

دراسة الخصائص الكهربائية والمغناطيسية والإمتصاصية لفيراييت السببيل نوع $Ca_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ باستخدام المحلل الشبكي

رسل يوسف ثامر* هاشم علي يسر* حسن عبد ياسر**

*جامعة واسط - كلية العلوم

**جامعة ذي قار - كلية العلوم

الخلاصة

في هذا البحث تحضير سلسلة من فيراييت السببيل نوع $Ca_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ حيث X تأخذ القيم (0,0.2,0.4,0.6,0.8) بزيادة مقدارها 0.2 كمواصلة للأشعة الرادارية. تم استخدام الطريقة السيراميكية التقليدية في تحضير العينات والتي تم تليدها بدرجة حرارة واحدة $1100^{\circ}C$. درست إم تصاصية العينات ضمن النطاق السيني حيث مدى التردد (8-12)GHz باستخدام جهاز المحلل الشبكي. رسمت العلاقة بين الإممتصاصية، الإنعكاسية، معامل التوهين، النفاذية المغناطيسية و السماحية الكهربائية كدوال للتردد عند النطاق السيني. بينت النتائج ظهور عدة قمم رنينية عند ترددات النطاق السيني، أظهرت العينات إممتصاصية عالية وقيم معامل التوهين عالية في المقابل إنعكاسية قليلة والسبب هو دوران الحقل المغناطيسي نتيجة حركة جدار الحقل المغناطيسي للفيرايت. من قياسات النفاذية المغناطيسية وثابت العزل وضحت النتائج وجود القمم الرنينية عند نفس الترددات التي ظهرت عند منحنيات الإممتصاصية والإنعكاسية. تم فحص حيود الأشعة السينية XRD للعينات $Ca_{0.6}Ni_{0.4}Fe_2O_4$ حيث أظهرت النتائج أن تركيب العينة هو متعدد التبلور.

Study of the magnetic and electrical properties of pinal ferrite $Ca_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ type using network analyzer

Russell Y. Thamer

Hashim A. Ammar

Hassan A. Yasser

Abstract

In this work, the spinal ferrite $Ca_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ has been prepared where $X = (0,0.2,0.4,0.6,0.8)$, used as radar absorbing materials (RAM). Conventional ceramic techniques method was used to prepare these materials at X -band microwaves with the range of frequencies (8-12) GHz. The absorption for microwaves was examined by the utilized the network analyzer. The relationship between reflectivity, absorption and attenuation coefficient were plotted as a function of frequency, and sintered at a temperature $1100^{\circ}C$. The results showed the emergence of several resonance peaks at X -band, samples showed high Absorbency in contrast low reflectivity and high values of attenuation coefficient at the same frequencies, this is due to domain rotation as well domain wall motion of the ferrite. The values of the real and imaginary parts of relative magnetic Permeability and relative electric permittivity were measure for all samples. The results revealed the apparent resonance peaks at same frequencies that apparent at absorption and reflectivity curves of the same samples. X-ray diffraction tests were made for one sample and result showed the structure of the sample is polycrystalline.

1. المقدمة

الفيرايت عبارة عن مواد شبه موصلة لها خصائص كهربائية ومغناطيسية. يتكون الفيرايت من أكسيد الحديد مضافا إليه أكاسيد المعادن الأخرى. تتميز مواد الفيرايت بمقاومية كهربائية عالية بحدود $10^6 \Omega \cdot m$ لذلك تكون موصليتها الكهربائية ضعيفة وهذا ما يمكن الموجات الدقيقة من إختراق سطوحها، حيث يتفاعل العزم المغناطيسي لهذه المواد مع المجال المغناطيسي للموجة لذا ينتج عنه إمتصاص للموجة الداخلة. تتميز مواد الفيرايت أيضا بنفاذية مغناطيسية نسبية عالية وتمتلك ثابت عزل يتراوح بين 10 و 15 [1,2]. يعزى الامتصاص في مواد الفيرايت إلى آليات تمغنط الاسترخاء وتحرك الجدران المغناطيسية. مواد الفيرايت لها مدى واسع من الخصائص لذلك هي المواد المغناطيسية الوحيدة التي نجد لها تطبيقات في جميع المجالات تقريبا [3]. من أهم استخداماتها في مجال التخفي والتمويه للأهداف الجوية كمادة ماصة للأشعة الرادارية RAM مثل إستخدامها في طائرة الشبح. في الأساس يوجد الفيرايت على ثلاثة أنواع وهي فيرايت السبينل Spinel والفيرايت السداسي Hexagonal والكرانيت Granite [4].

فيرايت السبينل هي مركبات أكسيدية معقدة تتكون من إرتباط أيون الأوكسجين السالب مع نوعين من الأيونات الموجبة Cations. مواد فيرايت السبينل لها أهمية تجارية لما تمتلكه من خصائص كهربائية ومغناطيسية ممتازة. الصيغة الكيميائية العامة لفيرايت السبينل هي $MOFe_2O_3$ أو $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{-2}$ حيث يمثل M أيون فلز موجب ثنائي التكافؤ مثل Ni, Cu, Cd, Mn, Fe [5, 6]. وحدة الخلية لفيرايت السبينل تكون مكعبة يبلغ طولها حوالي (8.4 \AA) . كل وحدة خلية تحتوي على ثمان صيغ تركيبية بمعنى $8(MOFe_2O_3)$ أو $M_8Fe_{16}O_{32}$ أي إنها تحتوي على 32 أيون أوكسجين وهذه الأيونات تمثل وحدة التفاعل الأساسية حيث ترتبط بها الأيونات الموجبة وبذلك تتشكل الشبكة المكعبة. يوجد بين أيونات الأوكسجين 96 موقع حيث تشغل الأيونات الموجبة 24 موقع و 72 موقع غير مشغول [7].

2. الجزء العملي

1.2. حساب الكتلة

يتم حساب كتلة المواد الأولية المستخدمة بدلالة الوزن الذري.

على سبيل المثال لتحضير مول واحد فيرايت $Ca_{0.8}Cu_{0.2}Fe_2O_3$

نتبع الخطوات الآتية [7]:

$$Fe_2O_3 = 2 \times 55.845 + 3 \times 16 = 159.69g$$

$$CaO = 40.078 + 16 = 56.087g$$

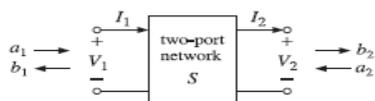
$$CuO = 63.546 + 16 = 79.546g$$

$$total \quad Ca_{0.8}Cu_{0.2}Fe_2O_3 = 0.8 \times 56.087 + 0.2 \times 79.546 + 159.69 = 220.4688g$$

2.2. طريقة تحضير المادة الفيرايتية

من الضروري أن تكون المواد الأولية ذات نقاوة عالية جدا حيث وجود الشوائب يؤثر بصورة كبيرة على الخصائص التركيبية للمواد الناتجة. المواد الأولية التي إستخدمت عبارة عن أكاسيد المعادن وذات نقاوة لا تقل عن 98% وهي أوكسيد الحديد، وأوكسيد الكالسيوم، وأوكسيد النيكل. حضرت العينات بإستخدام الطريقة السيراميكية حيث يمكن أن نوضح خطوات التحضير وهي بإستخدام ميزان حساس وزنت المواد الأولية ومن ثم وضعت المواد الموزونة في إناء زجاجي مقاوم للحرارة وأضيف إليها الماء المقطر الخالي من الأيونات ثم مزجها يدويا حتى تم الحصول على المسحوق المتجانس. وضع الخليط المتجانس في فرن التجفيف عند درجة حرارة $150^\circ C$ لمدة أربع ساعات. تم طحن الخليط الجاف للحصول على دقائق صغيرة ثم غربلت المسحوق بإستخدام غربال قطر فتحاته 75 مايكرون. وضع المسحوق في فرن الحرق لمدة خمس ساعات عند $1000^\circ C$ حيث تمثل هذه المرحلة مرحلة التلييد الأولي. مرة أخرى تم طحن الخليط وغربلته لتهيئة المسحوق لعملية الكبس، ثم كبست العينات. يتم إدخال العينات المكبوسة في فرن الحرق عند درجة حرارة $1100^\circ C$ لمدة خمس ساعات.

3.2. المحلل الشبكي The Network Analyzer



$$\Gamma = X \pm \sqrt{X^2 - 1} \quad (4)$$

حيث أن

$$X = \frac{S_{11}^2 - S_{21}^2 + 1}{2S_{11}} \quad (5)$$

معامل النفاذية يمكن كتابته بالشكل التالي [13]

$$T = \frac{S_{11} + S_{21} - \Gamma}{1 - (S_{11} + S_{21})\Gamma} \quad (6)$$

النفاذية المغناطيسية تعطى بالعلاقة التالية [14]

$$\mu_r = \frac{1 + \Gamma}{\Lambda(1 - \Gamma) \sqrt{\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_c^2}}} \quad (7)$$

تمثل λ_0 الطول الموجي بالفضاء و λ_c طول الموجي المقطع للدليل، العامل Λ يعطى بالعلاقة التالية [5]

$$\frac{1}{\Lambda^2} = -\left(\frac{1}{2\pi d} \ln\left(\frac{1}{T}\right)\right)^2 \quad (8)$$

تعرف السماحية الكهربائية كالاتي [14]

$$\epsilon_r = \frac{\lambda_0^2}{\mu_r} \left(\frac{1}{\lambda_c^2} - \left(\frac{1}{2\pi d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \right)^2 \right) \quad (9)$$

حيث تمثل l سمك العينة. بتعويض المعادلة (7) في (6) نحصل على

$$\epsilon_r = \frac{\lambda_0^2}{\mu_r} \left(\frac{1}{\Lambda^2} - \frac{1}{\lambda_c^2} \right) \quad (10)$$

فقد الإنعكاس الناتج من طبقة الطلاء يعطى من خلال المعادلة التالية

$$R(dB) = -20 \log_{10} \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right| \quad (11)$$

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh(-i2\pi f \ell / c \sqrt{\epsilon_r \mu_r}) \quad (12)$$

شكل (1): المحلل الشبكي ذو المنفذين [9].

الاستخدام الرئيسي للمحلل الشبكي هو قياس معاملات S-Parameters. يمكن تمثيل معاملات S- بالمعادلات التالية [10]

$$\begin{aligned} b_1 &= S_{11}a_1 + S_{12}a_2 \\ b_2 &= S_{21}a_1 + S_{22}a_2 \end{aligned} \quad (1)$$

حيث تمثل a_1, a_2 الموجتين التي تدخل الى الجهاز و b_1, b_2 الموجتين التي تغادر الجهاز. يمكن صياغة معادلة (1) على شكل نظام مصفوفة حيث $B = SA$

$$B = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix}, \quad A = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix}, \quad S = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix}$$

حيث عناصر المصفوفة $S_{11}, S_{12}, S_{21}, S_{22}$ تشير الى معاملات الاستطارة أو معاملات S- يمكن تعريف المتغيرات الموجة المنقلة a_1, b_1 عند port1 و a_2, b_2 عند port2 بالنسبة للفولتية والتيار والقيم الحقيقية والموجبة لممانعة الفضاء كالتالي

$$a_1 = \frac{V_1 + Z_c I_1}{2\sqrt{Z_c}}, \quad a_2 = \frac{V_1 - Z_c I_2}{2\sqrt{Z_c}}, \quad b_1 = \frac{V_1 - Z_c I_1}{2\sqrt{Z_c}}, \quad b_2 = \frac{V_2 + Z_c I_2}{2\sqrt{Z_c}} \quad (2)$$

توجد العديد من طرق التحويل لقياس النفاذية والسماحية من معاملات S-، حيث كل طريقة تكون لها مميزات معينة ومحددة بقيود. في عملنا هذا نركز على طريقة Nicholson-Ross-Weir (NRW) حيث تعطي هذه الطريقة حسابات مباشرة للسماحية والنفاذية من معاملات S- وهي الاكثر الطرق شيوعا لاداء مثل هذا التحويل. [11]. الخطوات المستخدمة بواسطة طريقة NRW يمكن استنتاجها من

المعادلات التالية [11,12]

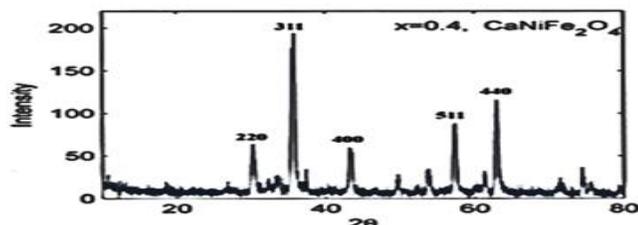
$$S_{11} = \frac{\Gamma(1 - T^2)}{(1 - \Gamma^2 T^2)}, \quad S_{21} = \frac{T(1 - \Gamma^2)}{(1 - \Gamma^2 T^2)} \quad (3)$$

العلاقة [8]

f هو تردد الموجة الدقيقة. من المعادلة (4) يمكن الحصول على معامل الانعكاس وذلك بدوره يمكننا من الحصول على الإمتصاصية والانعكاسية [7]

$$\Gamma^2 + A^2 = 1 \quad (13)$$

حيث يمثل A معامل الامتصاص.



شكل (2): نمط حيود الأشعة السينية للمركب $Ca_{0.6}Ni_{0.4}Fe_2O_4$.

2.3 فحوصات الإمتصاصية Absorbance Tests

أجريت فحوصات الإمتصاصية لجميع عينات الفيرايث المحضر والبالغ عددها (5) عينات باستخدام جهاز المحلل الشبكي. تم حساب المعاملات Γ^2 و A^2 من المعادلة (4) والمعادلة (13) على التوالي. أجريت فحوصات الإمتصاصية لعينات فيرايت كالسوم-نيكل، عند النطاق السيني X -band. الدراسة شملت قياس كل من المعاملات التالية Γ^2 , A^2 , ϵ_r , μ_r , S_{11} و S_{21} ، الرسوم البيانية تضمنت Γ^2 , A^2 , ϵ_r , μ_r , S_{11} و S_{21} كدوال للتردد عند درجة حرارة تلييد واحدة. الشكل (3) يمثل العمود الأول والثاني قيم S_{11} وقيم S_{21} على التوالي حيث يشير اللون الأزرق الى الجزء الحقيقي واللون الأحمر الى الجزء الخيالي لكلاهما والعمود الثالث يمثل قيم معامل التوهين جميع القيم مقاسة بوحدة (dB). الشكل (4) يمثل العمود الأول قيم السماحية الكهربائية والعمود الثاني قيم النفاذية المغناطيسية النسبية حيث يشير اللون الأزرق الى الجزء الحقيقي واللون الأحمر يشير الى الجزء الخيالي. الشكل (5) العمود الأول يمثل قيم الإمتصاصية والانعكاسية حيث يدل اللون الأحمر على قيم الإمتصاصية واللون الأزرق يدل على قيم الانعكاسية أما العمود الثاني يشير الى قيم معامل الإنكسار حيث يدل اللون الأزرق على الجزء الحقيقي ويدل اللون الأحمر على الجزء الخيالي. نلاحظ من الشكل (3) قيم S_{11} وقيم S_{21} تتغير مع التردد، نتيجة الى ذلك تتغير قيم المعاملات مثل Γ^2 , A^2 , ϵ_r و μ_r بسبب أن امتصاص الفيرايث للموجات يعتمد على التردد. يمكن من الشكل (3) ملاحظة ان جميع العينات المحضرة هي ذات امتصاصية عالية وانعكاسية قليلة في المقابل قيم معامل التوهين عالية عند نفس الترددات، اعلى قيم

3. النتائج والمناقشة

1.3 فحص حيود الأشعة السينية X-Ray Diffraction

XRD

الهدف من هذه الدراسة هو معرفة المميزات التركيبية لعينات الفيرايث. تم فحص عينة واحدة باستخدام حيود الاشعة السينية XRD حيث ان الجهاز المستخدم هو XRD-6000، حيث استخدمت اشعة $Cu - K_{\alpha}$ بطول موجي قدره $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ ، تم ضبط زاوية براغ 2θ لتأخذ المدى ($20^\circ - 60^\circ$). يمكن حساب المسافة البينية d باستخدام قانون براغ [15]

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (14)$$

حيث أن n هي رتبة الحيود $n = 1, 2, 3, \dots$

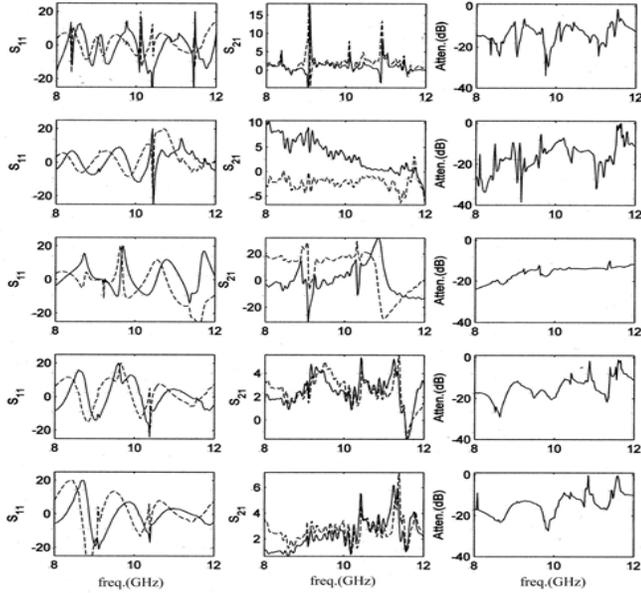
أجريت فحوصات XRD للعينة $Ca_{0.6}Ni_{0.4}Fe_2O_4$. الشكل (2) وضح النتائج التي حصلنا عليها والتي يتبين من خلالها أن تركيب العينة هو متعدد التبلور. تم حساب قيم المسافات البينية باستخدام قانون براغ ومطابقتها مع البطاقات الدولية والتي كانت مطابقة تماما مع المعايير الدولية ASTM مع وجود إختلاف بسيط في قيم d والسبب يعود الى عملية الحرق والذي يسبب تغير في شكل الذرات وتغير في أبعاد الشبكة. الجدول (1) يمثل قيم المسافات البينية للعينات المحضرة ومقارنتها مع البطاقات الدولية.

جدول (1) : المسافات البينية وزاوية الحيود لنمط حيود

XRD للعينة $Ca_{0.6}Ni_{0.4}Fe_2O_4$ مقارنة مع بطاقة ASTM.

$2\theta^\circ$	$d(\text{Å})$ ASTM	$d(\text{Å})$ EXP	hkl
30.5	2.949	2.928	220
35.8	2.515	2.506	311
43.6	2.085	2.074	400
57.6	1.6054	1.598	511
62.8	1.474	1.478	440

لمعامل التوهين والامتصاصية. أثبت فحص XRD للعينة المحضرة إنها ذات تركيب متعدد التبلور.



شكل (3): S_{21} , S_{11} , التوهين كدالة الى التردد للنوع $Ca_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ والنسب 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 حيث الخط المتصل والمقطع تمثل القسمين الحقيقي والخيالي.

للامتصاصية التي حصلنا عليها عندما ($x=0.4$)، هي قيم اعلى من (0.9) وعلى شكل خط مستقيم عند جميع الترددات تقريبا في المقابل الإنعكاسية قليلة ومقيم معامل التوهين عالية.

3.3 السماحية الكهربية والنفاذية المغناطيسية

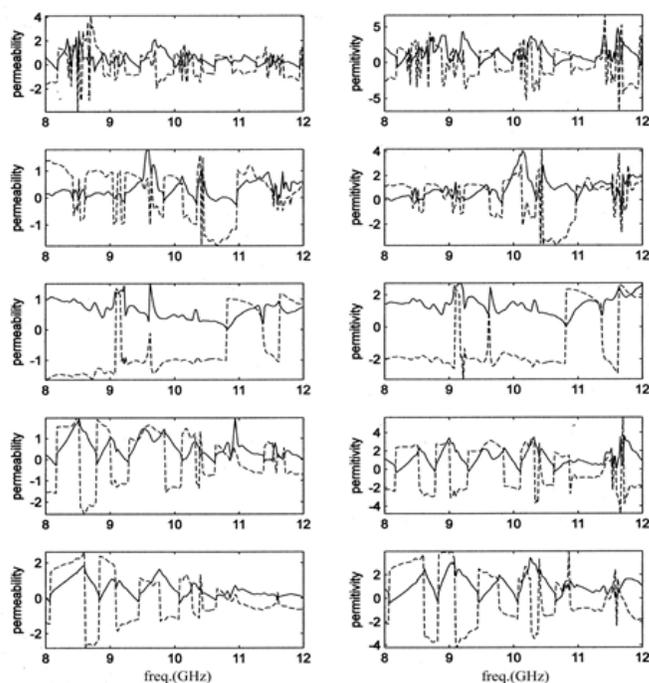
الشكل (4) يمثل العمود الاول قيم السماحية الكهربية والعمود الثاني قيم النفاذية المغناطيسية، مواد الفيرريت لها نفاذية نسبية عالية وسماحية كهربية عند الترددات الواطئة تقل هذه القيم عند الترددات العالية، الجزء الحقيقي والخيالي للنفاذية والسماحية تؤثر على التركيب الداخلي للفيرريت لذلك من الشكل يمكن أن نستنتج مايلي: ظهور قمم رنينية للنفاذية المغناطيسية النسبية وثابت العزل الكهربي للأجزاء الحقيقية والخيالية عند نفس الترددات التي ظهرت في قياس الانعكاسية والامتصاصية لجميع عينات الفيرريت المحضر. الجزء الحقيقي للنفاذية المغناطيسية وثابت العزل لجميع العينات أكبر من الجزء الخيالي، وهذا يعني أن العينات لها امتصاصية عالية وهكذا، فإن قيمة الامتصاصية تتناسب تناسبا طرديا مع المقاومة وعكسيا مع الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربي والنفاذية المغناطيسية. الأجزاء الحقيقية للنفاذية المغناطيسية وثابت العزل، تشير إلى إمكانية اختراق موجات المايكروويف سطح الفيرريت، في حين تشير الأجزاء الخيالية قدرة الفيرريت على امتصاص هذه الموجات.

4. الاستنتاجات

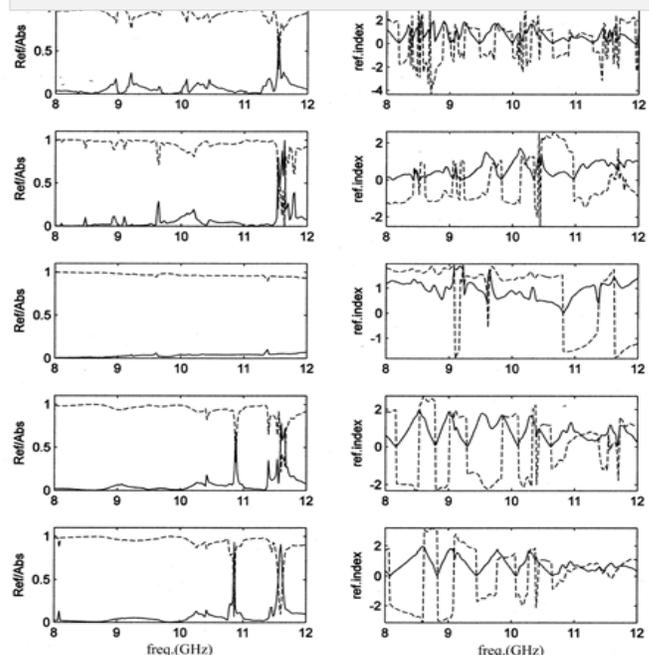
عندما ($x=0.4$) تعتبر العينة $Ca_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ هي افضل العينات التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة حيث إمتصاصيتها عالية جدا أكثر من 0.9 على شكل خط مستقيم عند كل الترددات. يتبين من خلال النتائج أن قياسات قيم الامتصاصية و معامل التوهين تعتمد على قيم النفاذية المغناطيسية النسبية وثابت العزل حيث ظهرت القمم الرنينية للإمتصاصية ومعامل التوهين عند نفس الترددات التي ظهرت للنفاذية المغناطيسية النسبية وثابت العزل. يتبين من خلال القياسات ان قيم معامل التوهين والامتصاصية تعتمد على قيم معامل النفاذية المغناطيسية النسبية وثابت العزل حيث ظهرت قيم النفاذية المغناطيسية النسبية وثابت العزل عند نفس الترددات التي ظهرت

References

- [1] A. Gadkari, T. Shinde, P. Vasambekar, " Structural analysis of Y^{3+} doped Mg–Cd ferrites prepared by oxalate co-precipitation method", Materials Chemistry and Physics. Vol. 114, No. 2, pp. 505-510, 2009.
- [2] L. Gama, A. Diniz, A. Costa, S. Bezende, A. Azevedo, D. Cornejo, " [Magnetic properties of nanocrystalline Ni-Zn ferrites doped with samarium](#)", Physica B: Condensed Matter. Vol. 384, No. 1, pp. 97-99, 2006.
- [3] S. Jcoba, S. Dukalde, H. bertorella, " Effects of Zn content on the magnetic and magnetocaloric properties of Ni-Zn ferrites", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol.2253, PP.272, 2004.
- [4] H. Yuser, "preparation and study of samples of ferrite as radar absorbing materials at x-band microwaves", Ph. D. thesis, AL-Mustansiriya University, physics Department, 2002.
- [5] S. Alone, and K. Jadhav, "Structural and magnetic properties of zinc and aluminum-substituted cobalt ferrite prepared by co-precipitation method", Vol.70, No.1, pp173-181, January 2008.
- [6] Satyanarayana L., Reddy K.M. and Manorama S.V., " Synthesis of nanocrystalline $Ni_{1-x}Co_xMn_xFe_{2-x}O_4$ a material for liquefied petroleum gas sensing", Sens. Actuators B, Vol.89, Issues 1-2, pp.62-67, 2003.
- [7] H. John, "Semiempirical Study for Spinel and Hexagonal Ferrite as Radar Absorbing Materials", M. Sc. Thesis, University of Wasit, College of Science, 2014.
- [8] Rohde and Schwartz, "A Test and Measurement Retrospective 75 Years of Rohde and Schwarz," Microwave Journal, 2008.
- [9] H. Bayrakdar, "Electromagnetic Propagation and Absorbing Property of Ferrite Polymer Nanocom-PositeStructre", Progress in Electromagnetics Research M, Vol.25, pp.269-281, 2012.



شكل (4): ϵ_r و μ_r كدالة الى التردد للنوع $Ca_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ والنسب 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 حيث الخط المتصل والمقطع تمثل القسمين الحقيقي والخيالي.



شكل (5): العمود الايسر يمثل الامتصاصية والانعكاسية كدالة الى التردد حيث الخط المتصل يمثل الانعكاسية الخط المقطع الامتصاصية والعمود اليمين يمثل معامل الانكسار كدالة الى التردد للنوع

- [10] R. Dosoudil, "Determination of Permeability from Impedance Measurement Using Vector Network Analyzer", Journal of Electrical Engineering, Vol.63, No.7s, pp.97-101, 2012.
- [11] B. Jarvis, M. Janezic, J. Grosvenor, and R. Geyer, "Transmission/reflection and short-circuit line method for measuring permittivity and permeability", National Institute of Standards and Technology Technical Note 1355-R, 1993.
- [12] Ch. Singh, S. Narang, I. Hudiara, K. Rajub and K. Sudheendran, "Microwave and Electrical Properties of $Co - Zr$ Substituted $Ba - Sr$ Ferrite", Journal of Ceramic Processing Research., Vol.11, No.6, pp.692, 2010.
- [13] N. Bowler and E. Abram, "Monitoring the Effect of Relative Humidity During Curing on Dielectric Properties of Composites at Microwave Frequencies", Review of Quantitative Nondestructive Evaluation, Vol.25, pp.472, 2006.
- [14] A. Paula, M. Rezende, J. Barroso, "Experimental Measurements and Numerical Simulation of Permittivity and Permeability of Teflon in X - band", Journal Aerosp.Technol. Manag., São José dos Campos, Vol.3, No.1, pp.59-64, 2011.
- [15] T. Takada, "Development and Application of Syn The sizing Technique of Spinel Ferrite by Wet Method ", Ferrites. Proc. Int. Conf., pp.3, 1980.