



ساخت و بررسی خواص مغناطیسی و دی‌الکتریکی نانوذرات هگزافریت استرانسیوم نوع M

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

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانش

۲ گاه شهید چمران اهواز

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

چکیده: در این مقاله، نانوذرات هگزافریت استرانسیوم نوع M ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) به روش سل-زل احتراقی تهیه شدند. برای به دست آوردن دمای پخت بینه، از آنالیز توزین گرمایی (DTA/TG) استفاده شد. براساس نتایج به دست آمده از این آنالیز، زل خشک پودری هگزافریت استرانسیوم در دماهای 750°C تا 1050°C و در زمان‌های پخت ۴ تا ۷ ساعت پخت صورت گرفت. خواص ساختاری و ریخت‌شناسی نمونه‌ها به وسیله‌ی طیف پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف فروسرخ-تبديل فوریه (FT-IR) و میکروسکوپ الکترونی (SEM) بررسی شدند. همچنین خواص مغناطیسی و دی‌الکتریک نمونه‌ها، به وسیله‌ی مغناطیس ارتعاشی (VSM) و دستگاه LCR متر، در دمای افق اندازه‌گیری شدند. نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های مغناطیسی نمونه‌ها نشان می‌دهد که در پذیرفتاری مغناطیسی هر نمونه، تنها یک قله وجود داشت که با نتایج به دست آمده از الکتو پراش پرتو ایکس نمونه‌ها، مبنی بر تک‌فاز بودن نمونه‌ها همخوانی داشت. همچنین اندازه‌گیری‌های دی‌الکتریکی نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش بسامد، ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌ها کاهش می‌یابد. که این روند کاهش نشان دهنده‌ی رفتار طبیعی فریت‌هاست. نتایج XRD نشان داد که نمونه‌ی با دما و زمان پخت حدود 950°C و ۴ ساعت تک‌فاز است. طیف FT-IR نشان داد که وجود قله‌های جذبی در گستره‌ی $560 - 580\text{ cm}^{-1}$ و $470 - 430\text{ cm}^{-1}$ در همه‌ی نمونه‌ها، به ترتیب بیانگر تشکیل خوش‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی اکسیدهای فلزی در فریت‌ها هستند. همچنین اندازه‌ی نانوذرات بر اساس تصاویر SEM در حدود ۷۰ نانومتر است.

واژه‌های کلیدی: هگزافریت / استرانسیوم؛ نانوذرات؛ روش سل-زل احتراقی؛ خواص مغناطیسی؛ خواص دی‌الکتریکی.

تقریباً به طور همزمان توسط فلنبراخ و هیسلر، ساخته شد. فریت‌های ششگوش نوع M، دارای فرمول عمومی $\text{MO}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ، بوده که $(\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb})$ است. این فریت‌ها، وابسته به گروه فضایی $(\text{P}6_3/\text{mmc})$ بوده و دارای ساختار مغناطیس‌پلمبیت هستند. ساختار فریت‌های ششگوش نوع M، شبیه به ساختار بلوری سنگ معدنی مغناطیس‌پلمبیت $\text{PbFe}_{7.5}\text{Mn}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{19}$ است [۱، ۲]. سلول واحد مغناطیس‌پلمبیت $(\text{MFe}_{12}\text{O}_{19})$ شامل دو واحد فرمولی با ۶۴ یون

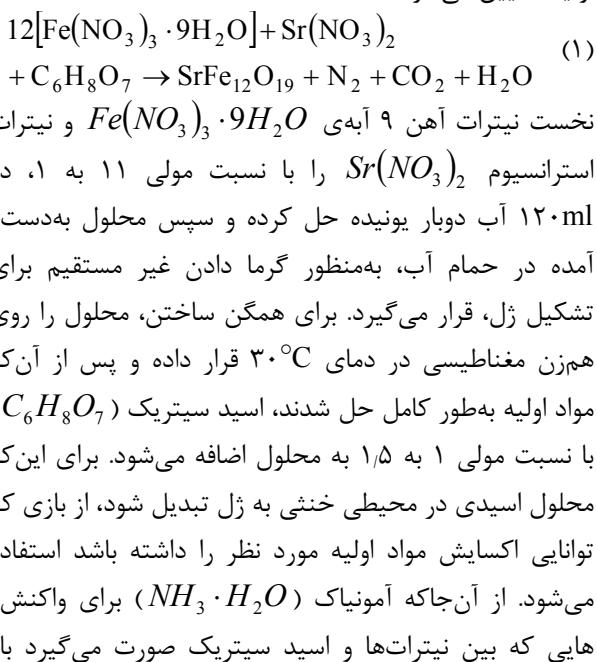
مقدمه
پژوهش‌های علمی روی فریت‌های مغناطیسی، از اواسط قرن ۱۹ آغاز شد. پس از آن، و در سال ۱۹۴۸ آن پژوهش‌ها به طور جدی توسط دو دانشمند ژاپنی در راستای کاربردی کردن آن‌ها دنبال شد. در آن سال، نظریه‌ای توسط دو پژوهنده‌ی به نام‌های استونر و ولفارس، تأثیر زیادی در پیشرفت‌های بعدی تولید هگزافریت نوع M به وجود آورد. اولین فریت سخت از نوع M با فرمول شیمیایی $\text{BaO}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ، در سال ۱۹۵۲ توسط ونت و

*نویسنده مسئول، تلفن-نمابر: ۰۶۱۳-۳۳۳۱۰۴۰، پست الکترونیکی: Musavi_ebrahim@yahoo.co.uk

آن جا 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- $(\epsilon' \tan \delta = \epsilon'')$ کاهش می‌یابند. علت این کاهش، تهی-جهاء، در رفتگی‌ها، ناخالصی‌ها و ناراستی‌های ساختاری است. ثابت‌های دیالکتریک بالا، به واسطه‌ی افزایش اثر پوسته، باعث کاهش عمق نفوذ امواج الکترومغناطیسی 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 به روش هم-رسوبی گرمایی از محلول‌های نیترات، تهیه شد [۱۳-۹]. در این مقاله، به منظور 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، عنصر سنجی مواد اولیه با استفاده از واکنش شیمیایی رابطه‌ی (۱)، با معلوم بودن مقادیر جرم مولی و نسبت‌های مولی مواد اولیه، تعیین می‌شود [۱۴].



در واحد سلول، در ۱۱ جایگاه متقارن مختلف است و حاوی ۱۰ لایه‌ی اکسیژنی تنگ‌پکیده است که به طور شش گوشی 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. [۴، ۳]. بنابر نظریه فرمی‌مغناطیسی، مغناطش در فریت از گشتاور مغناطیسی خالص یون‌های با اسپین بالا و اسپین پایین در جایگاه‌های مختلف زیرشبکه ناشی می‌شود. بنابراین، مغناطش اشیاع یک فریت را می‌توان در دمای صفر کلوین با داشتن گشتاور مغناطیسی هر یون، توزیع یون‌ها بین جایگاه-های A و B، و برهم‌کنش تبادلی بین جایگاه‌های A و B به دست آورد. مغناطش اشیاع و دمای کوری به ترتیب Ba و Pb، کوچک‌تر می‌شود. نیروی و ادارنده‌ی مغناطیسی (H_c) هگزافریت‌ها بیشتر به اندازه‌ی ذره وابسته است. 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 میکروموج وارد یک ماده 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 به عنوان لایه‌ی رسانشی در بسامدهای بالا فعالیت می‌کنند. لایه‌ی دیگر شامل مرزدانه‌هایی است که به عنوان محیط مقاومتی، در بسامدهای پایین فعالیت می‌کنند. [۸-۵]. بنابر نظریه‌ی رابین کینو نوویکاوا، قطبش در فریت‌ها دارای سازوکاری شبیه فرایند رسانش الکتریکی است که به واسطه‌ی تبادل الکترون بین یون-های Fe^{+2} و Fe^{+3} است. با افزایش بسامد میدان الکتریکی اعمالی، قطبش کاهش یافته و به یک مقدار ثابت می‌رسد. از

آبزدایی، تجزیه، سوختن و متراکم شدن ذرات رخ می‌دهند. بنابر شکل ۱، در منحنی DTA دو قله‌ی گرمایشی و در منحنی TG چهار کاهش وزن مشاهده می‌شوند. کاهش وزن اولیه‌ای که در منحنی TG در گستره‌ی دمایی ۹۴°C تا ۳۴۱°C مشاهده می‌شود، به علت خروج اکسیژن و رطوبت جذب شده است. مرحله‌ی دوم در منحنی TG کاهش وزن در گستره‌ی دمایی ۳۴۱°C تا ۶۵۰°C مشاهده می‌شود که حاصل تجزیه‌ی اسید سیتریک و تجزیه کامل نیترات و ترکیبات آن‌هاست، و خروج گاز CO₂ در حدود ۵ درصد است. از ۶۵۰°C تا ۸۸۰°C تشکیل فاز هماتیت (α -Fe₂O₃) و آغاز تشکیل فاز هگزافریت استرانسیوم است. در منحنی TG پس از دمای در حدود ۸۸۰°C، کاهش وزنی مشاهده نمی‌شود که احتمالاً به تشکیل مونوفریت استرانسیم، حذف هماتیت، و تشکیل فاز هگزافریت استرانسیوم است. قله‌ی گرمایشی اول در منحنی DTA در دمای ۴۴۰°C و قله‌ی گرمایشی دوم در دمای ۸۲۷°C مشاهده می‌شود. با بررسی نتایج حاصل از آنالیز توزین گرمایی دماهای ۸۰۰، ۸۵۰، ۹۰۰، ۹۵۰ و ۱۰۰۰°C به منظور تعیین دمای تشکیل هگزافریت استرانسیوم تکفاز انتخاب شدند.

شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های بازپخت شده در دماهای ۸۰۰، ۸۵۰، ۹۰۰، ۹۵۰ و ۱۰۰۰°C را نشان می‌دهد. زمان بازپخت همه نمونه‌ها ۵ ساعت است. در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی بازپخت شده در دمای ۸۰۰°C (شکل ۲الف)، قله‌های پراش متناظر با مقادیر 2θ ۵۴/۲۳، ۳۵/۷۴، ۳۳/۲۸ و ۴۰/۹۷ مربوط به فاز هماتیت (α -Fe₂O₃) مشاهده می‌شوند که نشان می‌دهد، این نمونه دارای مقدار قابل توجهی فاز هماتیت باقی مانده است. همچنین شدت کم و پهنه‌ای قله‌های مربوط به هگزافریت استرانسیوم در این نمونه، نشان می‌دهد که در دمای ۸۰۰°C هگزافریت استرانسیوم به طور کامل تشکیل نشده است. در الگوی پراش نمونه کلسینه شده در دمای ۸۵۰°C، فقط دو قله‌ی ضعیف مربوط به فاز هماتیت مشاهده می‌شوند که نشان‌دهنده کاهش درصد فاز هماتیتاند. در الگوی پراش نمونه‌ی کلسینه شده در دمای ۹۰۰°C قله‌های واپسته به فاز هماتیت به طور کامل حذف شده‌اند و در ۴۹/۲۷ = 2θ قله‌ای مشاهده می‌شود که مربوط به فاز واسطه مونوفریت استرانسیم (SrFe₂O₄) است. این قله در دماهای ۹۵۰°C و ۱۰۰۰°C مشاهده نمی‌شود. الگوی پراش نمونه کلسینه شده در دمای ۹۵۰ و ۱۰۰۰°C، تشکیل هگزافریت

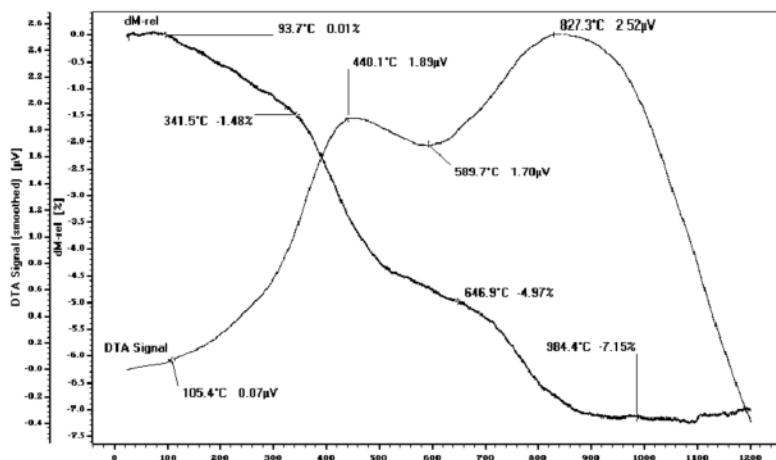
مناسبی است، بنابراین با اضافه کردن تدریجی آمونیاک، مقدار pH محلول روی عدد ۷ تنظیم شد. این محلول در حمام آب ۱۰۰°C قرار گرفت تا ژلی با چسبندگی بالا شکل بگیرد. ژل حاصل را تا دمای ۳۰۰°C درون کوره خشک کرده که حین خشک شدن، احتراق صورت می‌گیرد. شاخه‌های ساختاری نمونه‌های تهیه شده در دمای ۹۰۰°C در زمان‌های ۶ و ۷ ساعت و در دمای ۹۵۰°C با زمان‌های ۴، ۵ و ۶، از قبیل پارامترهای شبکه (a، c)، حجم سلول واحد، چگالی نمونه بر مبنای داده‌های پرتو ایکس، اندازه‌گیری بلورک‌ها با استفاده از رابطه‌ی دبای-شرر و درصد فازهای موجود، با استفاده از داده‌های الگوی پراش پرتو ایکس مدل PW1840 ساخت شرکت فیلیپس با طول موج $\lambda = 1,54\text{ }\mu\text{m}$ و رابطه‌های مرجع [۴] مشخص شدند. برای بررسی ریزساختار نمونه‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل S-4160/Hitachi استفاده شد. برای شناسایی نوع گروههای عامل و پیوندهای موجود در نمونه‌های تهیه شده، از طیفسنج فروسرخ-تبديل فوریه (FT-IR) مدل BOMEN/MB102 در گستره‌ی عدد موج ۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ استفاده شد. برای بررسی رفتار مغناطیسی نمونه‌ها، از یک مغناطیس نمونه ارتعاشی (VSM) و خواص دیالکتریکی مختلف از قبیل ثابت دیالکتریک (ε_d، سازه‌ی اتلاف دیالکتریک (tan δ)، اتلاف دیالکتریک (ε' tan δ = ε''), رسانندگی الکتریکی (σ_{ac})، نفوذپذیری مغناطیسی (μ) و ضریب القای مغناطیسی سیم‌بیج (L) با استفاده از داده‌های به دست آمده به وسیله دستگاه LCR متر، در دمای اتاق در گستره فرکانسی ۱۲Hz تا ۲MHz، اندازه‌گیری می‌شوند، استفاده شد.

بحث و برداشت

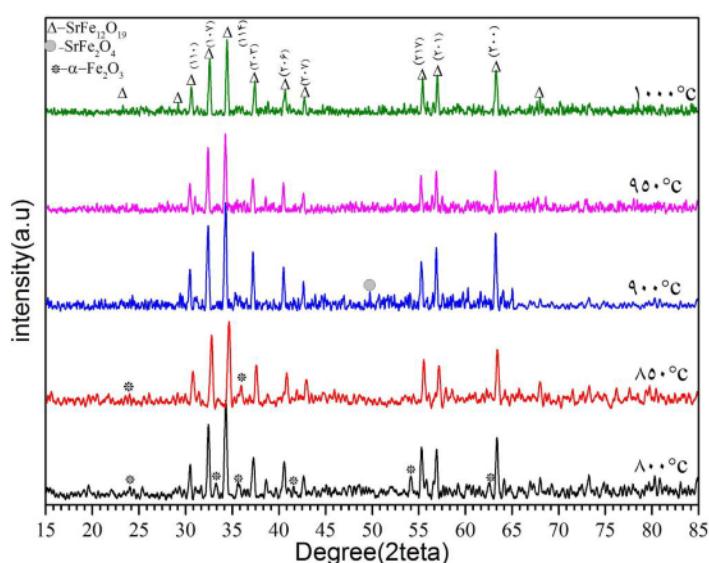
برای ارزیابی سازوکار انتقال فاز ژل خشک و تشکیل فاز هگزافریت، لازم است تا دماهای گرمایشی-گرماییر، چگونگی تجزیه در اثر گرما، کاهش وزن ماده و اثر گرما بر تغییرات ساختاری نمونه‌های ساخته شده صورت گیرد [۱۵]. شکل ۱ نمودار (DTA/TG) خاکستر حاصل از سوختن را نشان می‌دهد. بررسی توزین گرمایی (TG) و تفاضلی گرمایی (DTA) با استفاده از ۲۰ mg ژل خشک افروخته هگزافریت استرانسیوم، در فشار جو و با نرخ گرمایش $\frac{10}{50}\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ در گستره دمای ۱۰۰°C تا ۱۲۰۰°C، از STA-503/Bahr 2010 مدل DTA/TG استفاده شد. طی بررسی گرمایش نمونه، چندین فرآیند از قبیل

سپس با افزایش دما به دماهای 1000°C و بالاتر ساختار نمونه‌های بازپخت شده دستخوش کرنش شده و از حالت استاندارد هگزافریت استرانسیوم خارج می‌شود. لذا به نظر می‌رسد دمای 950°C برای تشکیل هگزافریت استرانسیوم تکفاز مناسب باشد. با توجه به نتایج به دست 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 هگزافریت استرانسیوم بررسی شدند. به این منظور بازپخت در دمای 900°C در زمان‌های 6 و 7 ساعت و در دمای 950°C با زمان‌های 4 ، 5 و 6 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 $2\theta = 34.19^{\circ}$ ، 32.30° ، 30.39° ، 37.14° ، 37.32° ، 40.17° ، 55.25° و 56.82° درجه که به ترتیب به صفحات پراش (110)، (107)، (114)، (203)، (206)، (217)، (211) و (200) مربوط می‌شوند، همخوانی دارند. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های بازپخت شده با نرمافزار X-pert X-pert استاندارد شماره (۱۲۰۷) (ICDD#۰۲۴) مربوط به هگزافریت 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 هگزافریت 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.

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

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 ورستگن و استیولس، با بررسی نسبت پارامترهای $\frac{c}{a}$ ، می‌توان نوع ساختار را تعیین کرد. بنابراین

نظریه، اگر مقدار $\frac{c}{a}$ کمتر از 3.98 باشد آن‌گاه ساختار موردنظر یک ساختار ششگوشی نوع M است [۱۶]. از آن-

جایی که مقادیر $\frac{c}{a}$ برای همه نمونه‌های ساخته شده در این

پژوهش کمتر از 3.98 به دست آمدند، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که ساختار همه 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 تکفار 950°C و زمان 4 ساعت است.

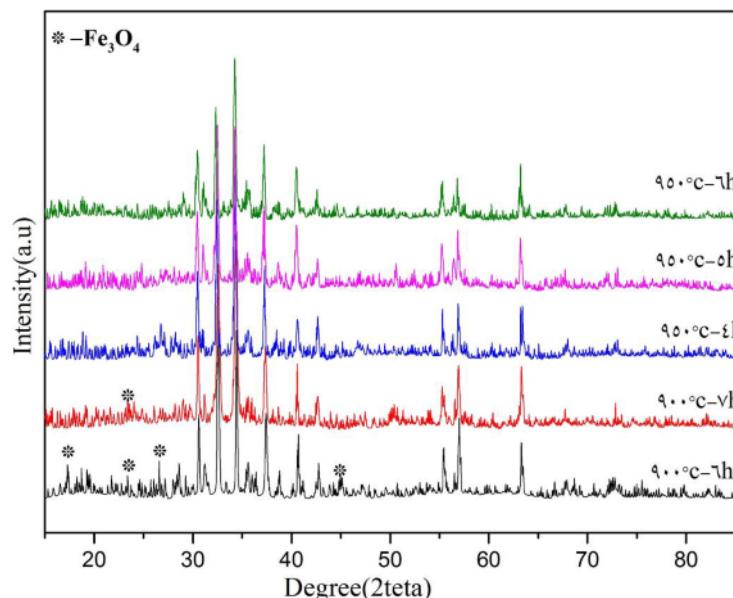
شکل ۳ الگوی پرتو ایکس نمونه‌های در دمای 900°C در زمان‌های، 6 و 7 ساعت و در دمای 950°C با زمان‌های، 4 ، 5 و 6 ساعت را نشان می‌دهد. در الگوی پرتو ایکس نمونه بازپخت شده در دمای 900°C و زمان 6 ساعت، قله‌ایی در 22.42 ، 23.42 ، 45.0 و 45.51 مربوط به فاز مگنتیت (Fe_3O_4) مشاهده می‌شوند. در الگوی پرتو ایکس نمونه بازپخت شده در دمای 900°C و زمان 7 ساعت قله‌ایی در 24.2θ می‌باشد. الگوی پرتو ایکس نمونه بازپخت شده در دمای 950°C و زمان 4 ، 5 و 6 ساعت این قله‌ها حذف شده و قله‌ای مشاهده شده کاملاً بر کارت استاندارد (ICDD#-۰۲۴-۱۲۰۷) برآیده‌اند. با استفاده از داده‌های الگوی پرتو ایکس نمونه‌ها، اطلاعات ریزساختاری شامل اندازه‌ی بردارهای شبکه a و c (رابطه‌ی 2)، حجم سلول واحد (رابطه‌ی 3)، چگالی پرتو ایکس (رابطه‌ی 4)، میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها و کرنش با رابطه‌ی ویلیامسون-هال (رابطه‌ی 6) محاسبه شدند که نتایج حاصل در جدول ۱ آمده‌اند.

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

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

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

در رابطه‌ی 4 ، Z تعداد واحد فرمولی در یک سلول واحد (که در اینجا مساوی 2 است)، M جرم مولکولی، N_A عدد آوگادرو و V_{cell} حجم سلول واحد است.



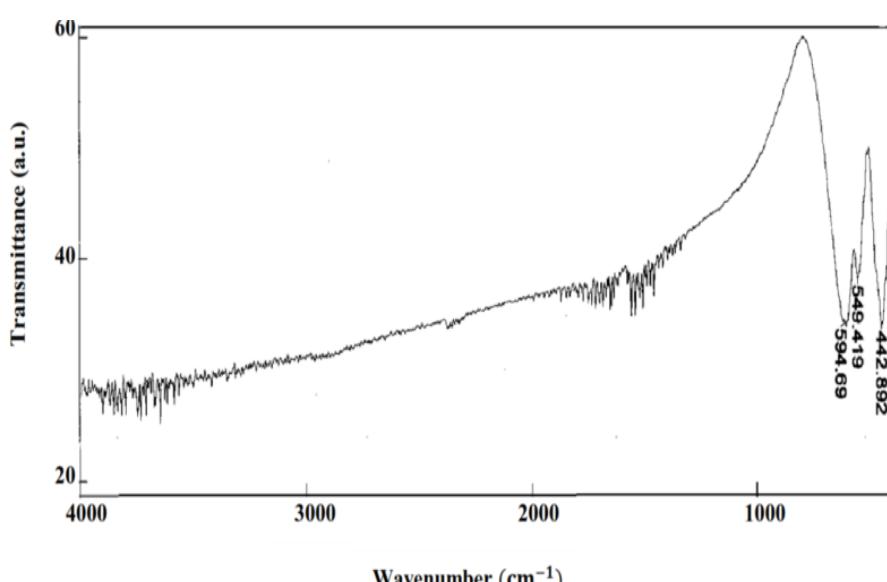
شکل ۳ الگوی پرتو ایکس نمونه‌های بازپخت شده در دمای 900°C و 950°C با زمان‌های مختلف.

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

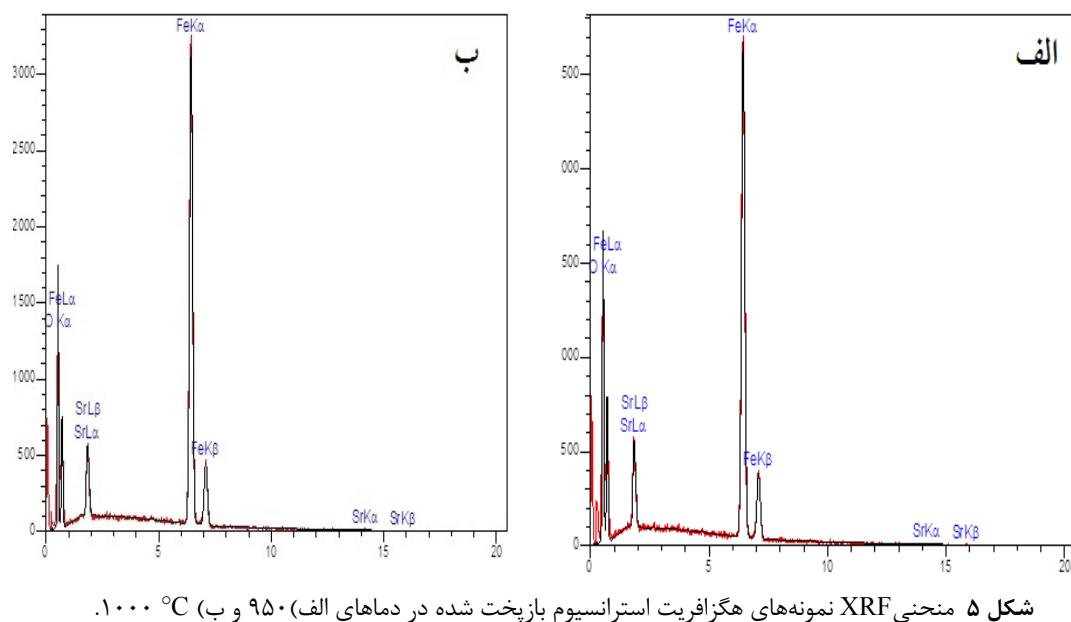
دمای بازپخت (°C)	۹۵۰	۹۵۰	۹۵۰	۹۰۰	۹۰۰	
زمان بازپخت (h)	۶	۵	۴	۷	۶	
a(Å)	۵/۸۹۸	۵/۸۷۵	۵/۸۷۵	۵/۸۸۳	۵/۸۷۵	
c(Å)	۲۳/۰۰۲	۲۲/۹۳۰	۲۲/۸۰۷	۲۱/۱۱۴	۲۱/۹۴۴	
V _{cell} (10 ⁶ pm ³)	۶۸۹/۴۲	۶۸۷/۴۸	۶۸۷/۰۵	۶۸۸/۳۵	۶۸۷/۱۷	
D(nm)	۳۴	۳۰	۲۹	۳۳	۳۲	
d _x (g/cm ³)	۵/۱۱۲	۵/۱۳۷	۵/۱۴۲	۵/۱۱۲	۵/۱۳۷	
ε	۰/۱۲۶	۰/۰۱۲	۰/۰۰۳	۰/۰۲۶	۰/۰۱۳	

[۱۸]. سرشتهای جذب FT-IR نمونه‌ها نشان دهنده‌ی تشکیل هگزافریت استرانسیوم در دماهای فوق 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 نشان دهنده‌ی 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 ۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ را نشان می‌دهد [۱۷]. با توجه به شکل ۴ مشاهده می‌شود طیف FT-IR نانوذرات هگزافریت استرانسیوم شامل سه پیوند جذبی است که به پیوندهای فلز-اکسیژن در فریت‌ها وابسته‌اند. پیوندهای جذبی در گستره ۵۵۰-۵۸۰ cm⁻¹ مربوط به تشکیل خوش‌های چهاروجهی و ۴۳۰-۴۷۰ cm⁻¹ متناظر با خوش‌های 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 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 مغناطیش 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 مغناطیش اشباعی شده است و تغییرات مغناطیش پسماند مشابه تغییرات مغناطیش اشباعی است [۱۸]. میدان وادارندگی مغناطیسی نمونه‌ها با افزایش دمای بازپخت کاهش می‌یابد. بالاتر بودن مقدار میدان وادارندگی نمونه بازپخت شده در دمای ۹۰۰ °C می‌تواند به دلیل وجود فاز هماتیت (α - Fe_2O_3) باشد که دارای وادارندگی بالایی است. با افزایش دمای بازپخت به دلیل حذف فاز هماتیت و افزایش اندازه 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

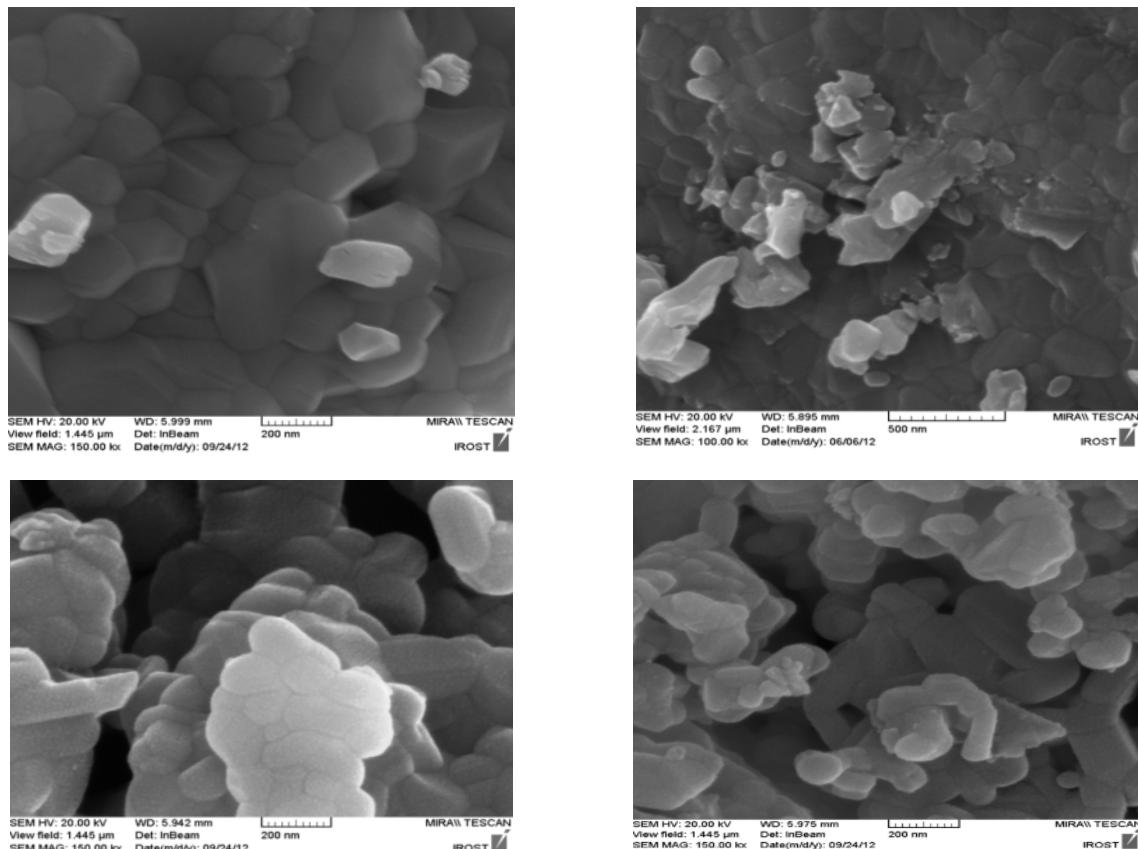
از شاخه‌ی بالای منحنی پسماند شکل ۷ محاسبه شد که نتایج در شکل ۸ نمایش داده شده است. منحنی پذیرفتاری

ریخت‌شناسی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. شکل ۶ تصاویر SEM نمونه‌های بازپخت شده در دماهای ۹۰۰، ۹۵۰، ۱۰۰۰ 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 واضح بیشتری پیدا می‌کند. این تغییر شکل با نتایج به‌دست آمده از الگوی پراش نمونه‌ها که نشان دهنده افزایش کرنش با افزایش دماس است، همخوان است. اندازه نانوذرات براساس تصاویر SEM در گستره‌ی ۷۰ نانومتر است. چنان‌که در تصاویر مشاهده می‌شود نانوذرات به‌دلیل خاصیت مغناطیسی، تجمعی هستند و هر دانه مشاهده شده در شکل از چند نانوذره با مزr مشخص تشکیل شده است.

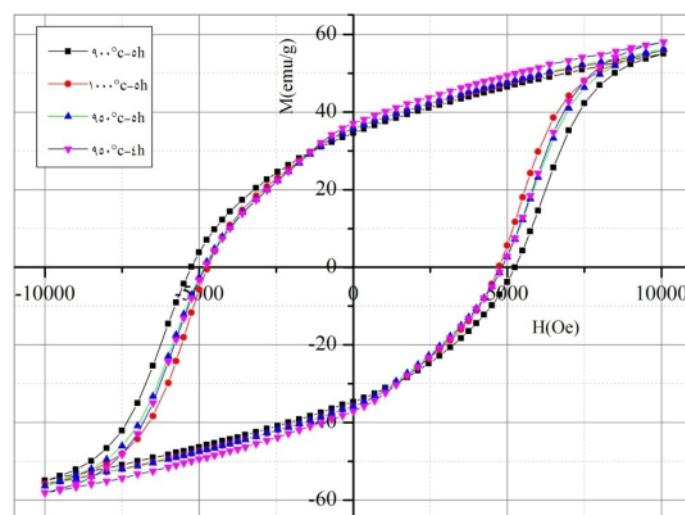
به‌منظور بررسی اثر دما و مدت پخت بر خواص مغناطیسی هگزافریت استرانسیوم، نمونه‌هایی با دمای بازپخت ۹۰۰ و ۹۵۰ °C به مدت ۵ ساعت و نیز دمای بازپخت ۱۰۰۰ °C به مدت ۴ و ۵ ساعت انتخاب شدند. منحنی پسماند نمونه‌ها با استفاده از مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی VSM تهیه شد. شکل ۷ منحنی پسماند مغناطیسی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. خواص مغناطیسی از قبیل مغناطیش 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 (2.5×10^{-2}) در (Oe) $H = 550.7$ رسیده است.

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



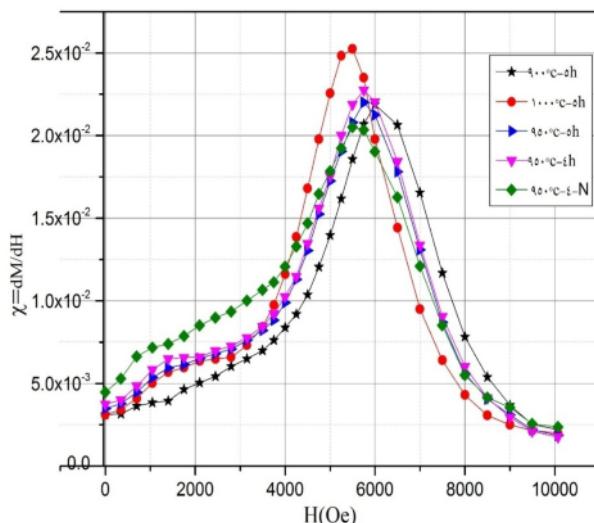
شکل ۶ تصاویر SEM نانوذرات هگزافریت استرانسیوم با دمای پخت (الف) 850°C ، (ب) 900°C ، (ج) 950°C و (د) 1000°C به مدت ۵ ساعت.



شکل ۷ منحنی پسماند مغناطیسی نانوذرات هگزافریت استرانسیوم.

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

دمای بازپخت (°C)	زمان بازپخت (h)	M _s (emu/g)	M _r (emu/g)	H _c (Oe)	M _r /M _s	$\chi/10^{-3}$	مساحت حلقه پسماند (A = ۱/۱۰ ^۵)
۱۰۰	۹۵۰	۹۵۰	۹۰۰	۵	۴	۵	۵
۵۵,۹۶	۵۸,۰۳	۵۶,۰۹	۵۴,۹۸	۴۷۲۲,۷۷	۴۸۰۲,۰۳	۴۸۳۷,۸۱	۴۲۵۴,۱۲
۳۵,۷۲	۳۷,۰۳	۳۵,۶۷	۳۴,۵۶	۴۸۰۲,۰۳	۴۸۳۷,۸۱	۴۸۳۷,۸۱	۴۲۵۴,۱۲
۰,۶۳۸	۰,۶۳۸	۰,۶۳۵	۰,۶۲۸	۰,۶۳۸	۰,۶۳۸	۰,۶۳۸	۰,۶۳۸
۲,۵۰	۲,۲۴	۲,۱۸	۲,۱۹	۲,۲۴	۲,۱۸	۲,۱۸	۲,۱۸
۷,۲۶	۷,۷۶	۷,۵۲	۷,۹۵	۷,۷۶	۷,۵۲	۷,۹۵	۷,۹۵



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

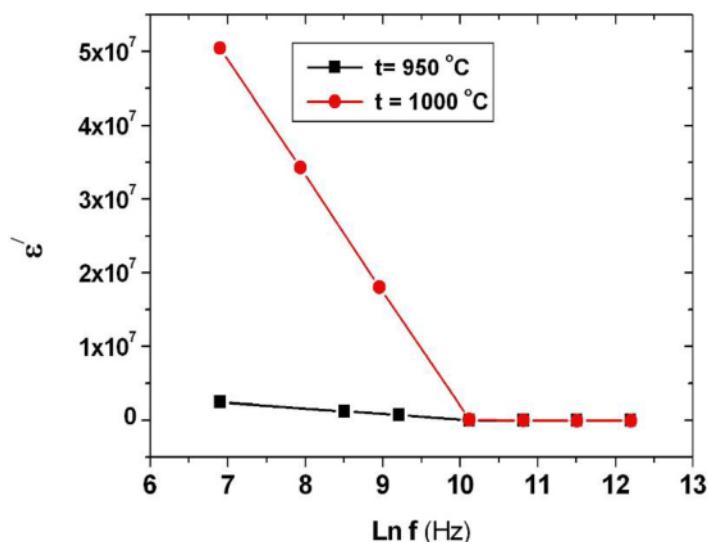
دو لایه‌ای ماکسول-ویگنر و نظریه‌ی کوب تشریح کرد [۲۱]. بنابر مدل ماکسول-ویگنر، مواد دیالکتریک با ساختار ناهمگن را می‌توان شامل دانه‌هایی با رسانندگی بالا که به وسیله‌ی لایه‌های نازک مقاومتی (مرزدانه‌ها) از هم جدا شده در نظر گرفت. ولتاژ اعمالی بر نمونه بیشتر در عبور از مرزدانه‌ها کاهش یافته و یک قطبش بارفاضایی در مرزدانه‌ها ایجاد می‌کند [۲۲]. بنابر نظریه کوب، 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 فریت‌های 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 ac، نفوذپذیری مغناطیسی و ضریب القای مغناطیسی سیم پیچ با استفاده از داده‌های بدست آمده به وسیله‌ی دستگاه LCR متر، در دمای اتاق در گستره بسامدی ۱KHz تا ۲۰۰ KHz اندازه‌گیری شدند. نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های دیالکتریک نمونه‌های تهییه 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.

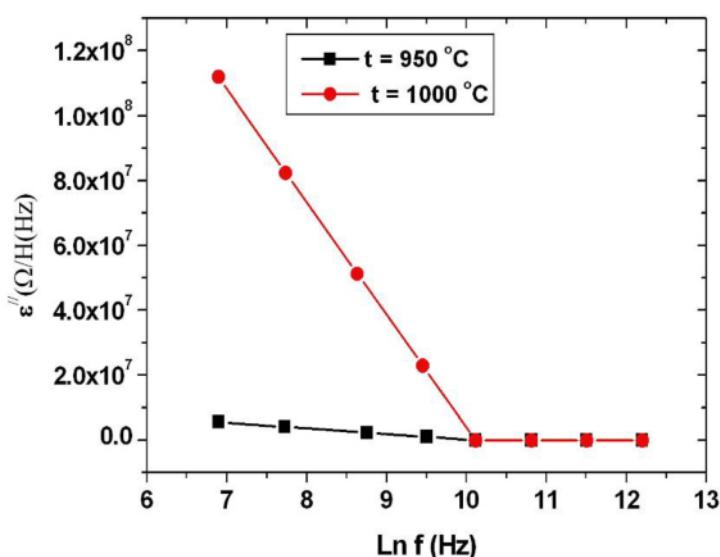
از شکل‌های ۹، ۱۰ و ۱۱ پیداست که با افزایش بسامد، ثابت دیالکتریک (σ[']ε)، اتلاف دیالکتریک (σ^{''}ε) و رسانش دیالکتریکی σ_{ac} نمونه‌ها کاهش می‌یابند. آهنگ کاهش در بسامدهای پایین سریع و در بسامدهای بالا آهسته است که این روند کاهش نشان دهنده‌ی رفتار دیالکتریک طبیعی فریت‌هاست. رفتار دیالکتریک فریت‌ها را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

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

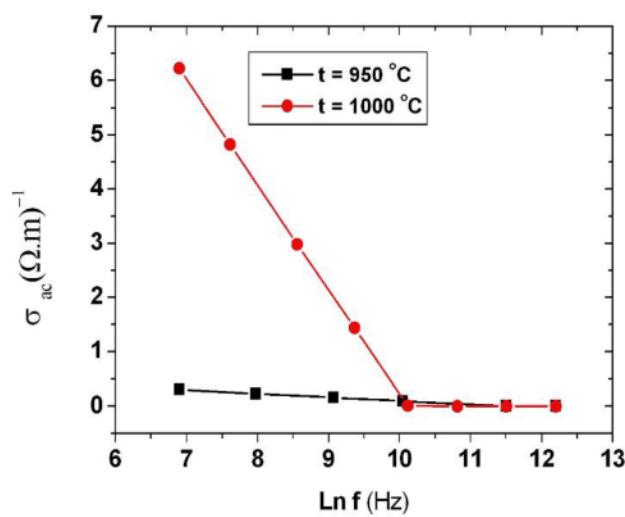
الکتریک در فریت‌ها، شبیه فرایند رسانش الکتریکی است، شرح داد. بنابر سازوکار پرش وروی، رسانش الکتریکی در فریت‌ها، به‌علت پرش الکترون‌ها بین یون‌هایی که بیش از یک حالت طرفیت دارند و به‌طور کتره‌ای است که در جایگاه‌های شبکه توزیع شده‌اند. بنابراین، سازوکار رسانش الکتریکی در هگزافریت‌های نوع M را می‌توان 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 رسانندگی الکتریکی کاهش می‌یابد



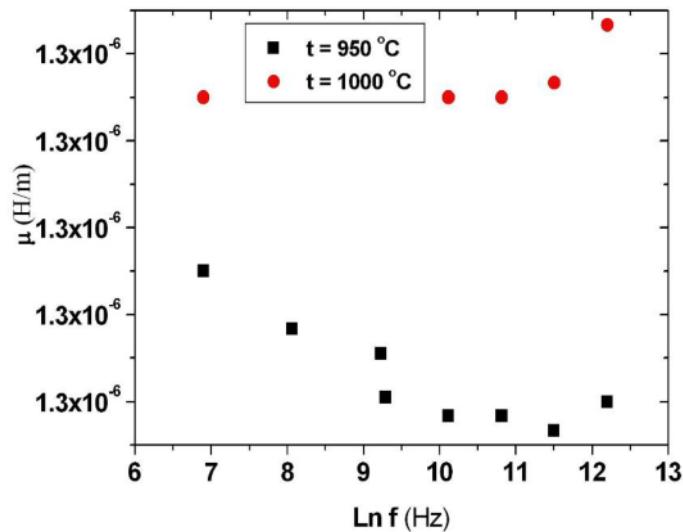
شکل ۹ نمودار ثابت دیالکتریک نسبی بر حسب فرکانس برای نانوذرات هگزافریت استرانسیوم.



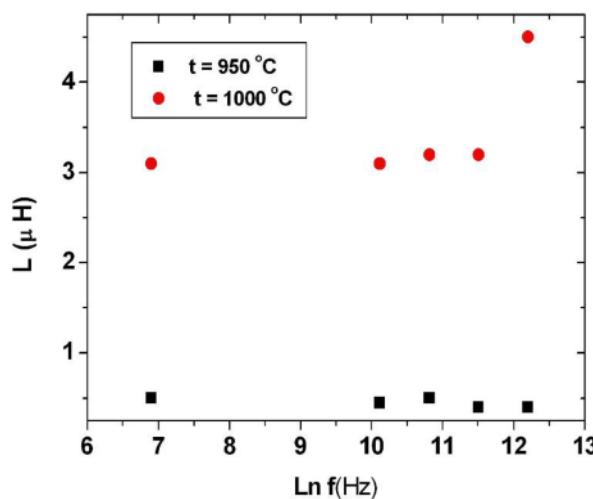
شکل ۱۰ نمودار اتلاف دیالکتریک بر حسب فرکانس برای نانوذرات هگزافریت استرانسیوم.



شکل ۱۱ نمودار رسانش الکتریکی برحسب فرکانس برای نانوذرات هگزافریت استرانسیوم.



شکل ۱۲ نمودار نفوذپذیری مغناطیسی برحسب فرکانس برای نانوذرات هگزافریت استرانسیوم.



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

آمده از الگوی پراش نمونه‌ها که نشان دهنده‌ی افزایش کرنش با افزایش دماست، در توافق است. اندازه‌ی نانوذرات براساس تصاویر SEM در گستره‌ی $50\text{--}100$ نانومتر است. بررسی اثر دما و زمان پخت بر خواص مغناطیسی هگزافریت استرانسیوم، نشان می‌دهد. که مغناطش اشباعی و مغناطش پسماند با افزایش دما افزایش یافته و در 950°C به بیشینه می‌رسد. میدان وادارندگی نمونه‌ها با افزایش دمای بازپخت کاهش می‌یابد. در این پژوهش نسبت چهارگوشی منحنی پسماند برای نمونه‌ها در گستره‌ی $0\text{--}643$ به دست آمده که نشان دهنده‌ی تک حوزه مغناطیسی بودن همه نمونه‌ها است. منحنی پذیرفتاری مغناطیسی همه نمونه‌ها تنها یک قله برای مغناطش وجود دارد که با نتایج به دست آمده از الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها مبنی بر تکفاز بودن نمونه‌ها همخوانی دارد. اندازه‌گیری‌های دیالکتریکی نمونه‌ها نشان می‌دهند که با افزایش بسامد، ثابت دیالکتریک و اتلاف دیالکتریک نمونه‌ها کاهش می‌یابد بهطوری که کاهش در بسامدهای پایین سریع و در بسامدهای بالا آهسته است که این روند کاهش نشان دهنده‌ی رفتار دیالکتریک طبیعی فریت‌ها 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.
- [4] مرتضی زرگر شوشتاری، فرشته رنجبر، سید ابراهیم موسوی قهفرخی، "ساخت و بررسی خواص ساختاری نانوذرات هگزافریت استرانسیوم نوع $M\text{Al}_2\text{O}_3$ شده با کیالت"، مجله

برداشت

نخست هگزافریت استرانسیوم به روش سل-ژل احتراقی تهیه و سپس تأثیر دما و زمان بازپخت بر روی ریزساختار، خواص مغناطیسی و دیالکتریکی آن مورد بررسی قرار گرفتند. به منظور تعیین دما و زمان بهینه بازپخت برای تشکیل هگزافریت استرانسیوم تکفاز، ابتدا نمونه‌هایی با دماهای بازپخت مختلف و سپس نمونه‌هایی با زمان‌های بازپخت متفاوت تهیه شدند. الگوی پراش نمونه‌های بازپخت شده در دمای‌های مختلف نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت، درصد همخوانی ساختار بلوری با کارت استاندارد افزایش یافته و در حدود 950°C به بیشینه می‌رسد. سپس با افزایش دما ساختار نمونه‌های بازپخت شده دستخوش کرنش شده و از حالت هگزافریت استرانسیوم تکفاز خارج می‌شود. لذا به نظر می‌رسد دمای 950°C و مدت ۴ ساعت برای تشکیل هگزافریت استرانسیوم تکفاز مناسب باشد. طیف FT-IR نانوذرات هگزافریت استرانسیوم در گستره‌ی طول موج $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد که نانوذرات هگزافریت استرانسیوم شامل سه پیوند جذبی است که به پیوندهای فلز-اکسیژن در فریتها وابسته‌اند. پیوندهای جذبی در گستره‌ی $550\text{--}580\text{ cm}^{-1}$ مربوط به تشکیل خوش‌های چهاروجهی و $430\text{--}470\text{ cm}^{-1}$ متضایر با خوش‌های هشت وجهی هستند که حضور پیوند کششی فلز-اکسیژن را در هگزافریت استرانسیوم تأیید می‌کند. منحنی XRF نمونه‌ها، وجود عنصر استرانسیوم، آهن و اکسیژن را با نسبت‌های جرمی متناسب که با فرمول شیمیایی هگزافریت استرانسیوم همخوانی دارد نشان می‌دهد. ریخت‌شناصی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد، چنانکه از تصاویر پیدا شده با افزایش دما اندازه و شکل نانوذرات یک‌دست شده و در دماهای $900\text{--}950^{\circ}\text{C}$ نانوذرات عموماً دارای قاعده‌ی شش‌گوشی هستند. با افزایش دما تا بالاتر از 950°C نانوذرات غالباً از حالت شش‌گوش خارج شده و شکل ورقه‌ای آن‌ها وضوح بیشتری پیدا می‌کند. این تغییر شکل با نتایج به دست

بلورشناسی و کانی شناسی ایران، سال بیست و یکم، شماره ۱، بهار ۹۲، از صفحه ۱۶۷ تا ۱۷۸.

- [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 $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{12}O_{19}$
- [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 hexaferritenanocrystalline 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 UltrafineHexagonal M-Type Ferrites: Particle Morphologyand 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