



ساخت و بررسی خواص مغناطیسی و دی الکتریکی نانوذرات هگزاریت استرانسیوم نوع M

سید ابراهیم موسوی قهفرخی^{*}، شهاب حسینی، مرتضی زرگر شوشتری

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانش

گاه شهید چمران اهواز

(دریافت مقاله: ۹۳/۱/۱۶، نسخه نهایی: ۹۳/۵/۲۵)

چکیده: در این مقاله، نانوذرات هگزاریت استرانسیوم نوع M ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) به روش سل-ژل احتراقی تهیه شدند. برای به دست آوردن دمای پخت بهینه، از آنالیز توزین گرمایی (DTA/TG) استفاده شد. براساس نتایج به دست آمده از این آنالیز، ژل خشک پودری هگزاریت استرانسیوم در دماهای 750°C تا 1050°C و در زمان های پخت ۴ تا ۷ ساعت پخت صورت گرفت. خواص ساختاری و ریخت شناسی نمونه ها به وسیله طیف پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف فروسرخ-تبدیل فوریه (FT-IR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شدند. همچنین خواص مغناطیسی و دی الکتریک نمونه ها، به وسیله مغناطیس ارتعاشی (VSM) و دستگاه LCR متر، در دمای اتاق اندازه گیری شدند. نتایج حاصل از اندازه گیری های مغناطیسی نمونه ها نشان می دهد که در پذیرفتاری مغناطیسی هر نمونه، تنها یک قله وجود داشت که با نتایج به دست آمده از الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ها، مبنی بر تک فاز بودن نمونه ها همخوانی داشت. همچنین اندازه گیری های دی الکتریک نمونه ها نشان می دهد که با افزایش بسامد، ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک نمونه ها کاهش می یابد. که این روند کاهش نشان دهنده رفتار طبیعی فریت هاست. نتایج XRD نشان داد که نمونه ی با دما و زمان پخت حدود 950°C و ۴ ساعت تک فاز است. طیف FT-IR نشان داد که وجود قله های جذبی در گستره 580 cm^{-1} - 560 cm^{-1} و 470 cm^{-1} - 430 cm^{-1} در همه ی نمونه ها، به ترتیب بیانگر تشکیل خوشه های چهاروجهی و هشت وجهی اکسیدهای فلزی در فریت ها هستند. همچنین اندازه ی نانوذرات بر اساس تصاویر SEM در حدود ۷۰ نانومتر است.

واژه های کلیدی: هگزاریت / استرانسیوم؛ نانوذرات؛ روش سل-ژل احتراقی؛ خواص مغناطیسی؛ خواص دی الکتریک.

مقدمه

تقریباً به طور هم زمان توسط فحلنبراخ و هیسلر، ساخته شد. فریت های شش گوش نوع M، دارای فرمول عمومی $\text{MO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ، بوده که (M= Ba, Sr, Pb) است. این فریت ها، وابسته به گروه فضایی ($P6_3/mmc$) بوده و دارای ساختار مغناطوپلمبیت هستند. ساختار فریت های شش گوش نوع M، شبیه به ساختار بلوری سنگ معدنی مغناطوپلمبیت $\text{PbFe}_{7.5}\text{Mn}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{19}$ است [۱، ۲]. سلول واحد مغناطوپلمبیت ($\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$) شامل دو واحد فرمولی با ۶۴ یون

پژوهش های علمی روی فریت های مغناطیسی، از اواسط قرن ۱۹ آغاز شد. پس از آن، و در سال ۱۹۴۸ آن پژوهش ها به طور جدی توسط دو دانشمند ژاپنی در راستای کاربردی کردن آن ها دنبال شد. در آن سال، نظریه ای توسط دو پژوهنده ی به نام های استونر و ولفارس، تأثیر زیادی در پیشرفت های بعدی تولید هگزاریت نوع M به وجود آورد. اولین فریت سخت از نوع M با فرمول شیمیایی $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ، در سال ۱۹۵۲ توسط ونت و

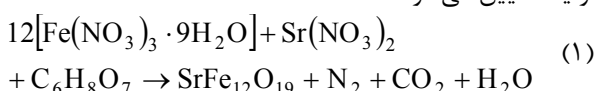
^{*} نویسنده مسئول، تلفن-نمبر: ۰۶۱۳- ۳۳۳۱۰۴۰، پست الکترونیکی: Musavi_ebrahim@yahoo.co.uk

در واحد سلول، در ۱۱ جایگاه متقارن مختلف است و حاوی ۱۰ لایه‌ی اکسیژنی تنگ‌پیکده است که به‌طور شش‌گوشی در راستای محور c قرار گرفته‌اند. یون دوظرفیتی M^{2+} ، در هر پنجمین لایه، جانشین یک اتم اکسیژن می‌شود. آنیون‌های اکسیژن، جایگاه‌های شش‌گوشی و یون‌های فلزی کوچک‌تر، فضای بین آن‌ها را اشغال می‌کنند. جایگاه‌های بین اکسیژنی دو نوعند: یکی چهار وجهی (A)، که در این جایگاه یون فلزی به وسیله چهار یون اکسیژن و هشت وجهی (B) که در این جایگاه یون فلزی به وسیله‌ی هشت یون اکسیژن احاطه شده است. [۳، ۴]. بنابر نظریه فری مغناطیس، مغناطش در فریت از گشتاور مغناطیسی خالص یون‌های با اسپین بالا و اسپین پایین در جایگاه‌های مختلف زیرشبکه ناشی می‌شود. بنابراین، مغناطش اشباع یک فریت را می‌توان در دمای صفر کلوین با داشتن گشتاور مغناطیسی هر یون، توزیع یون‌ها بین جایگاه‌های A و B ، و برهم‌کنش تبدالی بین جایگاه‌های A و B به دست آورد. مغناطش اشباع و دمای کوری به‌ترتیب Ba ، Sr و Pb ، کوچک‌تر می‌شود. نیروی وادارنده‌ی مغناطیسی (H_c) هگزافریت‌ها بیشتر به اندازه‌ی ذره وابسته است. H_c هگزافریت‌های نوع M خالص، خیلی بزرگ بوده و وادارندگی مغناطیسی در هگزافریت‌های نوع M با افزایش دما (تا دمایی بیشتر از دمای اتاق)، برخلاف مواد آهن‌ربای شناخته شده‌ی دیگر، افزایش می‌یابد. بنابراین، این مواد نسبت به مواد دیگر برای کاربردهای دمای بالا مناسب‌اند. ثابت دی‌الکتریک (ϵ') یک ماده، تعیین‌کننده‌ی سرعت نسبی سیگنال الکترومغناطیسی است که می‌تواند در آن ماده حرکت کند. وقتی که میکروامواج وارد یک ماده‌ی دی‌الکتریک می‌شوند، سرعت آن‌ها با ریشه دوم ثابت دی‌الکتریک (ϵ') کاهش می‌یابد که می‌توان این کاهش را با مدل ماکسول-ویگنر توضیح داد. بنابراین مدل، ساختار دی‌الکتریک فریت‌ها شامل دو لایه است، لایه‌ی اول شامل تعداد زیادی دانه است که به‌عنوان لایه‌ی رسانشی در بسامدهای بالا فعالیت می‌کنند. لایه‌ی دیگر شامل مرزدانه‌هایی است که به‌عنوان محیط مقاومتی، در بسامدهای پایین فعالیت می‌کنند. [۵-۸]. بنابر نظریه‌ی رابین‌کینو نوویکاوا، قطبش در فریت‌ها دارای سازوکاری شبیه فرایند رسانش الکتریکی است که به‌واسطه‌ی تبادل الکترون بین یون‌های Fe^{+2} و Fe^{+3} است. با افزایش بسامد میدان الکتریکی اعمالی، قطبش کاهش یافته و به یک مقدار ثابت می‌رسد. از

آن‌جا که زیر یک بسامد خاص میدان الکتریکی خارجی، تبادل الکترونی بین Fe^{+2} و Fe^{+3} نمی‌تواند از میدان متناوب پیروی کند بنابراین، هر سه کمیت ثابت دی‌الکتریک (ϵ')، فاکتور اتلاف دی‌الکتریک ($\tan \delta$) و اتلاف دی‌الکتریک نمونه ($\epsilon'' = \epsilon' \tan \delta$)، کاهش می‌یابند. علت این کاهش، تهی-جاها، دررفتگی‌ها، ناخالصی‌ها و ناراستی‌های ساختاری است. ثابت‌های دی‌الکتریک بالا، به‌واسطه‌ی افزایش اثر پوسته، باعث کاهش عمق نفوذ امواج الکترومغناطیس می‌شود. فریت‌ها، به-علت کوچک بودن ثابت‌های دی‌الکتریک‌شان، در بسامدهای بالا کاربرد دارند. یکی از مهم‌ترین مواد در گروه فریت‌های شش‌گوش، فریت استرانسیوم شش‌گوشی ($SrFe_{12}O_{19}$) است که اولین بار در سال ۱۹۳۸ میلادی توسط آدلسکولد به‌روش هم-رسوبی گرمایی از محلول‌های نیترا، تهیه شد [۹-۱۳]. در این مقاله، به‌منظور تعیین دما و زمان بازپخت بهینه برای تشکیل هگزافریت استرانسیوم تک‌فاز، نخست نمونه‌هایی با دماهای بازپخت مختلف و سپس نمونه‌هایی با زمان‌های بازپخت متفاوت تهیه شدند و خواص مغناطیسی و دی‌الکتریکی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفتند.

چگونگی بررسی و اندازه‌گیری‌ها

برای ساخت نانوذرات $SrFe_{12}O_{19}$ به روش سل-ژل احتراقی، عنصرسنجی مواد اولیه با استفاده از واکنش شیمیایی رابطه‌ی (۱)، با معلوم بودن مقادیر جرم مولی و نسبت‌های مولی مواد اولیه، تعیین می‌شود [۱۴].



نخست نیترا آهن ۹ آبه‌ی $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ و نیترا استرانسیوم $Sr(NO_3)_2$ را با نسبت مولی ۱۱ به ۱، در ۱۲۰ ml آب دوبار یونیده حل کرده و سپس محلول به‌دست-آمده در حمام آب، به‌منظور گرما دادن غیر مستقیم برای تشکیل ژل، قرار می‌گیرد. برای همگن ساختن، محلول را روی هم‌زن مغناطیسی در دمای $30^\circ C$ قرار داده و پس از آن که مواد اولیه به‌طور کامل حل شدند، اسید سیتریک ($C_6H_8O_7$) با نسبت مولی ۱ به ۱/۵ به محلول اضافه می‌شود. برای این که محلول اسیدی در محیطی خنثی به ژل تبدیل شود، از بازی که توانایی اکسایش مواد اولیه مورد نظر را داشته باشد استفاده می‌شود. از آن‌جا که آمونیاک ($NH_3 \cdot H_2O$) برای واکنش-هایی که بین نیترا‌ها و اسید سیتریک صورت می‌گیرد باز

مناسبی است، بنابراین با اضافه کردن تدریجی آمونیاک، مقدار pH محلول روی عدد ۷ تنظیم شد. این محلول در حمام آب 100°C قرار گرفت تا ژلی با چسبندگی بالا شکل بگیرد. ژل حاصل را تا دمای 300°C درون کوره خشک کرده که حین خشک شدن، احتراق صورت می گیرد. شاخصه های ساختاری نمونه های تهیه شده در دمای 900°C در زمان های ۶ و ۷ ساعت و در دمای 950°C با زمان های ۴، ۵ و ۶، از قبیل پارامترهای شبکه (a, c)، حجم سلول واحد، چگالی نمونه بر مبنای داده های پرتو ایکس، اندازه گیری بلورک ها با استفاده از رابطه ی دبای- شرر و درصد فازهای موجود، با استفاده از داده های الگوی پراش پرتو ایکس مدل PW1840 ساخت شرکت فیلیپس با طول موج $\lambda = 1.54$ و رابطه های مرجع [۴] مشخص شدند. برای بررسی ریزساختار نمونه ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل S- 4160/Hitachi استفاده شد. برای شناسایی نوع گروه های عامل و پیوندهای موجود در نمونه های تهیه شده، از طیف سنج فروسرخ- تبدیل فوریه (FT- IR) مدل BOMEN/MB102 در گستره ی عدد موج $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ استفاده شد. برای بررسی رفتار مغناطیسی نمونه ها، از یک مغناطیس نمونه ارتعاشی (VSM) و خواص دی الکتریکی مختلف از قبیل ثابت دی الکتریک (ϵ')، سازه ی اتلاف دی الکتریک ($\tan \delta$)، اتلاف دی الکتریک ($\epsilon'' = \epsilon' \tan \delta$)، رسانندگی الکتریکی ac (σ_{ac})، نفوذپذیری مغناطیسی (μ) و ضریب القای مغناطیسی سیم پیچ (L) با استفاده از داده های به دست آمده به وسیله دستگاه LCR متر، در دمای اتاق در گستره فرکانسی ۱۲Hz تا ۰.۲MHz اندازه گیری می شوند، استفاده شد.

بحث و برداشت

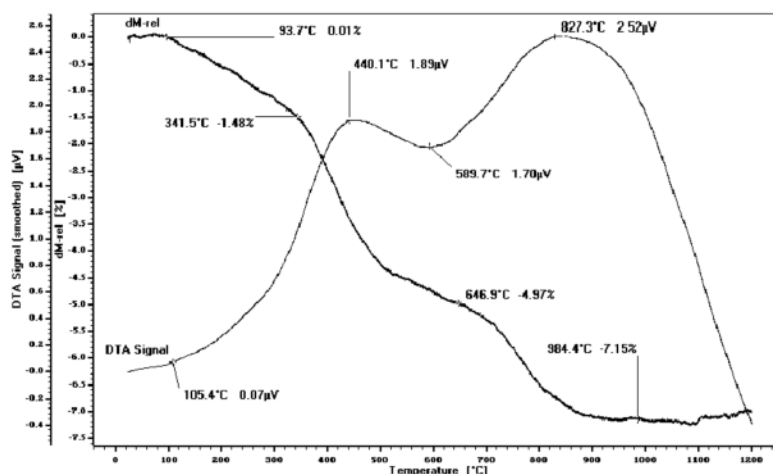
برای ارزیابی سازوکار انتقال فاز ژل خشک و تشکیل فاز هگزافریت، لازم است تا دماهای گرمازا-گرماگیر، چگونگی تجزیه در اثر گرما، کاهش وزن ماده و اثر گرما بر تغییرات ساختاری نمونه های ساخته شده صورت گیرد [۱۵]. شکل ۱ نمودار (DTA/TG) خاکستر حاصل از سوختن را نشان می دهد. بررسی توزین گرمایی (TG) و تفاضلی گرمایی (DTA) با استفاده از ۲۰mg ژل خشک افروخته ی هگزافریت استرانسیوم، در فشار جو و با نرخ گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، در گستره دمای ۵۰ تا 1200°C از DTA/TG مدل STA-503/Bahr2010 استفاده شد. طی بررسی گرمایش نمونه، چندین فرآیند از قبیل

آب زدایی، تجزیه، سوختن و متراکم شدن ذرات رخ می دهند. بنابر شکل ۱، در منحنی DTA دو قله ی گرماگیر و در منحنی TG چهار کاهش وزن مشاهده می شوند. کاهش وزن اولیه ای که در منحنی TG در گستره ی دمایی ۹۴ تا 341°C مشاهده می شود، به علت خروج اکسیژن و رطوبت جذب شده است. مرحله ی دوم در منحنی TG کاهش وزن در گستره ی دمایی ۳۴۱ تا 650°C مشاهده می شود که حاصل تجزیه ی اسید سیتریک و تجزیه کامل نیترات و ترکیبات آن هاست، و خروج گاز CO_2 در حدود ۵ درصد است. از 650°C تا 880°C تشکیل فاز هماتیت ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) و آغاز تشکیل فاز هگزافریت استرانسیوم است. در منحنی TG پس از دمای در حدود 880°C ، کاهش وزنی مشاهده نمی شود که احتمالاً به تشکیل مونوفریت استرانسیوم، حذف هماتیت، و تشکیل فاز هگزافریت استرانسیوم است. قله ی گرماگیر اول در منحنی DTA در دمای 440°C و قله گرماگیر دوم در دمای 827°C مشاهده می شود. با بررسی نتایج حاصل از آنالیز توزین گرمایی دماهای ۸۰۰، ۸۵۰، ۹۰۰، ۹۵۰ و 1000°C به منظور تعیین دمای تشکیل هگزافریت استرانسیوم تک فاز انتخاب شدند.

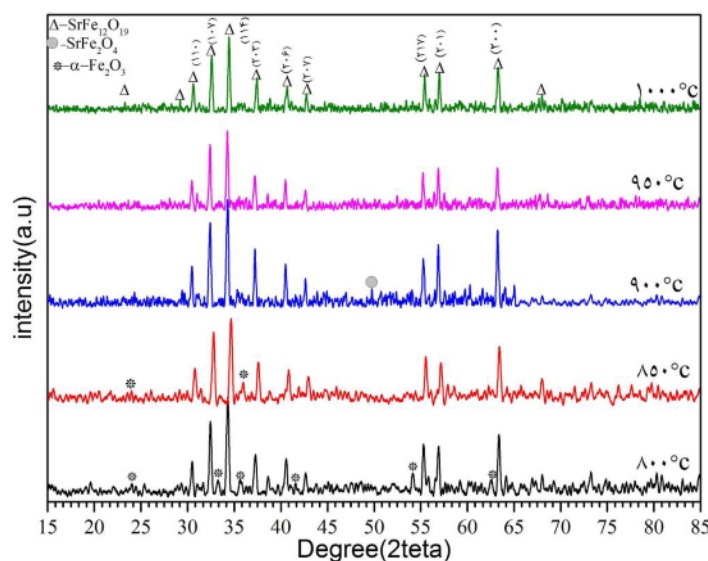
شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های بازپخت شده در دماهای ۸۵۰، ۸۰۰، ۹۰۰، ۹۵۰ و 1000°C را نشان می دهد. زمان بازپخت همه نمونه ها ۵ ساعت است. در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ی بازپخت شده در دمای 800°C (شکل ۲ الف)، قله های پراش متناظر با مقادیر 2θ ی ۳۳/۲۸، ۳۵/۷۴، ۴۰/۹۷، ۵۴/۲۳ مربوط به فاز هماتیت ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) مشاهده می شوند که نشان می دهد، این نمونه دارای مقدار قابل توجهی فاز هماتیت باقی مانده است. همچنین شدت کم و پهنای قله های مربوط به هگزافریت استرانسیوم در این نمونه، نشان می دهد که در دمای 800°C هگزافریت استرانسیوم به طور کامل تشکیل نشده است. در الگوی پراش نمونه کلسینه شده در دمای 850°C ، فقط دو قله ی ضعیف مربوط به فاز هماتیت مشاهده می شوند که نشان دهنده ی کاهش درصد فاز هماتیت اند. در الگوی پراش نمونه ی کلسینه شده در دمای 900°C قله های وابسته به فاز هماتیت به طور کامل حذف شده اند و در $2\theta = 49.27$ قله ای مشاهده می شود که مربوط به فاز واسطه مونوفریت استرانسیوم (SrFe_2O_4) است. این قله در دماهای 950°C و 1000°C مشاهده نمی شود. الگوی پراش نمونه ی کلسینه شده در دمای ۹۵۰ و 1000°C ، تشکیل هگزافریت

سپس با افزایش دما به دماهای 1000°C و بالاتر ساختار نمونه‌های بازپخت شده دستخوش کرنش شده و از حالت استاندارد هگزاریت استرانسیوم خارج می‌شود. لذا به نظر می‌رسد دمای 950°C برای تشکیل هگزاریت استرانسیوم تک‌فاز مناسب باشد. با توجه به نتایج به‌دست آمده از مرحله‌ی قبل، به نظر می‌رسد دماهای بازپخت بالاتر از 950°C باعث بهبود خواص ریزساختاری نمی‌شوند. بنابراین با انتخاب دماهای 900°C و 950°C و تغییر زمان بازپخت، خواص ریزساختاری نمونه‌های هگزاریت استرانسیوم بررسی شدند. به این منظور بازپخت در دمای 900°C در زمان‌های ۶ و ۷ ساعت و در دمای 950°C با زمان‌های ۴، ۵ و ۶ ساعت تکرار شدند.

استرانسیوم را نشان می‌دهد. شدت قله‌ها در این دو نمونه افزایش یافته است که نشان دهنده‌ی افزایش بلورینگی است. قله‌های پراش متناظر با مقادیر 2θ ی 30.39° ، 32.30° ، 34.19° ، 37.14° ، 40.37° ، 55.17° و 63.25° درجه که به ترتیب به صفحات پراش (110) ، (107) ، (114) ، (203) ، (206) ، (207) ، (217) ، (201) و (200) مربوط می‌شوند، همخوانی دارند. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های بازپخت شده با نرم‌افزار X-pert با کارت استاندارد شماره 1207 -ICDD# مربوط به هگزاریت استرانسیوم تک‌فاز مقایسه شدند که نتیجه‌ی این مقایسه نشان می‌دهد که بیشترین همخوانی مربوط به نمونه‌ی با دمای پخت حدود 950°C است.



شکل ۱ منحنی DTA/TG نانوذرات هگزاریت استرانسیوم.



شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های بازپخت شده در دماهای الف) 800°C ، ب) 850°C ، پ) 900°C ، ت) 950°C و ث) 1000°C با زمان ۵ ساعت.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

در رابطه‌ی ۵، λ طول موج پرتو x ، β نصف پهنای قله‌ی بیشینه و θ نصف زاویه‌ی قله بیشینه است.

$$\beta \cos = 0.9\lambda / D + 2\varepsilon \sin \theta \quad (6)$$

در رابطه‌ی ۶، ε کرنش است.

بنابر جدول ۱، در هر دو دمای 900°C و 950°C با افزایش زمان بازپخت اندازه‌ی ثابت‌های شبکه و حجم سلول واحد افزایش می‌یابد. بنابر نظریه ورسنگن و استیولس، با بررسی نسبت

پارامترهای $(\frac{c}{a})$ ، می‌توان نوع ساختار را تعیین کرد. بنابراین

نظریه، اگر مقدار $\frac{c}{a}$ کمتر از $\frac{3}{98}$ باشد آن‌گاه ساختار موردنظر یک ساختار ششگوشی نوع M است [۱۶]. از آن-

جایی که مقادیر $\frac{c}{a}$ برای همه‌ی نمونه‌های ساخته شده در این پژوهش کمتر از $\frac{3}{98}$ به دست آمدند، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که ساختار همه‌ی نمونه‌ها، ششگوش و از نوع M است. همچنین چگالی پرتو ایکس نمونه‌ها با افزایش زمان بازپخت و به دلیل افزایش حجم سلول واحد کاهش یافته است و با افزایش دما، اندازه‌ی میانگین بلورک‌ها افزایش یافته است در نهایت کرنش ساختار نمونه‌ها با افزایش دما و زمان بازپخت افزایش می‌یابد. بررسی نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که دمای بهینه برای تشکیل هگزافریت استرانسیوم تک‌فاز 950°C و زمان ۴ ساعت است.

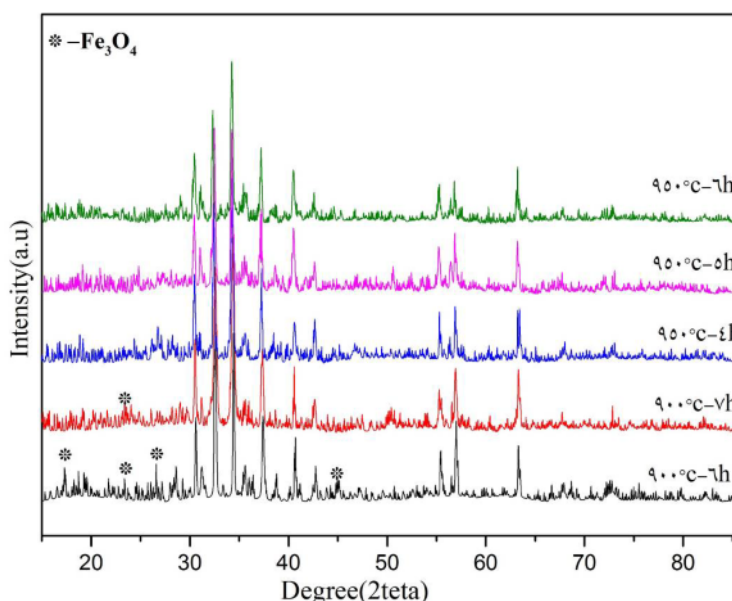
شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های در دمای 900°C در زمان‌های ۶ و ۷ ساعت و در دمای 950°C با زمان‌های ۴، ۵ و ۶ ساعت را نشان می‌دهد. در الگوی پراش نمونه‌ی بازپخت شده در دمای 900°C و زمان ۶ ساعت، قله‌هایی در 2θ های 17.43° ، 23.42° ، 26.51° و 45.0° مربوط به فاز مگنتیت (Fe_3O_4) مشاهده می‌شوند. در الگوی پراش نمونه بازپخت شده در دمای 900°C و زمان ۷ ساعت قله‌هایی در 2θ ی 23.45° یک قله. وابسته به مگنتیت دیده می‌شود. الگوی پراش نمونه بازپخت شده در دمای 950°C و زمان ۴، ۵ و ۶ ساعت این قله‌ها حذف شده و قله‌های مشاهده شده کاملاً بر کارت استاندارد (ICDD#-۰۲۴-۱۲۰۷) برازیده‌اند. با استفاده از داده‌های الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها، اطلاعات ریزساختاری شامل اندازه‌ی بردارهای شبکه a و c (رابطه‌ی ۲)، حجم سلول واحد (رابطه ۳)، چگالی پرتو ایکس (رابطه ۴)، میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها و کرنش با رابطه‌ی ویلیامسون-هال (رابطه ۶) محاسبه شدند که نتایج حاصل در جدول ۱ آمده‌اند.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4\sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

$$V_{\text{cell}} = a^2 c \sin 120 = 0.8666 a^2 c \quad (3)$$

$$d_x = \frac{ZM}{N_A V_{\text{cell}}} \quad (4)$$

در رابطه‌ی ۴، Z تعداد واحد فرمولی در یک سلول واحد (که در این‌جا مساوی ۲ است)، M جرم مولکولی، N_A عدد آوگادرو و V_{cell} حجم سلول واحد است.



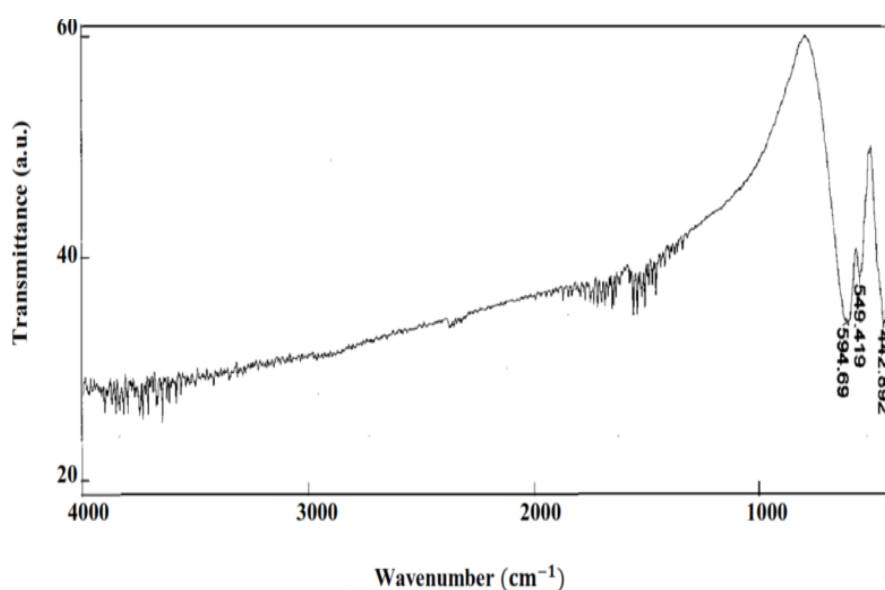
شکل ۳ الگوی پراش نمونه‌های بازپخت شده در دماهای 900°C و 950°C با زمان‌های مختلف.

جدول ۱ خصوصیات ریزساختاری هگزافریت استرانسیوم با دما و زمان پخت متفاوت.

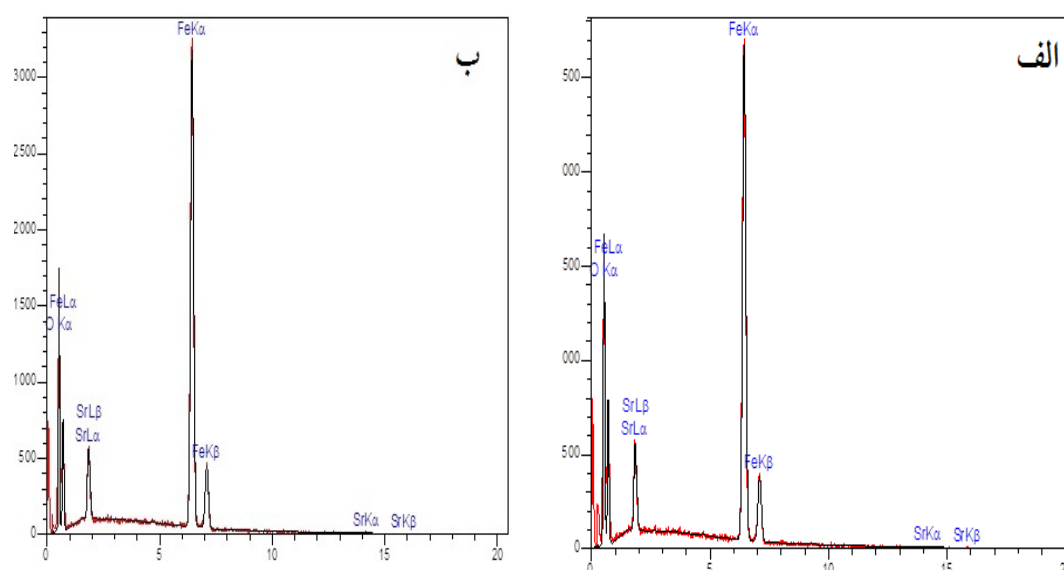
۹۵۰	۹۵۰	۹۵۰	۹۰۰	۹۰۰	دمای بازپخت (°C)
۶	۵	۴	۷	۶	زمان بازپخت (h)
۵,۸۹۸	۵,۸۷۵	۵,۸۷۵	۵,۸۸۳	۵,۸۷۵	a(Å)
۲۳,۰۰۲	۲۲,۹۳۰	۲۲,۸۰۷	۲۱,۱۱۴	۲۱,۹۴۴	c(Å)
۶۸۹,۴۲	۶۸۷,۴۸	۶۸۷,۰۵	۶۸۸,۳۵	۶۸۷,۱۷	V _{cell} (۱۰ ^۶ pm ^۳)
۳۴	۳۰	۲۹	۳۳	۳۲	D(nm)
۵,۱۱۲	۵,۱۳۷	۵,۱۴۲	۵,۱۱۲	۵,۱۳۷	d _x (g/cm ^۳)
۰,۱۲۶	۰,۰۱۲	۰,۰۰۳	۰,۰۲۶	۰,۰۱۳	ε

[۱۸]. سرشتی‌های جذب FT-IR نمونه‌ها نشان‌دهنده‌ی تشکیل هگزافریت استرانسیوم در دماهای فوق‌الحد قرار می‌گیرند. ترکیب عناصر موجود در نمونه‌ها با استفاده از طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF) بررسی شد. شکل ۵ منحنی XRF نمونه‌های بازپخت شده در دماهای ۹۵۰ و ۱۰۰۰°C را نشان می‌دهد. منحنی XRF نمونه‌ها نشان‌دهنده‌ی وجود عناصر استرانسیوم، آهن و اکسیژن با نسبت‌های جرمی متناسب با فرمول شیمیایی هگزافریت استرانسیوم همخوانی دارد و ناخالصی در نمونه دیده نمی‌شود.

شکل ۴ بیناب FT-IR نانوذرات هگزافریت استرانسیوم در دمای ۹۵۰°C و زمان ۵ ساعت، گستره‌ی طول موج $400-4000\text{ cm}^{-1}$ را نشان می‌دهد [۱۷]. با توجه به شکل ۴ مشاهده می‌شود طیف FT-IR نانو ذرات هگزافریت استرانسیوم شامل سه پیوند جذبی است که به پیوندهای فلز-اکسیژن در فریت‌ها وابسته‌اند. پیوندهای جذبی در گستره $550-580\text{ cm}^{-1}$ مربوط به تشکیل خوشه‌های چهاروجهی و $430-470\text{ cm}^{-1}$ متناظر با خوشه‌های هشت‌وجهی هستند که حضور پیوند کششی فلز-اکسیژن را در هگزافریت استرانسیوم تأیید می‌کند



شکل ۴ بیناب FT-IR نانوذرات هگزافریت استرانسیوم بازپخت شده در دمای ۹۵۰°C و مدت ۵ ساعت.



شکل ۵. منحنی XRF نمونه‌های هگزافریت استرانسیوم بازپخت شده در دماهای الف) ۹۵۰ °C و ب) ۱۰۰۰ °C.

با استفاده از منحنی پسماند محاسبه شدند و نتایج حاصل در جدول ۲ آورده شده‌اند. داده‌های جدول ۲ نشان می‌دهند که با افزایش دمای بازپخت مغناطش اشباعی افزایش یافته و در ۹۵۰ °C به بیشینه می‌رسد و سپس با افزایش دمای بازپخت کاهش می‌یابد. همچنین کاهش زمان بازپخت در دمای ۹۵۰ °C منجر به افزایش مغناطش اشباعی شده است و تغییرات مغناطش پسماند مشابه تغییرات مغناطش اشباعی است [۱۸]. میدان وادارندگی مغناطیسی نمونه‌ها با افزایش دمای بازپخت کاهش می‌یابد. بالاتر بودن مقدار میدان وادارندگی نمونه‌ی بازپخت شده در دمای ۹۰۰ °C می‌تواند به دلیل وجود فاز هماتیت ($\alpha-Fe_2O_3$) باشد که دارای وادارندگی بالایی است. با افزایش دمای بازپخت به دلیل حذف فاز هماتیت و افزایش اندازه‌ی نانوذرات، میدان وادارندگی کاهش می‌یابد [۱۹].

چهارگوشی منحنی پسماند ($\frac{M_r}{M_s}$) برای مقادیر بزرگ‌تر از ۰/۵

نشان می‌دهد که ذرات تک‌حوزه‌ی مغناطیسی‌اند. در این پژوهش، نسبت چهارگوشی منحنی پسماند برای نمونه‌ها در گستره ۰/۶۴۳-۰/۶۲۸ به دست آمد که نشان دهنده تک حوزه مغناطیسی بودن همه نمونه‌ها است [۲۰].

نمودار پذیرفتاری مغناطیسی (χ) بر حسب شدت میدان

مغناطیسی (H)، بر اساس رابطه ($\chi = \frac{dM}{dH}$) با مشتق‌گیری

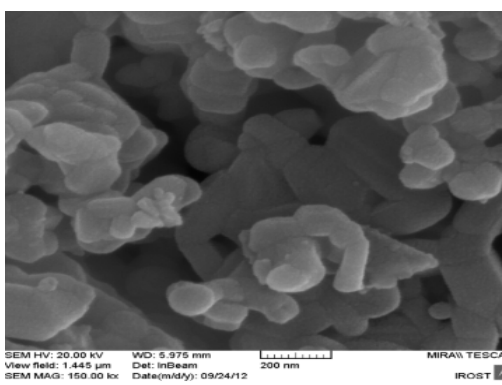
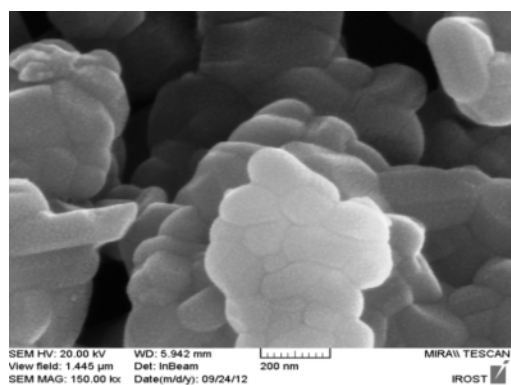
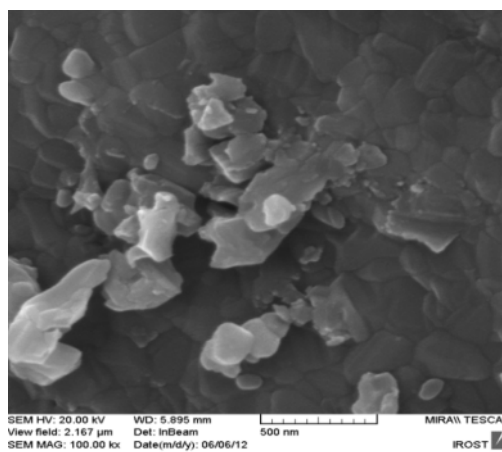
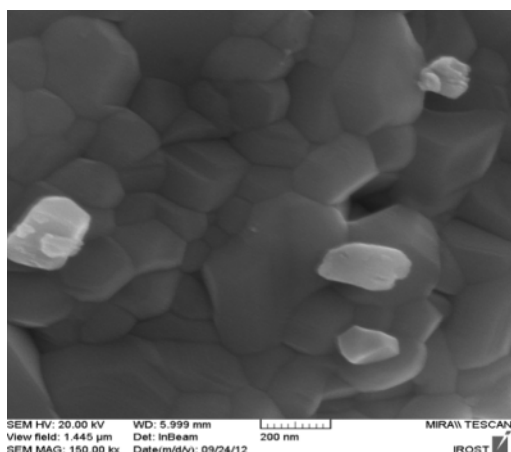
از شاخه‌ی بالای منحنی پسماند شکل ۷ محاسبه شد که نتایج در شکل ۸ نمایش داده شده است. منحنی پذیرفتاری

ریخت‌شناسی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. شکل ۶ تصاویر SEM نمونه‌های بازپخت شده در دماهای ۸۵۰، ۹۰۰، ۹۵۰ و ۱۰۰۰ °C را نمایش می‌دهد. چنان‌که تصاویر نشان می‌دهند، با افزایش دما، اندازه و شکل نانوذرات یک‌دست شده و در دماهای ۹۰۰ و ۹۵۰ °C درجه‌ی سانتی‌گراد نانوذرات عموماً دارای قاعده‌ی شش‌گوشی هستند. با افزایش دما تا بالاتر از ۹۵۰ °C نانوذرات غالباً از حالت شش‌گوش خارج شده و شکل ورقه‌ای آن‌ها وضوح بیشتری پیدا می‌کند. این تغییر شکل با نتایج به‌دست آمده از الگوی پراش نمونه‌ها که نشان دهنده‌ی افزایش کرنش با افزایش دماست، همخوان است. اندازه‌ی نانوذرات براساس تصاویر SEM در گستره‌ی ۷۰ نانومتر است. چنان‌که در تصاویر مشاهده می‌شود نانوذرات به‌دلیل خاصیت مغناطیسی، تجمع می‌هستند و هر دانه مشاهده شده در شکل از چند نانوذره با مزر مشخص تشکیل شده است.

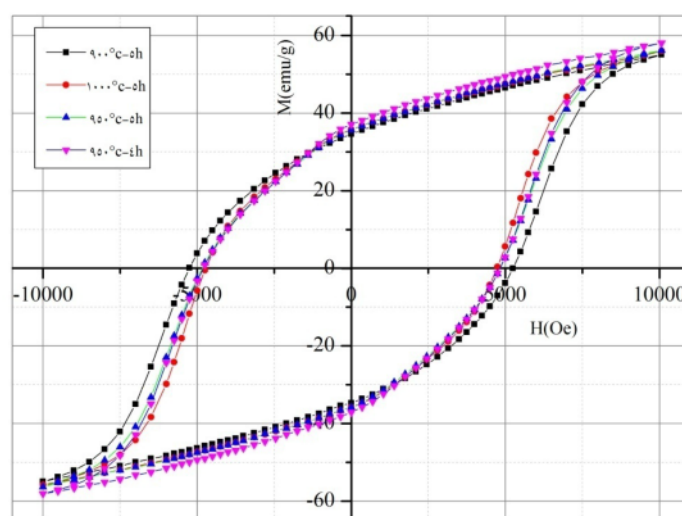
به‌منظور بررسی اثر دما و مدت پخت بر خواص مغناطیسی هگزافریت استرانسیوم، نمونه‌هایی با دمای بازپخت ۹۰۰ و ۱۰۰۰ °C به مدت ۵ ساعت و نیز دمای بازپخت ۹۵۰ °C و مدت‌های ۴ و ۵ ساعت انتخاب شدند. منحنی پسماند نمونه‌ها با استفاده از مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی VSM تهیه شد. شکل ۷ منحنی پسماند مغناطیسی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. خواص مغناطیسی از قبیل مغناطش اشباعی (M_s)، پسماند مغناطیسی (M_r)، وادارندگی مغناطیسی (H_c)، پذیرفتاری مغناطیسی (χ)، نسبت چهارگوشی و مساحت حلقه‌ی پسماند

افزایش دمای بازپخت، افزایش یافته و در دمای 1000°C به بالاترین مقدار ($2/50 \times 10^{-2}$) در $H = 5507$ (Oe) رسیده است.

مغناطیسی همه‌ی نمونه‌ها تنها یک قله برای مغناطش وجود دارد که با نتایج به‌دست آمده از الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها، مبنی بر تک‌فاز بودن نمونه‌ها همخوانی دارد. همچنین شکل ۸ نشان می‌دهد که پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌ها با



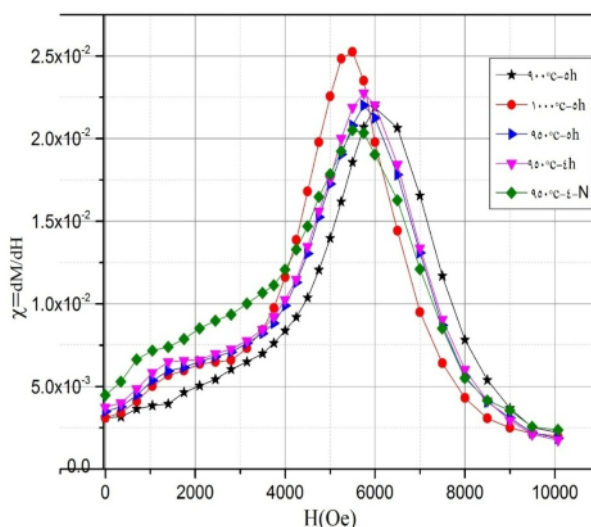
شکل ۶ تصاویر SEM نانوذرات هگزافریت استرانسیوم با دمای پخت الف (۸۵۰، ب) ۹۰۰، ج) ۹۵۰ و د) 1000°C به مدت ۵ ساعت.



شکل ۷ منحنی پسماند مغناطیسی نانوذرات هگزافریت استرانسیوم.

جدول ۲ خواص مغناطیسی نمونه‌های هگزافریت استرانسیوم با دما و مدت پخت متفاوت.

دمای بازپخت (°C)	۹۰۰	۹۵۰	۹۵۰	۱۰۰۰
زمان بازپخت (h)	۵	۵	۴	۵
M_s (emu/g)	۵۴٫۹۸	۵۶٫۰۹	۵۸٫۰۳	۵۵٫۹۶
M_r (emu/g)	۳۴٫۵۶	۳۵٫۶۷	۳۷٫۰۳	۳۵٫۷۲
H_c (Oe)	۵۲۵۴٫۱۲	۴۸۳۷٫۸۱	۴۸۰۲٫۰۳	۴۷۲۳٫۷۷
M_r/M_s	۰٫۶۲۸	۰٫۶۳۵	۰٫۶۳۸	۰٫۶۳۸
$\chi/10^{-2}$	۲٫۱۹	۲٫۱۸	۲٫۲۴	۲٫۵۰
مساحت حلقه پسماند ($A = 1/10^5$)	۷٫۹۵	۷٫۵۲	۷٫۷۶	۷٫۲۶



شکل ۸ نمودار پذیرفتاری مغناطیسی بر حسب شدت میدان مغناطیسی نانوذرات هگزافریت استرانسیوم.

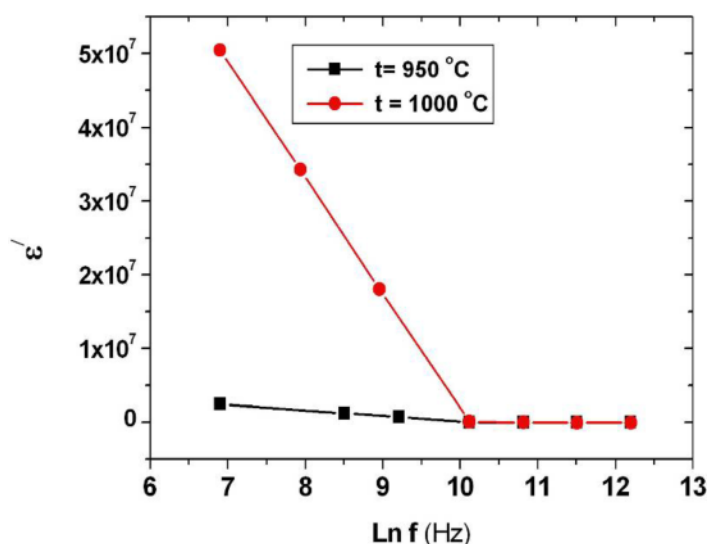
دو لایه‌ای ماکسول-ویگنر و نظریه‌ی کوپ تشریح کرد [۲۱]، [۲۲]. بنابر مدل ماکسول-ویگنر، مواد دی‌الکتریک با ساختار ناهمگن را می‌توان شامل دانه‌هایی با رسانندگی بالا که به وسیله‌ی لایه‌های نازک مقاومتی (مرزدانه‌ها) از هم جدا شده در نظر گرفت. ولتاژ اعمالی بر نمونه بیشتر در عبور از مرزدانه‌ها کاهش یافته و یک قطبش بارفضایی در مرزدانه‌ها ایجاد می‌کند [۸]. بنابر نظریه کوپ، ثابت دی‌الکتریک در بسامدهای پایین از مرزدانه‌ها ناشی می‌شود. به علت مقاومت الکتریکی بالا در مرزدانه‌ها ثابت دی‌الکتریک در بسامدهای پایین دارای مقادیر بالایی است. ثابت دی‌الکتریک در بسامدهای بالاتر از دانه‌ها ناشی می‌شود. به علت مقاومت الکتریکی پایین در دانه‌ها، ثابت دی‌الکتریک در بسامدهای بالا دارای مقادیر کوچکی است. اتلاف دی‌الکتریک، بخش مهمی از کل اتلاف هسته در فریت-های مغناطیسی است. بنابراین، برای داشتن اتلاف هسته پایین، اتلاف دی‌الکتریک کم مطلوب است. چنانکه گفته شد، این رفتار را می‌توان براساس این فرض که سازوکار قطبش دی-

خواص دی‌الکتریکی مختلف از قبیل ثابت دی‌الکتریک، سازه‌ی اتلاف دی‌الکتریک، رسانندگی الکتریکی σ_{ac} ، نفوذپذیری مغناطیسی و ضریب القای مغناطیسی سیم‌پیچ با استفاده از داده‌های به دست آمده به وسیله‌ی دستگاه LCR متر، در دمای اتاق در گستره بسامدی ۱ KHz تا ۲۰۰ KHz اندازه‌گیری - شدند. نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های دی‌الکتریک نمونه‌های تهیه شده در دمای‌های بازپخت ۹۵۰ و ۱۰۰۰°C به مدت ۵ ساعت در جو و با بسامدهای مختلف در شکل‌های ۹ تا ۱۳ نشان داده شده‌اند.

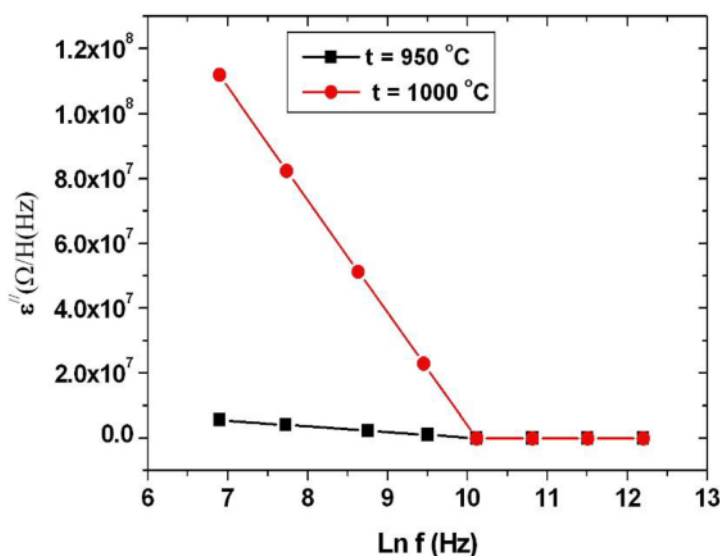
از شکل‌های ۱۰، ۹ و ۱۱ پیداست که با افزایش بسامد، ثابت دی‌الکتریک (ϵ')، اتلاف دی‌الکتریک (ϵ'') و رسانش الکتریکی σ_{ac} نمونه‌ها کاهش می‌یابند. آهنگ کاهش در بسامدهای پایین سریع و در بسامدهای بالا آهسته است که این روند کاهش نشان دهنده‌ی رفتار دی‌الکتریک طبیعی فریت-هاست. رفتار دی‌الکتریک فریت‌ها را می‌توان با استفاده از مدل

[۲۳، ۸]. نمودار نفوذپذیری مغناطیسی و ضریب القای مغناطیسی سیم‌پیچ هسته، که معیاری برای تعیین تلفات هسته هستند، بر حسب بسامد و با حضور نانوذرات هگزامت استرانسیوم ($SrFe_{12}O_{19}$) به‌عنوان هسته‌ی سیم‌پیچ، به‌ترتیب در شکل‌های ۱۲ و ۱۳ آورده شده‌اند. چنانکه از این شکل‌ها پیداست، با توجه به اعداد مندرج بر روی محور ω ، نمودار نفوذپذیری مغناطیسی و ضریب القای مغناطیسی بر حسب بسامد تغییر قابل توجهی ندارد و به‌نظر می‌رسد که این کمیت‌ها تقریباً ثابت‌اند، زیرا بیشتر تغییرات نفوذپذیری و ضریب القای مغناطیسی به‌نوع فریت و ناخالصی بستگی دارد.

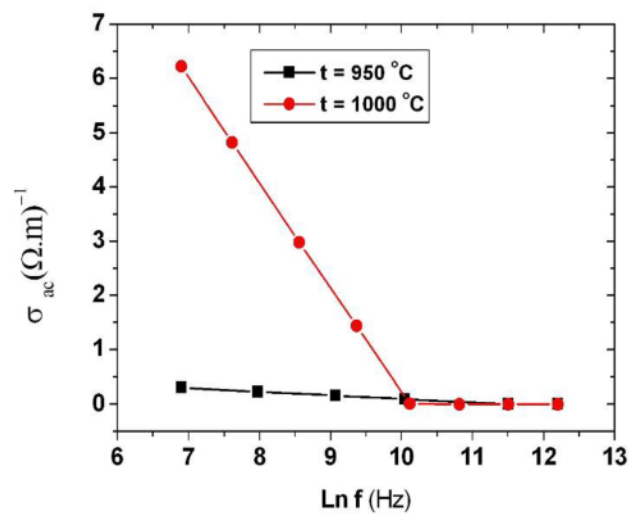
الکتریک در فریت‌ها، شبیه فرایند رسانش الکتریکی است، شرح داد. بنابر سازوکار پرش وروی، رسانش الکتریکی در فریت‌ها، به‌علت پرش الکترون‌ها بین یون‌هایی که بیش از یک حالت ظرفیت دارند و به‌طور کتره‌ای است که در جایگاه‌های شبکه توزیع شده‌اند. بنابراین، سازوکار رسانش الکتریکی در هگزامت‌های نوع M را می‌توان براساس پرش الکترون بین یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} در جایگاه‌های هشت وجهی (B)، توصیف کرد. مقاومت الکتریکی در فریت‌ها با افزایش بسامد، به‌علت افزایش انرژی جنبشی و احتمال برخورد الکترون‌ها، افزایش می‌یابد و در نتیجه رساندگی الکتریکی کاهش می‌یابد.



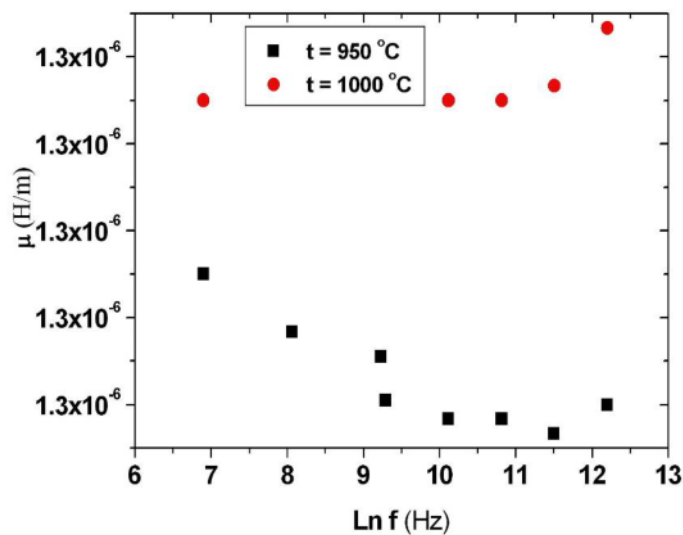
شکل ۹ نمودار ثابت دی‌الکتریک نسبی برحسب فرکانس برای نانوذرات هگزامت استرانسیوم.



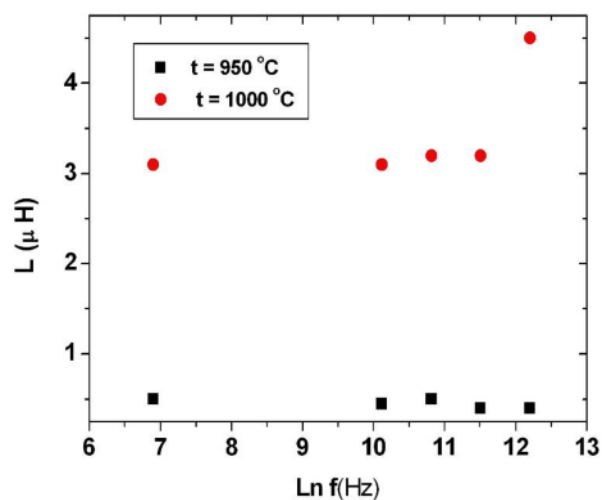
شکل ۱۰ نمودار اتلاف دی‌الکتریک برحسب فرکانس برای نانوذرات هگزامت استرانسیوم.



شکل ۱۱ نمودار رسانش الکتریکی بر حسب فرکانس برای نانوذرات هگزافریت استرانسیوم.



شکل ۱۲ نمودار نفوذپذیری مغناطیسی بر حسب فرکانس برای نانوذرات هگزافریت استرانسیوم.



شکل ۱۳ نمودار ضریب القای مغناطیسی بر حسب فرکانس برای نانوذرات هگزافریت استرانسیوم.

برداشت

نخست هگزافریت استرانسیوم به روش سل-ژل احتراقی تهیه و سپس تأثیر دما و زمان بازپخت بر روی ریزساختار، خواص مغناطیسی و دی الکتریکی آن مورد بررسی قرار گرفتند. به منظور تعیین دما و زمان بهینه بازپخت برای تشکیل هگزافریت استرانسیوم تک فاز، ابتدا نمونه هایی با دماهای بازپخت مختلف و سپس نمونه هایی با زمان های بازپخت متفاوت تهیه شدند. الگوی پراش نمونه های بازپخت شده در دمای های مختلف نشان می دهد که با افزایش دمای بازپخت، درصد همخوانی ساختار بلوری با کارت استاندارد افزایش یافته و در حدود 950°C به بیشینه می رسد. سپس با افزایش دما ساختار نمونه های بازپخت شده دستخوش کرنش شده و از حالت هگزافریت استرانسیوم تک فاز خارج می شود. لذا به نظر می رسد دمای 950°C و مدت ۴ ساعت برای تشکیل هگزافریت استرانسیوم تک فاز مناسب باشد. طیف FT-IR نانوذرات هگزافریت استرانسیوم در گستره ی طول موج $4000-400\text{ cm}^{-1}$ نشان می دهد که نانو ذرات هگزافریت استرانسیوم شامل سه پیوند جذبی است که به پیوندهای فلز-اکسیژن در فریت ها وابسته اند. پیوندهای جذبی در گستره ی $580-550\text{ cm}^{-1}$ مربوط به تشکیل خوشه های چهاروجهی و $470-430\text{ cm}^{-1}$ متناظر با خوشه های هشت وجهی هستند که حضور پیوند کششی فلز-اکسیژن را در هگزافریت استرانسیوم تأیید می کند. منحنی XRF نمونه ها، وجود عناصر استرانسیوم، آهن و اکسیژن را با نسبت های جرمی متناسب که با فرمول شیمیایی هگزافریت استرانسیوم همخوانی دارد نشان می دهد. ریخت شناسی نمونه ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد، چنانکه از تصاویر پیداست با افزایش دما اندازه و شکل نانوذرات یک دست شده و در دماهای 900°C و 950°C نانوذرات عموماً دارای قاعده ی شش گوشه هستند. با افزایش دما تا بالاتر از 950°C نانوذرات غالباً از حالت شش گوشه خارج شده و شکل ورقه ای آنها وضوح بیشتری پیدا می کند. این تغییر شکل با نتایج به دست

آمده از الگوی پراش نمونه ها که نشان دهنده ی افزایش کرنش با افزایش دماست، در توافق است. اندازه ی نانوذرات براساس تصاویر SEM در گستره ی $100-50$ نانومتر است. بررسی اثر دما و زمان پخت بر خواص مغناطیسی هگزافریت استرانسیوم، نشان می دهد. که مغناطش اشباعی و مغناطش پسماند با افزایش دما افزایش یافته و در 950°C به بیشینه می رسد. میدان وادارندگی نمونه ها با افزایش دمای بازپخت کاهش می یابد. در این پژوهش نسبت چهارگوشی منحنی پسماند برای نمونه ها در گستره ی $0.643-0.628$ به دست آمده که نشان دهنده ی تک حوزه مغناطیسی بودن همه نمونه ها است. منحنی پذیرفتاری مغناطیسی همه ی نمونه ها تنها یک قله برای مغناطش وجود دارد که با نتایج به دست آمده از الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ها مبنی بر تک فاز بودن نمونه ها همخوانی دارد. اندازه گیری های دی الکتریکی نمونه ها نشان می دهند که با افزایش بسامد، ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک نمونه ها کاهش می یابد به طوری که کاهش در بسامدهای پایین سریع و در بسامدهای بالا آهسته است که این روند کاهش نشان دهنده ی رفتار دی الکتریک طبیعی فریت ها است.

مراجع

- [1] Valenzuela R., *Magnetic ceramics*, (Cambridge University Press, 1994).
- [2] Fang C. M., Kools F., Metselaar R., de G., and de Groot R. A., "Magnetic and electronic properties of strontium hexaferrite $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ from first-principles calculations," *Physics: Condensed Matter* 15, (2003) 6229.
- [3] Iqbal M. J., Ashiq M. N., Hernandez-Gomez P., Munoz J. M. M., and Cabrera C. T., "Influence of annealing temperature and doping rate on the magnetic properties of Zr-Mn substituted Sr-hexaferrite nanoparticles," *Alloys and Compounds* 500, (2010) 113.
- [۴] مرتضی زرگر شوشتری، فرشته رنجبر، سید ابراهیم موسوی قهفرخی، "ساخت و بررسی خواص ساختاری نانوذرات هگزافریت استرانسیوم نوع M آلانید شده با کبالت"، *مجله*

- [13] Harris A. IR., and Ponton CB., "Magnetic properties of hydrothermally synthesized strontium hexaferrite as a function of synthesis conditions", Journal of Materials Science 30, (1995) 1429.
- [14] Yongfei W., Qiaoling L., Cunrui Z., and Hongxia J., "Preparation and magnetic properties of different morphology nano- $SrFe_{12}O_{19}$ particles prepared by sol-gel method," Alloys and Compounds 467, (2009) 284.
- [15] Sachin T., Ramesh C. A., and Vijaya A., "Reaction kinetic, magnetic and microwave absorption studies of $SrFe_{11.2}Ni_{0.8}O_{19}$ hexaferrite nanoparticles", Journal of Materials Science: Materials in Electronics 22, (2011) 1085.
- [16] Teh G. B., Wong Y. C., and Tilley R. D., "Effect of annealing temperature on the structural, photoluminescence and magnetic properties of sol-gel derived Magnetoplumbite-type (M-type) hexagonal strontium ferrite," Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323, (2011) 2318.
- [17] Pavia D. L., Lampman G. M., Krize G. S., and Vyvyan J. R., "Introduction to Spectroscopy", (Brooks/ColeCengage Learning, 4th ed (2009).
- [18] Iqbal M. J., Ashiq M. N., Hernandez-Gomez P., Munoz J. M., "Magnetic, physical and electrical properties of Zr-Ni-substituted co-precipitated strontium hexaferrite nanoparticles", Scripta Materialia 57, (2007) 1093.
- [19] Sachin T., Ramesh C. A., and Agarwala V., "Reaction kinetic, magnetic and microwave absorption studies of $SrFe_{11.2}Ni_{0.8}O_{19}$ hexaferrite nanoparticles", Journal of Materials Science: Materials in Electronics 22, (2011) 1085.
- [20] Ashiq M. N., Iqbal M. J., Najam-ul-Haq M., Hernandez G. P., Qureshi A.M., "Synthesis, magnetic and dielectric properties of Er-Ni doped Sr-hexaferrite nanomaterials for applications in High density recording media and microwave devices", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324, (2012) 15.
- [21] Iqbal M. J., and Farooq S., "Enhancement of electrical resistivity of $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{12}O_{19}$ بلورشناسی و کانی شناسی ایران، سال بیست و یکم، شماره ۱، بهار ۹۲، از صفحه ۱۶۷ تا ۱۷۸.
- [5] Goldman A., *Modern Ferrite Technology*, (Springer Science+Business Media, Inc, 2nd Ed (2006).
- [6] Wohlfarth E.P., *Handbook of Magnetic Materials*, Volume 3, (North-Holland Publishing Company, (1982).
- [7] Hussain S., Shah N. A., Maqsood A., Ali A., Naeem M., and Ahmad Ail Seyed W., "Characterization of Pb-doped Sr-Ferrites at Room Temperature," Superconductivity and Novel Magnetism 24, (2011) 1245.
- [8] Iqbal M. J., Ashiq M. N., Gul I. H., "Physical, electrical and dielectric properties of Ca-substituted strontium hexaferrite ($SrFe_{12}O_{19}$) nanoparticles synthesized by co-precipitation method," Magnetism and Magnetic Materials 322, (2010) 1720.
- [9] Koohdar H. R., Seyyed Ebrahimi S. A., Yourdkhani A., Dehghan R., and Zajkaniha F., "Optimization of hydrogen dynamic heat treatment and re-calcination for preparation of strontium hexaferrite nanocrystalline powder", Alloys and Compounds 479, (2009) 638.
- [10] Ketov SV., Yagodkin Y.D., Lebed AL, Chernopyatova Y.V., and Khlopkov K., "Structure and magnetic properties of nanocrystalline $SrFe_{12}O_{19}$ alloy produced by high-energy ball milling and annealing", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 300, (2006) 479.
- [11] Guo Z.B., Ding W.P., Zhong W., Zhang J.R., and Du Y.W., "Preparation and magnetic properties of $SrFe_{12}O_{19}$ particles prepared by the salt-melt method", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 175, (1997) 333.
- [12] Kazin P. E., Trusov L. A., Zaitsev D. D., and Tret'yakov Yu. D., "GlassCrystallization Synthesis of Ultrafine Hexagonal M-Type Ferrites: Particle Morphology and Magnetic Characteristics", Russian Journal of Inorganic Chemistry 54, (2009) 2081.

co-precipitation method," Chemical Engineering Journal 136, (2008) 383.

[23] M. Anis-ur-Rehman, G. Asghar, "*Variation in structural and dielectric properties of co-precipitated nanoparticles strontium ferrites due to value of pH*," Alloys and Compounds 509, 435-439 (2011).

nanomaterials by doping with lanthanum and nickel", Materials chemistry and physics 118, (2009) 308.

[22] Iqbal M. J., Ashiq M. N., "*Physical and electrical properties of Zr-Cu substituted strontium hexaferrite nanoparticles synthesized by*