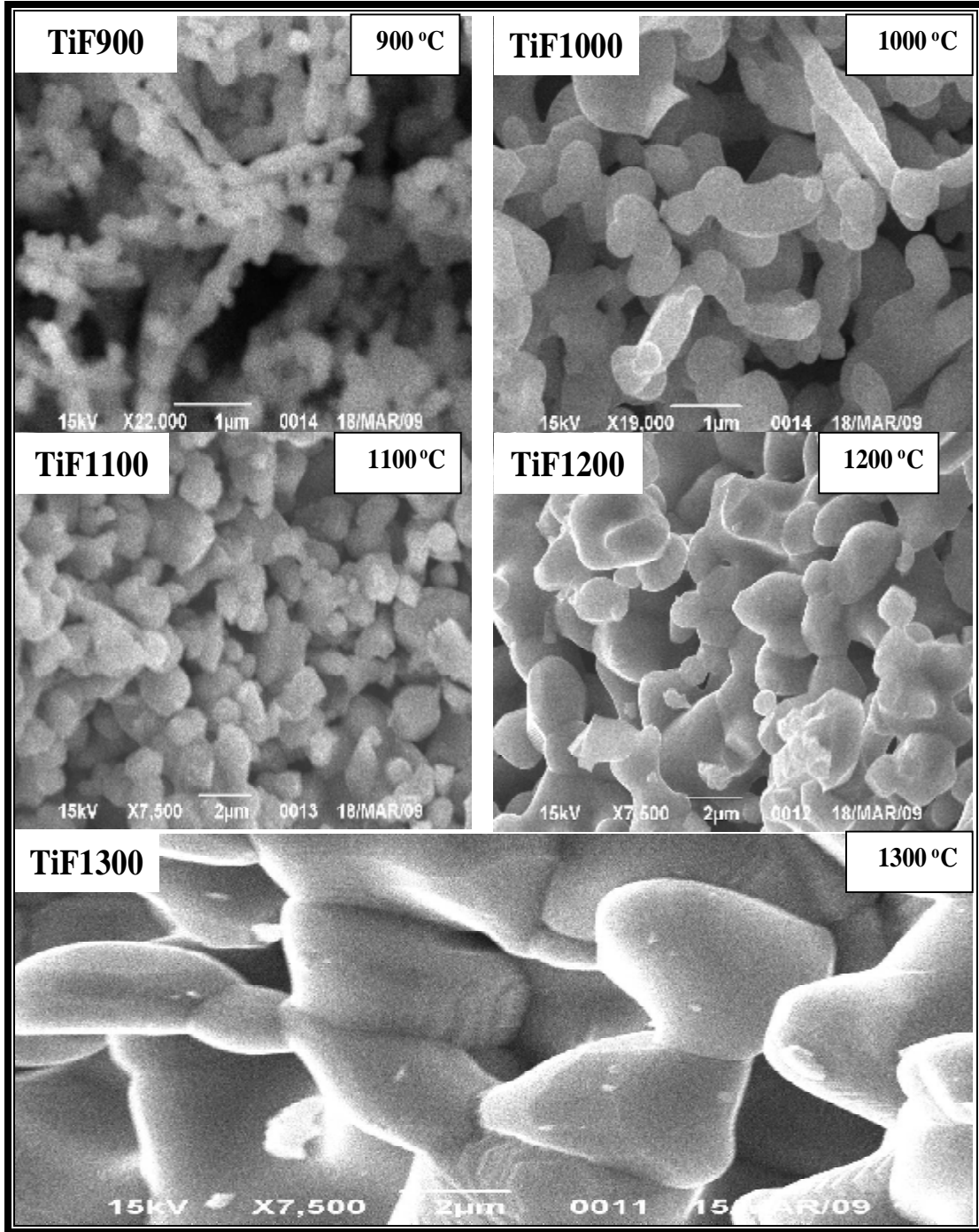


شكل (٣-٤): أطياف موسباور ( $Fe^{57}$ ) التي تم تجميعها من (TiF1200) عند درجات الحرارة المُشار إليها بتوزيعاتهم لـ ( $HMF$ ) و التي تم الحصول عليها من طريقة (G. L. Caër and J. M. Dubois) .

## (٣-١-٤) دراسة مسح رسوم الإلكترون للبيانات الدقيقة على عينات

**Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>****(3.1.4) Study of Electron Micrographs on Samples Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>**

لقد تم الحصول على صور الجزيئات الرفيعة من مسح رسوم الإلكترون للبيانات الدقيقة (*electron micrographs*) باستخدام جهاز (*JEOL JSM-6390LA, EM Unit*) ويبين الشكل (٣-٥) مسح رسوم البيانات الدقيقة للمساحيق المتكلسة ، و تظهر فيه أن عينة المسحوق (TiF900) " وهي عينة المركب (Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>) التي تم تكليسها عند درجة حرارة (900 °C) " يظهر عندها التركيب الرائع للسلاسل الرقيقة المنتمية للجزيئات ، و هذه الجزيئات كروية تقريبا و حجمهم المتوسط على نحو رتبة (100 s) من أمتار النانو ، ومن المحتمل أن يكون موجز السلسلة الملاحظ يُورث من معدن الروتيل (و هو ثاني أكسيد التيتانيوم المحمر) الذي على الهيئة الإبرية (TiO<sub>2</sub>) ، كما يُظهر مسح البيانات الدقيقة (*micrograph*) لمسحوق العينة (TiF1000) " وهي عينة المركب (Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>) التي تم تكليسها عند درجة حرارة (1000 °C) " و هو مشابه بشكل كبير لمسح العينة (TiF900) ولكن السلاسل أقصر وأكثر سمكا بسبب انشطار الجزيئات في درجة الحرارة الأعلى ، وتتلاشى ميزة السلسلة في رسوم البيانات الدقيقة (*micrograph*) للعينة (TiF1100) " وهي عينة المركب (Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>) التي تم تكليسها عند درجة حرارة (1100 °C) " بينما تُشاهد زيادة كبيرة في حجم الحبيبات في رسوم البيانات الدقيقة (*micrograph*) من العينات (TiF1200) و (TiF1300)، وهي عينتا المركب (Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>) التي تم تكليسها عند درجة حرارة (1200 °C) و (1300 °C) على الترتيب" و هنا يكون حجم الحبيبات المتوسط على رتبة الميكرومتر (10<sup>-6</sup>) (*micro-meter*).



شكل (٣-٥): الرسومات البيانية المجهرية (الميكروجرافس) المأخوذة من (SEM) لمساحيق أكسيد التيتانيوم الحديدي المتكلّسة عند درجات الحرارة المشار إليها بالشكل.



## (٣-٢) دراسة مركب فرايت الخارصين ( $ZnFe_2O_4$ ) ذو الحجم

### الجزئي النانومتري

## (3.2) Study of Zinc Ferrite ( $ZnFe_2O_4$ ) with Nano metric Particle Size

### (3.2.1) Introduction

### (٣-٢-١) مقدمة

تعتبر فرايتات السببيل مواد ذات أهمية تجارياً ، حيث أنها تمتلك خصائص مغناطيسية و كهربائية ممتازة ، و لقد كان هذا النوع من المواد موضوع الدراسات الشاملة من قبل كثير من الفيزيائيين و الكيميائيين [٥] ، وفي الوقت الحالي، تمتلك جزيئات النانومتر السببيل ( $nPs$ ) فائدة متزايدة للعديد من التطبيقات ، حيث أنها تُظهر خصائص مبتكرة بسبب تركيباتها المجهرية بحيث تختلف عن تلك المواد التي في حالتها الحجمية ( $Bulk$ ) ، ويرجع هذا الاختلاف إلى الكمية الكبيرة للذرات الواقعة في حدود حبيبات البذور البلورية الصغيرة و التي تقترب إلى الأبعاد الذرية [٩١] ، و لقد تم دراسة العديد من التقنيات الصناعية المختلفة للسببيلات المحضرة بحجم النانومتر في العديد من الأبحاث [٩٢-٩٧] ، وبين هذه التقنيات ، فقد أثبت الترسيب المشترك (الأولي) الكيميائي بكونه هو الطريقة الوحيدة الأقل تكلفة اقتصادياً [٩٨،٩٩] ، لذلك تم استخدامها في دراسة عينات هذا البحث ، حيث كان الباحثون سابقاً يستخدمون طريقة التحضير التقليدية باستخدام طريقة السيراميك و التي يتم فيها استخدام درجات حرارة تفاعل عالية جداً لتحضير العينات ، وتؤدي هذه الطريقة إلى مساحيق غير متجانسة التركيب و أجزاء متحجرة و تراكم متكتلة بمساحات سطحية صغيرة جداً في المادة المتكونة ، أما بالنسبة للطرق الكيميائية فنستخدم فيها درجات حرارة منخفضة

و بالتالي تنتج مساحيق فرايت متجانسة تجانساً جيداً بمساحات سطحية عالية و هي بالتالي عامل مساعد نشط عالي.

### (٣-٢-٢) توصيف مسحوق البادرة

#### (3.2.2) Characterization of the Precursor Powder

بعد أن تمت عملية تحضير العينات المذكورة في الفصل الثاني من هذا البحث وجدنا أن النسب المولارية المعدنية من بادرات (فرايت-الخاصين) (Fe/Zn) تساوي (2.17)، و هذه النسبة هي أعلى قليلاً من النسب الأولية عند عملية الخلط و التي كانت (Fe/Zn = 2) كما قد ذكرناها في الفصل الثاني ، و من المحتمل أن يكون تفسير ذلك بأن الخاصين الذي لم يدخل عملية التفاعل تم فقده بشكل تفضيلي أثناء عملية الترسيب و أثناء عملية الغسل ، ويتم توضيح اختلافات قياس الاتحاد العنصري للمركبات من قواعد الاختلافات في قابلية ذوبان هيدروكسيد الحديد و التي أعطت القيمة ( $2.64 \times 10^{-27}$ ) و هيدروكسيد الخاصين و الذي أعطى القيمة ( $6.86 \times 10^{-9}$ ) و ذلك عند (pH=10) ، و قد تم قياسها باستخدام قابلية ذوبان القيم الثابتة للمادة المحضرة المنتجة [١٠٠] .

### (٣-٢-٣) تأثير درجة حرارة التكلّيس على الحبيبات الجزيئية لفرايت

#### الخاصين وعلى تحليل نتائج حيود الأشعة السينية

#### (3.2.3) Effect of Calcination Temperature on The Particle

#### Grains of Zink Ferrite and on X-ray Diffraction

#### Results Analysis

لقد تم تغيير درجات حرارة التكلّيس أثناء التحضير بالقيم

(400°C , 500°C , 600°C) لفترة زمنية (4 hrs.) ، كما تم تغيير (pH) عند (8,10)

ومن بعدها تم إجراء قياسات نتائج (XRD) باستخدام جهاز (Brucker D8 advance target) (a Bruker Diffractometer) بسرعة مسح  $(0.02^\circ)$  ، ومعدل مسح  $(2^\circ/\text{min.})$  ، و مدى مسح  $\{(2\theta) \text{ from } (0^\circ \sim 80^\circ)\}$  ، و ذلك عند درجة حرارة الغرفة ، و ذلك لحساب و دراسة حجم البذرة البلورية من جزيئات فرايت الخارصين ، و بإجراء عملية القياس حصلنا على شكل (٣-٦) لنماذج (XRD) لمساحيق فرايت الخارصين المترسبة عند  $(\text{pH} = 8, 10)$  ، و المتكلسة عند درجات حرارة التكليل السابق ذكرها، و توضح نماذج (XRD) من الشكل بأنه لا يوجد أطوار ثانوية ، أي لا يوجد شوائب قابلة للكشف ، كما يبين الشكل وجود قمم مميزة لمسحوق فرايت الخارصين ( $nPs$ )، و في جدول (٣-٢) تم حساب الأحجام البلورية للعينات المحضرة باستخدام معادلة ديبيي شيرر لحساب قيم العرض الكامل عند منتصف الكثافة العليا للقمة ( $FWHM$ ) و ذلك عند المستوى (311) حيث يتم حساب حجم الجزيئة البلوري وفقاً لصيغة ديبيي شيرر [٦٧،٦٨] المذكورة في معادلة (2.3) المذكورة في الفصل الثاني

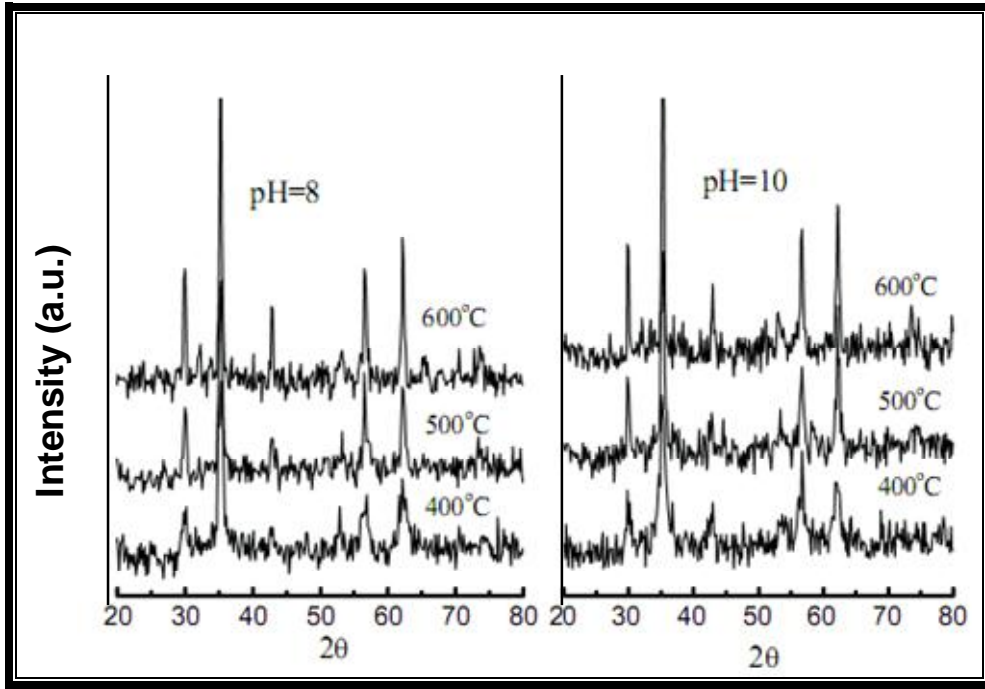
$$D_{nm} = V = \frac{kI}{b_{1/2} \cos q_B}$$

، باعتبار  $(D_{nm})$  هي الحجم بالأنجستروم ( $\text{Å}$ ) ، و  $(k)$

هو ثابت شكلي يساوي  $(0.9 \approx 0.89)$  لنظام المكعب ، و بمعلومية  $(I)$  وهي الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة والتي كانت تساوي  $(1.5418 \text{ Å})$  ، و  $(q_B)$  هي زاوية الحيود المناظرة "زاوية براغ" ، و  $(b_{1/2})$  عرض الحيود بالغ القمة عند نصف الارتفاع و تقاس بالراديان ، وباستخدام المعادلة السابقة اتضح ما يلي:

١. قيمتها عند  $(\text{pH} = 8, 10)$  تتراوح بين  $(17 \sim 48 \text{ nm})$  ، و  $(12 \sim 37 \text{ nm})$  ،

على الترتيب.



شكل (٣-٦): نماذج (*XRD*) لهيدروكسيدات خليط (حديد-خارصين) عند ( $pH = 8, 10$ )

والمتمكسة عند درجات حرارة مختلفة

جدول (٣-٢): حساب الحجم البلوري والمساحة السطحية لمساحيق (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (*nPs*) و ذلك عند ( $pH = 8, 10$ ) و الذي تم الحصول عليه من (*XRD*) عند درجة حرارة ترسيب ( $70^{\circ}C$ ).

Sample	<i>Precipitation pH</i>	درجة حرارة التكتيس	الحجم البلوري في بعد واحد ( <i>nm</i> )	المساحة السطحية ( $m^2/g$ )
Znf400/8	8	400	17	56.7
Znf500/8	8	500	25	21.2
Znf600/8	8	600	48	22.6
Znf400/10	10	400	12	67.5
Znf500/10	10	500	24	33.3
Znf600/10	10	600	37	26.5

٢. يقل حجم الحبيبات البلورية مع ( $pH$ ) التي بوسط الترسيب.

٣. يزداد حجم الحبيبات البلورية بزيادة درجة حرارة التكليل.

من الممكن ملاحظة أن التسخين من ( $500 \sim 600^\circ C$ ) أدى إلى زيادة صارمة في حجم الحبيبات البلورية ويشير إلى شدة التصلد لطور الفرايت.

(٣ - ٢ - ٤) نتائج تحليل تقنية الامتصاص الرنيني لأشعة جاما (طيف موسباور)

### لمركب ( $ZnFe_2O_4$ )

#### (3.2.4) Mössbauer Spectroscopy Analysis of ( $ZnFe_2O_4$ )

لقد تم إجراء قياسات مطياف موسباور ( $MS$ ) كأداة تحليلية لمعرفة المزيد من المعلومات على الخصائص المغناطيسية و التركيبية لعينات الفرايت ذات الحجم النانومتري المدروسة و يتم القياس عند درجة حرارة الغرفة ، وفيما يلي تفصيل تأثير درجة حرارة التكليل المذكورة سابقاً على حبيباتها الجزيئية وقياسات ( $MS$ )

(١) تم عمل عينات الموسباور بضغط ( $300 \text{ mg}$ ) لتصبح على هيئة قرص ، حيث كان مطياف موسباور المستخدم في هذه النتائج هو النوع التقليدي ( $Fe^{57}$ ) الانتقالي و كان يعمل في نمط تعجيلي ثابت.

(٢) تم التحكم في حركة المصدر المشع ( $Rh$ ) ( $Co^{57}$ ) و الذي تم حفظه عند درجة حرارة الغرفة باستخدام وصلة إلكترونية مركبة تم تركيبها محلياً.

(٣) تم إجراء قياسات العينات (المادة الماصة) في درجة حرارة الغرفة ( $RT$ ) و عند درجة حرارة ( $20^\circ K$ ).

(٤) بعدها يتم توصيف العينات باستخدام الكومبيوتر المتصل بدائرة مطياف موسباور ( $MS$ ) وذلك لملائمة و موافقة الأطياف المسجلة بالاعتماد على تحليل خط لورنتز .

٥) و قد وجدتُ أن التغير الأيزوميري ( $\delta_{Fe}$ ) يعطى نسبة إلى الحديد المعدني عند درجة حرارة الغرفة ( $RT$ ) .

و تعرض الأشكال (٣-٧) أطيف موسباور عند ( $RT$ ) لعينات (فرايت-الخاصين) المترسبة عند ( $pH = 8, 10$ ) ، و المتكلسة عند درجات حرارة ( $400^\circ C, 500^\circ C, 600^\circ C$ ) على الترتيب ، و بالنظر إلى هذه الأشكال تتضح تحليلات أطيف موسباور لكلا قيم ( $pH = 8, 10$ ) ، و ترينا جميع العينات خطين ثنائيين بارامغناطيسية مهيمنة و لديها تغير أيزومر  $\{(\delta_{Fe}) \sim 0.34 \pm 0.02 \text{ mm/s}\}$  ، و انشقاق رباعي قطب  $\{(\Delta E_Q) \sim 0.36 \pm 0.02 \text{ mm/s}\}$  و من الواضح أنه ينطلق الخطين الثنائيين من أيونات الحديدك التي تشغل ثماني السطوح أو (مواقع - B) في نظام ( $ZnFe_2O_4$ ) ، و هذه النتيجة تدعم التركيب المجهرى لفرايت الخاصين الذي في حالته الحجمية في أي أيونات ( $Zn^{2+}$ ) تحتل تقريبا و بشكل خاص رباعي السطوح أو (مواقع - A) المحاطة بأربعة أيونات أو كسجين ، بينما تشغل أيونات ( $Fe^{3+}$ ) ثمانية سطوح أو (مواقع - B) والمحاطة بستة أيونات أو كسجين [١٠١]، لذلك فقد تم تحديد ( $ZnFe_2O_4$ ) الذي في حالته الحجمية كنموذج فرايت طبيعي ، و مع ذلك فإن فرايت الخاصين الطبيعي الذي في حالته الحجمية يعتبر بارامغناطيسي عند درجة حرارة أقل من ( $20^\circ K$ ) ، و قد تم رصد مميزات توافق القابلية المغناطيسية المحسنة و المجال المغناطيسي شديد الدقة والمغطة العالية و ذلك عند درجة حرارة الغرفة و ذلك داخل المركب ذو الحجم النانومتري ( $ZnFe_2O_4$ ) [١٠٢] ، و لتوضيح هذه الخصائص الشاذة ، فقد تم اقتراح بأن المركب ذو الحجم النانومتري ( $ZnFe_2O_4$ ) ، جزء من أيونات ( $Zn^{2+}$ ) تفضل إشغال (مواقع - B) وذلك بصورة متوائية مع (مواقع - A) باستخدام أيونات ( $Fe^{3+}$ ) و التي تجعل النظام معكوس جزئياً [١٠٣] ، و على أية حال ، فقد كانت درجة حرارة الغرفة لطيف موسباور لعيناتنا في

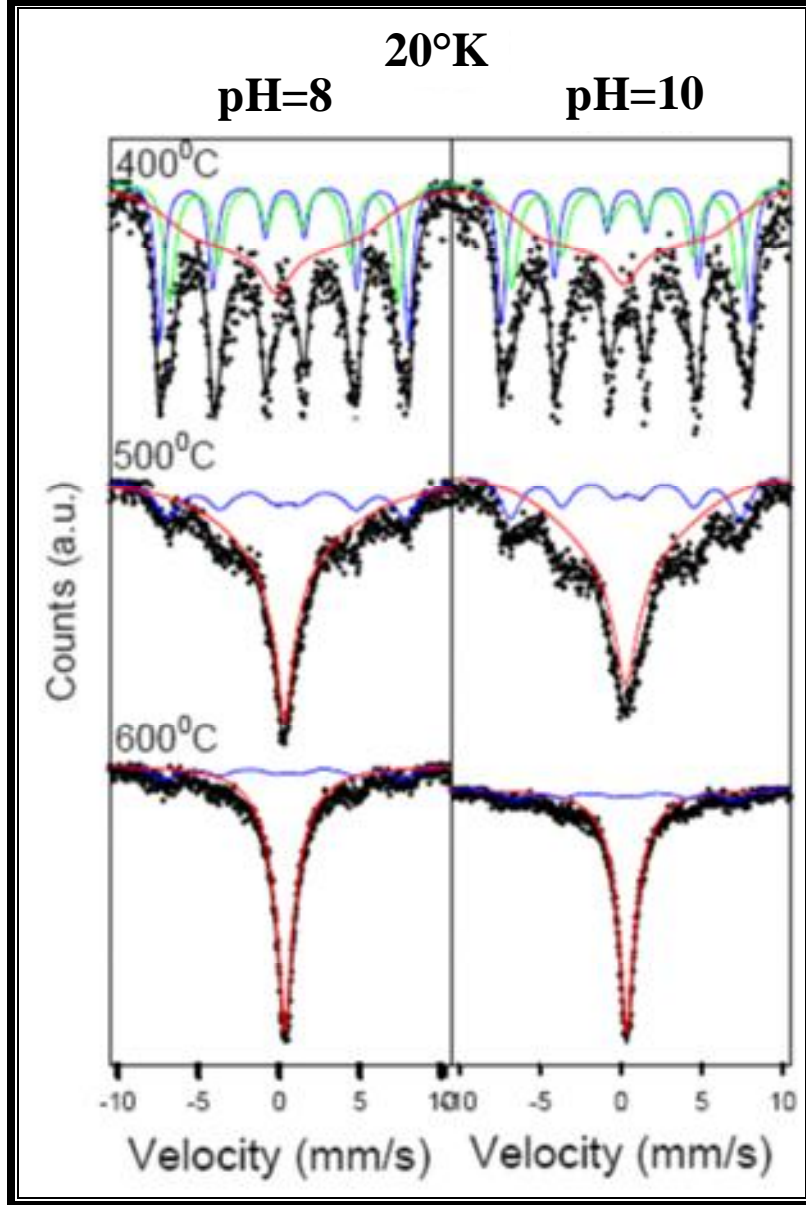




اتفاقية عادلة و مناسبة لهذا التركيب العكسي المخبر عنه للمركب ذو الحجم النانومتري ( $ZnFe_2O_4$ ) ، و قد يرجع السبب وراء هذا إلى حجم الحبيبات المتحصل عليها في دراستنا ( $12 \sim 48 \text{ nm}$ ) لجزيئات السبينيل النانومتري ( $nPs$ ) ، و قد أظهر الباحث أبادهياي وآخرون (C. Upadhyay et al) [١٠٤] سلوك المغنطة الشاذ لعينة ( $ZnFe_2O_4$ ) بحجم متوسط ( $4 \text{ nm}$ ) مقاسة بالسكويد ( $SQUID$ ) في مدى درجات حرارة من ( $5 \sim 300^\circ K$ ) ، ولم يرصد مثل هذا الشذوذ للعينات ذات الحجم الجزيئي ( $6 \text{ nm}$ ) المصنعة عند نفس الظروف، علاوةً على ذلك ، فقد أظهرت دراسات تركيب امتصاص الأشعة السينية الدقيق والكبير لـ ( $Fe$ ) ( $EXAFS$ ) بأنه حوالي ( $80\%$ ) انعكاس في حالة فرايت الخارصين ( $ZnFe_2O_4$ ) بحجم جزيئي ( $4 \text{ nm}$ ) ، بينما أظهرت ( $ZnFe_2O_4$ ) بحجم ( $6 \text{ nm}$ ) انعكاس بحجم جزيئي ( $6 \text{ nm}$ ) ، و تظهر العينة و التي لها متوسط حجم جزيئي ( $7 \text{ nm}$ ) أو أكثر انعكاساً مهماً ، أي أنها تبدي اسبينيل طبيعي ، و بعبارة أخرى ، فإن فرايت الخارصين الطبيعي الذي في حالته الحجمية هو أنتي فيرومغناطيسي و ذلك تحت درجة حرارة ( $10^\circ K$ ) لأن جميع ذرات الحديد ( $Fe$ ) المغناطيسية مستقرة على (مواقع-B) و زوج مغناطيسي تفاعل متبادل ضعيف سلبي (B-B) ، في الفرايت المعكوس جزئياً ( $Fe$ ) المغناطيسي على كل من (مواقع-A) و (مواقع-B) و زوج مغناطيسي عن طريق تزاوج (A-B) القوي السلبي ، و تتشكل المجالات المغناطيسية الفيرومغناطيسية (ليست بالضرورة الحجم الحبيبي) بواسطة تزاوج (A-B) ، و يعتمد الحجم لمثل هذا المجال الفيرومغناطيسي على عدد تزاوج (A-B) (أي معكوس البارامتر ، و يظهر لنا شكل (٣-٧) بأنه عند درجة حرارة الغرفة فإن طيفنا للموسباور يظهر لنا بأن المدى لهذه المجالات يكون صغيراً كما يظهر بارامغناطيسية فائقة ( $SPM$ ) ، و لتأكيد توزيع الأيونات الموجبة بين مواقع (A , B) ، فقد تم إجراء قياس جميع عينات فرايت الخارصين عند حرارة منخفضة ( $20^\circ K$ ) ،

ويظهر لنا طيف موسباور المطابق في شكل (٣-٨) لجميع العينات (17 nm) (Znf400/8) و (12 nm) (Znf400/10) اثنان من المغناطيسات السداسية التي تقابل رباعيات السطوح (مواقع-A) وثمانى السطوح (مواقع-B) لنظام (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) وتمتلك (B<sub>hf</sub> (B)~441 kOe) و (مواقع-A) وثمانى السطوح (مواقع-B) لنظام (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) وتمتلك (B<sub>hf</sub> (A)~479 kOe) على التوالي [١٠٥] ، بالإضافة إلى الطيف المنهار لزمن الاسترخاء المتوسط = (1.4 x 10<sup>-8</sup> sec.) ، و كما هو متوقع فتعني هذه النتائج معنى جيد لـ (SPM) بالنسبة للدراسات السابقة ، لقد افترض أكثر المؤلفين اعتماد درجة الحرارة بشكل أسى على زمن الاسترخاء ( $\tau$ ) كما هو مقترح أصلاً من صيغة الباحث نيل براون (B. L. Neel) [١٠٦] المتعلقة بزمن استرخاء البارامغناطيسية الفائقة ( $\tau$ ) من المعادلة (3.1) التالية حيث ( $\tau_0$ ) هي الرتبة من (19<sup>-9</sup> ~ 10<sup>-12</sup> sec.) ، تحت درجة حرارة المنع ( $T_B$ ) والتي تعرّف على أنها درجة حرارة الانتقال من الاسترخاء السريع إلى الاسترخاء البطئ ، و يكون زمن الاسترخاء مقارن لمدة طويلة من فترة السبق لارمر (larmor) النووية السابقة ، "البطئ" ( $10^{-8} \text{ sec.} < w_L < 10^{-7} \text{ sec.}$ ) ، و في هذه الحالة يتم ملاحظة السداسي المنقسم المغناطيسي ، و فوق درجة حرارة ( $T_B$ ) ينهار السداسي المغناطيسي ويختفي بالكامل بسبب "سرعة" الاسترخاء لذلك يظهر خطين ثنائيين للطيف ناشئ عن الانفلاق رباعي القطب [١٠٧] ، و بمقارنة زمن قياس موسباور فسيعاني السداسي المغناطيسي قدر من الانهيار يعتمد على متوسط زمن الاسترخاء و يوضح جدول (٣-٣) قائمة تبين متوسط زمن الاسترخاء المحسوب ( $\tau$ ) بواسطة استخدام صيغة نيل براون [١٠٦] و يعطى من العلاقة:

$$\tau = \tau_0 \exp (KV/kT) \quad (3.1)$$



شكل (٨-٣) أطياف موسباور المقاسة عند درجة (20 °K) لعينات فرايت الخارصين، وفق

الشروط الموضحة بالرسم

جدول (٣-٣) متوسط زمن الاسترخاء لفرابت الخارصين ذو الجزيئات النانومترية

المحسوبة قيمتها بالثانية من صيغة نيل براون (*Neel- Brown Formula*)

العينات	متوسط زمن الاسترخاء بالثانية
Znf400/8	$1.4 \times 10^{-9}$
Znf400/10	
Znf500/8	$9 \times 10^{-9}$
Znf500/10	
Znf600/8	$3 \times 10^{-9}$
Znf600/10	

حيث  $(T)$  هي درجة الحرارة ،  $(k)$  هي ثابت بولتزمان ،  $(K)$  هو ثابت مغناطيسي بلوري متباين الخواص ،  $(V)$  هو الحجم الحبيبي المحسوب من قياسات  $(XRD)$  ،  $(\tau_0)$  هي ذات رتبة من  $(10^{-12} \text{ to } 10^{-19} \text{ sec.})$  .

### (٣-٣) دراسة مركب فرايت الكوبالت $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)$ ذو الحجم الجزيئي

#### النانومتري

### (3.3) *Study of Cobalt Ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) with Nano*

#### *Particle Size*

#### (٣-٣-١) توصيف مسحوق البادرة

#### (3.3.1) *Characterization of the Precursor Powder*

إن التركيب الكيميائي للمسحوق المرسب هو أحد أكبر البارامترات التي توضح الخصائص المختلفة المحددة مثل قياس الاتحاد العنصري للمركبات النقية وخصائص التكليس للمنتجات الموجهة وقد تم تحضير عينات فرايت الكوبالت بنفس طريقة تحضير فرايت الخارصين وذلك باستخدام نترات المعدن مع نترات الخارصين ، و قد كانت النسب المولارية المعدنية النسبية  $(\text{Fe/Co})$  لبادرة فرايت الكوبالت المتكون (2.5) حيث كانت أعلى من النسب المختلطة الأولية  $(\text{Fe/Co} = 2.0)$  ، وقد لاحظنا أن الكوبالت غير المتفاعل يتم فقده بصورة أولية وذلك أثناء كل من عمليتي الترسيب و غسل الطرق ، و يمكن أن نوضح هذه الاختلافات لقياس الاتحاد العنصري للمركبات النقية من قواعد الاختلافات في قابليات ذوبان هيدروكسيد الكوبالت و التي أعطت قيمته  $(1.09 \times 10^{-7})$  و هيدروكسيد الحديد الذي أعطى القيمة  $(2.64 \times 10^{-27})$  و ذلك عند  $(pH=8)$  ، حيث يتم حسابه

باستخدام قيم ثابتة لإنتاج قابلية الذوبان [١٠٨] ، و يجدر بنا الإشارة إلى أنه قد تم حساب قيم قابلية الذوبان عند درجة حرارة (25 °C) و هو كترشيح وتنقية درجات الحرارة ، أما عند (pH=10) فقد وُجد أن قابلية الذوبان لهيدروكسيد الكوبالت لها تزايد برتبتين تقريباً من المقدار ، أعلى من هيدروكسيد الحديد ، وعلى أية حال ، فحيث أن هيدروكسيد الكوبالت أمفوتري ضعيف (*weakly amphoteric*) (أي مادة حمضية قلووية أو ذات أيونين "مختلفي الشحنة" وضعيفة)، فإنه يشير إلى كمية صغيرة من هيدروكسيد الكوبالت قابلة للذوبان في المحلول القلوي عند (pH ≥ 10) ، تذوب أيونات الكوبالت مرة أخرى في المحلول [١٠٩] ، و حيث أن هيدروكسيد الكوبالت أمفوتري [١١٠] فلذلك لا بد من أخذ الإجراءات الوقائية لتتم السيطرة المناسبة من (pH) و ذلك خلال ترسيب بادرة (فرايت-الكوبالت) .

(٣-٣-٢) دراسة تأثير درجة حرارة التكلّيس على الحبيبات الجزئية لفرايت

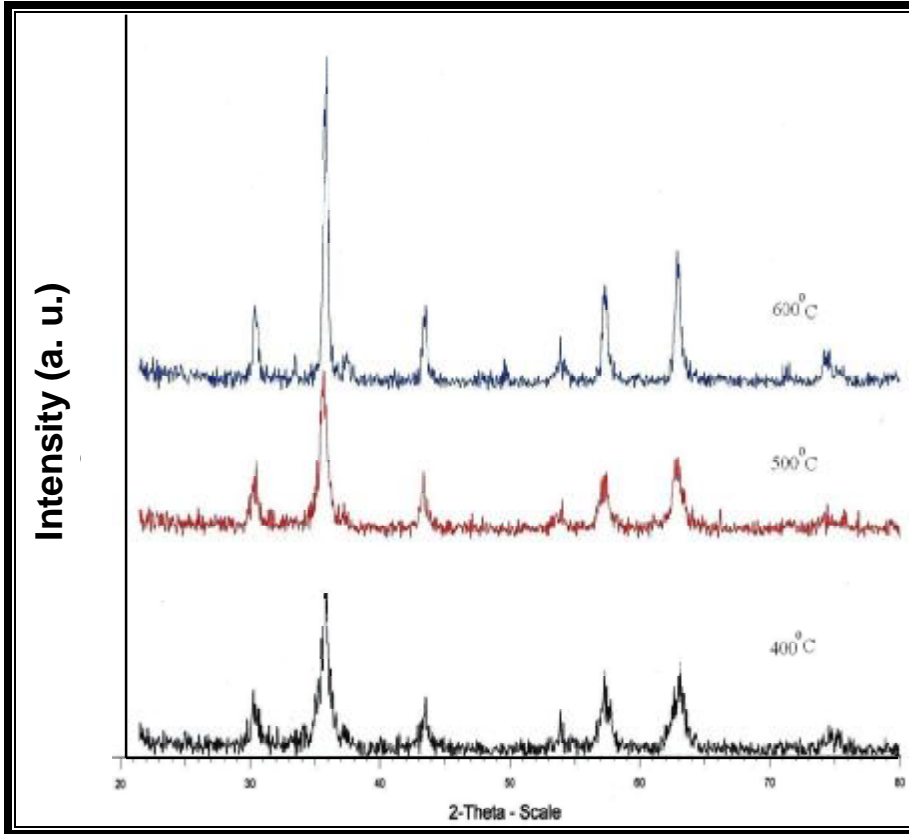
الكوبالت وعلى نتائج تحليل حيود الأشعة السينية

(3.3.2) *Study of Effect of Calcination Temperature on The*

*Particle Grains of Cobalt Ferrite and on X-Ray-*

*Diffraction Results Analysis*

لقد تم اختبار تأثير درجة حرارة التكلّيس على التركيب المجهرى لنظام فرايت الكوبالت وذلك بتكلّيس المساحيق عند درجات حرارة (400°C, 500°C, 600°C) و ذلك لمدة (4 hrs.) ، كما تم توصيف العينات عن طريق استخدام نتائج (XRD) عند (RT) ، و يعرض شكل (٣-٩) نماذج (XRD) لـ (فرايت-الكوبالت) (*nPs*) المترسّب عند



شكل (٣-٩): النماذج (XRD) لمساحيق (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (nPs) عند (pH = 8 , 10) ، عند درجات حرارة تكليس كما هو موضح في الرسم.

جدول (٣-٤): حساب الحجم البلوري والمساحة السطحية لفرايت-كوبالت مختلف ( $nPs$ )

و الذي تم الحصول عليه من ( $XRD$ ) و ذلك عند درجة حرارة ترسيب ( $70\text{ }^{\circ}C$ ).

$pH$	درجة حرارة التكليس $^{\circ}C$	الأطوار	الحجم البلوري ( $nm$ )	المساحة السطحية ( $m^2/g$ )
8	400	$CoFe_2O_4$	8	75.7
8	500	$CoFe_2O_4 \& Co_3O_4$	10	67.6
8	600	$CoFe_2O_4$	42	21.4
10	400	$CoFe_2O_4$	15	61.8
10	500	$CoFe_2O_4$	17	57.4
10	600	$CoFe_2O_4$	36	29.5



(pH = 8 , 10) و المتكلس عند (400 °C, 500 °C, 600 °C) ، و من الشكل يمكن ملاحظة أن زيادة درجة الحرارة تصبح قمم الأشعة السينية أكثر حدةً و ذلك كنتيجة لتغير نحو تبلور أعلى ، وتتقابل خطوط- س مع (JCPDS-9-418) (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) و ذلك عند درجة حرارة (500 °C) و (pH = 8) حيث أنه يتم ملاحظته عند خطوط (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)، و قد تم حساب الأحجام البلورية للعينات المحضرة باستخدام صيغة شيرر (FWHM) و ذلك لل قمة الأكثر حدة عند (311) كما هي واضحة من الجدول (٣-٤) ، بالإضافة إلى ذلك فإنه عند (pH = 8 , 10) فإن أحجام الجزيئات كانت تتراوح بين (8 ~ 42 nm) و بين (15 ~ 36 nm) ، على الترتيب ، و هكذا تظهر لنا عينات (فرايت-الخاصين) بأن التبلور فيها أعظم من (فرايت-الكوبالت) التي تم الحصول عليها ، حيث كانت الأحجام البلورية (فرايت الخاصين) عند (pH = 8 , 10) تتراوح بين (17 ~ 48 nm) و (12 ~ 37 nm) على التوالي.

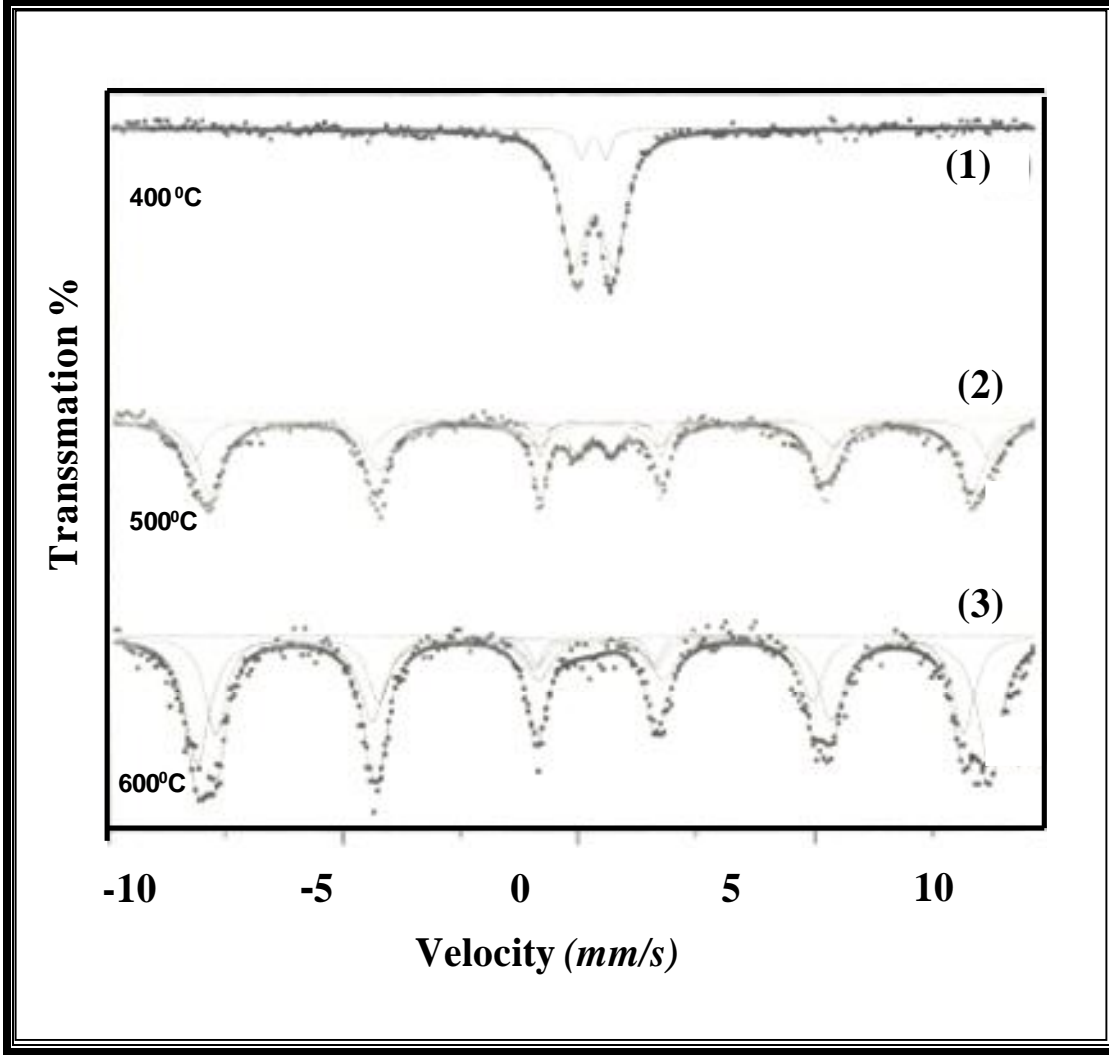
(٣-٣-٣) نتائج تحليل تقنية الامتصاص الرنيني لأشعة جاما (طيف موسباور)

### لمركب (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

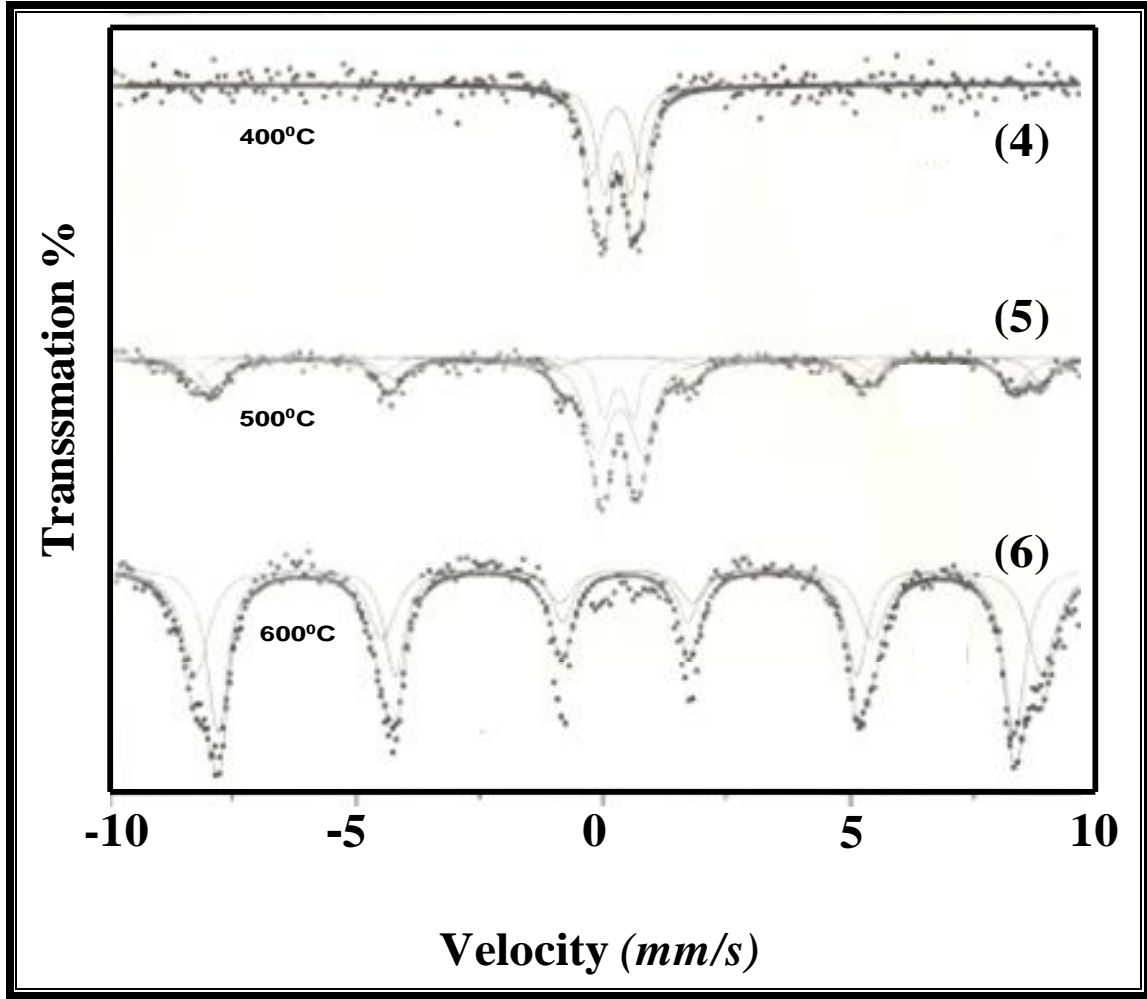
#### (3.2.4) Mössbauer Spectroscopy Analysis for (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

##### Structure

يعرض لنا الشكل (٣-١٠) و (٣-١١) أطياف موسباور عند (RT) لعينات فرايت الكوبالت و المتكلسة عند (pH = 8 , 10) عند (400 °C, 500 °C, 600 °C) و يعطي الجدول (٣-٥) بارامترات موسباور المخصصة شديدة الدقة لمواقع حديد مختلفة ، و قد يظن البعض بأن حجم الجزيئية يؤثر على الأطياف بشكل واضح ، و تعرض لنا الجزيئات المقدرّة بالقيمة (8 and 15 nm) من نماذج (XRD) للعينات (CoF400/8)



شكل (٣-١٠) : أطياف موسباور ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) ( $nPs$ ) المترسب عند  $(pH = 8)$  ، و عند درجات حرارة تكليس كما هو واضح من الرسم.



شكل (٣-١١) : أطياف موسباور لعينات  $(CoFe_2O_4)$  ( $nPs$ ) المترسّبة عند  $(pH = 10)$

عند درجات حرارة تكليس العينة كما هو واضح من الرسم.

جدول (٣-٥) : تحليل موسباور عند (RT) لعينات (nPs) من (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

العينة	درجة الحرارة / pH	$\delta_{Fe}$ mm/s	$\Delta E_Q$ mm/s	H kOe	النسبة	التوصيف
CoF400	400 °C/8	0.31	0.56	-	0.08	SPM*
		0.27	0.43	-	0.91	SPM*
CoF500	500°C/8	0.35	-0.18	499	0.58	Fe <sup>3+</sup> [O]
		0.40	-0.25	523	0.26	Fe <sup>3+</sup> [T]
		0.49	0.25	-	0.06	SPM*
		0.33	0.76	-	0.09	SPM*
CoF600	600 °C/8	0.33	-0.14	498	0.65	Fe <sup>3+</sup> [O]
		0.39	-0.21	532	0.35	Fe <sup>3+</sup> [T]
CoF400	400 °C/10	0.33	0.54	-	0.51	SPM*
		0.33	0.10	-	0.49	SPM*
CoF500	500°C/10	0.35	-0.22	499	0.29	Fe <sup>3+</sup> [O]
		0.41	-0.23	529	0.18	Fe <sup>3+</sup> [T]
		0.33	0.57	-	0.15	SPM*
		0.35	0.91	-	0.38	SPM*
CoF600	600 °C/10	0.36	-0.19	499	0.54	Fe <sup>3+</sup> [O]
		0.39	-0.17	530	0.61	Fe <sup>3+</sup> [T]

- SPM= Super paramagnetic doublet in cobalt ferrite nPs

• SPM = خط ثنائي للبارامغناطيسية الفائقة داخل فرايت الكوبالت ذو الجزيئات الاسبينيل النانومتري

و (CoF400/10) استرخاء سريع (أي أنه) يحدث خطين بارامغناطيسيين ، كما تم ملاحظة وجود توسط في استرخاء بطيء في العينات (CoF500/8) و (CoF500/10) حيث أن كلا العينتين تظهران سداسيان مغناطيسيان يقابلان مواقع رباعية السطوح (A) وثمانية السطوح (B) في نظام (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) و لها قيمة شدة مجال مغناطيسي دقيق { (A)~533T (B<sub>hf</sub>) و (B)~499T (B<sub>hf</sub>) } على الترتيب [١١١] ، أما بالنسبة للعينات (CoF600/8) و (CoF600/10) فيعرض تحليل طيف موسباور انفصلاً واضحاً داخل مواقع (A) و (B) ، و كما هو متوقع ، فإن هذه العينات تعتبر مقصد جيد للبارامغناطيسية الفائقة (SPM) ، حيث استطعنا أن نحصل على الخطين الثنائيين وعلى الستة خطوط المغناطيسية عند قياس العينة عند درجة حرارة الغرفة ، ولكن باختلاف درجات حرارة التكليل أثناء تحضير العينات ، و باستخدام المعادلة (3.1) السابقة نستطيع حساب زمن الاسترخاء ( $\tau$ ) تحت درجة حرارة الإعاقة أو المنع ( $T_B$ ) ، والتي تعرف بأنها درجة حرارة الانتقال من الاسترخاء السريع (للخطوط البارامغناطيسية) إلى الاسترخاء البطيء (للخطوط السداسية) ، و يقارن زمن الاسترخاء لفترة طويلة مع فترة السبق للعالم لارمر النووية "البطيء" (*the nuclear larmor precession period*) ( $10^{-8} \text{ s} < \omega_L^{-1} < 10^{-7} \text{ s}$ ) "slow" و في هذه الحالة فإنه يمكننا ملاحظة السداسي المغناطيسي المنقسم ، أما فوق درجة حرارة ( $T_B$ ) فيضعف السداسي المغناطيسي و يختفي بالكامل و ذلك بسبب سرعة الاسترخاء ، و لذلك سيظهر انقسام الخطين الثنائيين لرباعي القطب داخل الطيف [١١٢] .

(٣ - ٤) دراسة أطياف موسباور لأنظمة فرايت مختلفة ذات حجم

جزئي نانومتري ( $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ ) حيث ( $\text{Me} = \text{ZnCo}, \text{Cu}, \text{Ni}$ )

**(3.3) Study of Mössbauer Spectra for The Systems of**

***Ferrite with Nano Particle Size ( $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ ),***

**( $\text{Me} = \text{ZnCo}, \text{Cu}, \text{Ni}$ ).**

**(3.4.1) Introduction**

**مقدمة (٣ - ٤ - ١)**

لقد تم دراسة أنظمة الفرايت التالية ( $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ ) حيث ترمز ( $\text{Me}$ ) إلى العينات التالية ( $\text{Me} = \text{ZnCo}, \text{Cu}, \text{Ni}$ ) ، و هي عينات فرايت الكوبالت خارصين ، و فرايت النحاس و فرايت النيكل تكليسها لمدة ( $2 \text{ hrs.}$ ) بدلاً من ( $4 \text{ hrs.}$ ) ، و عند درجات حرارة تكليس ( $1100^\circ\text{C}$ ) لفرايت كوبالت خارصين و الذي رُمز له بالرمز ( $\text{ZnCoFe1100}$ ) و عند درجات حرارة تكليس ( $400, 1100^\circ\text{C}$ ) لعيني فرايت النحاس ( $\text{CuFe400}$ ) و ( $\text{CuFe1100}$ ) على الترتيب ، وأيضاً لعيني فرايت النيكل ( $\text{NiFe400}$ ) و ( $\text{NiFe1100}$ ) ، على الترتيب كذلك ، كما تمت الدراسة عند ( $\text{pH}=10$ ) .

(٣ - ٤ - ٢) نتائج تحليل تقنية الامتصاص الرنيني لأشعة جاما (طيف موسباور)

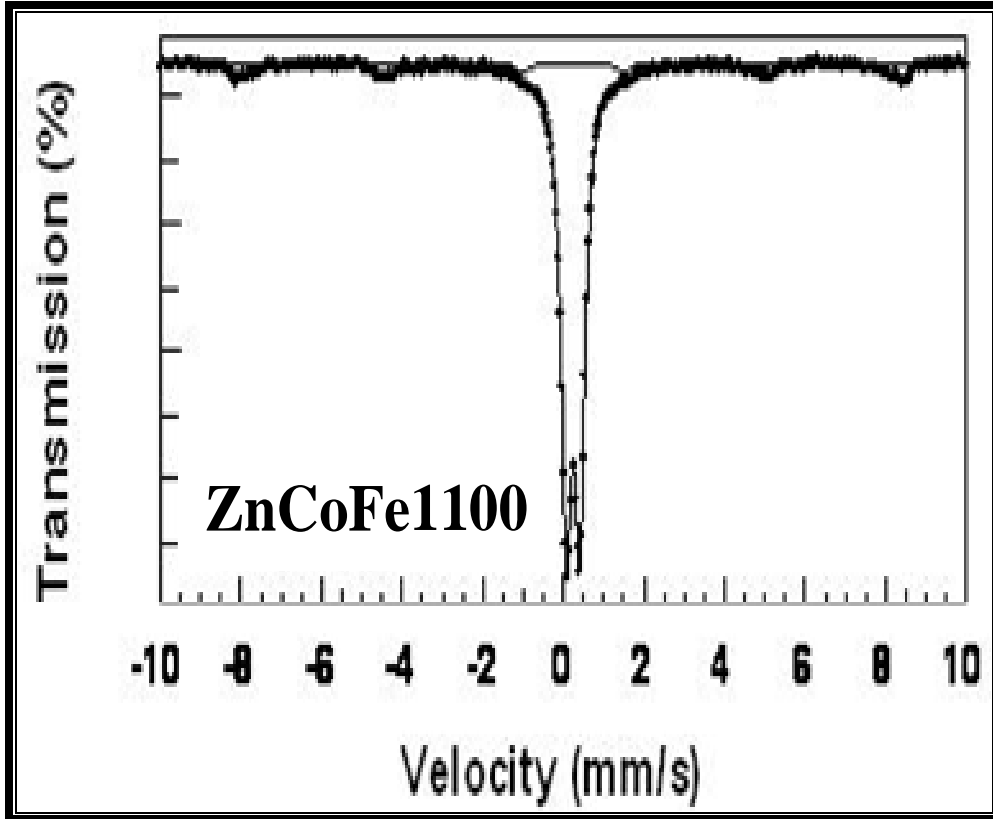
**للعينة ( $\text{ZnCoFe1100}$ )**

**(3.4.2) Mössbauer Spectroscopy Analysis for Sample**

**( $\text{ZnCoFe1100}$ )**

بالنظر إلى شكل (٣-١٢) والذي يوضح طيف الموسباور المرصود للعينة فرايت

كوبالت خارصين ( $\text{ZnCoFe1100}$ ) و التي تم رصد طيفها في درجة حرارة الغرفة ،



شكل (٣-١٢): يوضح طيف الموسباور للعينة فرايت كوبالت الخارصين (ZnCoFe1100) والتي تم رصد طيفها في درجة حرارة الغرفة وبعد تكليسها عند درجة حرارة (1100°C).

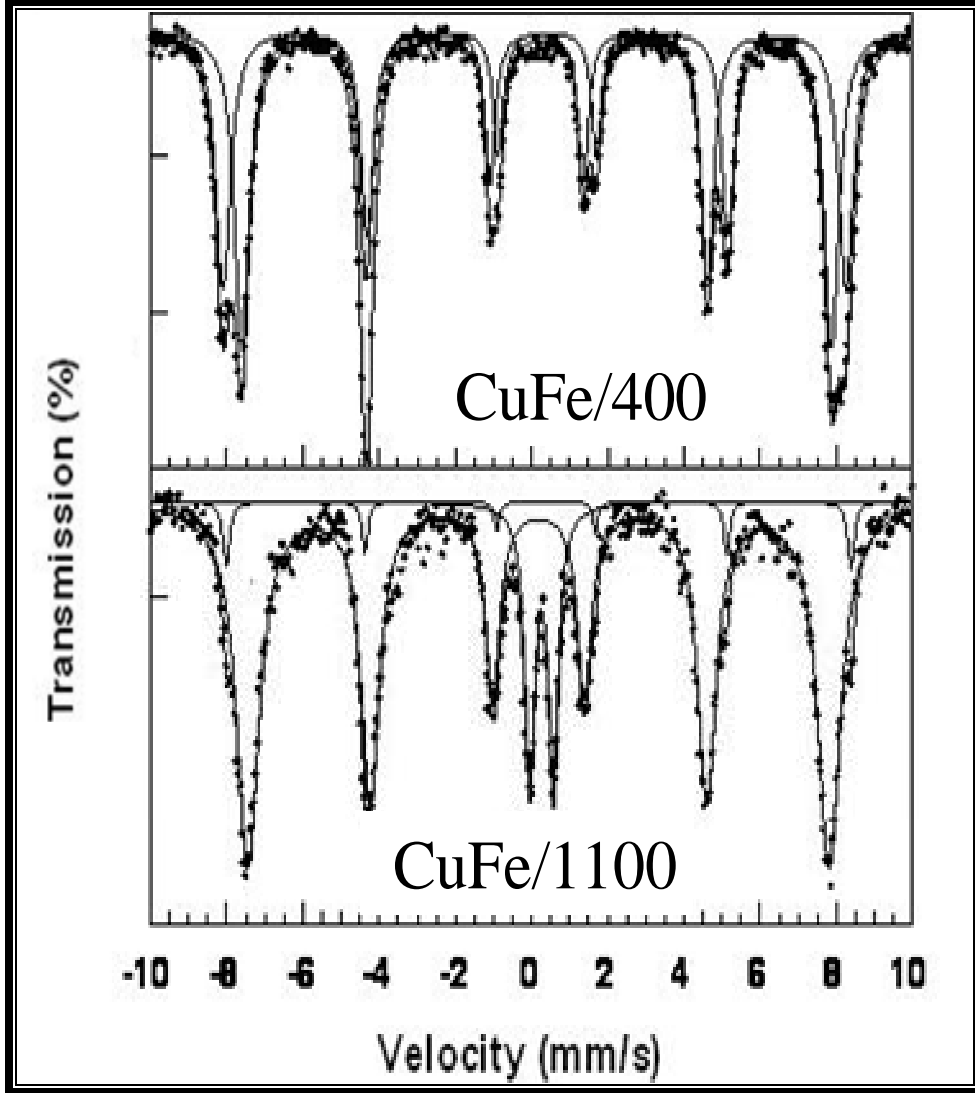
حيث يوضح الطيف أنه قد تم إضافة خطين ثنائيين ناشئان عن انفلاق رباعي لهذه العينة (ZnCoFe1100) والذي له قيمة تغير الأيزومر (النظير) ( $\delta_{Fe} \sim 0.33 \pm 0.01 \text{ mm/s}$ ) باعتباره أفضل زوج من أزواج خطوط الامتصاص حيث ( $\Delta = 0.36 \pm 0.02 \text{ mm/s}$ ) و هو يقابل توزيع الحديد ثلاثي التكافؤ في مواقع [B] في الشكل ثماني السطوح ، وهذه النتائج جاءت متفقة مع نتائج الباحث أحمد و آخرون عام ١٩٩٩م [١١٣] ، حيث أثبت أن في مركب ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) النقي فإن جميع أيونات الخارصين قد شغلت مواقع (A) كما أن جميع أيونات الحديد احتلت مواقع (B) ، و بناء على ذلك فلا يوجد أيونات للكوبالت قد دخلت للمركب ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ).

### (٣ - ٤ - ٣) دراسة طيف موسباور للعينة ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ )

#### (3.4.3) Study of Mössbauer Spectroscopy for Sample ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ )

لقد تم رصد طور فرايت النحاس النقي للعينة ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) و بالنظر إلى شكل (٣-١٣) فإننا نجد أن في العينة ( $\text{CuFe}_400$ ) و التي تم تكليسها عند درجة حرارة ( $400^\circ\text{C}$ ) يتوزع الحديد فيها بنسبة (50%:50%) في الموقعين (A) و (B) للمركب ( $(\text{Cu,Fe}^{3+})[\text{Fe}^{3+}]_2\text{O}_4$ ) و ذلك في وجود خطوط مجال مغناطيسي شديد الدقة بقيم ( $479 \pm 0.2 \text{ and } 507 \pm 0.2 \text{ kOe}$ ) على الترتيب و ذلك عند درجة حرارة تكليس ( $400^\circ\text{C}$ ) ، و عندما تم رفع درجة حرارة التكليس إلى الدرجة ( $1100^\circ\text{C}$ ) للعينة ( $\text{CuFe}1100$ ) وجدنا أن جزء من الحديد قد رصد خطين ثنائيين ، و هذان الخطان هما أيون الحديد ثلاثي التكافؤ و ذلك في موقع (B) لفرايت النحاس ، و يمكن أن تتسبب هذه الخطوط الثنائية لأيونات الحديد في الهيميتايت ، و قد يكون احتمال وجود هذان الخطان هو حصول أكسدة عند درجات حرارة مرتفعة ، شكل (٣-١٣) .





شكل (٣-١٣): يوضح طيف موسباور الذي تم رصده لفرأيت النحاس عند درجات حرارة

تكليس (400, 1100°C) كما هو موضح بالشكل.

(٣-٤-٤) نتائج تحليل تقنية الامتصاص الرنيني لأشعة جاما (طيف موسباور)

للعيينة ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ )

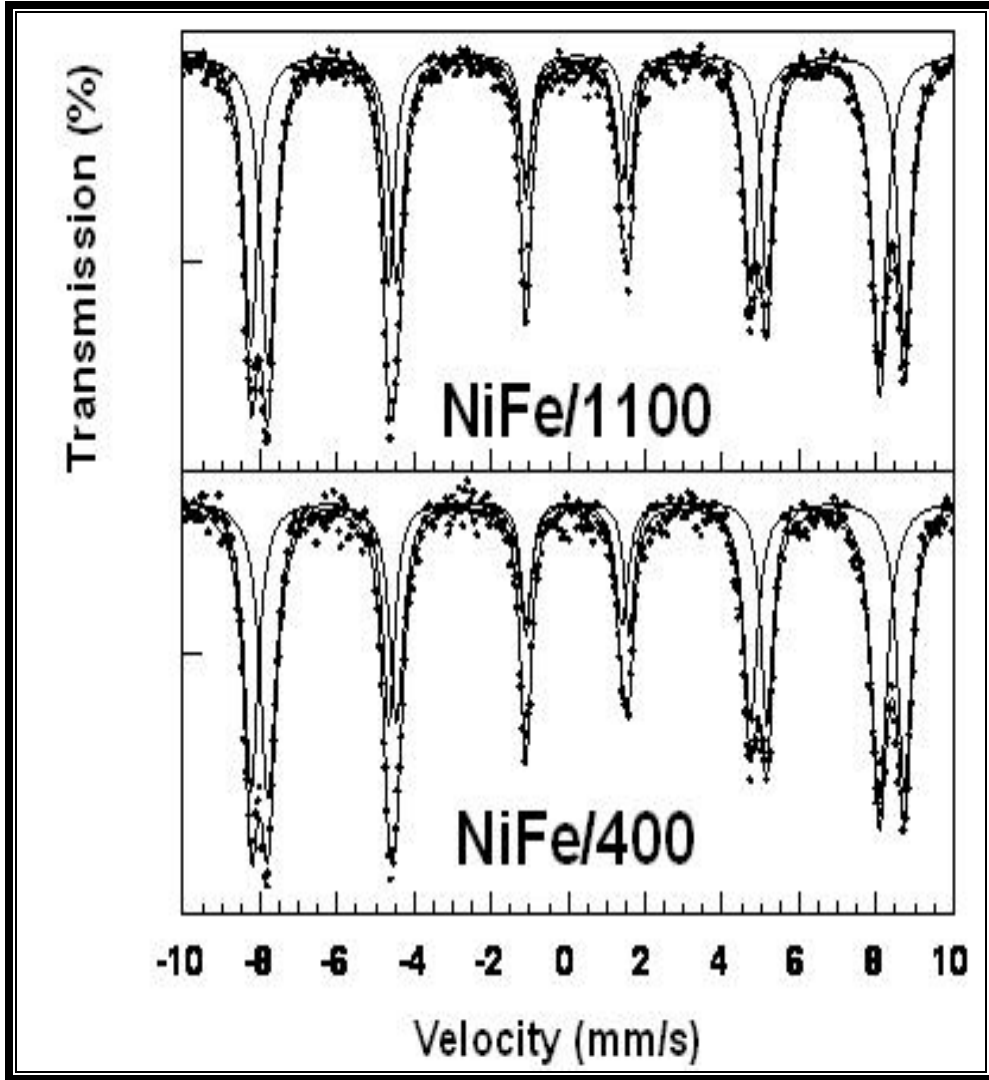
### (3.4.4) Mössbauer Spectroscopy Analysis for Sample

( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ )

بدراسة أطياف موسباور للعيينة ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) فإننا نجد أن كل من العينات ( $\text{NiFe}400$ ) و ( $\text{NiFe}1100$ ) تعطي تقريبا نفس قيمة تغير الأيزومر ( $\delta_{\text{Fe}} \sim 0.25 \pm 0.01 \text{ mm/s}$ ) من غير انفلاق رباعي ( $\Delta = 0 \text{ mm/s}$ ) و ذلك لأفضل زوجين سداسيين متطابقين و لقيمة مجالين مغناطيسيين شديدي الدقة ( $525 \pm 0.2 \text{ and } 492 \pm 0.2 \text{ kOe}$ ) على الترتيب ، و هذا للمواقع (A) و (B) داخل المركب ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) ، و بعد حساب المساحة تحت جميع خطوط الامتصاص السداسية تم ملاحظة أن توزيع الحديد يكون بنسبة (50% : 50%) في عينات فرايت النيكل ، شكل (٣-١٤) .

مما سبق نجد أن جميع خطوط الطيف توضح خطوط سداسية رئيسية ناتجة عن التفاعلات المغناطيسية شديدة الدقة حيث جاءت جميع النتائج العملية متفقة مع النتائج النظرية باستثناء العينة ( $\text{CuFe}1100$ ) عند درجة حرارة تكلّيس ( $1100^\circ\text{C}$ ) ، و لكي نوصّف المواقع المشاركة في العينات المدروسة فقد قمنا بحساب بارامترات موسباور كما في جدول (٣-٦) التالي .. حيث

١. ( $\delta_{\text{Fe}}$ ) هي تغير الأيزومر و الذي يقابل مركز الجذب لأعلى حد للامتصاص والتي تم قياسها قريبة من مركز الجذب لـ ( $\alpha \text{ Fe}$ ) في درجة حرارة الغرفة.
٢. ( $\Delta$ ) هو الانفلاق الرباعي ومقدار الفصل بين الحدود العليا للامتصاص.



شكل (٣-١٤): يوضح طيف موسباور الذي تم رصده لفرايت النيكل عند درجات حرارة

تكليس كما هو موضح بالشكل.

جدول (٣-٦): بارامترات موسباور ، المواقع المميزة والمساحة النسبية للعينات المدروسة

العينة	الطور	$\delta_{Fe}$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	H kOe	نسبة المركبات %	التوصيف
<b>ZnCoFe1100</b>	B	0.33	0.36	0.34	-	100	<sup>VI</sup> Fe <sup>3+</sup> in ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
<b>CuFe400</b>	B	0.34	-0.32	0.41	507	44	<sup>VI</sup> Fe <sup>3+</sup> in CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	A	0.24	-0.024	0.42	479	55	<sup>IV</sup> Fe <sup>3+</sup> in CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
<b>CuFe1100</b>	B	0.29	-0.023	0.61	505	77	<sup>VI</sup> Fe <sup>3+</sup> in CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	A	0.29	-0.023	0.31	471	0.08	<sup>IV</sup> Fe <sup>3+</sup> in CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	C	0.37	0.61	0.31	-	0.13	<sup>VI</sup> Fe <sup>3+</sup> <i>may be in hematite</i>
<b>NiFe400</b>	B	0.36	0.00	0.31	525	46	<sup>VI</sup> Fe <sup>3+</sup> in NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	A	0.25	0.00	0.39	492	53	<sup>IV</sup> Fe <sup>3+</sup> in NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
<b>NiFe1100</b>	B	0.35	0.00	0.28	526	45	<sup>VI</sup> Fe <sup>3+</sup> in NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	A	0.25	0.00	0.39	492	54	<sup>IV</sup> Fe <sup>3+</sup> in NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
<b>الخطأ</b>		±0.01	±0.02	±0.01	±0.2	±0.1	

٣. (Γ) هو العرض الكامل لمنتصف خط الامتصاص المُقاس والذي يعطي قيمة الشدة القصوى

٤.  $K^2$  (مربع قيمة كاي) (هي كمتوسط) تساوي  $(0.501 \times 10^3)$  .

(٣-٥) بعض القياسات الكهربائية لبعض أنظمة الفرايت التي تم أخذها

بعد بناء الدائرة

### (3.5) Some Electrical Measurements for some Ferrite

#### Systems

بعد إنشاء الدائرة الكهربائية التي تم التحدث عن بنائها في الفصل الثاني وتوصيلها بالكومبيوتر شكل (٣-١٥) و(٣-١٦) ، فقد تم قياس عينتين على سبيل المعايرة للتأكد من صحة التصميم ، و يعطي الشكل (٣-١٧) العلاقة بين المقاومة النوعية الكهربائية للتيار المستمر ودرجة الحرارة في المدى من  $(300 \sim 500^\circ K)$  وذلك للعينات فرايت النيكل وفرايت كوبالت الخارصين ، والذي تم تحضيرهما بطريقة الترسيب الكيميائي المشترك التي سبق وأن ذكرناها في الفصل الثاني ، و عند درجة حرارة تكليس  $(1100^\circ C)$  و لمدة زمنية قدرها  $(2hrs.)$  ، يبين الشكل (٣-١٧) السلوك العادي لأشباه الموصلات و هو نقصان قيمة المقاومة النوعية الكهربائية أسياً مع درجة الحرارة و الذي يرجع سببه إلى تغيير تركيز حاملات الشحنة مع درجة الحرارة عن قيمتها المقاسة عند درجة حرارة الغرفة ، و يوضح الشكل (٣-١٨) تغير لوغاريتم الموصلية الكهربائية للتيار المستمر مع مقلوب درجة الحرارة في مدى درجات الحرارة من  $(300 \sim 500^\circ K)$  ، و بحساب الميل للخطين التابعين لفرايت النيكل و فرايت كوبالت الخارصين وجدنا أن قيمة طاقة التنشيط هي كالتالي :

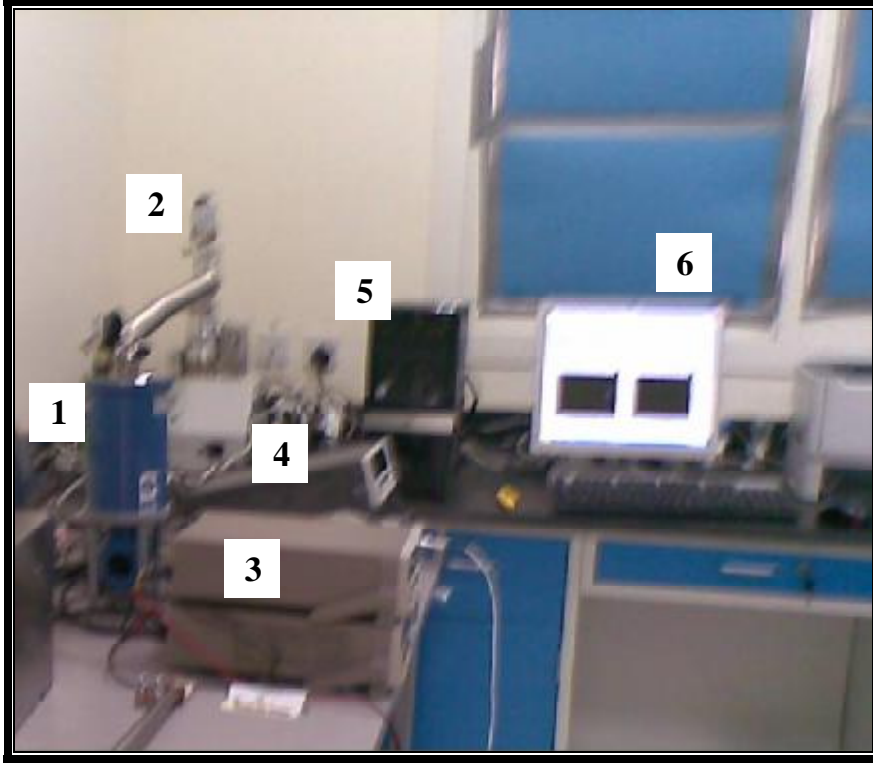
طاقة التنشيط للعينة فرايت النيكل (NiFe1100) هي (1.50 meV)

طاقة التنشيط للعينة فرايت كوبالت الخارصين هي (1.49 meV)

حيث تم حسابها من علاقة أرهينيوس والتي تحسب قيمة الموصلية الكهربائية ( $\sigma$ ) عند درجة حرارة (T) والتي هي بالصورة

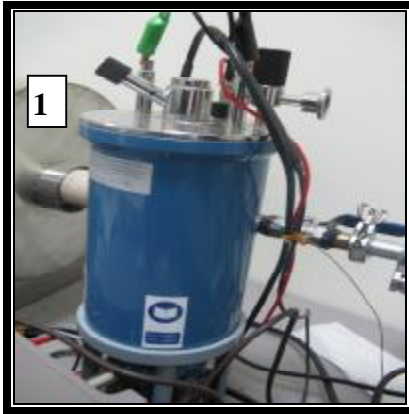
$$\sigma = \sigma_0 \exp [-\Delta E /kT] \quad (3.2)$$

حيث ( $\sigma_0$ ) هي قيمة الموصلية الكهربائية عند درجة الصفر المطلق ، ( $\Delta E$ ) طاقة التنشيط و (k) ثابت بولتزمان و (T) درجة الحرارة المطلقة والشكل يوضح أيضا زيادة ( $\sigma$ ) بصورة خطية مع زيادة درجة الحرارة وهذا يتبع الخصائص المميزة لأنظمة أشباه الموصلات [١١٤] ، [١١٥] ، [١١٦] .



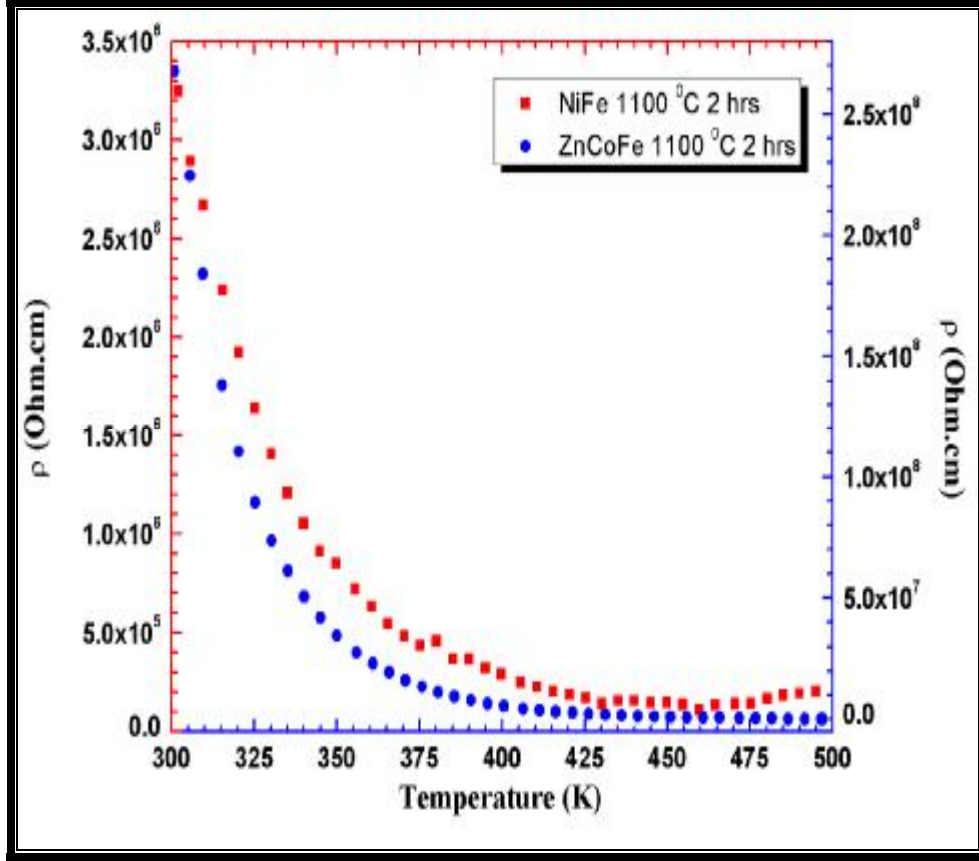
شكل (٣-١٥) الدائرة الكهربائية التي تم بناؤها في قياسات الكهربائية

١. الكريوستات (غرفة التسخين) من النوع ( *Opt. Stat DNV (Oxford)* ).
٢. مفرغ للهواء إلى أقل من ( *386 m par* ) ، من النوع ( *Pfeifer vacuum pump* )
٣. متحكم في تغيير وضبط درجة الحرارة من النوع ( *ITC 503S, Oxford* ).
٤. إلكترومتر كيثلي ( *6517* ) ( *Electrometer, Keithley* ).
٥. الحاسوب لرصد النتائج.
٦. رصد النقاط مباشرة في برنامج الجراف.



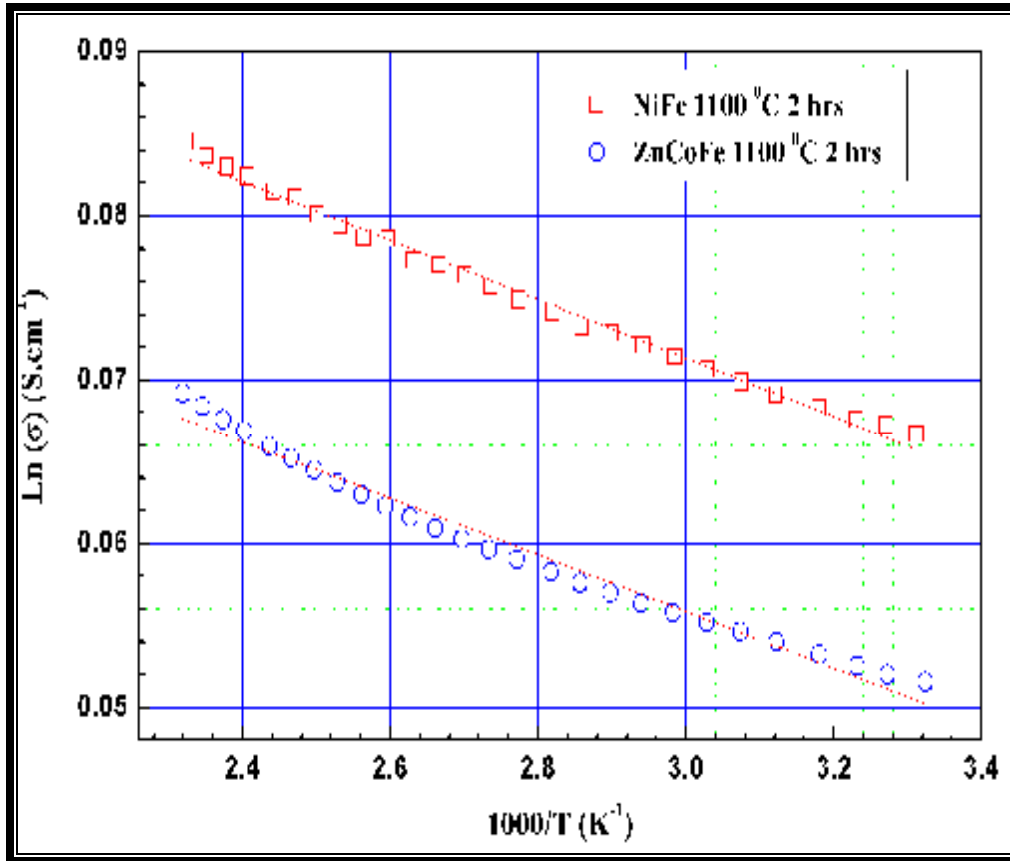
شكل (٣-١٦) أجزاء الدائرة الكهربائية التي تم بناؤها في القياسات الكهربائية





شكل (٣-١٧): نقصان المقاومة النوعية الكهربائية أسياً مع درجة الحرارة والذي يوضح

سلوك أشباه موصلات.



شكل (٣-١٨): تغير اللوغاريتم للموصلية الكهربائية مع مقلوب درجة الحرارة في

مدى درجات الحرارة من (300 ~ 500 °K).