

ساخت و بررسی خواص ساختاری نانوذرات هگزافریت استرانسیوم نوع M آلاییده شده با کبالت

مرتضی زرگر شوشتری^{*}، فرشته رنجبر، سید ابراهیم موسوی قهفرخی

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز
(دریافت مقاله: ۹۰/۸/۲۸، نسخه نهایی: ۹۰/۱۲/۲۰)

چکیده: در این مقاله، نانوذرات هگزافریت استرانسیوم نوع M آلاییده شده با کبالت $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ با $(x = 0-2)$ به روش سل-ژل تهیه شدند. خواص ساختاری و ریخت‌شناسی نمونه‌ها با الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شدند. نتایج حاصل از XRD نشان دادند که نمونه‌های ساخته شده با ترکیب $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ با مقادیر $x \geq 0.5$ ، تک‌فاز بوده و به‌نظر می‌رسد که یون‌های Co^{2+} در جایگاه‌های بلوری ساختار $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ، جانشین یون‌های Fe^{3+} شده‌اند. اما برای مقادیر $x < 0.5$ ، فاز ثانویه CoFe_2O_4 در نمونه ظاهر می‌شود که در این حالت، یون‌های کبالت علاوه بر جانشینی، به‌صورت فاز جداگانه در ساختار باقی می‌مانند. نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌ها نشان می‌دهند که ثابت شبکه (a) با افزایش مقدار آلایش کبالت (x)، تقریباً ثابت مانده، در حالی که مقدار ثابت شبکه (c) با افزایش x، کاهش می‌یابد. وجود قله‌های جذبی FT-IR در گستره‌ی $560-580 \text{ cm}^{-1}$ و $430-470 \text{ cm}^{-1}$ در همه‌ی نمونه‌ها، به‌ترتیب بیانگر تشکیل خوشه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی اکسیدهای فلزی در فریت‌ها هستند.

واژه‌های کلیدی: هگزافریت استرانسیوم؛ کبالت؛ نانوذرات؛ روش سل-ژل؛ آلایش.

مقدمه

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 با چهار یون اکسیژن در برگرفته است. خطوط اتصال بین مراکز یون فلزی و اکسیژن‌ها، یک چهاروجهی تشکیل می‌دهند (FeO_4). دومین جایگاه، جایگاه هشت‌وجهی (B)، که در این جایگاه یون فلزی با شش یون اکسیژن احاطه شده است. خطوط اتصال بین مراکز یون فلزی و اکسیژن‌ها، یک هشت‌وجهی تشکیل می‌دهند (FeO_6) [۴]. ۲۴ یون Fe^{3+} در ۵ جایگاه متفاوت توزیع شده‌اند: سه جایگاه هشت وجهی (12k)، $4f_2$ ، یک جایگاه چهار وجهی ($4f_1$) و یک جایگاه درون شبکه‌ای دوهرمی مثلث‌القاعده ($2b$). جایگاه $2b$ در ساختارهای

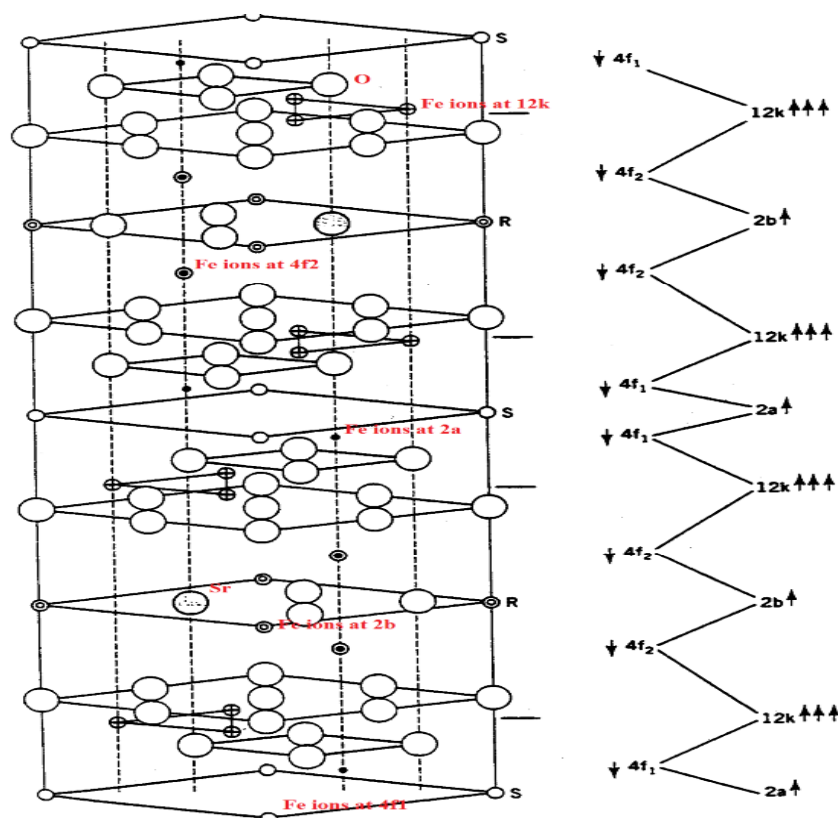
فریت‌های ششگوشی نوع M، دارای فرمول عمومی $\text{MO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ بوده و ($M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$) است. این فریت‌ها، به گروه فضایی ($P6_3/mmc$) وابسته و دارای ساختار مغناطوپلمبیت هستند. ساختار فریت‌های ششگوشی نوع M، شبیه به ساختار بلوری سنگ معدنی مغناطوپلمبیت $\text{PbFe}_{7.5}\text{Mn}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{19}$ [۱]. بنابر شکل (۱)، سلول واحد مغناطوپلمبیت ($\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$) شامل دو واحد فرمولی با ۶۴ یون بر واحد سلول، در ۱۱ جایگاه متقارن مختلف بوده و حاوی ۱۰ لایه‌ی اکسیژنی تنگ‌پکیده است که به‌طور شش‌گوشی در راستای محور c قرار گرفته‌اند [۲]. یون دوظرفیتی M^{2+} ، در هر پنجمین لایه، جانشین یک اتم اکسیژن می‌شود [۳]. آنیون‌های

^{*} نویسنده مسئول، تلفن: ۳۳۳۱۰۴۰ (۰۶۱۱)، نمابر: ۳۳۳۱۰۴۰ (۰۶۱۱)، پست الکترونیکی: zargar@scu.ac.ir

تبادلی، با یونهای O^{2-} ، ساختار فری مغناطیس را تشکیل می-دهند [۳].

با فناوری نانو و نیز با جانشانی کاتیونهای مختلف، می توان رفتار مواد را زیر کنترل گرفت [۵]. با جانشینی فلزات مختلف، از قبیل Zn^{2+} ، Co^{2+} و Mn^{2+} به جای Fe^{3+} ، در ساختار $SrFe_{12}O_{19}$ ، می توان خواص ساختاری، مغناطیسی، الکتریکی و ... ترکیب $SrFe_{12}O_{19}$ را بهبود بخشید. علاوه بر نوع جانشینی، خواص این مواد به ریزساختار، شرایط ساخت، پیکربندی الکترونی، چگونگی اشغال جایگاههای بلورنگاری Fe^{3+} به وسیله-ی کاتیونهای جانشانی شده و ... وابسته است [۶]. بررسی ویژگیهای مغناطیسی پودرهای فريت استرانسیوم بس ریز تهیه شده به روش مکانوشیمیایی قبلاً در ایران صورت گرفته بود [۷]. در این مقاله، هگزافريت استرانسیوم آلایش یافته با کبالت $SrFe_{12-x}Co_xO_{19}$ با درصدهای مولی متفاوت ($x = 0-2$) با استفاده از روش شیمیایی سل-ژل ساخته شد، و تأثیر آلایش کبالت روی خواص ساختاری نمونه ها بررسی شد.

اسپینل یافت نمی شود. در این جایگاه، یون فلزی با ۵ یون اکسیژن، که شکلی به صورت دوهرمی مثلث القاعده تشکیل می-دهند، احاطه شده است (FeO_5) [۳]. عوامل تعیین کننده در چگونگی قرارگرفتن یون ها در شبکه عبارتند از: (۱) شعاع یونی، (۲) فضای خالی بین یون های اکسیژن، (۳) دما و (۴) تقدم مداری برای همارایی. یکی از مهم ترین عوامل مؤثر در جانشینی، اندازه نسبی یون در مقایسه با جایگاه شبکه است. از آن جاکه شعاع یون های دوظرفیتی بزرگ تر از یون های سه ظرفیتی است و نیز جایگاه های ۸ وجهی بزرگ تر از جایگاه های ۴ وجهی هستند، لذا یون های سه ظرفیتی مانند Fe^{3+} ، ترجیحاً در جایگاه های ۴ وجهی و یون های دوظرفیتی مانند Co^{2+} ، در جایگاه های ۸ وجهی قرار می گیرند [۴]. از ۱۲ یون Fe^{3+} در ساختار ششگوشی نوع M، ۸ یون در جایگاه های شبکه $12k$ و $2a$ و $2b$ با اسپین بالا ($\uparrow$)، و ۴ یون دیگر Fe^{3+} در جایگاه های $4f_1$ و $4f_2$ با اسپین پایین ($\downarrow$) قرار می گیرند. بنابراین سه زیرشبکه ی صورت پادموازی قرار می گیرند که به واسطه برهمکنش های



شکل ۱ ساختار بلوری فريت های ششگوشی نوع M [۲].

شرح آزمایش و اندازه گیری ها

برای تهیه ی نانوذرات هگزا فريت استرانسیوم آلانید با کبالت، نیترا ت آهن ۹ آبه، نیترا ت کبالت ۶ آبه و نیترا ت استرانسیوم را در آب یون زدایی شده حل کرده و سپس برای همگن ساختن محلول، از یک همزن مغناطیسی استفاده شد. پس از آن که مواد اولیه به طور کامل حل شدند، اسید سیتريک با نسبت مولی ۱ به ۱ اسید سیتريک به Sr^{2+} ، به محلول اضافه شد. 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 شد. از آن جاکه آمونیاک ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) برای واکنش دادن بین نیترا ت ها و اسید سیتريک باز مناسبی است، بنابراین با اضافه کردن تدریجی آمونیاک، مقدار pH محلول روی عدد ۶ تنظیم شد (بسته به مقدار ماده ی نهایی که می خواهیم تولید نماییم، مقدار آمونیاک مورد نیاز برای بازی کردن سل متفاوت است). ژل حاصل را در دمای 90°C خشک کرده و پس از مدتی، ژل خشک شده در دمای 100°C را به مدت ۲ ساعت گرما دادیم. شاخصه های ساختاری نمونه های تهیه شده از قبیل پارامترهای شبکه (a, c)، (رابطه ی ۱)، حجم سلول واحد (رابطه ی ۲)، چگالی نمونه بر مبنای داده های پرتو ایکس (رابطه ی ۳)، اندازه گیری بلورکها (D) با رابطه ی دبای- شرر (رابطه ی ۴) و درصد فازهای موجود در نمونه ها (رابطه ی ۵)، با استفاده از داده های الگوی پراش پرتو ایکس به دست آمده توسط پراش سنج پرتو مدل PW- 1840 ساخت شرکت فیلیپس مشخص شدند. تعداد قله ها برای تعیین درصد فازها، همان قله های مشخص شده روی الگوهای پراش نمونه ها بودند.

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

$$V_{\text{cell}} = 0.866a^2c \quad (2)$$

$$d_{x\text{-ray}} = d_x = \frac{ZM}{N_A V_{\text{cell}}} \quad (3)$$

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

$$x\% = \times 100 \frac{\sum I_x}{\sum I_x + \sum I_y + \dots} \quad (5)$$

در روابط بالا، a و c پارامترهای شبکه ی ششگوشی، Z تعداد واحدهای فرمولی در یک سلول واحد (در این جا مساوی ۲ است)، M جرم مولی، N_A عدد آووگادرو، V_{cell} حجم سلول

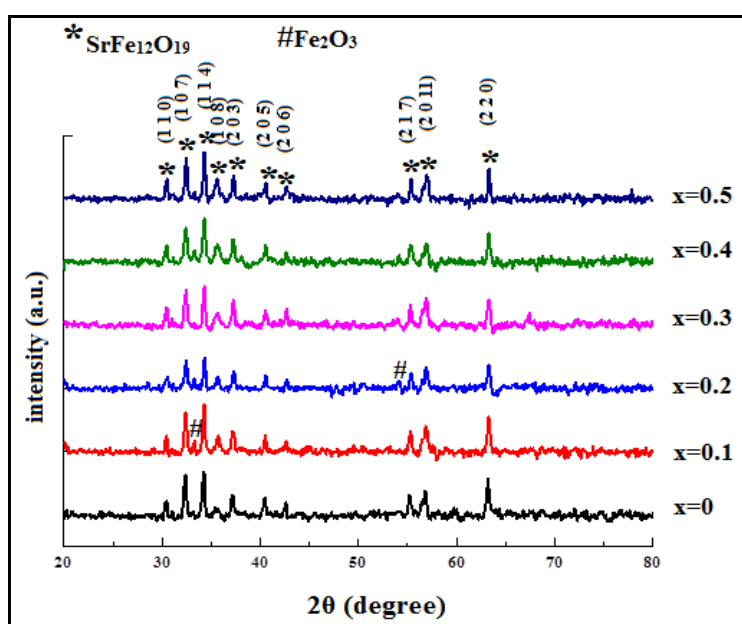
واحد بسیط، λ طول موج پرتو X، β پهنای نصف قله ی بیشینه، θ نصف زاویه ی قله ی بیشینه، I_x و I_y به ترتیب شدت پرتو ایکس مربوط به فازهای مختلف x و y هستند [۱۸]. برای بررسی ریزساختار نمونه ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل S- 4160/Hitachi استفاده شد. برای شناسایی نوع گروه های عاملی و پیوندهای موجود در نمونه های تهیه شده، از بیناب سنج فروسرخ - تبدیل فوریه (FT- IR) مدل BOMEN/MB102 در گستره ی عدد موج $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ استفاده شد.

بحث و بررسی

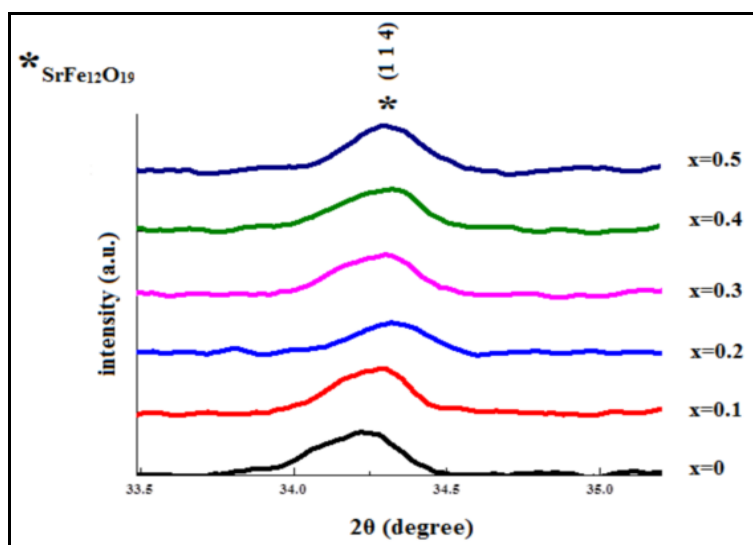
شکل های ۲ تا ۵، به ترتیب الگوهای XRD پودرهای $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ با $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ و نمونه های $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ با $x = 0, 0.6, 0.8, 1, 1.6, 2$ را نشان می دهند. همه ی این الگوها، با کارت استاندارد وابسته به $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (JCPDS# ۳۳-۱۳۴۰)، با گروه فضایی $P6_3/mmc$ ، پارامترهای شبکه ششگوشی $a = 5.886 \text{ \AA}$ و $c = 23.37 \text{ \AA}$ ، حجم سلول واحد بسیط $V_{\text{cell}} = 691.17 \text{ \AA}^3$ ، چگالی نمونه بر مبنای داده های پرتو ایکس $d_x = 5.1 \text{ gr cm}^{-3}$ و قله های پراش با مقادیر 2θ ی $34.183, 32.352, 32.852, 37.121, 30.325$ درجه، که به ترتیب به صفحات پراش $(114), (107), (2011), (203), (220)$ و (10) مربوط می شوند، همخوانی دارند. فاز ناخالصی $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ موجود در برخی نمونه ها، با کارت استاندارد (JCPDS# ۳۳-۰۶۶۴)، که در آن، قله های پراش با مقادیر 2θ ی $35.612, 54.91, 49.48$ درجه، به ترتیب به صفحات پراش $(104), (10), (110), (116)$ و (024) مربوط می شوند، همخوانند. همچنین، فاز ثانویه فريت کبالت CoFe_2O_4 تشکیل شده در برخی نمونه های آلايش یافته، با کارت استاندارد (JCPDS# ۲۲-۱۰۸۶)، که در آن، قله های پراش با مقادیر 2θ ی $35.437, 32.585, 30.84, 43.058$ و 53.445 درجه، به ترتیب به صفحات پراش $(311), (440), (511)$ و $(220), (400), (422)$ مربوط می شوند، برازش دارند. با توجه به شکل ۲، با افزایش مقدار x تا ۰.۵، قله های پراش مربوط به فاز نامغناطیسی هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ظاهر شده است، در حالی که هیچ اثری از قله های وابسته به کبالت یا ترکیبات کبالت دار وجود ندارد. همه ی این نمونه ها دارای ساختار بلوری ششگوشی نوع M بوده و قله های پراش

شود و این باعث بهبود خواص مغناطیسی می‌شود [۹، ۱۰]. هم-چنین، تغییر در شدت نسبی الگوها را می‌توان به چگونگی اشغال جایگاه‌های بلورنگاری شبکه بلوری با یون‌های Co^{2+} ، نسبت داد [۱۱]. با توجه به شکل ۳، قله‌ی بیشینه پراش $(1\ 1\ 4)$ مربوط به $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ با افزایش x ، نسبت به نمونه خالص، به سمت زاویه‌های بزرگ‌تر جابه‌جا شده است، که به-واسطه کاهش ثابت شبکه موجب شده است (جدول ۱)، و این نیز اشاره به این دارد که یون‌های مهمان Co^{2+} در جایگاه‌های بلوری هگزافریت استرانسیوم قرار گرفته‌اند [۱۲].

آن‌ها، با هگزافریت استرانسیوم خالص همخوانند و تنها در شدت با یکدیگر تفاوت دارند. بنابراین نتیجه گرفته می‌شود که یون Co^{2+} می‌تواند به‌طور کامل و به‌راحتی درون جایگاه‌های شبکه‌ی بلوری ششگوشی مغناطوپلمبیت $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ حل شود و هیچ فاز میانی از قبیل مونوفریت (MFe_2O_4) ، اورتوفریت (RFe_2O_3) و غیره نیز در آن تشکیل نشوند. به‌طور کلی این تأیید می‌کند که جایگاه‌های خالی دارای کمبود جزئی Sr^{2+} ، Fe^{3+} و O^{2-} موجود در شبکه ششگوشی، می‌توانند با این یون-های مهمان (Co^{2+}) پر شوند و از این‌رو فاز ثانویه تشکیل نمی-



شکل ۲ الگوی XRD نانوذرات $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) با دما و زمان گرمادهی به ترتیب 1000°C و ۲h.



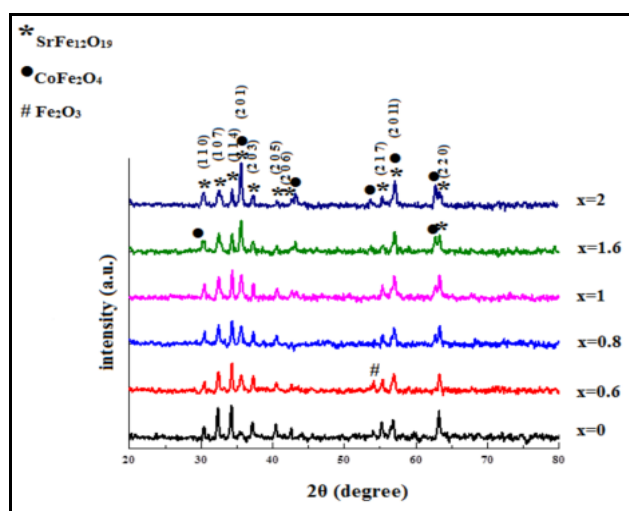
شکل ۳ قله‌های بیشینه XRD نانوذرات $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) با دما و زمان گرمادهی به ترتیب 1000°C و ۲h.

جدول ۱ پارامترهای شبکه‌ی ششگوشی (c, a)، نسبت c/a، حجم سلول واحد، چگالی نمونه بر مبنای پرتو ایکس، درصد فازهای موجود در نمونه و متوسط اندازه بلورکها (nm) $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ با درصدهای مولی متفاوت با دما و زمان گرمادهی به ترتیب 1000°C و ۲h.

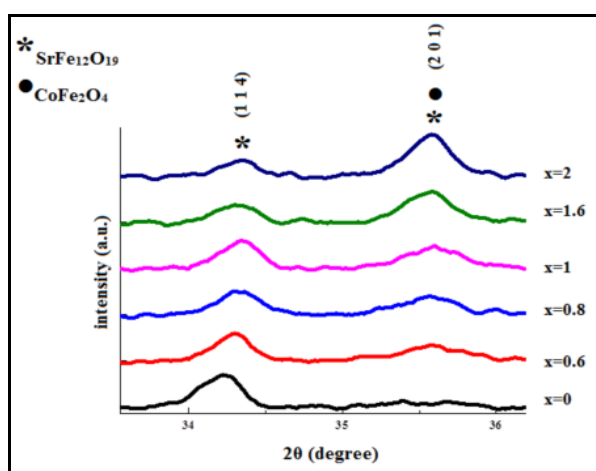
X	a(Å)	c(Å)	نسبت c/a	واحد(Å ³) حجم سلول	جرم مولی (g/mol)	d_x (gcm ⁻³)	درصد فازهای موجود در نمونه	متوسط اندازه بلورکها (nm)
۰	۵,۸۸	۲۳,۲۳	۳,۹۵	۶۹۵,۶۱	۱۰۶۱,۷۵	۵,۰۷	۱۰۰% $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	۲۵,۷۲
۰,۱	۵,۸۹	۲۳,۲۲	۳,۹۴	۶۹۸,۱۵	۱۰۶۲,۰۶	۵,۰۵	۹۳,۴% $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ۶,۶% Fe_2O_3	۲۸,۷۷
۰,۳	۵,۸۸	۲۳,۰۷	۳,۹۳	۶۹۰,۸۲	۱۰۶۲,۶۸	۵,۱۱	۱۰۰% $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$	۲۸,۶۸
۰,۵	۵,۸۸	۲۳,۱۳	۳,۹۴	۶۹۲,۰۸	۱۰۶۳,۲۹	۵,۱۰	۹۶,۴۵% $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ۳,۵۵% Fe_2O_3	۲۹,۹۳
۰,۸	۵,۸۷	۲۳,۱۹	۳,۹۵	۶۹۲,۱۷	۱۰۶۴,۲۲	۵,۱۱	۷۷,۸۲% $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ۳,۴۴% Fe_2O_3 ۱۸,۷۴% CoFe_2O_4	۲۷,۶۲
۱	۵,۸۵	۲۳,۰۷	۳,۹۴	۶۸۴,۹۷	۱۰۶۴,۸۴	۵,۱۶	۷۸,۹۵% $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ۲۱,۰۵% CoFe_2O_4	۲۷,۴۶
۱,۶	۵,۸۷	۲۳,۱۷	۳,۹۵	۶۹۰,۸۸	۱۰۶۶,۶۹	۵,۱۳	۵۳,۱۱% $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ۴۶,۸۹% CoFe_2O_4	۲۳,۸۷
۲	۵,۸۸	۲۳,۰۷	۳,۹۳	۶۹۰,۰۸	۱۰۶۷,۹۳	۵,۱۴	۵۰,۷۱% $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ۴۹,۲۹% CoFe_2O_4	۲۶,۴۷

که Fe کم است ($x = ۰/۶ - ۲$) فازهای دیگری از قبیل CoFe_2O_4 ظاهر می‌شوند. از شکل ۵، پیداست که با افزایش مقدار x، شدت قله‌های وابسته به فاز CoFe_2O_4 افزایش، و در حالی که شدت قله‌های مربوط به فاز اصلی $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ کاهش یافته است.

با توجه به الگوی پراش شکل ۴ مشاهده می‌شود که با افزایش بیشتر مقدار آرایش کبالت یعنی $x > ۰/۵$ ، قله‌های پراش وابسته به $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به تدریج حذف و قله‌های مربوط به فریت کبالت (CoFe_2O_4) ظاهر می‌شوند. علت آن است که ناخالصی‌های اکسیدی شامل $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در نمونه‌هایی که دارای Fe بیشتری هستند ($x = ۰ - ۰/۵$) ظاهر می‌شوند. از طرفی در نمونه‌هایی



شکل ۴ الگوی XRD نانوذرات $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = ۰, ۰/۶, ۰/۸, ۱, ۱/۶, ۲$) با دما و زمان حرارت‌دهی به ترتیب 1000°C و ۲h.



شکل ۵ قله‌های بیشینه‌ی XRD نانوذرات $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0.6, 0.8, 1, 1.6, 2$) با دما و زمان گرمادهی به ترتیب 1000°C و 2h .

الف) از آن‌جاکه چگالی بار یون Co^{2+} نسبت به یون Fe^{3+} کمتر است، بنابراین دفع Co^{2+} به وسیله یون‌های مجاور در شبکه کاهش خواهد یافت، برای این‌که پایداری کلی ساختار حفظ شود، ساختار بلوری منقبض می‌شود که به کاهش مقدار c می‌انجامد.

ب) با توجه به این‌که شعاع یونی مهمان Co^{2+} ($0.745\text{\AA}$) بیشتر از شعاع یونی میزبان Fe^{3+} ($0.645\text{\AA}$) است [۱۴]، بنابراین افزایش x به افزایش مقدار c منجر خواهد شد. با توجه به نتایج تجربی به دست آمده در این پژوهش (شکل ۷) می‌توان کاهش مقدار c را ناشی از اختلاف بین چگالی بار یون‌های Fe^{3+} و Co^{2+} نسبت داد. با توجه به نتایج به دست آمده در این مقاله، می‌توان نتیجه گرفت که کاهش ثابت شبکه c با افزایش x ، ناشی از اختلاف بین شعاع‌های یونی نیست بلکه به تغییر انرژی تبادل (اختلاف بین چگالی بار یون‌ها) پس از جانشینی Co^{2+} مربوط می‌شود. نکته قابل توجه این‌است که کاهش مقدار ثابت شبکه c با افزایش x ، قرار گرفتن یون‌های Co^{2+} در جایگاه‌های شبکه بلوری را تأیید می‌کند [۱۵].

۳. با افزایش مقدار x ، مقدار حجم سلول واحد نمونه‌ها، به علت کاهش مقدار ثابت شبکه c ، کاهش یافته است (شکل ۸).

۴. مقدار چگالی نمونه بر مبنای پرتو ایکس با افزایش مقدار x ، افزایش می‌یابد (شکل ۹). علت این افزایش آن است که طبق رابطه‌ی (۳)، چون d_x به M و V_{cell} وابسته است و از طرفی با افزایش مقدار x ، جرم مولی (M) افزایش و V_{cell} کاهش یافته است، بنابراین d_x افزایش می‌یابد. بنابر رابطه‌ی (۶) با افزایش d_x ، تخلخل نیز افزایش می‌یابد [۱۶]. در رابطه‌ی ۶، d_b چگالی توده است. افزایش مقدار تخلخل با افزایش جانشینی‌ها، نشان

پارامترهای شبکه ششگوشی (a, c)، نسبت c/a ، حجم سلول واحد (V)، چگالی نمونه بر مبنای داده‌های پرتو ایکس (d_x)، درصد فازهای موجود در نمونه و میانگین اندازه‌ی بلورک-ها (D) برای هریک از نمونه‌های $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0-2$) در جدول ۱ آورده شده‌اند.

براساس نتایج به دست آمده در جدول ۱ داریم:

۱. بنابر نظریه ورستگن و استیولس، با بررسی نسبت پارامترها (c/a) می‌توان نوع ساختار را تعیین کرد. بنابر این نظریه، اگر مقدار c/a کمتر از $3/98$ باشد آن‌گاه ساختار موردنظر یک ساختار ششگوشی نوع M است [۱۳]. از آن‌جاکه مقادیر c/a برای همه‌ی نمونه‌های ساخته شده در این پژوهش کمتر از $3/98$ به دست آمده‌اند بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که ساختار همه‌ی نمونه‌ها، ششگوشی از نوع M هستند.

۲. مقدار ثابت شبکه‌ی a با افزایش مقدار آلایش کبالت (x)، تقریباً ثابت باقی مانده است (شکل ۶)، درحالی‌که مقدار ثابت شبکه‌ی c با افزایش x ، کاهش یافته است (شکل ۷). علت آن است که با افزایش جانشینی یون Co^{2+} ، تغییر اندازه‌ی محور اصلی (محور c) بیشتر از محور دیگر (محور a) است. به طور کلی در این‌گونه جانشینی‌ها، چگونگی تغییر مقدار ثابت شبکه-ی c با افزایش x را می‌توان با دلایل زیر توجیه کرد [۱۱]:

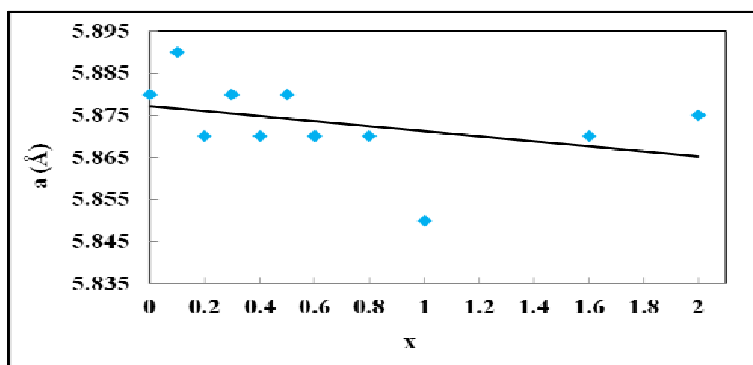
الف) بر اساس اختلاف بین چگالی بار یون‌های مهمان و میزبان.
ب) براساس ماهیت و اختلاف بین شعاع‌های یونی مهمان و میزبان.

با توجه به موارد فوق، می‌توان برای نمونه‌های تهیه شده در این پژوهش، چگونگی تغییر مقدار ثابت شبکه‌ی c با افزایش x را، به صورت زیر بیان کرد:

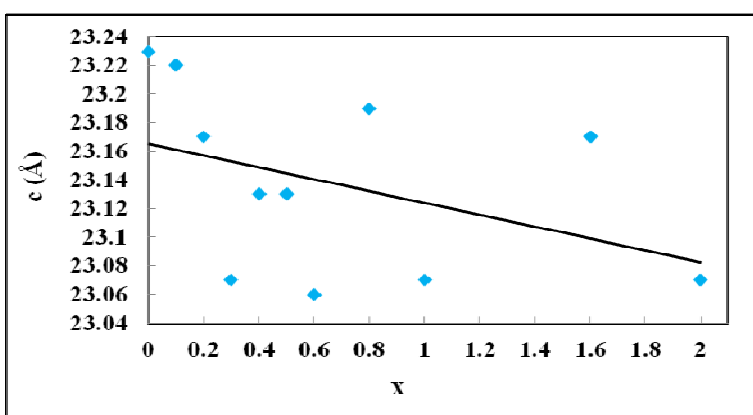
می‌دهد که عنصر مهمان می‌تواند فرآیند متراکم کردن ماتریس هگزا فريت را کند سازد. تغییر تخلخل نیز به نوبه خود با تغییر اندازه بلورک‌ها همخوانی دارد، به گونه‌ای که تخلخل با جدایی ذرات نمونه از یکدیگر افزایش می‌یابد [۱۱]. بنابراین، انتظار

می‌رود که با افزایش تخلخل، اندازه‌ی بلورک‌ها کاهش یابد (مطابق مورد ۵ در زیر).

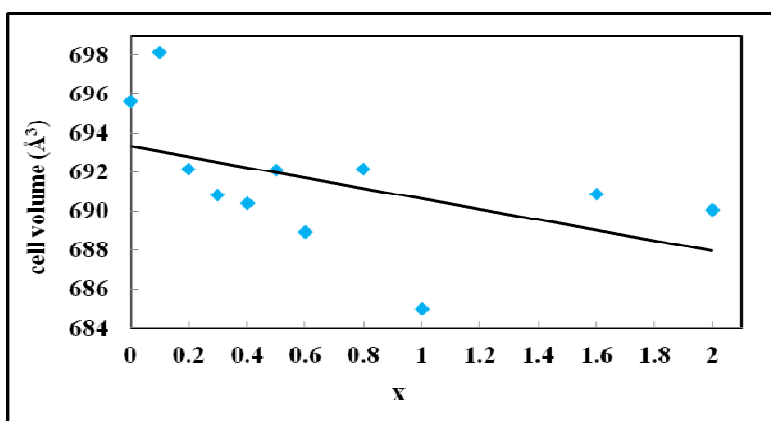
$$P = 1 - \frac{d_p}{d_x} \quad (6)$$



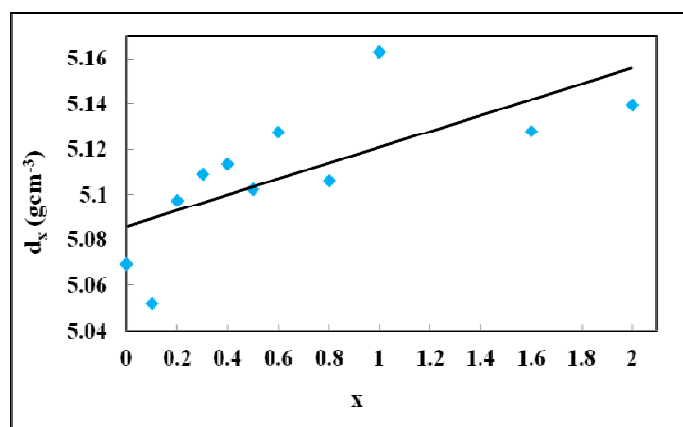
شکل ۶ نمودار پارامتر شبکه a نانوذرات $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ آلايش يافته با کبالت با درصد های مولی متفاوت با دما و زمان گرمادهی به ترتیب 1000°C و ۲h.



شکل ۷ نمودار پارامتر شبکه c نانوذرات $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ آلايش يافته با کبالت با درصد های مولی متفاوت با دما و زمان گرمادهی به ترتیب 1000°C و ۲h.



شکل ۸ نمودار حجم سلول واحد نانوذرات $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ آلايش يافته با کبالت با درصد های مولی متفاوت با دما و زمان گرمادهی به ترتیب 1000°C و ۲h.

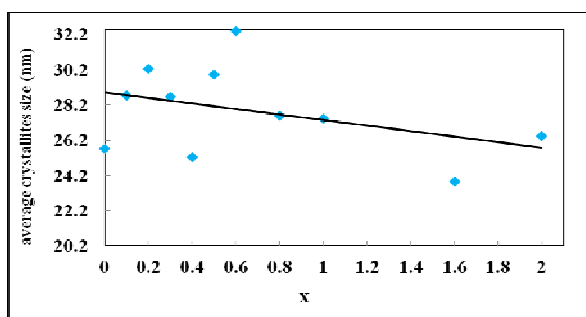


شکل ۹ نمودار چگالی نمونه بر مبنای پرتو ایکس (d_x) نانوذرات $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ آلاینش یافته با کبالت با درصدهای مولی متفاوت با دما و زمان گرما-دهی به ترتیب 1000°C و ۲h.

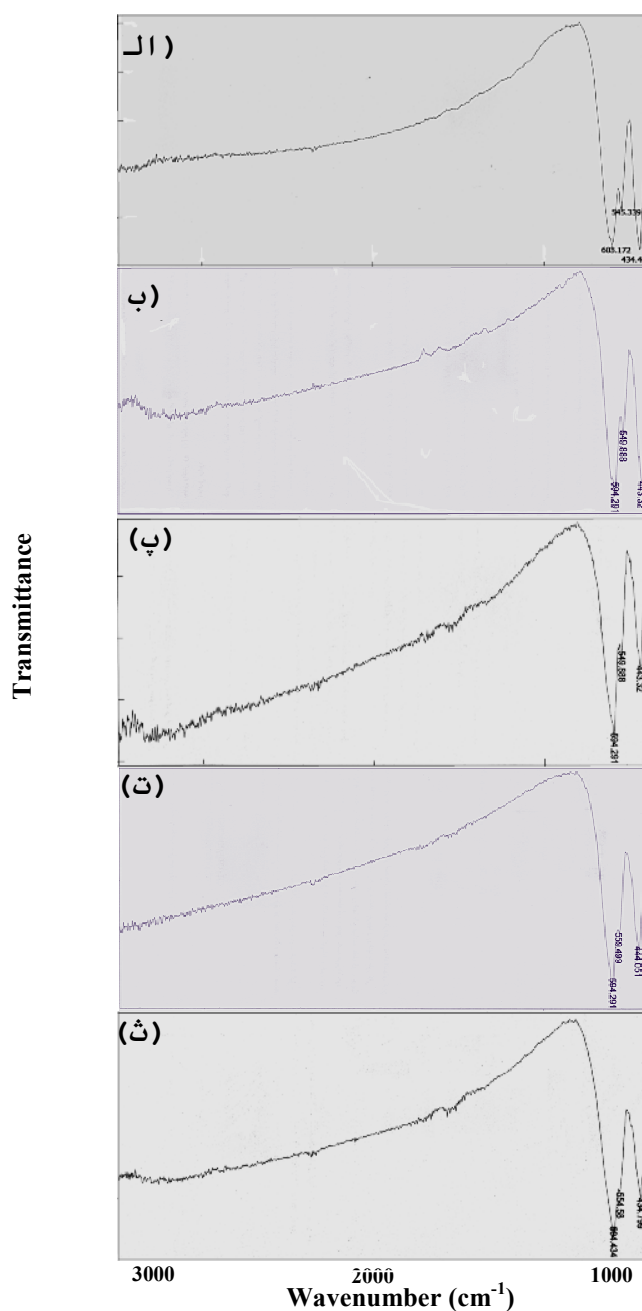
۵. میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها با افزایش مقدار x ، کاهش یافته است (شکل ۱۰). علت این کاهش حضور یون‌های مهمان است که از فرآیند رشد بلورک‌های هگزافریت، به علت وجود مرزخانه‌ها، جلوگیری می‌کنند. به بیانی دیگر با افزایش x مقدار حجم سلول واحد نمونه‌ها کمتر شده (مورد ۳) و در نتیجه انتقال جرم را در میان ذرات همسایه طی فرآیند رشد بلور کاهش داد، بنابراین آن‌را به سمت دانه‌های کوچک‌تر سوق می‌دهد [۱۷]. مقادیر اندازه‌ی بلورک‌های داده شده در جدول ۱، بسیار کوچک‌تر از اندازه‌ی بحرانی بلورک‌ها در ساختار تک‌حوزه $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ، محاسبه شده با نظریه‌ی کیتل (۲۷۰ nm)، هستند و بیانگر این است که می‌توان ذراتی با ساختار تک‌حوزه با روش سل-ژل ساخت [۱۵]. از آن‌جاکه دانه‌های مغناطیسی با اندازه‌های کمتر از ۵۰ nm دارای نسبت علامت به نوفه مناسبی برای کاربرد محیط‌های ضبط مغناطیسی با چگالی بالا هستند، به نظر می‌رسد که نمونه‌های ساخته شده در این پژوهش، برای این منظور مناسب هستند [۱۸].

شکل ۱۱، طیف FT-IR نانوذرات $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ با مقادیر متفاوت x را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۱۱، طیف FT-IR همه‌ی نمونه‌های آلاینش یافته شامل سه پیوند جذبی است که همه‌ی این پیوندها، متناظر با ارتعاش‌های کششی پیوندهای فلز-اکسیژن در فریت‌ها هستند. پیوندهای جذبی در گستره $550-580\text{ cm}^{-1}$ و $430-470\text{ cm}^{-1}$ ، به ترتیب متناظر با تشکیل خوشه‌های چهار وجهی و هشت وجهی‌اند که حضور پیوند کششی فلز-اکسیژن را در $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ تأیید می‌کنند [۱۹]. هم‌چنین جذب در حوالی 605 cm^{-1} وابسته به

$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ است [۸]. این نتایج بیانگر اینند که یون‌های مهمان Co^{2+} در درون جایگاه‌های شبکه بلوری قرار می‌گیرند. ریزساختار، نقشی کلیدی در دستیابی به خواص الکتریکی و دی‌الکتریکی مطلوب، برای کاربردهای متنوع هگزافریت‌ها، ایفا می‌کند [۱۱]. ریخت‌شناسی و ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شده است (شکل ۱۲). میانگین اندازه‌ی ذرات نمونه‌ها، با استفاده از نرم افزار measurement و با شمارش ۱۰۰ ذره محاسبه شده است. نتایج به دست آمده با تصاویر SEM، در جدول ۲ و شکل ۱۳ نشان داده شده‌اند. ریخت‌شناسی بلورهای حقیقی با دو عامل مهم تعیین می‌شود: یکی پارامترهای داخلی، ناشی از پیوند دوره‌ای ناهمسانگرد، که ساختار بلوری را تشکیل می‌دهد، و دیگری پارامترهای خارجی، مانند فرایند رشد بلور یا تجزیه‌ی بلور در بعد اتمی است. بلورها می‌توانند ریخت‌های گوناگونی را نمایش دهند، زیرا آن ریخت‌ها از بهم پیوستگی عوامل ساختاری داخلی و عوامل خارجی طی فرایند رشد بلور شکل می‌گیرند [۲۰]. از آن‌جایی‌که در اثر آلاینش یون کبالت با نمونه‌ی $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ، ساختار بلوری تغییر نمی‌کند، بنابراین علت تغییر ریخت‌شناسی نمونه‌ها در اثر آلاینش کبالت را می‌توان به تغییر در فرایند رشد بلور نسبت داد. در شکل ۱۳ دیده می‌شود که نمونه‌ی $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1$) نسبت به دیگر نمونه‌ها دارای ریخت‌شناسی کاملاً متفاوتی است، بنابراین به دلیل افزایش ناهمسانگردی ریخت‌شناسی در این نمونه، می‌توان انتظار داشت که این نمونه دارای خواص مغناطیسی بهتری نسبت به دیگر نمونه‌ها باشد.



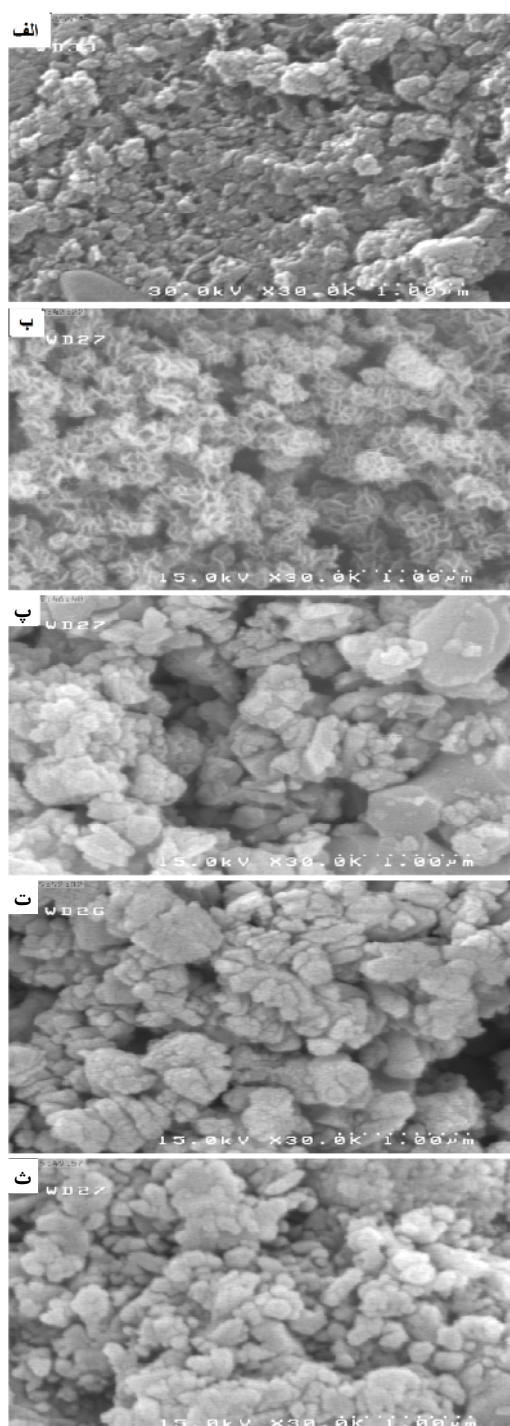
شکل ۱۰ نمودار میانگین اندازه بلورکهای نانوذرات $\text{SrFe}_{12-x}\text{O}_{19}$ آلیش یافته با کبالت با درصدهای مولی متفاوت با دما و زمان گرمادهی به ترتیب 1000°C و ۲h.



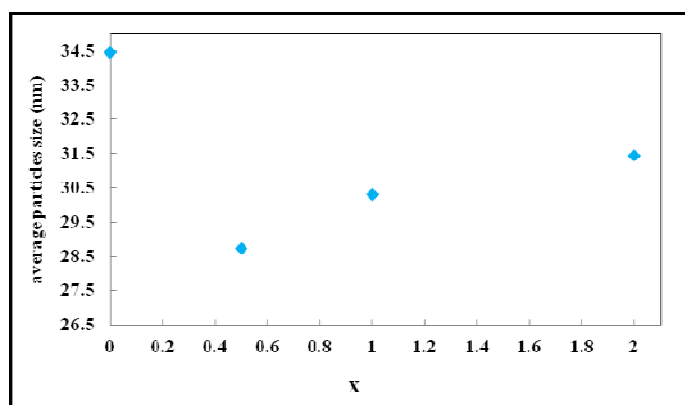
شکل ۱۱ طیف FT-IR نانوذرات $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ با مقادیر x ، (الف) $x=0$ ، (ب) $x=0.5$ ، (پ) $x=1$ ، (ت) $x=1.6$ و (ث) $x=2$ با دما و زمان گرمادهی به ترتیب 1000°C و ۲h.

جدول ۲ ریخت‌شناسی و میانگین اندازه‌ی ذرات $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ آلاش‌یافته با کبالت با درصدهای مولی متفاوت با دما و زمان گرمادهی به‌ترتیب 1000°C و ۲h.

X	۰	۰٫۱	۰٫۵	۱	۲
ریخت‌شناسی	کروی	شیرینی پنجره‌ای (گل)	کروی	کروی	کروی
متوسط اندازه‌ی ذرات (nm)	۳۴/۴۶	قابل محاسبه نیست.	۲۸/۷۴	۳۰/۳۰	۳۱/۴۴



شکل ۱۲ تصاویر SEM نانوذرات $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ با مقادیر x، (الف) x = ۰، (ب) x = ۰٫۱، (پ) x = ۰٫۵، (ت) x = ۱ و (ث) x = ۲ با دما و زمان گرمادهی به‌ترتیب 1000°C و ۲h.



شکل ۱۳ نمودار میانگین اندازه‌ی نانوذرات $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ آرایش یافته با کبالت با درصد‌های مولی متفاوت با دما و زمان گرمادهی به ترتیب 1000°C و ۲h.

برداشت

با افزایش میزان آرایش کبالت تا $x = 0.5$ نمونه‌ها دارای ساختار بلوری هشت‌گوشی نوع M بوده و قله‌های پراش آن‌ها با هگزافریت استرانسیوم خالص همخوانند. بنابراین نتیجه گرفته می‌شود که یون Co^{2+} به راحتی درون جایگاه‌های شبکه‌ی بلوری هشت‌گوشی $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ جانشین یون‌های Fe^{3+} شده است. برای مقادیر $x < 0.5$ ، فاز ثانویه CoFe_2O_4 در نمونه‌ها ظاهر می‌شود که در این حالت، اتم‌های کبالت علاوه بر جانشینی به صورت یک فاز جداگانه در ساختار باقی می‌ماند. با افزایش x مقدار ثابت شبکه‌ی a تقریباً ثابت باقی مانده درحالی که مقدار ثابت شبکه c کاهش یافته است. کاهش ثابت شبکه‌ی c ناشی از اثر اختلاف بین شعاع‌های یونی نیست، بلکه به علت تغییر انرژی تبدیلی اختلاف بین چگالی بار یون‌ها پس از جانشینی یون‌های Co^{2+} به جای Fe^{3+} است. اندازه‌ی بلورک-ها با افزایش مقدار آرایش کبالت، کاهش یافته است و از آن-جایی که دانه‌های مغناطیسی با اندازه‌های کمتر از ۵۰ nm دارای نسبت سیگنال به نویز مناسبی برای کاربرد محیط‌های ضبط مغناطیسی با چگالی بالا هستند، به نظر می‌رسد که نمونه‌های ساخته شده در این پژوهش، برای این منظور مناسب هستند.

مرجع‌ها

- [3] Iqbal M. J., Ashiq M. N., Hernandez-Gomez P., Munoz J. M. M., 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.
- [4] Goldman A., *Modern Ferrite Technology*, (Springer Science+Business Media, Inc, 2nd Ed (2006).
- [۵] عرب ع.، یوسفی م. ح.، مضفری م.، سیاف ن.، عمیقان ج.، "تهیه نانوپودر فریت‌های استرانسیوم جانشانی شده با منگنز، نیکل و تیتانیوم و بررسی ویژگی‌های مغناطیسی"، مقاله‌نامه کنفرانس فیزیک ایران، ۱۳۸۸.
- [6] Hussain S., Shah N. A., Maqsood A., Ali A., Naeem M., Ahmad Adil Syed W., "Characterization of Pb-doped Sr-Ferrites at Room Temperature," *Superconductivity and Novel Magnetism* **24**, (2011) 1245.
- [۷] مظفری م.، عمیقان ج.، "تهیه پودر فریت استرانسیوم-بس-ریز به روش مکانوشیمیایی و بررسی ویژگی‌های مغناطیسی آن"، مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، ۱۳۸۰، ۹، ۳۷.
- [8] Iqbal M. J., Ashiq M. N., Gul I. H., "Physical, electrical and dielectric properties of Ca-substituted strontium hexaferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) nanoparticles synthesized by co-precipitation method," *Magnetism and Magnetic Materials* **322**, (2010) 1720.
- [9] Lishun Y., Liang Q., Jingwu Z., Meiyan J., Liqiang J., Jiawei S., "Magnetic properties of La-Zn substituted Sr-hexaferrites by self-propagation high-temperature synthesis," *Rare Earths* **26**, (2008). 81
- [10] Ghasemi A., Morisako A., "Structural and electromagnetic characteristics of substituted

- [1] Valenzuela R., *Magnetic ceramics*, (Cambridge University Press, 1994).
- [2] Fang C. M., Kools F., Metselaar R., de With G., 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.

- magnetic properties of chromium-substituted strontium hexaferrite nanoparticles,"* Magnetism and Magnetic Materials **294**, (2005) 281.
- [16] Hussain S., Maqsood A., "Structural and electrical properties of Pb-doped Sr-hexa ferrites," Alloys and Compounds **466**, (2008) 293.
- [17] Liu M., Shen X., Song F., Xiang J., and Meng X., "Microstructure and magnetic properties of electrospun one-dimensional Al^{3+} -substituted $SrFe_{12}O_{19}$ nanofibers," Solid State Chemistry **184**, (2011) 871.
- [18] Ashiq M. N., Iqbal M. J., Gul I. H., "Effect of Al–Cr doping on the structural, magnetic and dielectric properties of strontium hexaferrite nanomaterials," Magnetism and Magnetic Materials **323**, (2011) 259.
- [19] Singhal S., Namgyal T., Singh J., Chandra K., Bansal S., "A comparative study on the magnetic properties of $MFe_{12}O_{19}$ and $MAFe_{11}O_{19}$ ($M = Sr, Ba$ and Pb) hexaferrites with different morphologies," Ceramics International **37**, (2011)
- [20] Sunagawa I., *Crystals Growth, Morphology, and Perfection*, (Cambridge University Press, 2005).
- strontium hexaferrite nanoparticles,"* Magnetism and Magnetic Materials **320**, (2008) 1167.
- [11] Iqbal M. J., Farooq S., "Enhancement of electrical resistivity of $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{12}O_{19}$ nanomaterials by doping with lanthanum and nickel," Materials Chemistry and Physics **118**, (2009) 308.
- [12] Fang Q. Q., Bao H. W., Fang D. M., Wang J. Z., Li X. G., "The effect of Zn–Nb substitution on magnetic properties of strontium hexaferrite nanoparticles," Magnetism and Magnetic Materials **278**, (2004) 122.
- [13] Teh G. B., Wong Y. C., 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," Magnetism and Magnetic Materials **323**, (2011) 2318.
- [14] Kikuchi T., Nakamura T., Yamasaki T., Nakanishi M., Fujii T., Takada J., Ikeda Y., "Magnetic properties of La–Co substituted M-type strontium hexaferrites prepared by polymerizable complex method," Magnetism and Magnetic Materials **322**, (2010) 2381.
- [15] Fang Q., Cheng H., Huang K., Wang J., Li R., Jiao Y., "Doping effect on crystal structure and