

تأثير إحلل ايونات النحاس على الخواص التركيبية والمرونة والمغناطيسية والعزلية والضوئية للحبيبات النانومترية لفرايت الخارصين والماغنسيوم ومجالات تطبيقاتها في أجهزة الترددات العالية ومحفزات ضوئية

إعداد

نور محمود محمد بصفر

اشراف

أ.د سلوى فهيم منصور

أ.د فاتن الحازمي

المستخلص

تم تحضير مركب الفرايت خارصين- مغنيسيوم المطعم بأيونات النحاس على حساب أيونات الحديد ذات الصيغة $(Mg_{0.8}Zn_{0.2-x}Cu_xFe_2O_4; (0 \leq x \leq 0.2; \text{step } 0.04))$ والذي يرمز له بالرمز (MZC) بطريقة الاحتراق باستخدام السترات. وقد تم تحديد الصفات المميزة والخصائص للمركب الناتج بواسطة تحليل نتائج كلا من: حيود الأشعة السينية (XRD) واطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) والميكروسكوب الإلكتروني الماسح (FE-SEM) والميكروسكوب الإلكتروني النافذ عالي الدقة (HR-TEM) ومنحني التخلف المغناطيسي (VSM) وذلك بجانب خصائص المرونة وخصائص العزل الكهربائي والخصائص الضوئية للمركب. يشير تحليل حيود الأشعة السينية إلى أن جميع العينات تكونت في شكل الاسبينيل أحادي الطور. وتدل القمم الواسعة الموجودة في تحليل حيود الأشعة السينية على الطبيعة البلورية النانوية للعينات المستخدمة. تم تحديد حجم البلورة (D) لعينات مركب الفرايت تحت الدراسة بطريقة ويليامسونز وهول ووجد ان الحجم البلوري يتراوح بين 37-47 نانومتر. وتم حساب طول وحدة الخلية لجميع العينات من بيانات حيود الأشعة السينية ولم تسلك معاملات وحدة الخلية سلوك محدد بإضافة ايونات النحاس على حساب ايونات الحديد. تم دراسة العينات باستخدام الأشعة تحت الحمراء (FTIR) ووجدت تكون نوعين الحزم المميزة للفريت. من الحزم المتكونة تبين تكون مركبات سبينيل (المميزة للفريت)

ويتغير تردد الحزم تبعاً لإضافة أيونات النحاس نتيجة لتغير توزيع الكاتيونات داخل المادة. أما نتائج الميكروسكوب الإلكتروني الماسح (FESEM) اوضحت وجود أشكال اسفنجية بحجم النانو وذات كيان مسامي. وكشفت تحليل (EDAX) للعينات عن وجود جميع العناصر الكيميائية المكونة للفريت المستخدم. تم دراسة اشكال الجسيمات باستخدام الميكروسكوب الإلكتروني النافذ عالي الدقة (HR-TEM) وكذلك المنطقة المختارة لحيود الإلكترون (SAED) أكدت الطبيعة النانوية متعدد التبلور للعينات المستخدمة. تم تحديد خصائص المرونة لمركبات MZC النانوية بطريقتين: الأولى نظرياً؛ استناداً الى تحليل FTIR، والثانية تجريبياً؛ بتقنية الموجات فوق الصوتية. وتم استنتاج أن الحجم البلوري هو السبب الرئيس لأن يكون لمركب الفريت ذات الصيغة $Mg_{0.8}Zn_{0.04}Cu_{0.16}Fe_2O_4$ ($x=0.16$) أعلى قيم للمرونة مقارنة بالعيينة ($x=0.0$) حيث تضاعف معامل المرونة (معامل ينج). بالإضافة الى ذلك تم قياس منحنى التخلف المغناطيسي ($M-H$) عند درجة حرارة الغرفة. من هذه النتائج تم حساب المغناطيسية المتشعبة M_S والمغناطيسية المتبقية M_R والمجال المزيل H_C ووجد أن M_R و H_C يعتمدا على نسبة اضافة ايونات Cu^{2+} وكان توزيع الكاتيونات وحجم البلوره هما المسؤولان لأن يكون للمركب ذات نسبة استبدال ($x=0.08$) أعلى مغناطيسية متشعبة (43.39 emu/g) بأقل مجال مزيل (72.79 G). تم دراسة اعتماد كلا من ثابت العزل الكهربائي ϵ' ومعدل فقدان العزل الكهربائي ($\tan\delta$) والتوصيلة الكهربائية (σ) على التردد ودرجات الحرارة ($300\text{K}-828\text{K}$) وعند الترددات ($100\text{Hz}-5 \text{ MHz}$). تم الحصول على اكثر من خط مستقيم في منحنيات التوصيلية الكهربائية (σ) وهذا يدل على تعدد ميكانيكيات التوصيل؛ فالأولى تكونت نتيجة لقفز الإلكترون بينما الثانية نتيجة لتكون البولارون الصغير أما الثالثة تكونت نتيجة لتحول المادة من الطور الفيرومغناطيسي إلى الطور البارامغناطيسي. تم حساب الجزء الحقيقي (Z') والجزء التخيلي (Z'') للمعاوقة الكهربائية Z^* لمركبات النانوفريت (MZC)؛ التي اكدت على وجود ظاهرة الاسترخاء لكل عينات فريت MZC المستخدمة. تم دراسة المعاوقة الكهربائية بواسطة منحنى نيكويست عند درجة حرارة الغرفة (300K) وفي المدى الترددي ($50\text{Hz}-5\text{MHz}$) واعطت نصف دائرة واحدة عند الترددات الصغيرة بسبب تأثير وجود حدود الحبيبات. تم تعيين الخواص الضوئية لمركبات النانوفريت المستخدم باستخدام التحليل الطيفي للأشعة المرئية والأشعة فوق البنفسجية، ثم تم حساب الطاقة الضوئية E_g باستخدام رسومات $Tauc$ ووجد انها تقل بإضافة ايونات النحاس والتي من الممكن ان يكون السبب الرئيس في هذا السلوك هو زيادة توصيلية عينات الفريت بإضافة ايونات النحاس على حساب الحديد. تم استخدام تحلل صبغة RhB الروادمين ب لدراسة سلوك مركبات الفريت كمحفز ضوئي. ووجد أن

كفاءة تحلل صبغة الروادمين ب في وجود جسيمات الفريت النانوية قد تحسنت بالمقارنة بقيمتها بدون إضافة جسيمات الفريت النانوية. ابدى مركب النانوفريت ذات الصيغة $Mg_{0.8}Cu_{0.2}Fe_2O_4$ (x=0.2) المزايا المثلى بالمقارنة بباقي العينات؛ أعلى ثابت عزل كهربائي وأعلى توصيلية كهربائية وأعلى نسبة تحلل ضوئي. هذه الخصائص المميزة تؤهله الى الكثير من التطبيقات المختلفة وبخاصة في مجال التطبيقات ذات الترددات العالية، بالإضافة الى كونه كمحفز ضوئي للتخلص من النفايات السائلة من الماء

Effect of Cu²⁺ substitution on structural, elastic, magnetic, dielectric and optical properties of magnesium zinc ferrite nanoparticles for high frequency devices and photocatalytic applications

By

Noor Mahmoud Mohammed Basfar

Supervised

Prof. Salwa Mansour

Prof. Faten Al-hazmi

ABSTRACT

The ferrite nanoparticles $Mg_{0.8}Zn_{0.2-x}Cu_xFe_2O_4$; ($0 \leq x \leq 0.2$; step 0.04) (MZC) were prepared by the citrate combustion using citric acid as fuel. The final products of MZC NPs were characterized by XRD, FTIR, FE-SEM, HR-TEM, VSM analysis besides their elastic, dielectric and optical properties. X-ray diffraction analysis indicates that all the samples were formed in a single phase spinel structure. The broad XRD peaks expose the nano-crystalline nature of the investigated MZC samples. From Williamson-Hall plots, the crystallite size spans between 37-47 nm with positive lattice strain. The experimental lattice parameters (a_{exp}) of all MZC nanoferrites were calculated from the XRD data. The lattice parameter doesn't introduce a decrement behavior. Fourier-transform infrared (FTIR) spectra realize the two finger print characteristic infrared absorption bands of ferrites and

the values of the bands are changed with Cu^{2+} substitution, due to cations distribution. FESEM depicts nano-sized spongy shapes with entity of porous. EDAX spectra divulge the entity of all chemical elements. HRTEM and SAED micrographs confirmed the polycrystalline nanosized essence of samples. Elastic properties of MZC nanoferrites can be securitized either theoretically, basing on FTIR analysis, or experimentally by ultrasonic technique. Crystallite size was the main reason for nanoferrite $\text{Mg}_{0.8}\text{Zn}_{0.04}\text{Cu}_{0.16}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.16$) to have the highest elastic moduli comparing with the virgin nanoferrite; where Young's modulus is doubled. The magnetic hysteresis loops for all prepared samples were carried out at room temperature. From these loops we determined the saturation magnetization (M_s), remnant magnetization (M_r) and the coercive field (H_c). Cations distribution and crystallite size claimed responsibility for the nanoferrite $\text{Mg}_{0.8}\text{Zn}_{0.12}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.08$) to have the highest saturation magnetization (43.39 emu/g) with the lowest coercive field (72.79G). The frequency and temperature dependence of dielectric constant (ϵ') and dielectric loss tangent ($\tan\delta$) and conductivity (σ) at room temperature at frequencies (100Hz - 5MHz) and (303-845K) were studied. The ac. electrical conductivity curves have more than one straight line was obtained, indicating the different conduction mechanism. One region in the conductivity is due to electron hopping which the others are due to thermally activated small polaron hopping and magnetic disordering. The real part (Z') and imaginary part (Z'') of the complex impedance Z^* of MZC nanoferrites are calculated. The frequency dispersion of Z' for MZC nanoferrites at 303 K; introduces high values at lower frequency and decay at higher one. These curves exhibit peaks at definite frequency

which denotes relaxation phenomenon for each MZC nanoferrite. The Nyquist plot of the MZC nanoferrites, at 303 K, over a frequency range of (50 Hz to 5 MHz), introduces one semicircle at lower frequency is owing to grain boundary. The optical properties of MZC nanoferrites have been estimated using the UV-Vis spectroscopy and their optical band gaps (E_g) were calculated using Tauc's Eq. The decrement behavior in E_g values can be understood based on the increase of conductivity in MZC samples. The degradation efficiency of RhB over MZC photocatalyst is enhanced comparing with that of pristine RhB. The nanoferrite $Mg_{0.8}Cu_{0.2}Fe_2O_4$ ($x=0.2$) has the optimal merits; highest dielectric constant, conductivity, photodegradation percentage, besides lowest energy gap. All these advantages make it an auspicious candidate for electronic application (especially for high-frequency applications and transformers cores) and wastewater treatment process.