

بررسی خواص ساختاری، الکتریکی و مغناطیسی نانو ذرات فریت روی آلیبده با کروم

میترا سلطانی*، مرتضی زرگر شوشتری، سید ابراهیم موسوی قهفرخی

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران، اهواز، ایران

(دریافت مقاله: ۹۵/۵/۱۷، نسخه نهایی: ۹۵/۸/۲۸)

چکیده: در این مقاله، نانوذرات فریت اسپینلی روی آلیبده با کروم و با استفاده از گلیسین به عنوان سوخت، به روش احتراق ریزموجی تهیه شدند. پس از ساخت نمونه‌های $\text{Cr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4\text{Zn}$ با $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ، خواص الکتریکی و مغناطیسی مانند ثابت دی‌الکتریک، رسانندگی ac و عامل اتلاف دی‌الکتریک $(\tan \delta)$ و نیز دمای کوری مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان دادند که بخش حقیقی و موهومی ثابت دی‌الکتریک با افزایش کروم در نمونه روندی افزایشی نشان می‌دهد، زیرا یون‌های کروم خود در انتقال الکترون بین یون‌های Fe^{+2} و Fe^{+3} شرکت نمی‌کنند، ولی باعث کاهش انتقال الکترون‌ها می‌شوند. برای یک نمونه، بخش‌های موهومی و حقیقی ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک با افزایش بسامد کاهش و رسانندگی ac با افزایش بسامد افزایش می‌یابند که رفتار طبیعی فریت‌هاست. این نتایج به وسیله‌ی مدل ماکسول-وگنر و نظریه‌ی کوپس توجیه می‌شوند. هم‌چنین نتایج نشان دادند که دمای کوری نمونه‌ها با افزایش کروم روندی افزایشی داشته است.

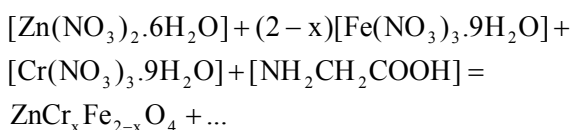
واژه‌های کلیدی: نانو ذرات؛ فریت روی؛ احتراق مایکروویوی؛ خواص الکتریکی و مغناطیسی؛ دمای کوری.

مقدمه

بین نانومواد، نانوذرات فریت‌ها دسته‌ی مهمی از مواد وجود دارند. فریت‌ها به مواد مغناطیسی فوق‌العاده مفید برای طیف گسترده‌ای از برنامه‌های کاربردی مانند سیستم‌های الکترونیکی، سیستم جرقه‌زنی، ژنراتور، ایمپلنت‌های پزشکی، ساعت‌های مچی، هسته‌ی سیم‌پیچ‌ها، حسگرهای مغناطیسی و تجهیزات ضبط، ارتباطات از راه دور، نانوسیال‌های مغناطیسی، جاذب‌های ریزموجی و کاربردهای دیگر در بسامد بالا تبدیل شده‌اند [۱، ۲]. برتری دیگر فریت‌ها از مواد مغناطیسی مانند آهن و آلیاژهای دیگر آن، مقاومت بالای آن‌هاست که موجب شدند تا در بسامدهای بالا عملکرد بهتری ایفا کنند. مقاومت الکتریکی بالا مانع القاء جریان‌های گردابی و کاهش انرژی می‌شود [۲].

فریت روی با ساختار اسپینلی دارای فرمول شیمیایی ZnFe_2O_4 است که ساختار اسپینلی شامل مکان‌های

چهاروجهی (A) و هشتوجهی (B) می‌شود؛ به طوری که مکان‌های هشتوجهی از مکان‌های چهاروجهی بزرگ‌ترند. با توجه به اینکه یون‌های دو ظرفیتی بزرگ‌تر از یون‌های سه ظرفیتی‌اند بنابراین معقول است که یون‌های دو ظرفیتی در مکان‌های هشتوجهی و یون‌های سه ظرفیتی در مکان‌های چهاروجهی قرار گیرند، ولی یک استثناء وجود دارد که یون‌های دو ظرفیتی روی تمایل به اشغال مکان‌های چهاروجهی را دارند [۳]. زیرا آرایش‌های الکترونی آن برای اتصال چهاروجهی به یون‌های اکسیژن مناسب‌تر است [۴]. فریت روی ماده‌ای است نیم‌رسانا، با مقاومت الکتریکی بالا که جریان الکتریکی مستقیم را از خود عبور نمی‌دهد [۵]. ماده‌ی ZnFe_2O_4 برای طیف گسترده‌ای از برنامه‌های کاربردی مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ که از جمله می‌توان فوتوکاتالیست‌ها [۶، ۷]، تصویربرداری تشدید [۸]، مواد مغناطیسی، کاتالیست‌ها و رنگ دانه‌ها را نام برد. روش‌های مختلفی مانند سل-ژل [۹]، گرمابها [۱۰]، هم‌رسوبی



مقدار مورد نیاز از مواد واکنش دهنده را با مقدار بهینه‌ی سوخت (اعداد اکسایش و کاهش باید با هم برابر باشند)، همراه با مقداری آب یون‌زدایی شده مخلوط (حدود ۱ cc) و آن را هم می‌زنیم تا مخلوطی یکدست حاصل شود. سپس ماده‌ی به-دست آمده را ریزتابش موج کوتاه قرار داده می‌شود. بعد از انجام احتراق و کامل شدن واکنش، فوم اسفنج شکلی حاصل می‌شود. این فوم را با هاون به آرامی آسیا کرده و پودری حاصل می‌شود. پودر حاصل سه بار با آب یون‌زدایی شده و سه بار با اتانول شستشو می‌شود و به مدت ۱ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار می‌گیرد تا خشک شود. بررسی سرشتی‌یابی ساختاری نمونه‌ها، ریخت‌شناسی، خواص الکتریکی و مغناطیسی، دمای کوری از XRD، FE-SEM و LCR-Meter استفاده شد.

نتایج و بحث

بررسی پراش پرتوی ایکس

بررسی پراش پرتوی ایکس روی نمونه‌های پودری فریت روی-کروم توسط دستگاه پرتو ایکس (XRD) مدل PW 1840 ساخت شرکت فیلیپس، در مقیاس θ_2 ، بین زاویه‌ی ۱۰ تا ۹۰ درجه، با لامپ $\text{CuK}\alpha$ به طول موج $1/\lambda = 1.5418$ آنگستروم صورت گرفت. الگوهای پراش پرتو ایکس به کمک نرم افزار X-pert بررسی شد و شاخص‌گذاری خطوط پراش پرتوی ایکس انجام گرفت، که در شکل (۱) نشان داده شده است. الگوی پراش نمونه‌ها با کارت JCPDS به شماره‌ی ۱۱۰۹-۰۰۱-۰۰ که مربوط به فریت روی بود کاملاً مطابقت داشت. در این الگوها هیچ قله‌ی اضافی مبنی بر حضور ناخالصی مشاهده نشد [۱۴]. حضور صفحه‌های (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰) و (۵۳۳) در الگوهای پراش این نانوذرات، بر تشکیل ساختار مکعبی اسپینلی دلالت دارد. شاخص‌های صفحه‌ی (۳۱۱) بلندترین قله را به خود اختصاص داده است.

با بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها دیده می‌شود که با افزایش آلایش کروم در نمونه‌ها، شدت این قله‌ها کاهش می‌یابد. این تغییرات به افزایش غلظت کروم در ترکیب فریت

[۱۱]، حفره‌ی فراصوتی [۲] و روش‌های مکانیکی برای ساخت نانوذرات فریت روی وجود دارد. در بیشتر روش‌هایی که اشاره شد، نیازمند مقدار زیادی مواد شیمیایی هستیم؛ هم‌چنین زمان واکنش بسیار طولانی و بازدهی واکنش پایین است. علاوه بر این، واکنش‌ها مقدار زیادی مواد سمی تولید می‌کنند که موجب آلودگی محیط زیست می‌شوند. فرآیند احتراقی به یاری ریزموج‌ها در مقایسه با روش‌های دیگر تهیه‌ی نانوذرات فریت روی روشی سریع، ساده و از نظر مصرف انرژی و صرف زمان مقرون به صرفه است. فرایند احتراقی به کمک ریزموج‌ها، واکنشی گرمازا و به صورت فرآیند اکسایش و کاهش بین اکسیدکننده‌ها و سوخت است. ماده‌ی اکسید کننده (معمولاً نیترات فلزی) به هنگام سوختن با آزاد کردن اکسیژن (از دست دادن الکترون) احیاء شده و سوخت با به دست آوردن الکترون، اکسید می‌شود [۱۲]. استفاده از ریزموج‌ها در این روش باعث تعامل بین انرژی گرمایی و واکنش دهنده‌ها شد که منجر به تولید گرمای یکنواخت [۸] و نیز گرم شدن سریع می‌شود [۵]. این پدیده باعث حذف مرحله‌ی تکلیس و در نتیجه کوتاه شدن زمان برای آماده سازی محصول نهائی می‌شود [۸]. هم‌چنین صرف هزینه و انرژی کم، بازدهی بالا و در نهایت به دلیل ایجاد دمای بالا در این روش که موجب خروج مواد فرار آلوده کننده می‌شود، محصولی با خلوص بیشتر نتیجه می‌شود [۷]؛ به-طوری‌که در این روش، زمان واکنش ۶۰ درصد نسبت به-واکنش‌های مرسوم کاهش می‌یابد [۶].

در این مقاله، نانوذرات ZnFe_2O_4 آلاینده با کروم ($\text{Cr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4\text{Zn}$ با $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) به روش احتراقی به یاری ریزموج‌ها ساخته شده‌اند و خواص الکتریکی و مغناطیسی و دمای کوری آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. روی فریت روی و آلایش‌های مختلف در آن تا کنون بررسی‌های بسیاری انجام گرفته است، که مانند بررسی خواص مغناطیسی فریت روی آلاینده به کروم [۱۳]. در این مقاله تأثیر آلایش کروم بر خواص نانوذرات فریت روی با روشی جدید که همان احتراق ریزموجی است، گزارش شده است.

روش آزمایش

برای ساخت نمونه‌های $\text{Cr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4\text{Zn}$ با $x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ، مواد اولیه با عنصرسنجی مناسب طبق واکنش (۱) انتخاب شدند:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{a}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (۳)$$

$$V = a^3 \quad (۴)$$

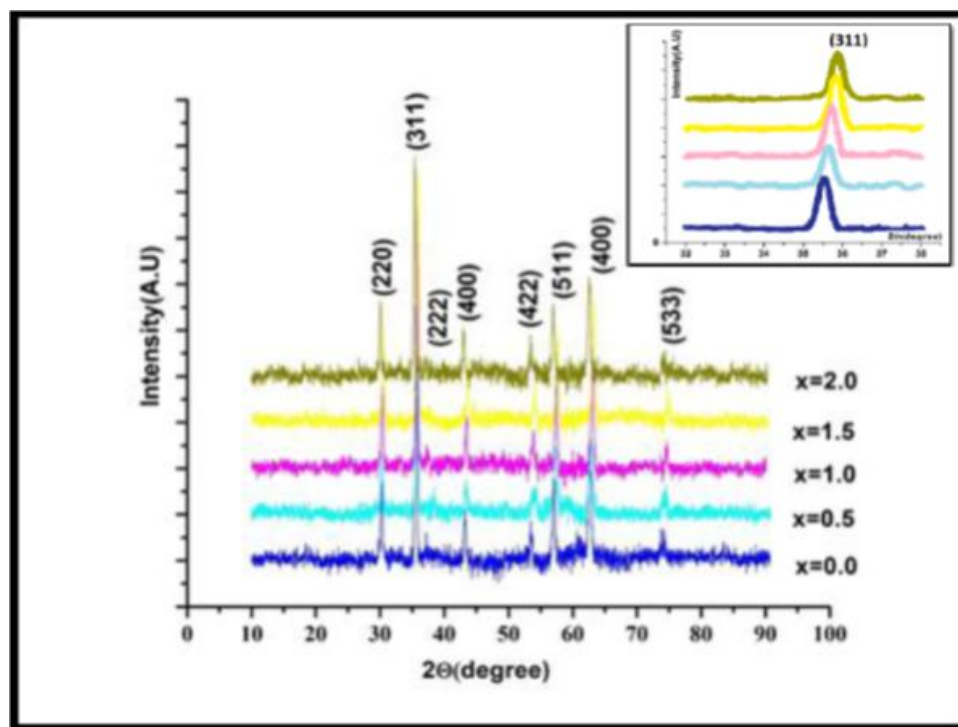
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (۵)$$

با افزایش میزان آرایش کروم در نمونه‌های فریت روی، جابه‌جایی جزئی قله‌ها به سمت زوایای بزرگ‌تر دیده می‌شوند که نمود آن کاهش ثابت شبکه (a) است. این کاهش به دلیل جانشینی کاتیون‌های کروم با شعاع یونی کوچک‌تر (0.615 \AA) به جای کاتیون‌های آهن با شعاع یونی بزرگ‌تر (0.645 \AA) [۱۵] است که باعث انقباض شبکه و در نتیجه کاهش ثابت شبکه می‌شود [۱۶].

روی نسبت داده می‌شود، که تبلور فریت را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۱۵].

اندازه‌ی بلورک‌ها (D) با معادله‌ی شرر (۲) که در آن λ طول موج پرتو ایکس، ثابت شبکه (a) از معادله‌ی (۳) که در آن d فاصله صفحه‌های موازی با شاخص‌های میلر h، k و l است و حجم سلول واحد (V) از معادله‌ی (۴) محاسبه شد. مقدار d از رابطه‌ی (۵) محاسبه می‌شود که در آن θ و n به ترتیب عبارتند از زاویه و مرتبه‌ی پراش. مقادیر محاسبه شده در جدول (۱) نشان داده شده‌اند.

$$D = \frac{0.98\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (۲)$$



شکل ۱ الگوی پراش پرتوی ایکس $\text{Cr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4\text{Zn}$ تولید شده با فرایند گلاسیسین-نیترات.

جدول ۱ مقادیر ثابت شبکه، اندازه‌ی بلورک‌ها و ثابت شبکه.

نمونه	a(Å)	L(nm)	V(Å ³)
ZnFe ₂ O ₄	۸,۳۷۴	۲۰	۵۸۷,۲۱۷
ZnCr _{0.5} Fe _{1.5} O ₄	۸,۳۳۶	۲۳	۵۷۹,۲۵۹
ZnCrFeO ₄	۸,۳۲۶	۲۶	۵۷۷,۱۷۷
ZnCr _{1.5} Fe _{0.5} O ₄	۸,۲۸۳	۲۷	۵۶۸,۲۸۰
ZnCr ₂ O ₄	۸,۲۶۴	۲۷	۵۶۴,۳۷۹

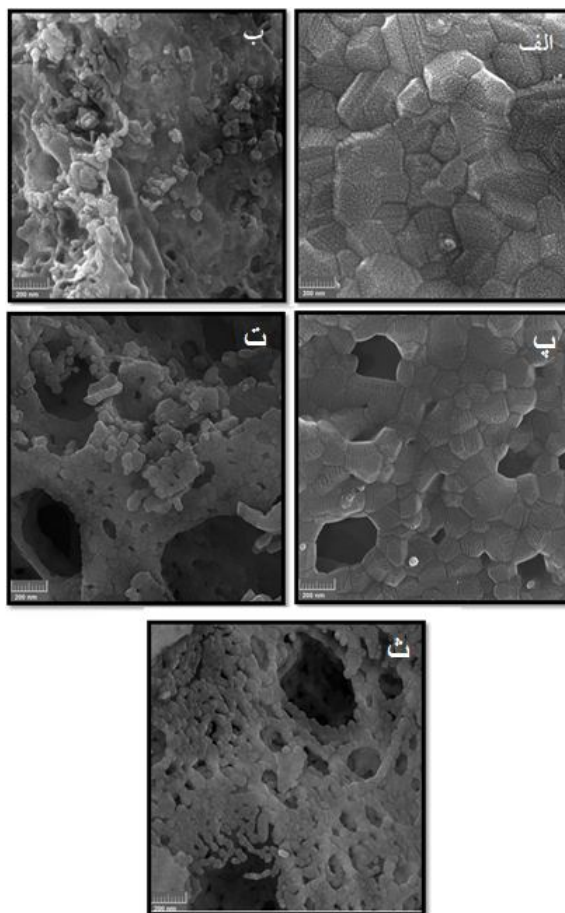
بررسی تصویرهای FE-SEM

در شکل (۲) تصویرهای FE-SEM نمونه‌ها نشان داده شده‌اند. در تصویرها ذرات اولیه، ذرات ثانویه و کلوخه مشخص‌اند. ذرات اولیه همان بلورک‌هایی هستند که از به هم پیوستن ذرات اولیه ذرات بزرگ‌تری که ذرات ثانویه نام دارند؛ ایجاد می‌شوند و از انباشت ذرات ثانویه، توده‌های درشت‌تری به نام کلوخه ایجاد می‌شود [۱۷]. با این تصویرهای FE-SEM و استفاده از نرم افزار اندازه‌گیری ریزساختار متوسط اندازه‌ی ذرات ثانویه حدود ۸۴ نانومتر محاسبه شد. آنچه در تصویرهای الف تا ث شکل (۲) مشهود است، روند کاهشی در اندازه‌ی ذرات ثانویه دیده می‌شود. هم‌چنین تصویرهای FE-SEM از پودر نمونه‌های $ZnCr_{1.5}Fe_{0.5}O_4$, $ZnCrFeO_4$, $ZnCr_{0.5}Fe_{1.5}O_4$, $ZnFe_2O_4$ و $ZnCr_2O_4$ نشان می‌دهند که ذرات ریز پودر فریت به هم چسبیده و کلوخه تشکیل داده‌اند. این فرایند به دلیل ریز بودن ذرات در حد چند نانومتر است که سبب بالا رفتن انرژی

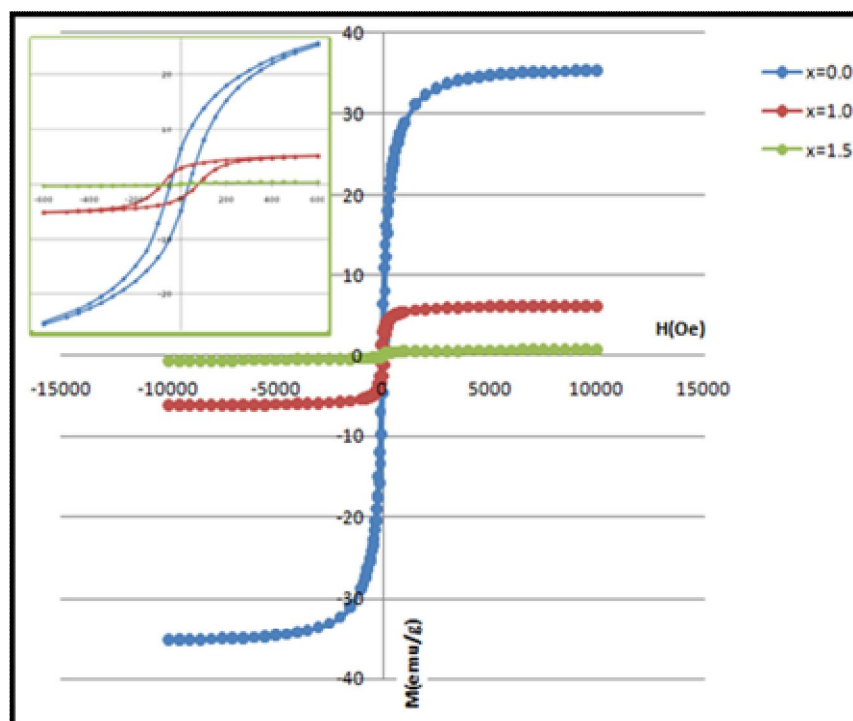
سطحی ذرات می‌شود؛ هم‌چنین خاصیت مغناطیسی این مواد نیز سبب انباشت این ذرات شده است. ذرات پودری، شکل کروی دارند که به شدت به تشکیل توده تمایل دارند. با افزایش مقدار کروم دیده شده که در اندازه‌ی ذرات روندی کاهشی وجود دارد؛ زیرا افزایش کروم باعث کاهش فاصله‌ی یونی بین کاتیون‌های موجود در مکان‌های B-B شد که منجر به متراکم شدن نانو ذرات می‌شود [۱۶].

بررسی نتایج VSM

به منظور ارزیابی خواص مغناطیسی، حلقه‌ی پسماند نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفتند. این منحنی برای میدان اعمالی 10000 oe در دمای اتاق در شکل (۳) دیده می‌شود. مقادیر مغناطش باقیمانده (M_r)، میدان وادارندگی (H_C) مغناطش اشباع (M_s) و پذیرفتاری ($x = \frac{dM}{dH}$) در جدول ۲ نشان داده شده‌اند.



شکل ۲ تصویرهای FE-SEM از نمونه‌ی پودری الف: $ZnFe_2O_4$ ، ب: $ZnCr_{0.5}Fe_{1.5}O_4$ ، پ: $ZnCrFeO_4$ ، ت: $ZnCr_{1.5}Fe_{0.5}O_4$ ، ث: $ZnCr_2O_4$



شکل ۳ منحنی پسماند نمونه‌های $ZnFe_{2-x}Cr_xO_4$ ($x = 0.0, 1.0, 1.5$). درون شکل بزرگنمایی بخشی از آن نشان داده شده است.

جدول ۲ پارامترهای M_s , H_C , M_r ، X_{max} نمونه‌ها.

نمونه	M_s (emu/g)	H_C (Oe)	M_r (emu/g)	X_{max} (emu.gOe)
$ZnFe_2O_4$	۳۵,۳۸	۵۰	۴,۷۷	۰,۱۳۴
$ZnFeCrO_4$	۶,۱۵	۵۰	۲,۹۱	۰,۰۳۹
$ZnFe_{0.5}Cr_{1.5}O_4$	۰,۷۲۵	۵۰	۰,۱۰۷	۰,۰۰۳

بررسی خواص الکترومغناطیسی الکتریکی

برای بررسی خواص الکتریکی نمونه‌ها، نخست از پودرهای حاصل از نمونه‌ها با استفاده از یک قالب استوانه‌ای قرص‌هایی به قطر ۹/۸۲ میلی‌متر و ضخامت ۱ میلی‌متر ساخته شده و دو سمت قرص‌های تهیه شده با چسب نقره پوشانده شدند تا به صورت الکترودهای خازن عمل کنند. سپس با LCR-Meter مقادیر R و C اندازه‌گیری شده و با استفاده از رابطه‌های (۶)، (۷) و (۸) کمیت‌های ثابت دی‌الکتریک حقیقی (ϵ')، موهومی (ϵ'') و رسانندگی ac محاسبه شدند.

مغناطش اشباع و باقیمانده با افزایش میزان کروم در نانوذرات فریت روی کاهش یافته است، که به دلیل این واقعیت است که مغناطش به عوامل بیرونی مانند ریزساختار و چگالی توده‌ی فریت‌ها و عوامل ذاتی مثل اشغال ترجیحی مکان‌های شبکه مکعبی تحت تأثیر قرار می‌گیرد. چنانکه گفته شد؛ یون‌های کروم سه ظرفیتی به شدت ترجیح می‌دهند که مکان‌های هشت‌وجهی را اشغال کنند. یون‌های کروم با گشتاور مغناطیسی $3\mu_B$ در صورتی‌که گشتاور مغناطیسی آهن $5\mu_B$ باشد؛ منجر به کاهش مغناطش در زیر شبکه‌ی هشت‌وجهی و در نهایت منجر به کاهش مغناطش کل نمونه می‌شود [۱۴].

و بهمرزدانه‌ها می‌رسند، ولی به علت مقاومت بالای مرزدانه‌ها، الکترون‌ها در مرزدانه‌ها انباشته شده که سبب قطبش سطحی در اثر انباشت بار و ایجاد ساختار دو لایه‌ای می‌شوند و در نتیجه منجر به مقدار بالایی از ثابت دی‌الکتریک در بسامدهای پایین شده است [۱۹]. این نوع خاص از قطبش، تابع اندازه‌ی بلورک‌ها و عیوب بلوری است. چنانچه بسامد افزایش یابد، دانه‌ها وارد عمل می‌شوند و ثابت دی‌الکتریک به سرعت کاهش می‌یابد که منجر به کاهش در قطبش بار سطحی می‌شود. در بسامدهای بالا با وجود رسانندگی بالا، انتقال الکترون بین Fe^{+2} و Fe^{+3} نمی‌تواند از میدان متناوب اعمالی پیروی کند و در بسامدهای بالاتر ثابت دی‌الکتریک مقداری ثابت خواهد داشت [۱۹]. کاهش ثابت دی‌الکتریک بر حسب بسامد را می‌توان به یاری سازوکار قطبش یونی نیز توصیف کرد. در بسامدهای کم، با اعمال میدان، تبادل الکترون بین یون‌های Fe^{+3} و Fe^{+2} تولید شده و دوقطبی‌های منظم ایجاد می‌شود، ولی پس از یک بسامد بحرانی، تبادل الکترون بین یون‌های Fe^{+3} و Fe^{+2} در اثر یک میدان متناوب اعمالی صورت نمی‌گیرد، به همین دلیل قطبش کاهش می‌یابد و به دنبال آن ثابت دی‌الکتریک کم می‌شود. در نمونه‌های فریت روی-کروم، افزایش کروم باعث افزایش در ضریب دی‌الکتریک نمونه‌ها شده زیرا یون‌های کروم در فرآیند رسانندگی شرکت ندارند، ولی باعث کاهش تعداد الکترون‌های منتقل شده بین یون‌های آهن می‌شود [۱۶] که نتایج مشابه در پژوهش‌های قبلی نیز گزارش شده است [۱۴، ۱۶، ۱۷، ۲۰]، که این می‌تواند به تغییر در مقاومت نمونه نسبت داده شود [۱۹]. چنانکه می‌دانیم فریت‌ها موادی نیم‌رسانا هستند و با افزایش دما مقاومتشان کاهش می‌یابد و این تأثیر دما روی مقاومت است که حرکت الکترون، حفره را تحت تأثیر قرار می‌دهد. زواتا در بررسی‌های خود به این نتیجه رسید که سازوکار حرکت الکترون بین Fe^{+2} و Fe^{+3} می‌تواند فرضی منطقی باشد، بنابراین مقاومت به حضور یون‌های Fe^{+2} وابسته است [۲۱]. چنانکه در شکل‌های (۴) و (۵) دیده می‌شود، تفاوت در بخش‌های حقیقی و موهومی ضریب دی‌الکتریک در این است که بخش موهومی ضریب دی‌الکتریک در بسامدهای پایین سریع‌تر کاهش یافته و شیب تندتری نسبت به بخش حقیقی ضریب دی‌الکتریک را دارد.

$$\varepsilon' = \frac{cd}{As_0} \quad (۶)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \tan \delta \quad (۷)$$

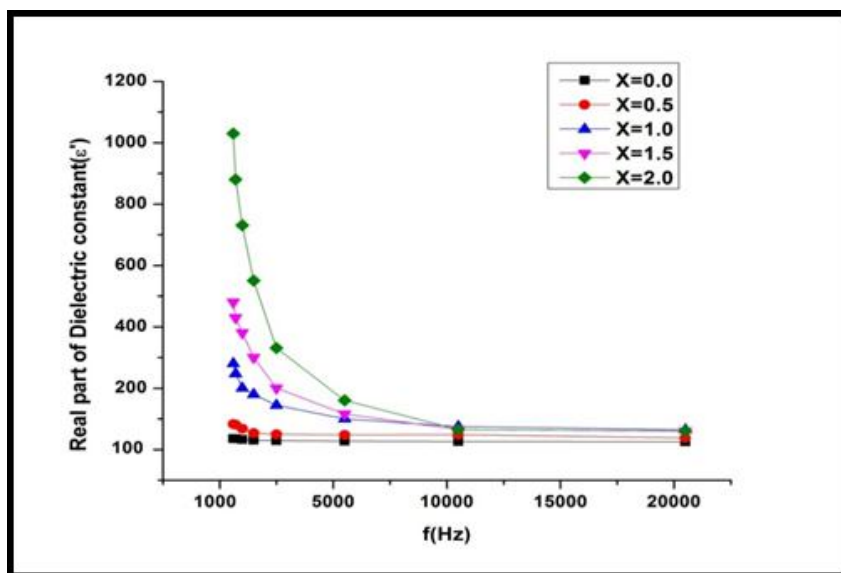
$$\sigma_{ac} = 2\pi\varepsilon_0 \tan \delta \varepsilon' f \quad (۸)$$

در شکل‌های (۴) و (۵) تغییرات ضریب دی‌الکتریک با بسامد در دمای اتاق نشان داده شده است. که مشاهده می‌شود چنانکه فرکانس افزایش یابد، ثابت دی‌الکتریک کاهش یافته که این نشان‌دهنده‌ی رفتار طبیعی دی‌الکتریک در فریت‌ها است. کاهش سریع در ضریب دی‌الکتریک و در بسامدهای کم را می‌توان به وسیله‌ی مدل ماکسول-وگنر و نظریه‌ی کوپس توضیح داد [۱۷، ۱۸].

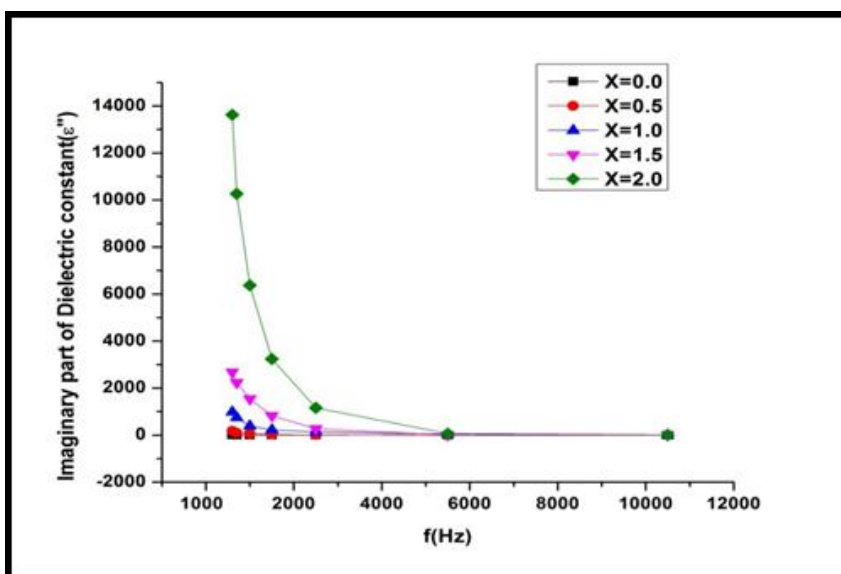
رفتار دی‌الکتریکی مواد معمولاً در اثر پدیده‌ی قطبش (مدل ماکسول-وگنر) توضیح داده می‌شود. برای نمونه‌های حالت جامد عواملی مانند قطبش بار سطحی، دوقطبی‌های یونی و الکترونی به نوبه‌ی خود در گستره‌ی بسامدهای خاص بر ثابت دی‌الکتریک تأثیر می‌گذارند [۱۹]. بر اساس این مدل، خواص دی‌الکتریک در فریت‌ها متأثر از نواحی با رسانایی خوب به نام دانه و نواحی با رسانایی ضعیف به نام مرزدانه است. ثابت دی‌الکتریک بالا نتیجه‌ای از قطبش بار سطحی در فصل مشترک ایجاد شده در مرزدانه است، بنابراین می‌توان چنین نتیجه گرفت که ساختار دی‌الکتریکی نمونه‌ها از دو ناحیه تشکیل شده، یکی از این نواحی بسیار رساناست که همان دانه‌ها هستند و ناحیه‌ی دیگر با رسانندگی بسیار ضعیف است که همان مرزدانه‌ها هستند [۱۷، ۱۸]. سازوکار قطبش (پلاریزاسیون) در فریت‌ها همانند فرایند رسانندگی است. به دلیل وجود یون‌های Fe^{+2} و Fe^{+3} مواد فریتی به عنوان یک دوقطبی شناخته می‌شوند.



در بسامدهای پایین تبادل الکترون بین یون‌های $Fe^{+2} \leftrightarrow Fe^{+3}$ ممکن است مطابق رابطه‌ی (۹) دیده شود، به نحوی که دوقطبی‌ها خودشان را در پاسخ به میدان متناوب منظم می‌کنند. چنانچه در بسامدهای پایین این مرزدانه‌ها هستند که در ضریب دی‌الکتریک بسیار مؤثر بوده در صورتی که در بسامدهای بالاتر دانه‌ها مؤثرترند [۱۷، ۱۹]. با توجه به مقاومت بالا در مرزدانه‌ها و تفاوت رسانندگی در دانه‌ها و مرزدانه‌ها، در طول تبادل، الکترون‌ها از میان دانه‌ها عبور کرده



شکل ۴ نمودار بخش حقیقی ضریب دی‌الکتریک (ϵ') نمونه‌ها بر حسب بسامد.



شکل ۵ نمودار بخش موهومی ضریب دی‌الکتریک (ϵ'') نمونه‌ها بر حسب بسامد.

دلیل انباشت الکترون‌ها در مرزدانه‌ها و مقاومت بالای مرزدانه‌ها باعث شده که انرژی زیادی برای انتقال الکترون بین یون‌های Fe^{+2} و Fe^{+3} نیاز باشد که منجر به اتلاف بسیار در ماده‌ی دی‌الکتریک و اتلاف بالاتر می‌شود. در گستره‌ی بسامدهای بالا که مربوط به قابلیت رسانندگی بالای دانه‌ها است و نقش دانه‌ها در رسانندگی پر رنگ‌تر می‌شود، برای انتقال الکترون بین یون‌های Fe^{+2} و Fe^{+3} انرژی کمتری مصرف می‌شود، از این رو اتلاف کاهش می‌یابد [۱۹، ۲۲]. علاوه بر این مقدار اتلاف دی‌الکتریک

عامل اتلاف دی‌الکتریک ($\tan \delta$)، کاهش انرژی درون محیط دی‌الکتریک است. در شکل (۶) تغییرات اتلاف دی‌الکتریک به صورت تابعی از بسامد رسم شده است. مشاهده می‌شود که عامل اتلاف دی‌الکتریک به سرعت در بسامدهای پایین کاهش می‌یابد، با افزایش بسامد، آهنگ کاهش کم شده و در نهایت در بسامدهای بالا به یک مقدار ثابت می‌رسد [۱۹، ۱۶ و ۲۲]. این تغییرات از رفتارهای طبیعی در فریت‌هاست و بر این اساس توضیح داده می‌شود که در گستره بسامدهای پایین به-

مقایسه با تبادلهای بین مکانهای B-B از اهمیت بیشتری برخوردار است. در استفاده از میدان ac این تبادل الکترون افزایش می‌یابد و در نتیجه سبب افزایش رسانندگی ac می‌شود که معمولاً رسانندگی ac را می‌توان با رابطه‌ی (۱۰) نمایش داد:

$$\sigma_{ac} = \sigma_0(T) + \sigma(\omega, T) \quad (10)$$

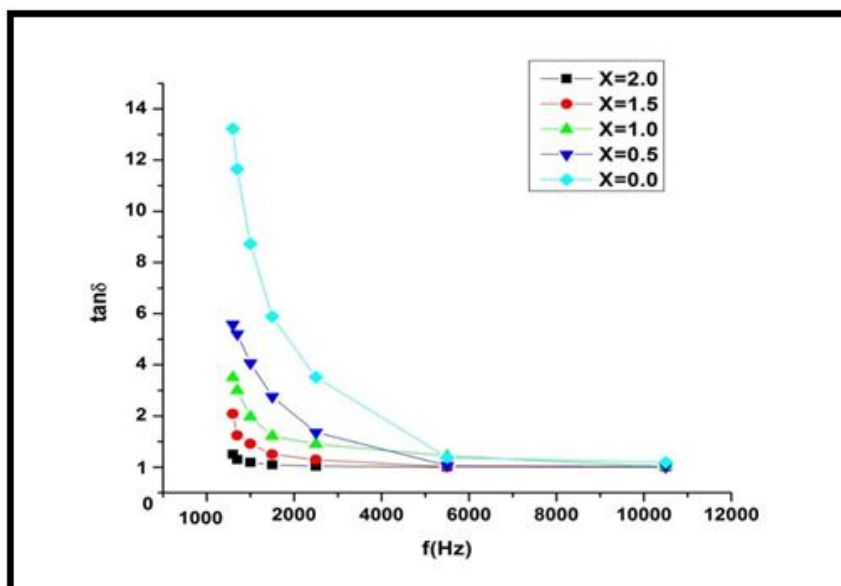
که ترکیبی از بخش مستقل از بسامد ولی وابسته به دما یعنی $\sigma_0(T)$ که رسانندگی dc نامیده می‌شود و بخش وابسته به بسامد و دما $\sigma(\omega, T)$ که رسانندگی ac نام دارد و این رسانندگی به دلیل انتقال الکترون بین یونهای Fe در مکان-های ۸ وجهی است. رسانندگی ac را می‌توان با رابطه‌ی (۱۱) نشان داد:

$$\sigma_{ac} = A \omega^n \quad (11)$$

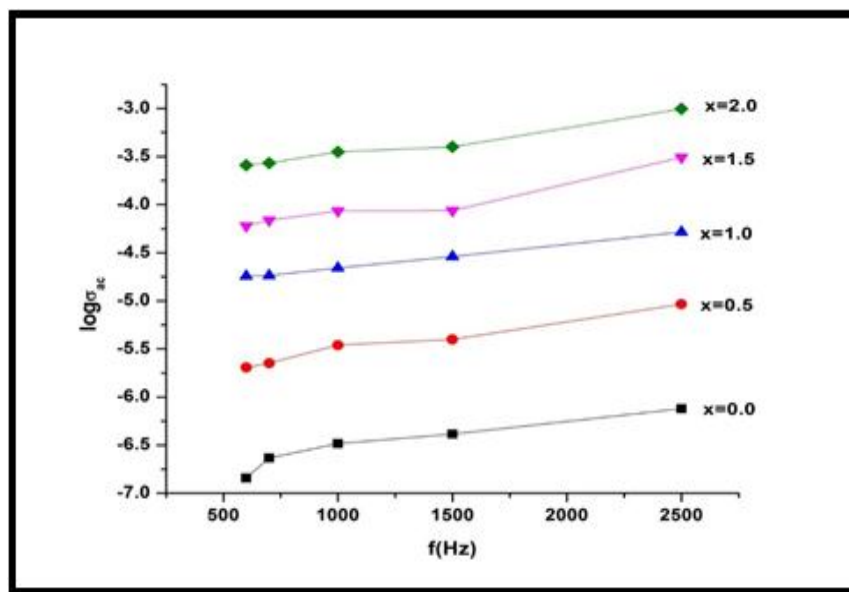
که در آن A مقداری ثابت وابسته به دماست و مستقل از بسامد است، ω بسامد زاویه‌ای و n شیب منحنی $\log \sigma_{ac}$ بر حسب $\log \omega$ است [۱۹، ۲۲]. n دارای مقداری در گستره‌ی بین ۰ تا ۱ است. در صورتی که $n = 0$ باشد رسانندگی الکتريکی مستقل از بسامد است (رسانندگی dc) و در صورتی که $n = 1$ باشد، رسانایی الکتريکی وابسته به بسامد (رسانایی ac) است [۲۵].

فریت‌ها به عوامل دیگری مانند عنصرسنجی، چگالی، تخلخل، اندازه‌ی دانه‌ها، غلظت یونهای Fe^{+2} و هم‌گنی ساختار که به نوبه‌ی خود به ترکیب و شرایط پخت وابسته است، بستگی دارد [۱۶، ۱۹، ۲۳].

رسانندگی ac در شکل (۷) نشان می‌دهد که با بسامد به صورت خطی افزایش می‌یابد. چنانکه گفته شد، در بسامدهای پایین، میدان اعمالی انرژی کمی برای تبادل الکترون فراهم می‌کند، بنابراین تبادل الکترونی با مقاومت ماده رو به رو می‌شود و این منجر به کاهش رسانایی می‌شود. ولی بسامدهای بالاتر که انرژی مورد نیاز برای تبادل الکترون در اثر میدان متناوب ایجاد می‌شود، تبادل الکترونی با مقاومت کمی رو به رو شده و در نتیجه رسانندگی افزایش می‌یابد [۲۴]. با توجه به شکل (۷)، با افزایش بسامد، رسانندگی افزایش می‌یابد. در بسامد پایین به علت نقش غالب مرز دانه‌ها، احتمال تبادل الکترون‌ها بین یونهای Fe بیش تر است. این در حالی است که در بسامدهای بالاتر نقش دانه‌ها پر رنگ تر می‌شود و تبادل الکترون‌ها با سهولت بیش تری انجام می‌شود و رسانایی افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه ساختار فریت‌ها به صورت مکعب تنگ-پکیده است که کاتیون‌ها در مکان‌های ۴ و ۸ وجهی قرار می‌گیرند، تبادلهای بار الکتريکی بین مکان‌های A و B در



شکل ۶ تغییرات اتلاف دی‌الکتريک نمونه‌ها بر حسب بسامد.



شکل ۷ تغییرات رسانندگی ac الکتریکی نمونه‌ها بر حسب بسامد.

شکل (۸) نشان می‌دهد که تمامی نمونه‌ها در گستره‌ی بسامد-های زیر ۲۰۰۰ کیلوهرتز از پایداری خوبی برخوردارند. بسامد تشدید (f_r) بسامدی است که بالاتر از آن بخش حقیقی نفوذپذیری شروع به کاهش می‌کند و در مقابل بخش موهومی نفوذپذیری افزایش می‌یابد و در این حالت در دستگاه تشدید روی می‌دهد و نمودار بخش موهومی نفوذپذیری بیشینه می‌شود.

دمای کوری

دمای کوری نمونه‌های $Cr_xFe_{2-x}O_4Zn$ با $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ با استفاده از چیدمان دستگاه LCR-Meter و کوره، اندازه‌گیری شده است. نمونه‌های پودری که به صورت استوانه قالب‌گیری شده بودند با ۱۰ دور سیم پیچ به دور آن‌ها به طور جداگانه درون کوره قرار گرفتند، به طوری که دو انتهای سیم-پیچ از کوره خارج و به LCR-Meter وصل شدند. برای هر نمونه با افزایش دما، اندازه خودالقائه (L) در ۳ بسامد ۱۰، ۵۰، ۱۰۰ هرتز ثبت شد و سپس نفوذپذیری مغناطیسی محاسبه و با رسم آن برحسب دما برای هر یک از بسامدهای فوق، دمای کوری نمونه‌ها به دست آمد. دمای کوری هر نمونه برای سه بسامد اندازه‌گیری شد، تغییر قابل ملاحظه‌ای مشاهده نشد. شکل (۹) نفوذپذیری مغناطیسی نسبی نمونه‌ها را بر حسب دما برای بسامد ۱۰۰ هرتز نشان می‌دهد. چنانکه شکل (۹) نشان

مغناطیسی

برای به دست آوردن نفوذپذیری مغناطیسی نمونه‌ها، پودر نمونه‌ها به صورت استوانه‌ای به ارتفاع ۷/۸ میلی متر و قطر ۴/۸ میلی متر قالب‌گیری شدند و از LCR-Meter استفاده شد. مقادیر حقیقی (μ') و موهومی (μ'') نفوذپذیری نسبی به وسیله‌ی رابطه‌های (۱۲) و (۱۳) محاسبه شد و نمودارهای آن در شکل (۸) رسم شده است.

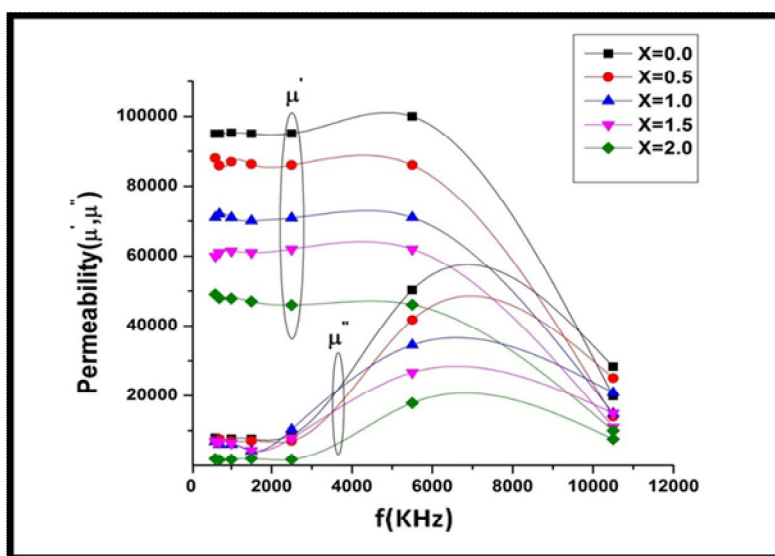
$$\mu'_i = \frac{L_s}{L_0} \quad (12)$$

$$\mu'' = \mu' \tan \delta \quad (13)$$

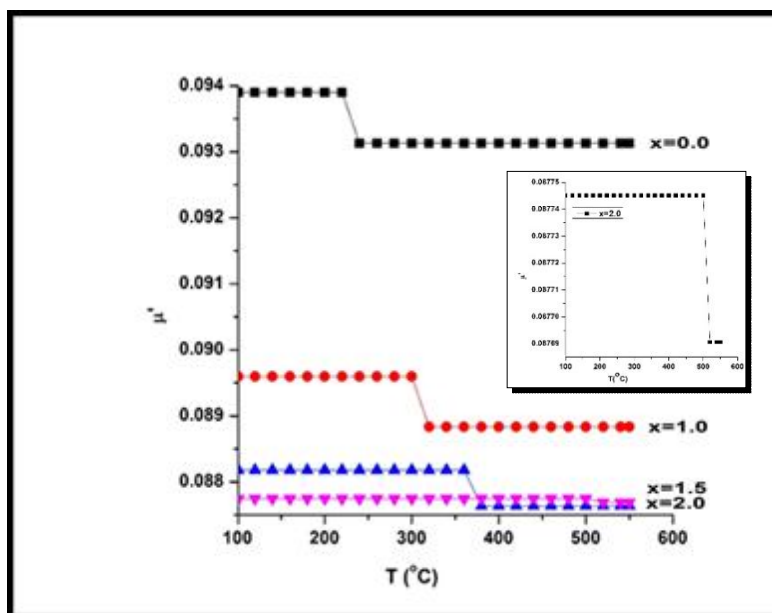
که در آن مقادیر L_s و L_0 که به ترتیب خودالقائه سیم‌پیچ بدون نمونه و با نمونه هستند در بسامدهای مختلف ثبت می‌شود و منحنی‌های موجود در شکل (۸) چگونگی تغییر در بخش حقیقی و موهومی نفوذپذیری را نسبت به بسامد برای نمونه‌ی خالص و نمونه‌های آلیاژ یافته با کروم در مقادیر مختلف نشان می‌دهد. نفوذپذیری مغناطیسی به پاسخ حرکت دیواره‌ی میدان‌ها و یا هم جهت شدن مغناطش حوزه‌ها با جهت میدان خارجی اعمالی وابسته است. چنانکه در شکل (۸) مشاهده می‌شود با افزایش میزان کروم نفوذپذیری کاهش می‌یابد. این کاهش ناشی از جایگزینی یون‌های Cr^{+3} به جای یون‌های Fe^{+3} است، زیرا افزایش کروم در نمونه باعث کاهش اندازه ذرات و کاهش میزان مغناطش در نمونه‌ها می‌شود. هم‌چنین

می‌دهد با افزایش میزان آلاینش کروم در نمونه‌ی فریت روی، دمای کوری افزایش یافته است. دمای کوری دمایی است که در این دما نظم مغناطیسی از بین رفته و ماده از فاز فری یا فرومغناطیس به فاز پارامغناطیس می‌رود. تغییرات دمای کوری وابسته به برهم‌کنش‌های ابرتبادلی بین یون‌های Fe^{+3} که در جایگاه‌های چهار و هشت‌وجهی (برهم‌کنش A-B) قرار دارند. با توجه به شعاع یونی کوچک‌تر کروم در مقایسه با شعاع یونی

آهن، افزایش میزان آلاینش کروم در نمونه سبب کاهش پارامتر شبکه و به دنبال آن کاهش حجم یاخته شده است. این امر باعث شده که فاصله‌ی بین یون‌های برهم‌کنش‌دهنده در این جایگاه‌ها کاهش یابد و در نتیجه قدرت برهم‌کنش ابرتبادلی و به واسطه‌ی آن دمای کوری افزایش یابد. با استفاده از شکل (۹)، دمای کوری نمونه‌ها در جدول (۳) آورده شده‌اند.



شکل ۸. تغییرات نفوذپذیری حقیقی و موهومی نمونه‌ها بر حسب بسامد.



شکل ۹. نفوذپذیری مغناطیسی نمونه‌ها بر حسب دما برای بسامد ۱۰۰ هرتز، داخل شکل بزرگ شده‌ی نمونه $x = 2.0$ را نمایش می‌دهد.

جدول ۳ دمای کوری نمونه‌ها.

دمای کوری (°C)	نمونه
۲۴۰	ZnFe ₂ O ₄
۳۱۰	ZnCrFeO ₄
۳۸۰	Zn Cr _{1.5} Fe _{0.5} O ₄
۵۲۰	ZnCr ₂ O ₄

برداشت

در این پژوهش، فریت روی آلائیده با کروم $ZnFe_{2-x}Cr_xO_4$ ($x = 0.0, 1.0, 1.5, 2.0$) به روش احتراقی به کمک گرما کهموجی با سوخت گلاسیسین تهیه شد. خواص الکتریکی، مغناطیسی و دمای کوری آن‌ها بررسی شدند. نتایج نشان دادند که افزایش میزان کروم در فریت روی بخش حقیقی و موهومی ثابت دی‌الکتریک و رسانندگی ac افزایش و اتلاف دی‌الکتریک کاهش می‌یابد که این نتایج را می‌توان به روش مدل ماکسول-وگنر و نظریه‌ی کوپس توضیح داد. نفوذپذیری نمونه‌ها در گستره‌ی بسامدهای زیر ۲۰۰۰ کیلوهرتز از پایداری خوبی برخوردارند و در بسامدی خاصی (بسامد تشدید) مقدار نفوذپذیری حقیقی شروع به کاهش و مقدار نفوذپذیری موهومی افزایش می‌یابد. دمای کوری با افزایش آلایش کروم در نمونه‌ها، افزایش می‌یابد.

مراجع

- [1] Snelling E.C., "Soft Ferrites: Properties and Applications", second ed., Butterworth Publishing, London (1989).
- [2] Reddy B. R., Sivasankar T., Sivakumar M., Moholkar V. S., "Physical facets of ultrasonic cavitation synthesis of zinc ferrite particles", Ultrasonics Sonochemistry 17 (2010) 416–426.
- [3] Gill N.K., Puri R.K., "Mossbauer study of $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Cr_xO_4$ ferrites", Spectrochimica Acta 41,A (1985) 1005–1008.
- [4] El-Sayed A.M., "Effect of chromium substitutions on some properties of NiZn ferrites", Ceramics International 28 (2002) 651–655.
- [5] Manikandan A., Judith Vijaya J., John Kennedy L., Bououdina M., "Structural, optical and magnetic properties of $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ nanoparticles prepared by microwave combustion method", Journal of Molecular Structure 1035 (2013) 332–340.
- [6] Manikandan A., John Kennedy L., Bououdina M., Judith Vijaya J., "Synthesis, Optical and magnetic properties of pure and Co-doped $ZnFe_2O_4$ nanoparticles by microwave combustion method", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 349 (2014) 249–258.
- [7] Manikandan A., Judith Vijaya J., Sundararajan M., Meganathan C., John Kennedy L., Bououdina M., "Optical and magnetic properties of Mg-doped $ZnFe_2O_4$ nanoparticles prepared by rapid microwave combustion method", Superlattices and Microstructures 64 (2013) 118–131.
- [8] Manikandan A., Judith Vijaya J., John Kennedy L., Bououdina M., "Microwave combustion synthesis, structural, optical and magnetic properties of $Zn_{1-x}Sr_xFe_2O_4$ nanoparticles", Ceramics International 39 (2013) 5909–5917.
- [9] Sebastian R. M., Maniammal K., Xavier Sh., Mohammed E. M., "Structural and dielectric studies of Cr^{3+} doped $ZnFe_2O_4$ nanoparticles", Nano Studies 8 (2013) 121–130.
- [10] Xu Y., Liang Y., Jiang L., Wu H., Zhao H., Xue D., "Preparation and Magnetic Properties of $ZnFe_2O_4$ Nanotubes", Journal of Nanomaterials 5 (2011) 1–5.
- [11] Raeisi Shahraki R., Ebrahimi M., Seyyed Ebrahimi S.A., Masoudpanah S.M., "Structural characterization and magnetic properties of superparamagnetic zinc ferrite nanoparticles synthesized by the coprecipitation method", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324 (2012) 3762–3765.
- [12] Weiding Li., "Synthesis and characterization of nanocrystalline $CoAl_2O_3$ spinel powder by low temperature combustion", Journal of the European Ceram Soc. 23 (2003) 2289–2295.
- [۱۳] زرگروشتری م.، سلطانی م.، موسوی قهفرخی س. ا.، "ساخت نانو ذرات فریت روی آلائیده با کروم به روش احتراق میکروویوی"، بیست و دومین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، دانشگاه شیراز.
- [14] Sebastian R. M., Maniammal K., Xavier Sh., Mohammed E. M., "Structural and dielectric

- properties of Ni_{0.4}Cu_{0.4}Zn_{0.2}Fe₂O₄ nanoparticles*”, International Nano Letters (2012).
- [21] Ashiq M. N., “*Effect on Physical, Electrical and Magnetic Properties of Strontium Hexaferrite Nanomaterial Doped with Binary Mixtures of Various Metal Ions*”, Thesis, Department of Chemistry Quaid-I-Azam University islamabad, (2009).
- [22] Pervaiz E., Gul I.H., “*Structural, Electrical and Magnetic Studies of Gd³⁺ doped Cobalt Ferrite Nanoparticles*”, International Journal of Current Engineering and Technology ISSN (2012) 2277 – 4106.
- [23] Verma A., Goel T.C., Mendiratta R.G., Kishan P., “*Magnetic properties of nickel-zinc ferrites prepared by the citrate precursor method*”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 208 (2000) 13-19.
- [24] Hankare P.P., Sankpal U.B., Patil R.P., Jadhav A.V., Garadkar K.M., Chougule B.K., “*Magnetic and dielectric studies of nanocrystalline zinc substituted Cu–Mn ferrites*”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323 (2011) 389–393.
- [25] Verma K., Kumar A., Varshney D., “*Effect of Zn and Mg doping on structural, dielectric and magnetic properties of tetragonal CuFe₂O₄*”, Current Applied Physics 13 (2013) 467-473.
- studies of Cr³⁺ doped ZnFe₂O₄ nanoparticles*”, nano studies 8 (2013) 121-130.
- [15] Brhan A. I., Hulea V., Iordan A. R., Palamaru M. N., “*Cr³⁺ and Al³⁺ co-substituted zinc ferrite: Structural analysis, magnetic and electrical properties*”, Polyhedron 70 (2014) 110–118 .
- [16] El-Sayed A. M., “*Effect of chromium substitutions on some properties of NiZn ferrites*”, Ceramics International 28 (2002) 651–655.
- [17] Jacob B. P., Thankachan S., Xavier S., Mohammed E.M., “*Dielectric behavior and AC conductivity of Tb³⁺ doped Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe₂O₄ nanoparticles*”, Journal of Alloys and Compounds 541 (2012) 29–35.
- [18] Koops C. G., “*On the Dispersion of Resistivity and Dielectric Constant of Some Semiconductors at audiofrequencies*”, Vol. 83, 1 (1951) 121-126.
- [19] Tan M., Koseoğlu Y., Alan F., enturk E., “*Overlapping large polaron tunneling conductivity and giant dielectric constant in Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.5}Cr_{0.5}O₄ nanoparticles (NPs)*”, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 9399– 9405 .
- [20] Kadam R. H., Karim A., Kadam A. B., Gaikwad A. S., Shirsath S. E., “*Influence of Cr³⁺ substitution on the electrical and magnetic*