



## تأثیر آلایش Mn بر خواص ساختاری و مغناطیسی نانوذرات فریت شش‌گوشی استرانسیوم

سید ابراهیم موسوی قهفرخی<sup>\*</sup>، مجتبی احمدی، ایرج کاظمی نژاد

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

(دریافت مقاله: ۹۷/۱/۱۵، نسخه نهایی: ۹۷/۵/۲۰)

**چکیده:** در این پژوهش نانوذرات  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  با مقادیر ۲ و ۱،۵، ۰،۵، ۰ =  $x$  بروش سل-ژل ساخته و در دمای ۰۰۰°C به مدت ۴ ساعت پخت شدند. گرماسنجی نمونه‌ها به روش وزن‌سنجی (TGA) و افتراقی (DTA)، ساختار بلوری توسط پراش پرتو ایکس (XRD) و خواص پیوندی آن‌ها با بیناب‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) مورد بررسی قرار گرفت. به منظور ریخت‌شناسی نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده شد. همچنین خواص مغناطیسی نمونه‌ها به کمک مغناطیسی‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) بررسی و دمای کوری نانوذرات  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  با مقادیر ۱ و ۰،۵، ۰ =  $x$  تعیین شد. گرمابزن‌سنجی تشکیل فاز شش‌گوشی در دمای حدود ۹۵۳/۷°C را تأیید می‌کند. نتایج پراش پرتو ایکس افزایش درصد تشکیل فاز با آلایش  $x=0/5$  را نشان می‌دهد. نتایج برآمده از منحنی‌های پسماند نمونه‌های تهیه شده روند کاهشی مغناطش اشباع، مغناطش مانده و میدان وادارندگی را با افزایش مقدار آلایش نشان می‌دهد. از طرفی، دمای کوری نمونه‌ها با افزایش مقدار آلایش کاهش یافته است.

**واژه‌های کلیدی:** نانوذرات؛ فریت استرانسیوم؛ سل-ژل؛ دمای پخت؛ خواص ساختاری؛ خواص مغناطیسی.

جایگاه‌های ۱۲k، ۶h، ۴f، ۴e و ۱۲k را اشغال می‌کنند و شبکه تنگ-پکیده را تشکیل می‌دهند، یون‌های استرانسیوم نیز در جایگاه ۲d و یون‌های آهن در جایگاه‌های ۲a، ۱۲k، ۲b، ۴f<sub>1</sub> و ۴f<sub>2</sub> می‌نشینند که ۱۲k و ۴f<sub>2</sub> جایگاه‌های هشت‌وجهی و ۲b و ۴f<sub>1</sub> به ترتیب جایگاه‌های دوهرمی با قاعده مثلثی و چاروچهی هستند [۵,۶]. فریت استرانسیوم شش‌گوشی دارای ویژگی‌های یگانه‌ای چون: دمای کوری بالا، ناهمسانگردی مغناطوبلوری شدید، وادارندگی بالا، مقاومت در برابر خوردگی مناسب، اشباع مغناطیسی بالا، سختی مکانیکی مناسب، پایداری شیمیایی، هزینه اندک آماده‌سازی و اتصال جریان گردابی اندک است [۷-۹]. به طور کلی توزیع اندازه بلورک‌ها و اندازه ذرات بر تاثیر گذار هستند. همچنین روش ساخت بر خواص نهایی ماده اثر فراوانی دارد [۱۰]. از میان روش‌های ساخت، از جمله روش سل-ژل [۱۱]، همرسوبی [۱۲، ۱۳]، پیش ماده سیترات

### مقدمه

فریت‌های شش‌گوشی به شش نوع، X, Z, W, Y, M و U تقسیم می‌شوند. از میان آنها، فریت‌های شش‌گوشی نوع M کاربرد گسترده‌ای در آهنرباهای دائمی، مواد جاذب امواج ماکروویو، خازن‌ها، رسانه‌های صوتی، حسگرهای زیستی، رسانه‌های و مغناطیسی-اپتیکی دارند [۱-۳]. فریت‌های شش‌گوشی نوع M یا مغناطیسی‌پلومبیت‌ها با فرمول ساختاری  $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$  شناخته می‌شوند که در آن M می‌تواند یکی از سه یون  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  و  $\text{p}6_3/\text{mmc}$  یا  $\text{Pb}^{2+}$  باشد. گروه فضایی فریت نوع M به صورت  $\text{SRS}^*\text{R}^*$  است مشخص می‌شود و ساختار بلوری آن به صورت  $\text{Fe}_6\text{O}_8^{2+}$  و R دارای که در آن S قطعه اسپینلی با ترکیب  $\text{Fe}_6\text{O}_8^{2+}$  و R دارای فرمول  $\text{SrFe}_6\text{O}_{11}^{2-}$  است؛ علامت ستاره نشان دهنده چرخش ۱۸۰ درجه‌ای آن‌ها حول محور  $\sigma$  است. بنابراین یاخته یکه  $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$  شامل دو واحد مولکولی و ۶۴ یون است که در ۱۱ جایگاه مختلف توزیع می‌شوند [۴]. یون‌های اکسیژن،

نانوبلورک‌ها با فرمول شرر (رابطه ۵) و معادله‌ی ویلیامسون-هال (رابطه ۶) محاسبه گردید [۲۰].

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5)$$

$$\beta \cos\theta = \frac{0.89\lambda}{D} + 4\epsilon \sin\theta \quad (6)$$

در معادلات بالا  $\lambda$ ,  $\beta$ ,  $\theta$  و  $\epsilon$  به ترتیب طول موج پرتو X, پهنهای قله در نیم ارتفاع بیشینه، زاویه‌ی برآگ آن قله و کشش مؤثر هستند. برای بررسی ریختشناسی و اندازه ذرات نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FESEM) بهره‌گرفته شد. همچنین برای بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده از مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) استفاده شد. پیوندهای شیمیایی با استفاده از بیناب سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) بررسی شد. کمیت دیگری که نقش مهمی در خواص مغناطیسی دارد دمای کوری نمونه‌هاست که به وسیله ترازوی فاراده محاسبه شد.

#### بحث و بررسی

شکل ۱ نتایج گرمایزن سنجی و گرماسنجی افتراقی ژل خشک (بدون آلایش Mn<sup>2+</sup>) را نشان می‌دهد. این شکل درصد کاهش وزن نمونه را در گستره دمایی ۵۰°C تا ۱۲۰۰°C نمایش می‌دهد. مرحله نخست کاهش وزن (حدود ۳/۷٪) که در ۶۰°C-۱۹۹°C دیده می‌شود، مربوط به تجزیه نیترات‌ها و حذف آب جذب شده در سطح و یا آب موجود در واکنش دهنده‌ها مانند نیترات‌ها است [۲۱]. در این گستره دمایی منحنی نمودار تغییرات گرمایی DTA دو قله گرمائی نه چندان قوی در ۱۳۰/۴°C و ۱۷۰/۳°C را نشان می‌دهد. دومین گام کاهش وزن در گستره ۱۹۹/۲°C تا ۲۱۲/۱°C را نشان می‌دهد. (۷۶/۸٪) روی می‌دهد که با قله‌ای گرماده و قوی در ۲۰۲/۴°C همراه است. این قله به دلیل تغییر ساختار و تجزیه هیدروکسیدهای فلزی و اسید سیتریک ضمن فرایند، ایجاد شده است [۲۲]. آخرین کاهش وزن که در گستره دمایی ۹۵۳/۷°C-۲۱۲/۱°C دیده می‌شود، مربوط به تشکیل اکسیدهای فلزی مختلف و مونو هگزا فریت‌هاست DTA [۲۳]. قله‌ی گرماده مشاهده شده در ۹۵۶/۱°C نمودار دقیقاً متناظر با نتایج TGA است که در این دما تشکیل فاز فریت ششگوشی کامل می‌شود.

[۱۴]، گرمابی [۱۵] و سایر روش‌ها [۱۶-۱۸]، روش سل-ژل محلولی همگن، غیر کلوهای و اغلب در ابعاد نانو را تولید می‌کند. از آن جاکه روش ساخت، مقدار و نوع آلایش در خواص ساختاری و مغناطیسی فریت‌های شش‌گوشی تأثیر گذار است [۱۹]، لذا در این پژوهش تأثیر آلایش Mn بر خواص ساختاری و مغناطیسی فریت شش‌گوشی استرانسیوم ساخته شده به روش سل-ژل بررسی شد.

#### روش بررسی

در گام نخست مقادیر نیترات آهن ۹ آبه (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O)، نیترات استرانسیوم (Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>، نیترات منگنز ۴ آبه (Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O) و اسید سیتریک (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) همه با خلوص ۹۹/۹٪ براساس عنصرسنجی توزین و سپس به ۱۲۰ mL آب یون زادی شده روی همزن گرمایی، در دمای اتاق افزوده شد. پس از گذشت ۲ ساعت، محلولی همگن به دست آمد که با افزودن تدریجی هیدروکسید آمونیوم به محلول pH آن به ۸ رسانده شد. با افزایش دما تا ۸۰ درجه سانتیگراد، ژلی با چسبندگی بالا تشکیل شد که برای به دست آوردن ژل خشک، به مدت ۷۲ ساعت درون کوره الکتریکی با دمای ۹۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد. سپس نمونه‌های ساخته شده در دمای ۱۰۰°C به مدت ۴ ساعت پخت شدند. رفتار گرمایی ژل خشک (بدون آلایش) توسط گرمایزن-سنجدی و گرماسنجی افتراقی STA503 TG/DTA مدل PW-1840 با پراش سنج پرتو ایکس (XRD) فیلیپس، مدل A=1.54056A می‌باشد. همچنین درصد منبع تاش مس (۱) استفاده شد. تشکیل فازها از رابطه (۱)، پارامترهای شبکه a و c از رابطه (۲)، حجم سلول واحد V<sub>cell</sub> از رابطه (۳) و چگالی پرتو X از رابطه (۴) محاسبه شد [۴].

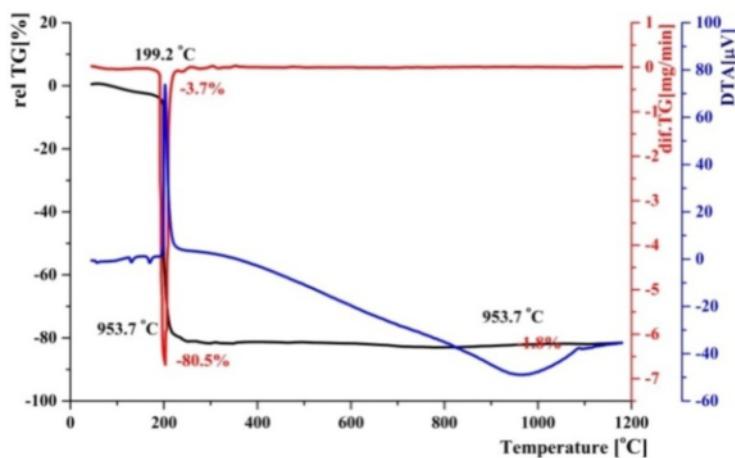
$$\frac{\sum I(l)}{A} = \text{درصد فاز} \quad (1)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

$$V_{cell} = \frac{a^2 c \sqrt{3}}{2} \quad (3)$$

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

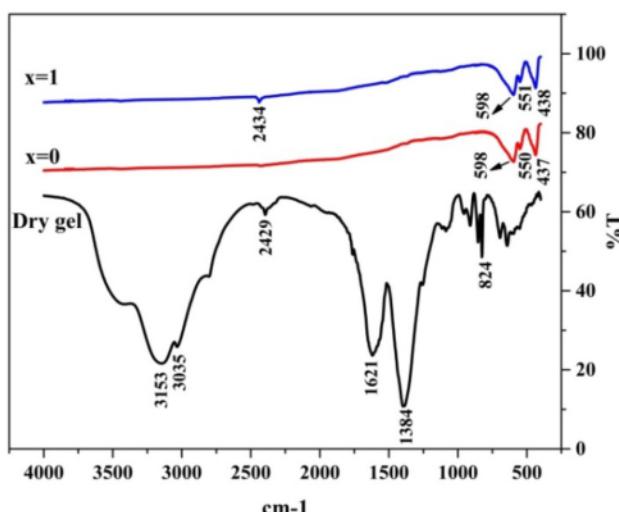
در روابط بالا، A، I، l، a، Z، h، k، c و M به ترتیب شدت قله، شدت کل، شاخص‌های میلر، تعداد مولکول در یک یاخته (Z=2)، عدد آواکادرو و جرم مولی هستند. همچنین اندازه



شکل ۱ نتایج گرما وزن سنجی و گرماسنجی افتراقی ژل خشک  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  با  $x = 0$

بسامد قلهای به این دلیل است که اثر بزرگی شعاع یون منگنز (A<sub>0.8</sub>) نسبت به یون آهن (A<sub>0.64</sub>) و جرم اتمی منگنز (55.845 g/mol) نسبت به جرم اتمی آهن (54.938 g/mol) خنثی می‌شود. در ژل خشک نوارهای جذبی  $824\text{cm}^{-1}$  و  $1384\text{cm}^{-1}$  مربوط به پیوند نوسانی کششی و  $1621\text{cm}^{-1}$  و  $3035\text{cm}^{-1}$  مربوط به آب جذب شده توسط ژل هستند [۲۱]. نمونه بی آلایش پخت نشده در  $2429\text{cm}^{-1}$  و نمونه آلاییده پخت شده در  $2434\text{cm}^{-1}$  دارای قله کوچک و تیزی هستند، در حالی که نمونه بی آلایش پخت شده جذبی مشابه قلهای پهن را نشان می‌دهد. این نوار جذبی به دلیل آزادسازی دی‌اکسید کربن توسط اسید سیتریک به وجود آمده است [۲۵].

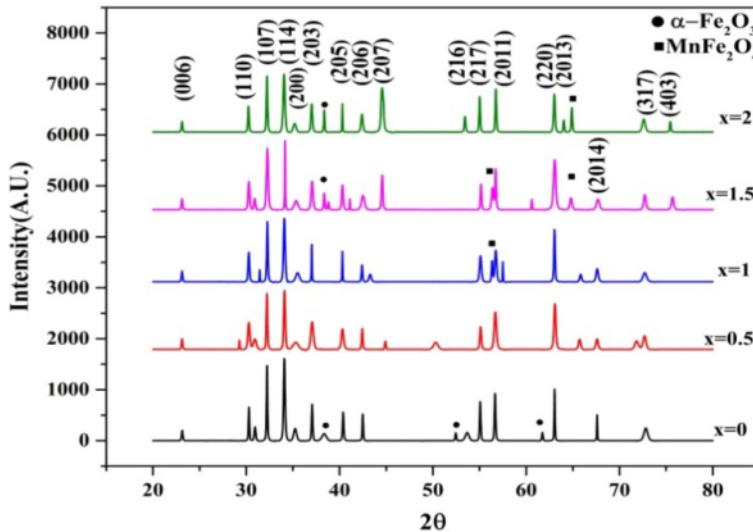
شکل ۲ بیناب‌های تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) سه نمونه ژل خشک بدون آلایش و دو نمونه پخت شده با  $x = 0$  را در گستره  $4000\text{cm}^{-1}$ - $400\text{cm}^{-1}$  نشان می‌دهد. در گستره بین  $4000\text{cm}^{-1}$ - $800\text{cm}^{-1}$  برای نمونه بدون آلایش و پخت نشده تعداد زیادی نوار جذبی وجود دارد. این در حالی است که در همین گستره بسامدی برای دو نمونه پخت شده سه نوار جذبی مشخصه به ترتیب در  $437\text{cm}^{-1}$ - $550\text{cm}^{-1}$  و  $598\text{cm}^{-1}$ - $598\text{cm}^{-1}$  وجود دارد. این نوارهای مشخصه مربوط به ساختار ششگوشی استرانسیوم هستند [۲۱]. از آن جاکه جرم اتمی و شعاع یون آلایش دهنده، مولفه‌های تاثیرگذار در جابجایی بسامد جذب هستند، بنابراین با نشانی یون، با یونی کوچکتر و یا سبکتر، نوار جذبی به سمت بسامدهای بالاتر جابجا می‌شود [۲۴]. در نتیجه تغییر ناچیز در



شکل ۲ بیناب‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) برای ژل خشک (بدون آلایش) و نانوذرات  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  پخت شده با مقادیر ۰ و ۱.  $x = 0$

که وابستگی حجم یاخته یکه و چگالی پرتو  $\text{x}$  را به ثابت‌های شبکه نشان می‌دهد. تغییر مقادیر این ثابت‌ها به تغییر حجم یاخته یکه و چگالی پرتو  $\text{x}$  می‌انجامد. در جدول ۲ نیز اندازه نانوبلورک‌های همه نمونه‌ها محاسبه شده با فرمول شر و معادله ویلیامسون- هال [۲۶] و نتایج این بررسی‌ها در شکل‌های ۴ آورده شده‌است. برای محاسبه‌ی مقدار کشش موثر شبکه و اندازه نانوبلورک‌ها از رسم نمودار  $\beta \cos \theta / \sin \theta$  استفاده شد که شیب نمودار مقدار  $4\epsilon$  و عرض از مبدأ نمودار مقدار  $\frac{0.992}{D}$  را مشخص می‌کند. چنان‌که دیده می‌شود، در همه نمودارها مقدار کشش موثر شبکه مقداری منفی است که به معنای وجود کشش تراکمی و توزیع یکنواخت نانو بلورک‌های موجود در ساختار است، زیرا مثبت بودن این کمیت نشان می‌دهد که فاصله صفحات بلوری متناظر، به علت وجود نقص‌های ساختاری یکسان نیست [۲۱]. همچنین با آلایش  $\text{Mn}$ ، اندازه بلورک‌ها به مقدار اندکی تغییر می‌کند که می‌تواند به دلیل تغییر اندک ثابت‌های شبکه باشد. همچنین در شکل ۵ نمودار تغییر اندازه بلورک‌ها بر اساس فرمول شر و معادله ویلیامسون - هال رسم شده‌است که روند تغییرات مشابه این روابط به ازای آلایش‌های یکسان را نشان می‌دهد.

شکل ۳ طیف‌های XRD نمونه‌های پخت شده بدون آلایش و آلاییده با مقادیر  $2$ ،  $1$ ،  $0.5$ ،  $0.15$ ،  $0.05$ ،  $0$  را نشان می‌دهد. در همه نمونه‌ها قله‌های اصلی فربت ششگوشی  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  وجود دارد. در نمونه بدون آلایش تعدادی از قله‌های مربوط به هماتیت نیز دیده می‌شود که با افزایش مقدار  $\text{x}$  تا مقدار  $0.5$  این فاز از بین می‌رود و جایگزینی  $\text{Mn}^{2+}$  به خوبی روی داده است. علت این را می‌توان به کاهش مقدار آهن نسبت داد. در آلایش با مقدار  $x=1$ ،  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  نیز به دلیل افزایش مقدار منگنز آشکار می‌شود. همچنین در آلایش با مقدار  $x=2$  علاوه بر  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  فاز هماتیت نیز دوباره ظاهر می‌شود. ظهرور دوباره این فاز را می‌توان به افزایش بی‌نظمی در ساختار ششگوشی بهدلیل افزایش مقدار آلایش نسبت داد، زیرا تغییر نسبت  $\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  نقشی کلیدی در تشکیل ساختار  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  دارد [۱۰]. در جدول ۱ درصد فازهای ایجاد شده، ثابت‌های شبکه (c) و (a)، حجم یاخته یکه و چگالی پرتو  $\text{x}$  نمونه‌ها آورده شده است. ثابت‌های شبکه a و c با تغییر مقدار آلایش دچار تغییر می‌شوند. این تغییرات را می‌توان به تفاوت شعاع یونی  $\text{Fe}^{3+}$  (۰.۶۴ Å) و  $\text{Mn}^{2+}$  (۰.۷۸ Å) مربوط دانست. با توجه به رابطه‌های (۲) و (۳)



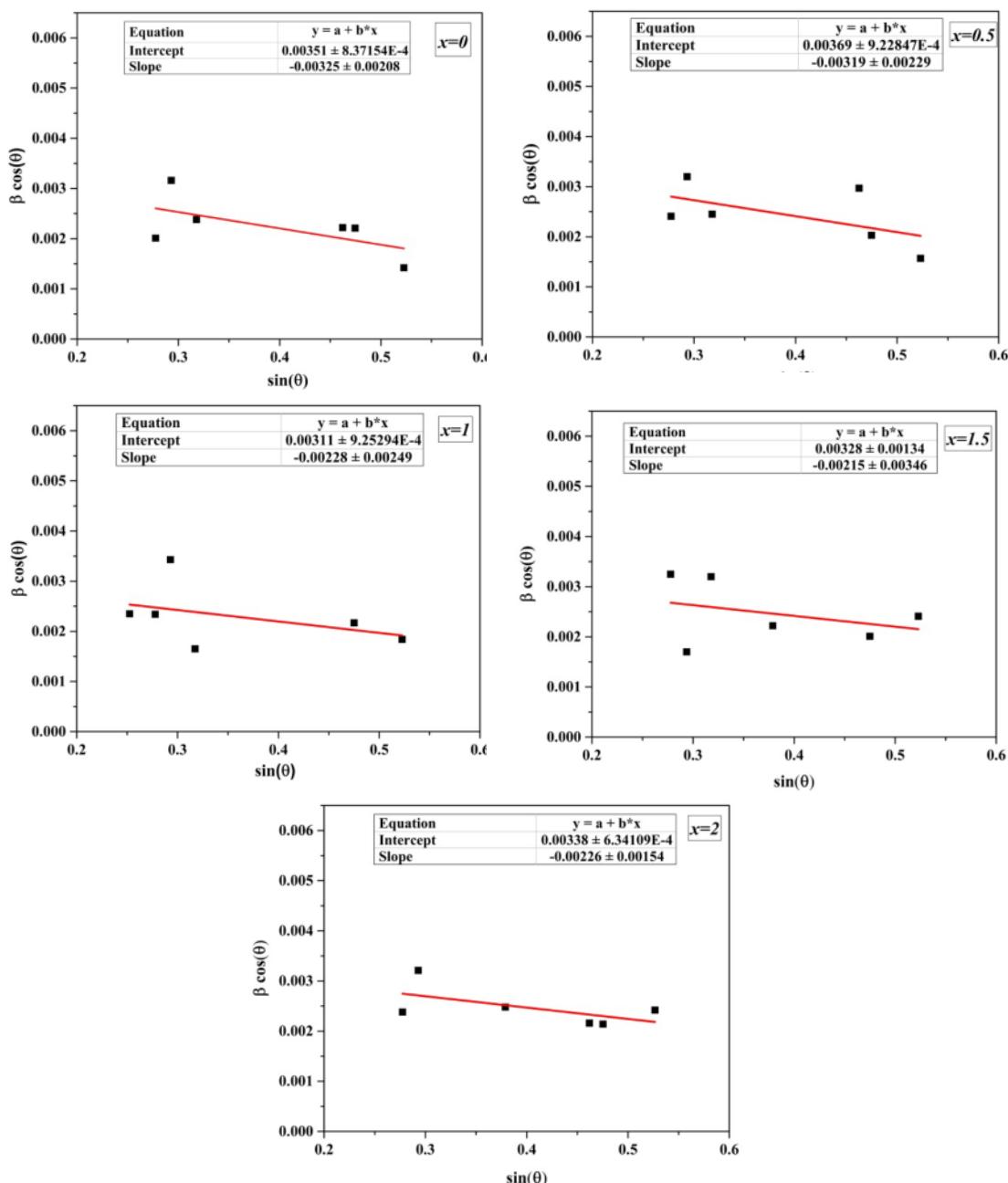
شکل ۳ الگوهای پراش پرتو ایکس نانوذرات  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  با مقادیر  $2$ ،  $1$ ،  $0.5$ ،  $0.15$ ،  $0.05$ ،  $0$

جدول ۱ درصد فاز، پارامترهای شبکه، حجم یاخته یکه و چگالی پرتو ایکس برای نانوذرات  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  با مقادیر  $2$  و  $1$ ،  $0.5$ ،  $0.15$ ،  $0.05$ ،  $0$

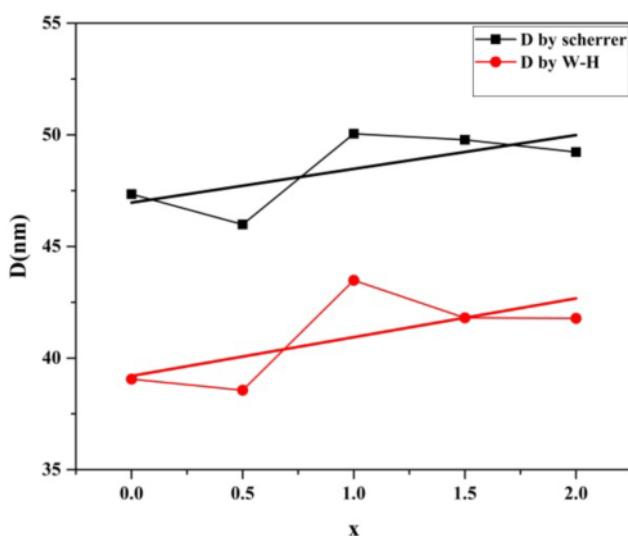
مقادیر آلایش	درصد تشکیل فاز $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	درصد تشکیل فاز هماتیت	درصد تشکیل فاز $\text{MnFe}_2\text{O}_4$	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V_{cell}(\text{\AA}^3)$	$d_s(\text{g/cm}^3)$
$x=0$	۹۵.۸۶	۴.۱۴	-	۵.۸۹۵	۲۲.۱۶۳	۶۹۶۶۲۳	۵.۰۶۱
$x=0.5$	۱۰۰	-	-	۵.۸۹۰	۲۲.۱۵۱	۶۹۵۵۵۴	۵.۰۷۰
$x=1$	۹۶.۲۱	-	۳.۷۹	۵.۸۹۷	۲۲.۰۹۵	۶۹۵۵۲۷	۵.۰۶۵
$x=1.5$	۹۴.۳۶	۲.۳۵	۳.۲۹	۵.۸۹۰	۲۲.۱۷۴	۶۹۶۲۴۵	۵.۰۵۸
$x=2$	۹۴.۵۳	۲.۵۱	۲.۹۶	۵.۸۹۶	۲۲.۱۶۸	۶۹۷۴۸۳	۵.۰۴۷

جدول ۲ اندازه نانوبلورکها با استفاده از فرمول شر و معادله ویلیامسون - هال و مقدار کشش مؤثر شبکه برای نانوذرات  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  با مقادیر ۰، ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲

مقدار آلایش	معادله ویلیامسون - هال		فرمول شر
	D(nm)	$E \times 10^{-4}$	
X = ۰	۳۹.۰۶	-۸.۱۲۵	۴۷.۳۴۱
X = ۰/۵	۳۸.۵۵۷	-۷.۹۷۵	۴۵.۹۵۶
X = ۱	۴۳.۴۸۶	-۵.۷۰	۵۰.۰۴۷
X = ۱/۵	۴۱.۸۰	-۵.۳۷۵	۴۹.۷۷۵
X = ۲	۴۱.۷۸۱	-۵.۶۵	۴۹.۲۲۸



شکل ۴ نمودار تغییرات  $\beta \cos(\theta)$  بر حسب  $\sin(\theta)$  برای نانوذرات  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  با مقادیر ۰، ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲



شکل ۵ نمودار تغییرات اندازه نانوبلورک‌ها به روش شر و معادله ویلیامسون – هال.

اشغال این جایگاه‌ها توسط ماده مغناطیسی  $\text{Fe}^{3+}$  میدان ناهمسانگردی مغناطیبلوری و در نتیجه میدان وادارندگی کاهش می‌یابد. با توجه به کاهش مغناطیش اشباع می‌توان قرارگیری  $\text{Mn}^{2+}$  را در جایگاه 2b تصویر کرد که علاوه بر کاهش مغناطیش اشباع، موجب کاهش میدان وادارندگی نیز می‌شود. عامل سوم که می‌تواند موجب کاهش میدان وادارندگی شود، اندازه دانه‌هاست که با رابطه زیر به  $H_C$  مربوط می‌شود:

$$H_C = \frac{D_c}{D_{\text{W-H}}} \quad (8)$$

که در این رابطه،  $D_c$  قطر دانه تک‌حوزه و D اندازه دانه‌هاست. از آن‌که اندازه بحرانی برای تشکیل تک حوزه برای ساختار ساخته شده همه تک حوزه هستند. با توجه به شکل ۵ که تغییرات اندازه نانوبلورک‌ها را به ازای آلایش‌های مختلف نشان می‌دهد، می‌توان نتیجه گرفت که افزایش اندازه نانوبلورک‌ها نیز در کاهش میدان وادارندگی اثرگذار است.

به منظور بررسی ریخت شناسی ذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی با انتشار میدانی استفاده شده است. تصاویر نمونه‌های تهیه شده، در شکل ۷ آورده شده است. دیده می‌شود که ریخت‌شناسی و مرزبندی دانه‌ها با آلایش دچار تغییر شده است، به طوری که اندازه ذرات در مقدار آلایش =۰/۵

شکل ۶ حلقه‌های پسماند نمونه‌ی بدون آلایش و نمونه‌های آلایش داده شده را در میدان مغناطیسی اعمالی با مقدار بیشینه ۱۵kOe در دمای اتاق نمایش می‌دهد که می‌توان از این نمودار مقادیر مغناطیش اشباع، مغناطیش پسماند و میدان وادارندگی را به دست آورد (جدول ۳). با جانشینی آهن توسط منگنز، مقادیر مغناطیش اشباع ( $M_S$ ) و میدان وادارندگی ( $H_C$ ) کاهش می‌یابد. از آنجاکه  $\text{Fe}^{3+}$  در جایگاه‌های 2a و 12k با گشتاور مغناطیسی مثبت (جهت بالا) و در جایگاه‌های 4f<sub>1</sub> و 4f<sub>2</sub> با گشتاور مغناطیسی منفی (جهت پایین) قرار می‌گیرد، می‌توان گشتاور مغناطیسی نمونه‌ها را با استفاده از رابطه ۷ به دست آورد [۲۳].

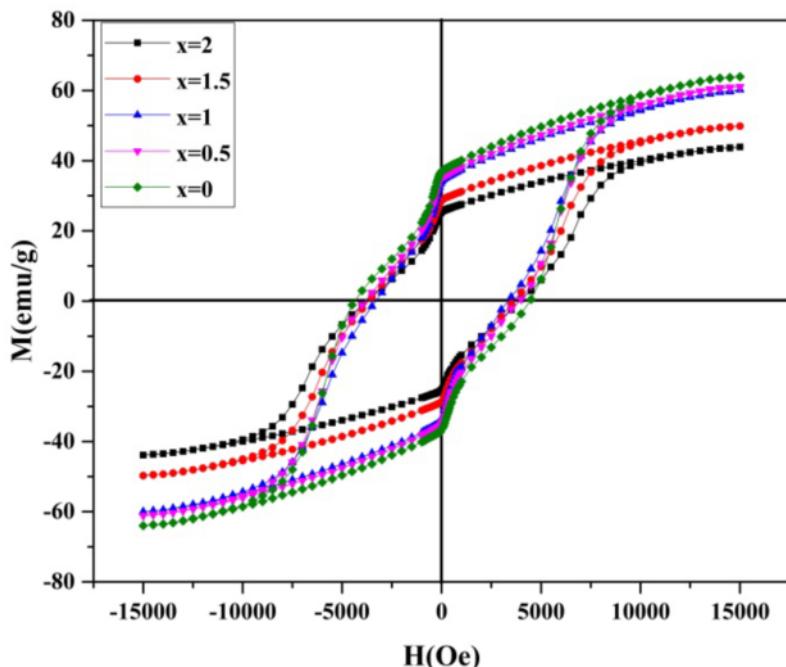
$$\vec{m} = (2a\uparrow) + (2b\uparrow) + (12k\uparrow) + (4f_1\downarrow) + (4f_2\downarrow) \quad (7)$$

با جایگزینی  $\text{Mn}^{2+}$  به جای  $\text{Fe}^{3+}$  برخی از حالات ظرفیتی  $\text{Fe}^{3+}$  به  $\text{Fe}^{2+}$  تغییر می‌کند. از آنجاکه گشتاور  $\text{Fe}^{3+}$  ( $4f_{1,2}$ ) کمتر از گشتاور مغناطیسی  $\text{Fe}^{2+}$  ( $4f_{1,2}$ ) است، با جایگزینی  $\text{Mn}^{2+}$  به جای  $\text{Fe}^{3+}$  مغناطیش نمونه‌های آلاییده با کاهش مواجه می‌شود. به علاوه کاهش میدان وادارندگی به دلیل کاهش میدان ناهمسانگردی مغناطیبلوری است [۲۳]. دلیل دیگری که می‌توان برای کاهش میدان وادارندگی بیان کرد آن است که جایگاه‌های 4f<sub>2</sub> و 2b در تغییر میدان ناهمسانگردی سهم عمده‌ای دارند و در صورت

$425^{\circ}\text{C}$  است. این دما برای نمونه های آلایش داده شده با  $x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$  است. کاهش دمای کوری را می توان به دلیل کاهش برهمنش درون شبکه ای یون های آهن به دلیل افزودن  $\text{Mn}^{2+}$  به ساختار دانست [۲۹]. همچنین با توجه به نمودارها می توان مشاهده کرد که با افزایش مقدار آلایش، اندازه مغناطیش در همه دماها کاهش می یابد که با نتایج به دست آمده از مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) همخوانی دارد.

x نسبت به نمونه بدون آلایش، دچار کاهش و چگالی تعداد ذرات نیز افزایش یافته است، در حالی که با افزایش مقدار آلایش به مقدار  $x = 1$  اندازه ذرات افزایش می یابد.

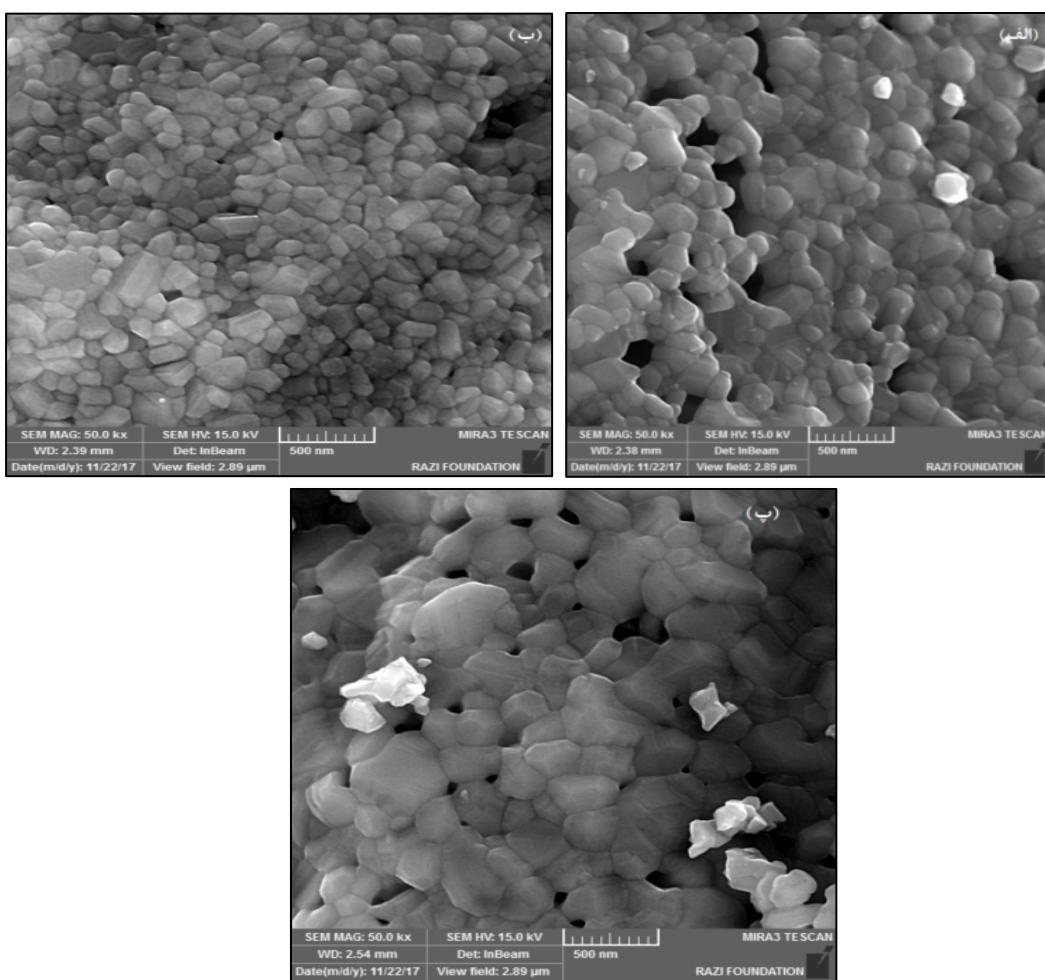
شکل ۸ که نتایج محاسبه دمای کوری به روش ترازوی فاراده است، نمودار تغییرات مغناطیش نمونه های بدون آلایش  $x = 0, 0.5, 1$  و  $x = 1.5, 2$  را بر حسب دما نشان می دهد. این نمودار نشان دهنده تغییر ماهیت مغناطیسی نمونه از حالت فرومغناطیس به حالت پارامغناطیس در دمای کوری است. دمای کوری اندازه گیری شده برای نمونه بدون آلایش برابر با



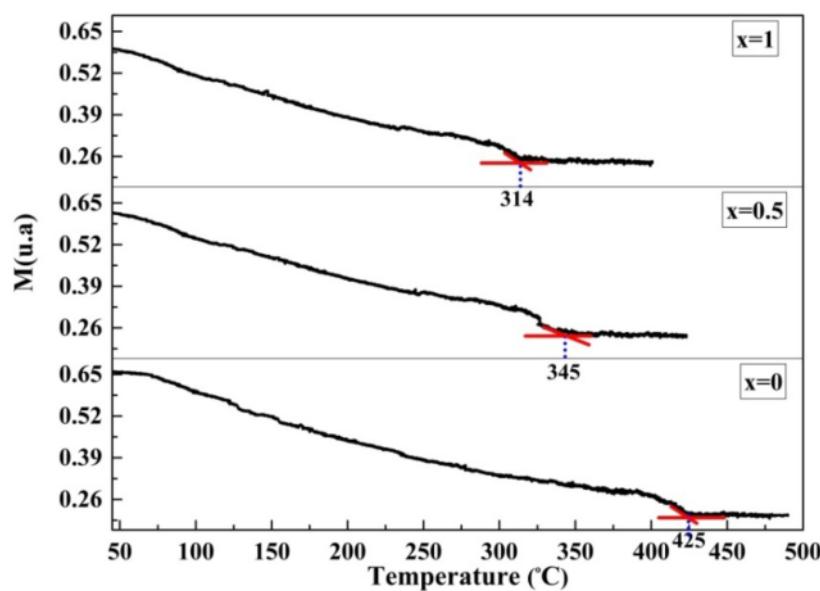
شکل ۶ منحنی های پسماند نانوذرات  $\text{SrFe}_{12-\text{x}}\text{Mn}_\text{x}\text{O}_{19}$  با مقادیر  $2, 1, 1/5, 0, 0.5$  و  $x=0$

جدول ۳ مغناطیش اشباع، مغناطیش پسمانده و میدان وادرنده برای نانوذرات  $\text{SrFe}_{12-\text{x}}\text{Mn}_\text{x}\text{O}_{19}$  با مقادیر  $2, 1, 1/5, 0, 0.5$  و  $x=0$

مقدار آلایش	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)
$x=0$	۶۴,۱۰	۳۷,۰۱	۴۵۰,۲,۳۱
$x=0,5$	۶۱,۷۵	۳۵,۲۶	۴۰۰,۵,۵۱
$x=1$	۵۹,۹۸	۳۴,۰۲	۳۴۱,۶,۱۰
$x=1,5$	۵۰,۵۷	۲۸,۷۵	۳۷۰,۲,۳۸
$x=2$	۴۹,۰۹	۲۴,۳۵	۴۰۰,۳,۷۶



شکل ۷ تصاویر FESEM نانوذرات  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  با مقادیر (الف)  $x=0$ , (ب)  $x=0.5$  و (پ)  $x=1$



شکل ۸ نمودار تغییرات مغناطیش بر حسب دما برای نانوذرات  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  با مقادیر ۰، ۰.۵ و ۱

$Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ )", Current Applied Physics, 40 (2014) 8645-8657.

[7] Young M., "High saturation magnetization in La-Ce-Zn-doped M-type Sr-hexaferrites", Ceramic International 41, (2015) 4354-4359.

[8] Gordani G.R., Ghasemi A., Saidi A., Enhanced magnetic properties of substituted Sr-hexaferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method" Ceram. Int. 40 (2014) 4945-4952.

[9] Mousavi Ghahfarokhi S.E., Alikhani K., Zargar Shoushtari M., "The effect of annealing temperature on structural, magnetic and dielectric properties of  $PbFe_{11}Co_1O_{19}$ nanoparticles", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy, 25 (2017) 655-666.

[10] Bozinaro M.A.P., Ferriera N.S., Cunha F., Macedo M.A., Hopkinson effect ,structural and magnetic properties of M-type  $Sm^{3+}$ -doped  $SrFe_{12}O_{19}$  nanoparticles produced by a proteic sol-gel process", Ceram. Int. 42 (2016) 5865-5872.

[11] Teh G.B., Nagalingam S., Jafferson D.A., Preparation and studies of Co(II)and Co (III) substituted barium ferrite prepared by sol-gel method ,Mater. Chem. Phys. 101(2007)158-165.

[12] 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",Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 322 (2010) 1720-1726.

[13] Bolooki F., Khandan Fadaen H., Lotfi Orimi R., "Effect of  $Mn^{2+}$  substitution on the structure and magnetic properties of nanosized  $Ni_{(0.5-x)}Mn_xZn_{0.5}Fe_2O_4$  ( $x = 0, 0.25, 0.35, 0.5$ ) ferrites prepared by co-precipitation method" ,Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy, 23, (2015) 285-294.

[14] Yang N., Yang H., Jia J., Pang X., "Formation and Magnetic Properties of Nanosized  $PbFe_{12}O_{19}$  Particles Synthesized by Citrate Precursor Technique," Journal of Alloys and Compounds, 438 (2007) 263-269.

[15] Thakur A., Sharma P., Thakur P., "Effect of high spin  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  ions on microstructural ,optical, magnetic and electrical properties of hydrothermally prepared Ni-Mg nanoferrites",Int.J.Mod.Phys.B29 (2015)1550183.

### برداشت

در این پژوهش، نانوذرات  $SrFe_{12-x}Mn_xO_{19}$  با مقدار ۰،۰۵، ۰،۱، ۰،۱۵ x = تهیه شدند. بررسی‌های ساختاری، ریزساختاری و ریخت‌شناسی نمونه‌ها تشکیل فاز ششگوشی را برای همه نمونه‌ها و ایجاد ذراتی در ابعاد نانومتری را تایید می‌کند. براساس نتایج XRD مقدار بهینه آلایش برای تشکیل فاز ششگوشی، مقدار  $x = 0.5$  است. نتایج بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از VSM نشان دهنده کاهش مقدار مغناطش اشباع، مغناطش پسماده و میدان وادرندگی با افزایش مقدار آلایش است. همچنین دمای کوری نمونه بدون آلایش  $425^{\circ}C$  از سایر نمونه‌ها بالاتر است. به علاوه مغناطش همهی نمونه‌ها با افزایش دما و افزایش مقدار آلایش کاهش می‌یابد.

### مراجع

- [1] Rehman, M.S., Asghar G., "Variation in structural and dielectric properties of coprecipitated nanoparticals strontium ferrite due to value of pH", Journal of alloys and compounds, 509 (2011) 435-439.
- [2] Hashhash A., Kasar M., "Influence of Ce-Substitution on Structural, Magnetic and Electrical Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles", Journal of Electronic materials, 45 (2016) 321-329.
- [3] Amirabadi A., Rasouli M. R., Sarhaddi R., "Structural and magnetic properties of  $Co0.5Ni0.5-xMn_xFe_2O_4$  ( $x = 0, 0.15, 0.25, 0.35, 0.5$ ) ferrite nanoparticles prepared via sol-gel auto-combustion method", Journal of Advances in Physics, 3 (2013) 267-271.
- [4] Mousavi Ghahfarokhi S.E., Hosseini S., Zargar Shoushtari M., "Fabrication and investigation of the magnetic and dielectric properties of M- type strontium hexaferrite nanoparticles ",Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy, 23 (2015) 359-372.
- [5] Jamalian M., Ghasemi A., Paimozd E., "A comparison of the magnetic and microwave absorption properties of Mn-Sn-Ti substituted strontium ferrite with and without multi-walled carbon nanotube", Current Applied Physics, 14 (2014) 909-915.
- [6] Sözeri H., Deligöz H., Kavas H., Baykal A., "Magnetic, dielectric and microwave properties of M-Ti substituted barium hexaferrites ( $M = Mn^{2+}$ ,

- [23] Khademi F., Poorbafrani A., Kameli P., Salamat H., "Structural, Magnetic and Microwave Properties of Eu-doped Barium Hexaferrite Powders", *J Supercond Nov Magn.*, 25 (2012) 525–531.
- [24] Mingquan L., Xiangqian S., Fuzhan S., Jun X., Xianfeng M., "Microstructure and magnetic properties of electro spun one-dimensional  $Al^{3+}$ -substituted  $SrFe_{12}O_{19}$  nanofibers", *Journal of Solid State Chemistry*, 184 (2011) 871–876.
- [25] Alange R.C., Khirade P.P., Birajdar S.D., Humbe A.V., Jadhav K.M., "Structural, magnetic and dielectrical properties of Al-Cr Co-substituted M-type barium hexaferrite nanoparticles", *Journal of Molecular Structure*, 1106 (2016) 460-467.
- [26] Khorami GH., Mousavi M., "Effect of gelatin on structural properties of lead-free piezoelectric ( $K_{0.5}Na_{0.5}$ )  $NbO_3$  nanopowders synthesized by a modified sol-gel route in gelatin media", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 25 (2017) 647-654.
- [27] Asghar G., Rehman M.A., "Structural, dielectric and magnetic properties of Cr-Zn doped strontiumhexa-ferrites for high frequency applications", *Journal of Alloys and Compounds*, 526 (2012) 85–90
- [28] Young M. K., Kyoung S.M., "Magnetic properties of Ce-Mn substituted M-type Sr-hexaferrites", *Ceramics International*, 41(2015)12828–12834.
- [29] Soman V., Nanoti V.M., Kulkarni D.K., "Dielectric and magnetic properties of Mg-Ti substituted barium hexaferrite", *Ceramics International*, 139 (2013) 5713–5723.
- [16] QiaoW. Li X., LiuM.Li,T., PengH.X., Laand Cosubstituted M-type barium ferrites processed by sol-gel combustion synthesis, *Mater.Res.Bull.* 48(2013) 4449–4453.
- [17] An G.H., Hwang T.Y., Kim J., KimJ.B., Kang N., KimS., Choi Y.M., Choa Y.H., "Barium hexaferrite nanoparticles with high magnetic properties by salt assisted ultrasonic spray pyrolysis", *J.Alloy.Compd.* 583(2014)145-151.
- [18] Mathur P., Thakur A., Singh M., "Effect of particle size on the properties of Mn-Zn-In ferrites", *Phys.Scr.* 77(2008)025701.
- [19] Kiani E., Rozatian A.S.H., Yousefi M.H., "Structural, magnetic and microwave absorption properties of  $SrFe_{12-2x}(Mn_{0.5}Cd_{0.5}Zr)_xO_{19}$  ferrite", *Journal of magnetism and magnetic materials*, 361(2014)25-29.
- [20] MotavalliZadeh L., Sepahvand F., "Investigation of the effect of annealing temperature on lattice micro strains of  $SnO_2$  nanoparticles prepared by sol-gel method", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 24, 3 (2016) 493-502.
- [21] Silva W.M.S., Ferriera N.S., Soares J.M., Da Silva R.B., Macedo M.A., "Investigation of structural and magnetic properties of nanocrystalline Mn-doped  $SrFe_{12}O_{19}$  prepared by proteic sol-gel process", *Journal of magnetism and magnetic materials*, 395 (2015) 263-270.
- [22] Fuzhan S., Xiangqian S., Mingquan L., Jun X., "Preparation and magnetic properties of  $SrFe_{12}O_{19}/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  nanocomposite ferrite microfibers via sol-gel process", *Materials Chemistry and Physics*, 126 (2011) 791-796.