تحضير و دراسة الخواص العزلية لغشاء متراكب ($CoFe_2O_4$-PVA)

تحسين حسين مبارك[1] ، صباح محمد علي[2] و عمر عبد الوهاب احمد[3]

[1،3] قسم الفيزياء- كلية العلوم - جامعة ديالى

[2] قسم الفيزياء- كلية التربية - جامعة كركوك

الخلاصة

حضرت الاغشية المتراكبة من مسحوق فرايت الكوبالت وبولي فينيل الكحول ($CoFe_2O_4$-PVA) باستعمال طريقة الصب و النسب الوزنية من محتوى مسحوق الفرايت (x=0,0.01,0.03,0.05) المضافة الى البوليمر ، بينما حضر مسحوق فرايت الكوبالت بطريقة سول –جل الاحتراق التلقائي ،و اجري فحص حيود الاشعة السينية (XDR) للمسحوق الذي بين تشكل الطور الفرايت المغزلي . عينات الاغشية المتراكبة اجري لها فحص المجهر الضوئي للتأكد من خلو الاغشية من التشققات ومعرفة تجانسها ، تم دراسة الخواص الكهربائية باستعمال جهاز(LCR-meter) ووجد ان ثابت العزل ومعامل الفقد العزلي يتناقص مع زيادة تردد المجال الكهربائي المسلط.

الكلمات المفتاحية : اغشية متراكبة ($CoFe_2O_4$-PVA) ، فرايت الكوبالت ، الخواص العزلية

Preparation and Study of the Dielectric Properties of ($CoFe_2O_4$-PVA) Composite Film

Tahseen H.Mubarak[1] , Sabah M.Ail [2] and Omar W.Ahmed[3]

[1,3] University of Diyala - College of Science - Physics Dept.

[2]University of Kirkuk - College of Education- Physics Dept.

omarphy50@gmail.com

Received 1 February 2017 Accepted 7 March 2017

تحضير و دراسة الخواص العزلية لغشاء متراكب ($CoFe_2O_4$-PVA)

تحسين حسين مبارك ، صباح محمد علي و عمر عبد الوهاب احمد

Abstract

The composite films prepared from weight fraction (0, 1, 3, 5 wt%) of cobalt ferrite powder and polymer polyvinyl alcohol (PVA) by the casting method. The cobalt ferrite powder were synthesized by sol-gel auto combustion as a chemical methods, sintered at (600ºC) for 4 hours. The X-ray diffraction (XRD) pattern of powder showed single phase spinel structure. Optical microscope examination for composite films showed the homogeneity and have been studied dielectric properties (Dielectric constant (ε_r'), Loss facter (ε_r'')) in rang (50Hz-3MHz).The value of (ε_r') and (ε_r'') decrease with increasing frequency in the rang (50Hz-3MHz).

Keywords: ($CoFe_2O_4$-PVA) Composite Film, cobalt ferrite, Dielectric Properties.

المقدمة

فرايت الكوبالت ($CoFe_2O_4$) مادة مغناطيسية ينتمي الى عائلة التركيب المغزلي و التي جاءت تسميتها من المعدن المغزلي ($MgAl_2O_4$) ذات التركيب العام (AB_2O_4) . وان فرايت الكوبالت له تركيب مكعب مع ايونات الاوكسجين يشكل شبيكة متمركزة الأوجه (FCC) ، و ان الكيتونات (غالبا الفلزات) تشغل (1/8) من شبيكة رباعي السطوح و (1/2) من شبيكة ثماني السطوح . ويحتوي التركيب على (32) من ايونات الاوكسجين و (24) من الكيتونات ليصبح العدد الكلي (56) من الذرات . ان درجة حرارة كوري لفرايت الكوبالت حوالي (500°C) و ادنى من هذه الدرجة يمتلك خواص فيرومغناطيسية . وفرايت الكوبالت يمتلك معامل تشبع مغناطيسي وايضا ثابت عزل كهربائي عال[1] . بولي فينيل الكحول (PVA) بوليمر صناعي قابل للذوبان في الماء عديم الرائحة ، يصنع من خلات الفينيل الاحادية (vinyl acetate monomer) بواسطة اخضاعها بالبلمرة و التحلل الجزئي .وعن طريق اذابة في الماء والسماح للماء بالتبخر يتكون غشاء شفاف باللدانة عالية ومقاومة للتمزق . وان ذوبانية البوليمر تعتمد على درجة التحلل الجزيئي وقابلية الاصرة الهيدروجينة ، ويذوب في الماء الحار فقط ، ويمتلك ميزة التصاق عالية و كثافته تتراوح من($1.19\text{-}1.31 g/cm^3$) . وان الكميات الكبيرة من بولي فينيل الكحول تكون خطيرة و خصوصا اذا مزجت مع الماء ، ويكون غير سام طالما غير محروق او ذائب بالنار. ومن مزايا هذا البوليمر المقاومة الميكانيكية العالية وقابلية الذوبان بالماء[2]. و أن المواد المتراكبة تجمع بين خواص مادتين أو أكثر متجاوزة مساوئ كل مادة و لاسيما فهي تمتلك إمكانية التحكم بخواصها سواء عن طريق نوع ونسب المواد المكونة لها أو من خلال تصميمها وطرائق تصنيعها ،في هذا البحث متراكبات تحتوي على السيراميك من طور الفيريمغناطيسي ذات الخصائص المغناطيسية و ذات العزل العالي كمواد تقوية تضاف الى البوليمر ذات العزل الواطئ مقارنتها بالسيراميك و المرونة العالية ، والهدف من هذا البحث الحصول على اغشية متراكبة تمتاز بالعزل العالي و المرونة والشفافية وسهولة المعالجة ، حيث ان هذه المتراكبات مرشحة كنوع جديد من المكثفات لما لها من مزايا من جانبي

التصميم الدقيق والتشكيل[3]، ويضاف الى ذلك اهمية الاقتران في الكثير من التطبيقات الممكنة في الاجهزة المتعددة مثل اجهزة الاستشعار و محولات الطاقة و الذواكر و الالكترونيات الدورانية.

الجانب العملي

تحضير فرايت الكوبالت

استعمل في تحضير مركب فرايت ($COFe_2O_4$) طريقة السول – جل ذات الاحتراق التلقائي ، وحضر من نترات الكوبالت ونترات الحديد وحامض الستريك بنسب مولية (0.025,0.05,0.075) على التوالي وفق المعادلة الكيميائية التالية .

$$CO(NO_3)+2Fe(NO_3)_3+3C_6H_8O_7 \longrightarrow COFe_2O_4+18CO_2+7H_2+4$$

تذاب نترات المعادن وحامض الستريك في الماء المقطر كل على حدة حسب النسب الوزنية المحسوبة والموضحة في الجدول (1) ،ويستخدم خلاط مغناطيسي (Magnetic stirrer) في عملية الإذابة و لمدة نصف ساعة لغرض الحصول على ذوبان تام ، وثم يخلط محلول النترات مع محلول الحامض في دورق كبير مناسب مقاوم للحرارة (Pyrex)، ويتم خلط الخليط لمدة (35 min) عند درجة حرارة الغرفة بوساطة الخلاط المغناطيسي (Magnetic Stirrer) لغرض الحصول على خليط متجانس ، وبعد ذلك يتم معادلة دالة الحامض (pH) للخليط الى حين الوصول الى ما يقارب (7)، وذلك بإضافة الامونيا الى الخليط . وبعد ذلك ترفع درجة الحرارة الخلاط المغناطيسي (Magnetic Stirrer) وتثبت عند (95^oC) مع التحريك المستمر للخليط لحين الوصول الى الشكل الهلامي (gel)، وخلال ذلك نلاحظ بعد مدة زمنية قليلة تبدا الغازات بالتصاعد وتترك التفاعل . وبعد مدة نصف ساعة تقريبا من تحول الخليط الى هلام يبدا الهلام بالاشتعال لتتكون هلامه جافة (xerogel)، ويتم طحنها لتتحول الى مسحوق دقيق . يوضع مسحوق الناتج في وعاء من الألومينا، في الفرن الكهربائي لغرض الكلسنة (Calcination) عند درجة حرارة (600^oC) لمدة ساعتين ثم تترك المسحوق ليبرد داخل الفرن .

الجدول (1) كميات المواد المتفاعلة لتحضير فرايت الكوبالت

Materials	Mass (g)
$CO(NO_3)_2\ 6(H_2O)$	7.273
$Fe(NO_3)_3\ 9(H_2O)$	20.192
$C_6H_8O_7\ H_2O$	15.75

تحضير الاغشية المتراكبة

تم تحضير الأغشية المتراكبة بخلط النسب الوزنية لفرايت الكوبالت هي (0,1,3,5wt%) مع كمية معينة (2g) من بولي فينيل الكحول(PVA)كما يوضح الجدول (2) ، وتم الترميز للعينات ((CFO(x)) حيثx تمثل نسبة الإضافة من مسحوق الفرايت . ويتم وضع كمية معينة من مسحوق فرايت الكوبالت في دورق يضاف اليه كمية من الماء المقطر ويوضع في جهاز الموجات الفوق الصوتية لغرض تشتيت المسحوق وان عملية التشتيت تساعد في تجانس للغشاء ، و في الوقت نفسه

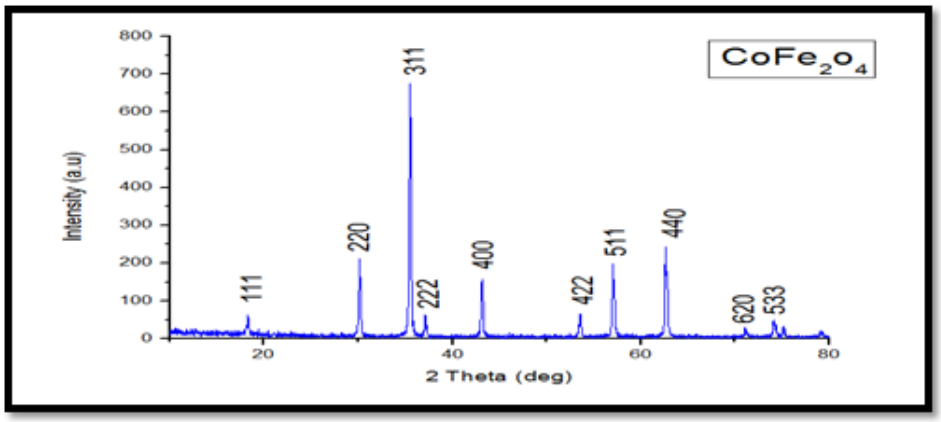
يتم تذوب كمية بولي فينيل الكحول (PVA) في الماء المقطر في دورق اخر على الخلاط المغناطيسي عند درجة حراره لا تتجاوز (55 ^oC)، ثم يضاف المسحوق المشتت بالماء الى السائل البوليمر بصورة تدريجية مع الخلط المستمر لمدة ساعة واحده ، وعند ملاحظة زيادة لزوجة السائل المتراكب يتم صب الغشاء في قوالب من الزجاج مستطيلة الشكل ذات الابعاد (25.4 ×76.2mm) وسمك (2mm-2.2mm) اعدت لهذا الغرض، ثم يترك حتى يجف في درجة حرارة الغرفة.

جدول (2) نسب الخلط فرايت الكوبالت وبولي فينيل الكحول في الاغشية المتراكبة.

Samples	PVA Concentration (g)	$CoFe_2O_4$ Concentration (g)
PVA	2	0
CFO(0.01)	2	0.01
CFO(0.03)	2	0.03
CFO(0.05)	2	0.05

النتائج و المناقشة

يوضح الشكل(1) فحص حيود الاشعة السينية واظهرت النتائج وجود عشرة ذروات واضحة ضمن المدى الزاوي ^{o}(10-80) تعود للسطوح (111) ، (220) ، (311) ، (222) ، (400) ، (422) ، (511) ، (440)، (620), (533) ، وهذه القمم تشير الى طبيعة التركيب البلوري لمسحوق الفرايت وهو مكعب متمركز الوجه (FCC) ، ووجد انها مطابقة للبطاقة القياسية ذات الرقم (ICDD-022-1086) . كما يدل طيف الحيود على تشكل الطور المغزلي للفرايت ولا توجد اطوار اخرى ظاهرة عدا الطور المغزلي للفرايت المحضر وهذا تطابق مع الباحث (Mahmoud)[4].



الشكل (1) مخطط حيود الاشعة السينية للعينة فرايت الكوبالت.

وان ثابت الشبيكة المحسوب لهذه العينة وفق المعادلة(1) هو (8.377A˚) بينما الموجود بالبطاقة القياسية يساوي (8.391A˚)[5] .

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

a:ثابت الشبيكة

d: المسافة بين سطوح المستويات

(hkl): معاملات ميلر

وتمَ حساب الحجم البلوري باستعمال معادلة ديباي شرر(D_{Sh}) (Debye – Scherrer)وفق المعادلة (2)، وذلك من خلال منتصف شدة الذروة (FWHM) للقمة التي تمتلك اعلى شدة وهي (311) ، ووجد ان الحجم الحبيبي لمسحوق الفرايت هو(41.96nm) في مدى الحجم البلوري النانوي[6] .

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta} \quad \text{.....(2)}$$

D : معدل حجم البلوري (nm) .

K : ثابت قيمته تساوي (0.9) تقريبا .

λ : طول موجة الاشعة السينية المستعملة (nm) .

β_{hkl} : اقصى عرض عند منتصف الشدة (rod) .

θ : زاوية سقوط الاشعة السينية .

وباستعمال معادلة وليامسون – هول (W-H)(Williamson-Hall) وفق المعادلة(3) ، تم حساب الحجم البلوري للعينة المحضرة، وذلك من خلال رسم مخطط بياني بين (sinθ) على محور السينات و (βcosθ) على محور الصادات ، كما هو موضح في الشكل (4-3) ، ومن خلال القطع الذي يساوي (kλ/D) تم حساب معدل الحجم البلوري والحجم البلوري للعينة كان ضمن مدى الحجم النانوي(45.14 nm) [7].

$$\beta_{hkl}\cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + [4\varepsilon\sin\theta] \quad \text{.....(3)}$$

ε : تمثل الانفعال الداخلي (Strain) .

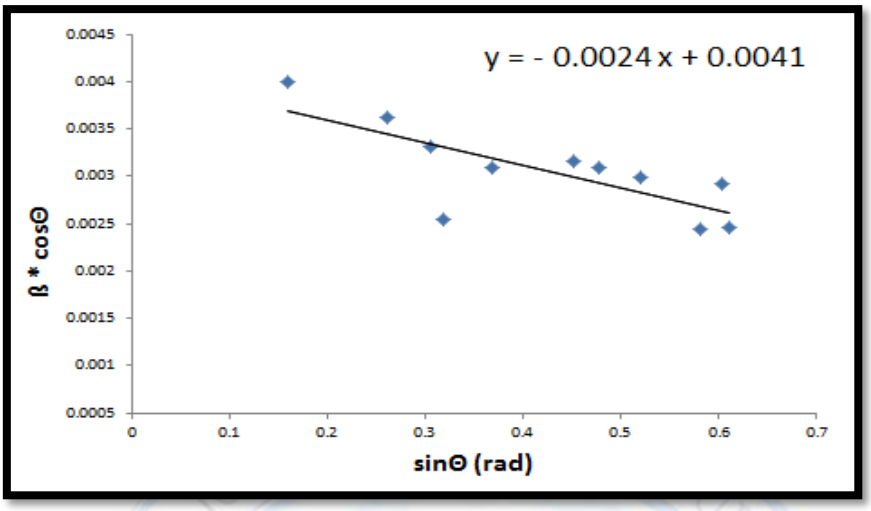
D : تمثل الحجم البلوري (nm) .

λ : طول موجة الاشعة السينية (nm) .

β_{hkl} : اقصى عرض عند منتصف الشدة (rad) .

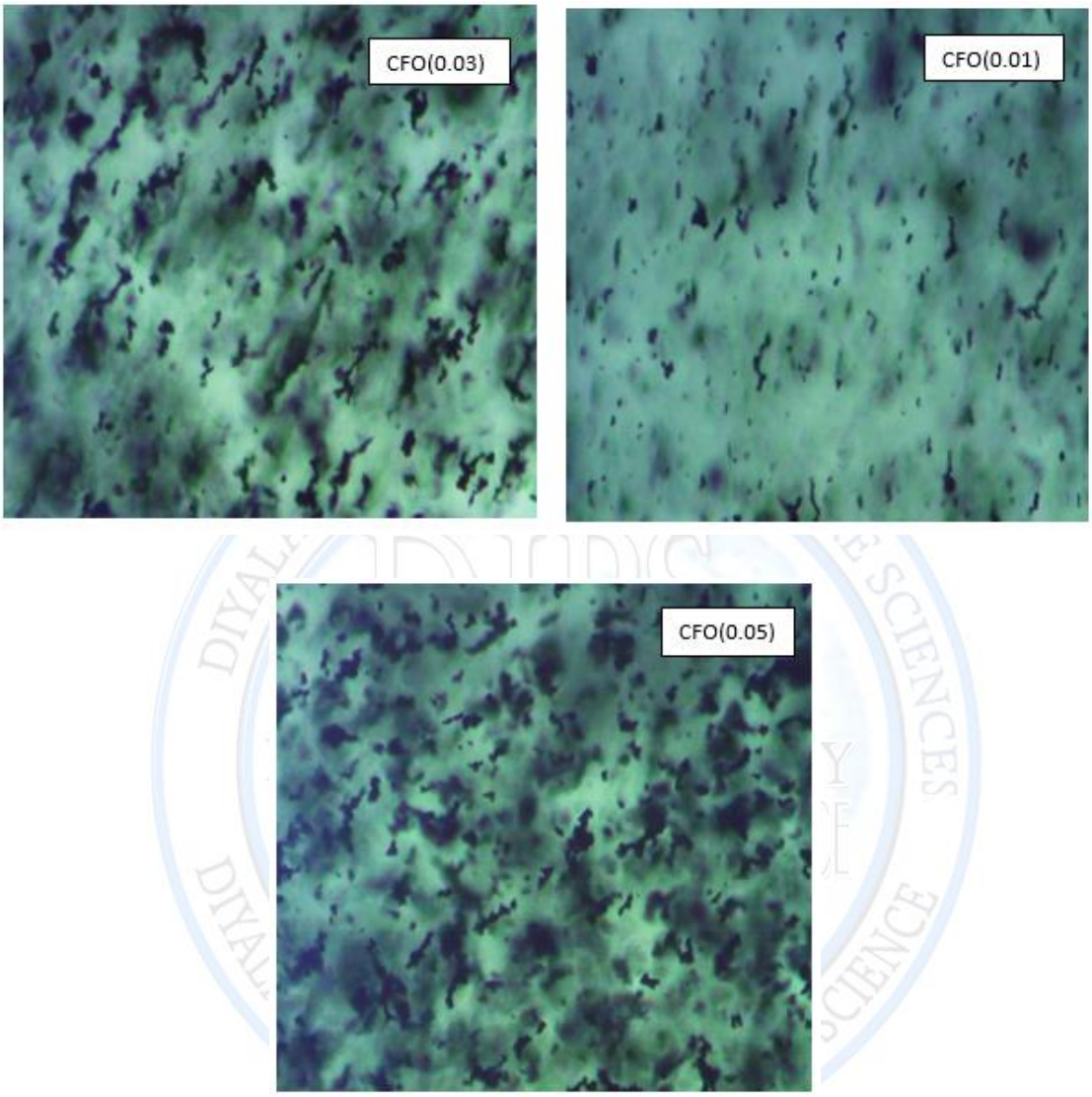
θ : زاوية سقوط الاشعة السينية (deg) .

K : ثابت قيمته تساوي (0.9) تقريبا لنظام المكعب .



الشكل (2) حساب الحجم البلوري والانفعال المجهري من معادلة وليامسون– هول للعينة فرايت الكوبالت

ومن خلال مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها من معادلة (1) و(2) ، نلاحظ ان الحجم البلوري لعينة الذي تم الحصول عليه من معادلة وليامسون-هول اكبر من الحجم البلوري المحسوب بوساطة معادلة ديباي شرر ، ويرجع ذلك الى ان معادلة (وليامسون – هول) قد اخذت بنظر الاعتبار الانفعال المجهري الذي يمثل ($\Delta d/d$) للشبيكة الذي يؤدي الى اتساع القمة او ضيقها ،و وجد ان قيمة الانفعال الداخلي تساوي (-6×10^{-4}) ، فالقيمة الموجبة للانفعال الداخلي تدل على اتساع القمة اي وجود تباعد بين مستويات السطوح (d) . اما القيمة السالبة تدل على انضغاط الشبيكة الذي يؤدي الى تقليل المسافة بين مستويات السطوح (d) اي انكماش الشبيكة [8]. وكما توضح في الاشكال (3) تبين طبيعة سطوح الاغشية من حيث انتشار المواد المضافة في مادة الاساس بوليمر(PVA) والتكتلات الحاصلة في الاغشية المتراكبة ، وان عملية الفحص بالمجهر الضوئي للأغشية المتراكبة بعد اكتمال عملية التحضير، وان فحص طوبوغرافية السطح يعطي صورة واضحة عن انتشار المادة المدعمة ضمن المادة الاساس و مقدار التشتت للمواد المدعمة ذات الحجم النانوي خلال طريقة التحضير ، بالإضافة الى اختيار العينات الاكثر تجانسا في انتشار المواد المدعمة لأجراء الفحوصات الكهربائية .



الشكل (3) صور المجهر الضوئي للأغشية المتراكبة لفرايت الكوبالت مع بولي فينيل الكحول

ويتم حساب ثابت العزل لأغشية المتراكبة من فرايت الكوبالت المضافة بالنسب الوزنية (0,1,3,5wt%) الى بولي فينيل الكحول من المعادلة(4) .

$$\varepsilon_r' = \frac{Cd}{\varepsilon_\circ A} \quad \text{.....(4)}$$

ε_r' : ثابت العزل

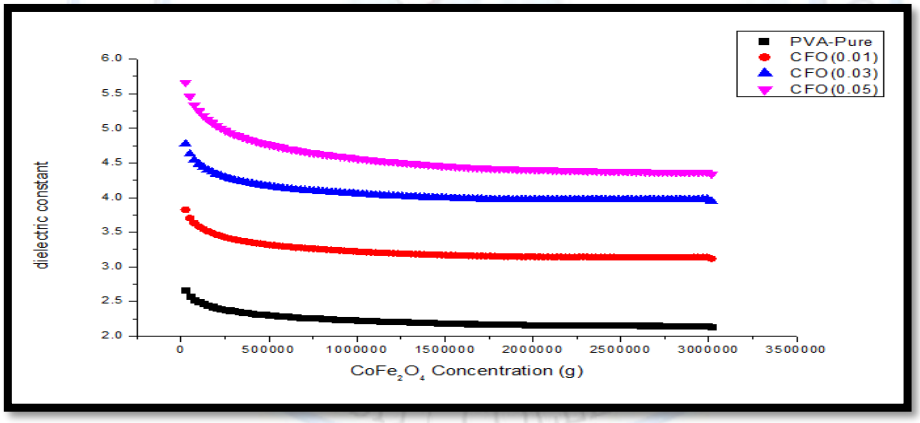
c : السعة الكهربائية للمتسعة في الفراغ وتقاس بوحدة (Farad)

$\varepsilon_\circ$: سماحية الفراغ (Space Permittivity) هي كمية ثابتة (8.85×10^{-12} F/m)

A : مساحة أي من لوحي المتسعة المتوازيين وتقاس بوحدة (m^2)

D : المسافة العمودية بين لوحي المتسعة وتقاس بوحدة (m)

و يوضح الشكل (4) تغير ثابت العزل مع التردد ضمن المدى(50Hz-3MHz) لجميع نسب الاضافة لفرايت الكوبالت الى بولي فينيل الكحول ، اذ نلاحظ نقصان ثابت العزل بزيادة التردد لكل نسبة ، وذلك نتيجة حركة الشحنات وثنائيات القطب التي لن تكون قادرة على تغيير اتجاهها مع سرعة تغير اتجاه المجال الكهربائي ولذا تتخلف عنه مما يؤدي الى نقصان الاستقطاب الكهربائي ، وتبعاً لذلك ينقص ثابت العزل . ان اعلى قيمة لثابت العزل تكون في الترددات الواطئة والتي تتناقص بسرعة مع زيادة التردد وذلك بسبب ان في الترددات الواطئة قيمة ثابت العزل تعتمد على مساهمة اربعة انواع من الاستقطاب (الالكتروني ، الايوني ،البيني ،التوجيه) ، اما في الترددات العالية فقيمة ثابت العزل تعتمد على الاستقطاب الايوني و الالكتروني اللذان لهما القدرة في متابعة تناوب المجال الكهربائي الخارجي المسلط وهذا يقود الى تناقص الاستقطاب وبالتالي انخفاض ثابت العزل . وان تردد تنطط الالكترون بين ايونات (Fe^{+2}) و (Fe^{+3}) في شبيكة ثماني السطوح يكون اعلى بالمقارنة مع تردد المجال المطبق وبالتالي يتفاعل مع المجال بسهولة وينتج عن ذلك اعلى قيمة لثابت العزل في الترددات الواطئة ، اما الالكترون في الترددات العالية لا يستطيع متابعة تردد المجال الكهربائي المطبق و ينتج عن ذلك انخفاض ثابت العزل لذلك التبادل الالكتروني بين (Fe^{+2}) و (Fe^{+3}) يكون غير مستقر [9] .



الشكل (4) تغير ثابت العزل مع التردد لغشاء متراكب لفرايت الكوبالت و بولي فينيل الكحول

اما معامل الفقد العزلي للأغشية المتراكبة ، تم حسابه وفق المعادلة (5).

$$\varepsilon_r'' = \frac{d}{\omega \varepsilon_\circ AR} \qquad \ldots\ldots(5)$$

ε_r'': معامل الفقد العزلي

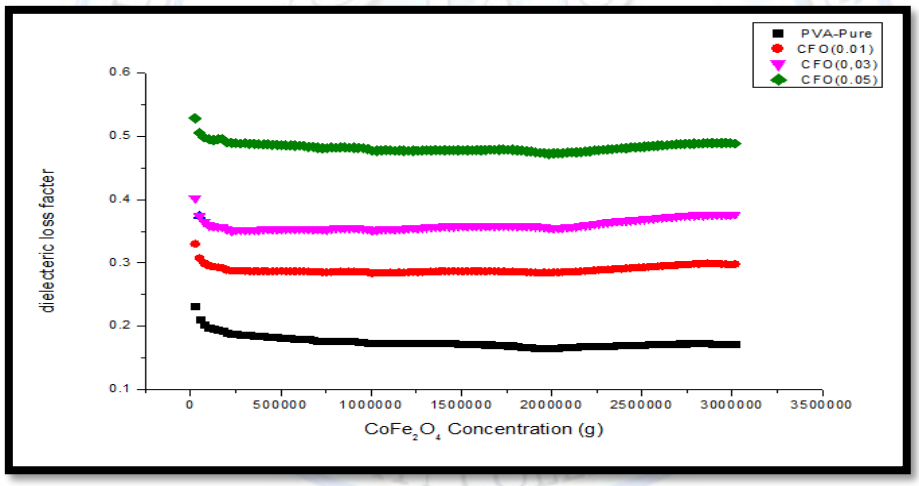
$\varepsilon_\circ$: سماحية الفراغ (Space Permittivity) هي كمية ثابتة (8.85×10^{-12} F/m)

A : مساحة أي من لوحي المتسعة المتوازيين وتقاس بوحدة (m^2)

D : المسافة العمودية بين لوحي المتسعة وتقاس بوحدة (m)

ω: التردد الزاوي ($\omega = 2\pi F$)(Hz)

و الشكل (5) يوضح تناقص معامل الفقد العزلي مع التردد ضمن المدى(*50Hz-3MHz*) في كل العينات من الاغشية المتراكبة من فرايت الكوبالت و بولي فينيل الكحول ، والملاحظ ايضا ان قيم معامل الفقد تكون كبيرة في الترددات الواطئة ثم تبدا بالتناقص مع زيادة تردد المجال الكهربائي المسلط ، وذلك بسبب ان متراكبات الفرايت في الترددات الواطئة تظهر مقاومة عالية سببها الرئيسي من الحدود الحبيبة لذلك الطاقة المطلوبة لتنطط الالكترون بين ايونات (Fe^{+2}) و(Fe^{+3}) في الحدود الحبيبة تكون عالية وبالتالي خسائر الطاقة كبيرة ، اما في الترددات العالية تكون المقاومة اقل و الحدود الحبيبة اكثر فعالية في التوصيل الكهربائي وهذا يعني خسائر العزل تكون واطئة . وهنالك سبب اخر في تغير معامل الفقد العزلي مع التردد يعزى الى طاقة امتصاص ثنائيات الاقطاب من المجال الكهربائي في النظام من اجل التغلب على مقاومة المواد اللزجة التي تحيط بها اثناء الدوران ، و هذه الطاقة الممتصة تقلل حاملات الشحنة المنتقلة بين الحدود في المتسعة مع زيادة التردد و ثنائيات الاقطاب التي تحتاج الى طاقة اعلى في النظام لتحصل على الاسترخاء وفي هذه الحالة يتناقص عامل التبديد [9,10] .



الشكل (5) تغير معامل الفقد العزلي مع التردد لغشاء متراكب من فرايت الكوبالت و بولي فينيل الكحول

الاستنتاجات

تم الحصول على فرايت الكوبالت ذو حجم نانوي بلوري احادي الطور عند درجة كلسنه (600°C)، واظهرت صور المجهر الضوئي للأغشية المتراكبة انتشار جيد لحبيبات الفرايت ضمن المادة الاساس بولي فينيل الكحول .ونقصان ثابت العزل للأغشية المتراكبة مع زيادة التردد للمجال المسلط نتيجة تخلف الاستقطاب بشكل عام ونفس السلوك لمعامل الفقد العزلي . وزيادة ثابت العزل ومعامل الفقد العزلي مع زيادة محتوى فرايت الكوبالت في الاغشية المتراكبة.

References

1. L.Zheng, ” Cobalt ferrite-Barium titanate sol-gel biferroics”, University of Maryland, College Park, in partial fulfillment,(2006).
2. W. Yao; H. Jiamian; L. Yuanhua; and N. Ce-Wen; NPG Asia Mater, 2(2), 61,(2010).
3. Z.Min, Dang; Hai -Yan, Wang ; Bo, Peng ; and Ce - Wen, Nan ; J.Electroceram, 21, 381,(2008).
4. M.G. Naseri, E.B. Saion, H.A.Ahangar, A.H.Shaari, and M. Hashim,” Simple Synthesis and Characterization of Cobalt Ferrite Nanoparticles by a Thermal Treatment Method” Hindawi Publishing Corporation Journal of Nano materials, Article ID 907686, 8 pages,(2010) .
5. F. Sher," Crystal Structure Determination I", Pakistan Institute of Engineering and Applied Sciences ,1-20, (2010) .
6. A.K. Zak, " X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williams one-Hall and size strain plot Methods", Journal Solid State Sciences, (13), 251-256,(2011).
7. Y. T. Prabhu, " X-ray Analysis of Fe doped ZnO Nanoparticles by Williamson-Hall and Size-Strain Plot", International Journal of Engineering and Advanced Technology, 2249(2), 268-274, (2013).
8. عمار عيسى عباس "دراسة الخصائص التركيبة والكهربائية و المغناطسية للفرايت النانوي ذي التركيب المغزلي ($Ni_xCu_{0,2}Zn_{0.8-x}Fe_2O_4$) رسالة ماجستير في الفيزياء ، كلية التربية للعلوم الصرفة- ابن الهيثم ، جامعة بغداد ، (2015) .
9. L. S. Mahmood ,” Preparation of Co1-xZnxFe2O4 nano ferrite and study of its electrical and structural properties” Scientific Research University of Diyala College of Science Department of Physics, P(63,64),(2012) .
10. O.A.Hussein ,” Studying The Dielectric Properties of (Polymer – Ceramic) Composite, University of Diyala College of Sciences, (2012).