

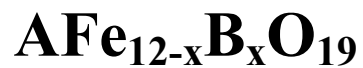
بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک

رساله دکتری فیزیک حالت جامد

رشد و مشخصه یابی چند فرویی های شش گوشه



نگارنده: وجیهه سادات بنی هاشمی

استاد راهنما

دکتر محمد ابراهیم قاضی

استاد مشاور

دکتر مرتضی ایزدی فرد

آبان ۱۳۹۹

در این صفحه صورت جلسه دفاع را قرار دهید. لازم است پس از صحافی این صفحه مجدداً توسط دانشکده مهر گردد و استاد راهنما با امضای خود اصلاحات پایان نامه را تایید کند.

تقدیم بہ

بہ پدر و مادر

کہ از نگاہشان صلابت، از رفتارشان محبت، و از صبرشان ایستادگی را آموختم.

خداوند سبحان را سپاسگذارم که به من توفیق انجام و اتمام پژوهش حاضر را عنایت فرمود.

از استاد فرزانه و عالیقدر جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی که به عنوان استاد راهنما در مراحل مختلف این پایان نامه همواره با سه صدر و کشاده رویی از راهنمایی های علمی ایشان بهره جسته ام تشکر و قدردانی می نمایم. همچنین از استاد مشاور این پروژه جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد به خاطر راهنمایی ها و مشاوره های سودمندشان در مراحل انجام این پایان نامه نهایت سپاسگزاری را دارم.

از اساتید محترم گروه فیزیک جناب آقای دکتر عشتی، آقای دکتر هراتی زاده و آقای دکتر حسامی که در طول تحصیل از محضرشان کسب علم کرده ام، قدردانی می کنم. از مسئولین آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود جناب آقایان مهندس شهیدی و مهندس عسکری که در انجام این پژوهش اینجانب را یاری نمودند تشکر می کنم. همچنین از آقای دکتر احسانی، آقای دکتر حسامی و آقای دکتر رحمانی که زحمت مطالعه و داوری پایان نامه را بر عهده داشتند، قدردانی می کنم.

از آقای دکتر عامریون که دغدغه شروع کار پژوهشی و در ادامه آن مرایاری رساندند کمال تشکر را دارم. از دوستان عزیزم در آزمایشگاه به ویژه سرکار خانم باعالمه اسدپور و مرضیه یعقوبی به خاطر همراهی صمیمانه شان سپاسگذارم. در پایان از خانواده عزیزم که در تمام دوران زندگی و تحصیلی مرا حمایت کرده اند تقدیر و تشکر می کنم که پشتیبان همیشگی من در زندگی هستند و محبت های بی دریغ شان هرگز فروکش نمی کند.

تعمدنامه

اینجانب وجیهه سادات بنی‌هاشمی دانشجوی دوره دکتری رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه رشد و مشخصه‌یابی چندفرویی-های شش‌گوشی $\text{AFe}_{12-x}\text{B}_x\text{O}_{19}$ تحت راهنمایی آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود . استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

در سال‌های اخیر به نانوذرات مغناطیسی فریت استرانسیوم شش گوشه با کاربردهای فراوان در حوزه‌های مختلف فیزیک، شیمی، حسگر زیستی و نانوپزشکی به علت ویژگی‌های منحصر به فرد مغناطیسی، دی-الکتریکی و اپتیکی آن‌ها توجه زیادی شده است. در این پژوهش، خواص نانوذرات فریت استرانسیوم شش-گوشه و آلاییده سنتز شده با روش‌های گرما آبی و سل ژل خود احتراقی را گزارش می‌کنیم. نمونه‌های نانوذرات فریت شش گوشه استرانسیوم با ترکیب اسمی $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5$)، $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5, 0/2$)، $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5$ ؛ $y = 0/0, 0/0.25, 0/0.5, 0/0.75$) و $\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5$ ؛ $y = 0/0, 0/0.25, 0/0.5, 0/0.75$) با روش گرما آبی و سل-ژل خود احتراقی تهیه شده و ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی، اپتیکی و دی‌الکتریکی آن‌ها بررسی گردید.

در ابتدا، نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5$) با روش گرما آبی تهیه شدند. الگوهای پراش پرتو ایکس و برازش ریتولد آنها تشکیل فاز خالص نانوبلورین فریت شش گوشه نوع M را برای همه‌ی نمونه‌ها (نمونه‌ی $x = 0/1.5$ با مقدار کمی فاز CeO_2) تایید کردند. طیف‌های FTIR نیز تشکیل فریت شش گوشه نوع M را در نمونه‌های ساخته شده نشان داد. تصویربرداری الکترون روبشی نشان داد نمونه‌های تهیه شده نانوذراتی هستند که به صورت صفحاتی نامنظم متراکم شده‌اند. حلقه‌های پسماند (M-H) اندازه گیری شده در دمای اتاق، کاهشی در مغناطش اشباع را با افزایش مقدار Ce نشان داد. وابستگی گاف نواری به مقدار Ce با استفاده از طیف‌های UV-Vis نشان داد که انرژی‌های گاف نواری در محدوده‌ی $1/56\text{ eV}$ - $1/37$ می‌باشند. اندازه گیری‌های ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک نشان دادند برای همه‌ی نمونه‌ها ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک در فرکانس‌های کم زیاد و با افزایش فرکانس کاهش می‌یابند.

در مرحله‌ی بعد، نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5, 0/2$) با روش سل-ژل خود احتراقی تهیه شدند و در دو دمای 900°C و 1100°C پخت داده شدند. نتایج پراش پرتو ایکس با تحلیل ریتولد و اندازه گیری‌های FTIR تشکیل فاز فریت شش گوشه نوع M را تایید کردند. تصویرهای به دست آمده از میکروسکوپ الکترون روبشی نشان داد که همه نمونه‌های فریت شش گوشه تهیه شده مرکب از نانوذرات متراکم شده هستند و برای نمونه‌های پخت داده شده در 1100°C ریختی صفحه‌ای شکل دارند. نتایج حلقه‌های پسماند نمونه‌ها آشکار کرد که مغناطش اشباع با افزایش مقدار Ca کاهش می‌یابد. وادارندگی برای نمونه‌های پخت داده شده در 900°C با افزایش مقدار Ca افزایش یافت در حالی که برای نمونه‌های پخت داده شده در 1100°C به واسطه‌ی اثرات اندازه‌ی ذره کاهش یافت. همچنین گاف نواری اپتیکی نمونه‌ها با افزایش مقدار Ca افزایش یافت و در محدوده‌ی $1/65\text{ eV}$ - $1/34$ بود. مقادیر ثابت دی‌الکتریک (ϵ) و اتلاف دی‌الکتریک ($\tan\delta$) برای همه‌ی نمونه‌های پخت داده شده در 900°C کمتر از مقادیر نمونه‌های پخت داده شده در 1100°C بودند.

در مرحله بعد نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}$ - ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5$ ؛ $y = 0/0, 0/0.25, 0/0.5, 0/0.75$) به روش سل ژل خود احتراقی تهیه شدند و در دمای 900°C پخت داده شدند و به جز نمونه‌های

$\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{11.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{19}$ و $\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{11.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}_{19}$ که به ترتیب ۶٪ و ۱۱٪ فاز ثانویه فريت روی (ZnFe_2O_4) داشتند، بقیه تکفاز بودند. مغناطش اشباع و باقیمانده با افزایش آلایش کاهش یافتند و وادارندگی، تغییراتی نامنظم بر حسب مقدار کلسیم و روی نشان داد که این تغییرات بر اساس اندازه ذرات، توزیع کاتیونی و فاز اضافی در نمونه‌ها توضیح داده شده است. مقادیر گاف نواری برای نمونه‌ها با افزایش مقدار Ca/Zn از مقدار ۱/۵۹ eV به ۱/۷۲ eV افزایش یافت. ثابت دی الکتریک (ϵ) و اتلاف دی الکتریک ($\tan\delta$) نیز برای همه‌ی نمونه‌ها دارای تغییرات نامنظمی با جانشینی کاتیون های Ca-Zn به علت اثر اندازه دانه و مرزدانه بودند.

نمونه‌های آلایش یافته‌ی Mg/Zn ($\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5$ ؛ $y = 0/0, 0/2.5, 0/5, 0/7.5$) در دمای ۹۰۰ °C تهیه شدند. پراش پرتو ایکس (XRD) با تحلیل ریتولد تشکیل فاز فريت شش‌گوشی نوع M را تایید کرد. تصویرهای FESEM نشان دادند که نمونه‌ها دارای ذراتی با اندازه‌ی بیش از ۱۰۰ nm هستند که از جوش خوردن نانوذرات به یکدیگر به وجود آمده‌اند. مقدار M_s با افزایش مقدار جانشانی Mg و Zn کاهش یافت و کمترین مقدار M_s برای نمونه‌ی $\text{Sr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{11.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{19}$ به دست آمد. تغییرات وادارندگی با جانشانی Mg و Zn یکنواخت و منظم نیست و کمترین مقدار وادارندگی برای نمونه‌ی $\text{Sr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{11.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{19}$ به دست آمد. گاف نواری هم تغییراتی غیر یکنواخت بر حسب مقدار جانشانی از ۱/۴۰ eV برای $\text{Sr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{11.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{19}$ تا ۱/۶۶ eV برای $\text{Sr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ نشان داد. ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک نیز با جانشینی کاتیون Mg کاهش در حالی که با جانشینی کاتیونهای Zn و Mg افزایش یافت.

کلمات کلیدی: فريت استرانسیوم شش‌گوشی ، فريت استرانسیوم شش‌گوشی آلاییده ، روش گرما آبی، روش سل-ژل خوداحتراقی، خواص ساختاری، خواص مغناطیسی، خواص اپتیکی، خواص دی-الکتریکی

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

1- **Banihashemi V, Ghazi M and Izadifard M** (2019) "Structural, optical, dielectric and magnetic properties of Ce-doped strontium hexaferrite synthesized by a hydrothermal process" *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 30 17374.

2- **Banihashemi V, Ghazi M, Izadifard M and R E dinnebier** (2020) "A Study of Ca-doped Hexaferrite $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.15, \text{ and } 0.2$) Synthesized by Sol-gel Combustion Method" *Phys. Scr.* 95 095807.

3- **Banihashemi V, Ghazi M and Izadifard M** "Dual Ca-Zn Substituted Strontium Hexaferrite; Investigation of Structural, Magnetic and Optical Properties" Accepted in the journal of *Physica B: Physics of Condensed Matter*.

۴- "ساخت و بررسی ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی هگزا فريت استرانسوم آلاييده شده با سريوم" وجيهه سادات بني‌هاشمي، محمدابراهيم قاضي، مرتضي ايزدي‌فرد؛ کنفرانس فیزیک ایران ۱۳۹۷؛

دانشگاه قزوین؛ ۹۷/۰۶/۰۸

فهرست مطالب

۱	فصل ۱- مقدمه
۳	۱-۱- مقدمه
۳	۲-۱- گشتاور مغناطیسی
۴	۳-۱- پذیرفتاری مغناطیسی (X)
۵	۴-۱- تقسیم‌بندی مواد بر اساس پاسخ آن‌ها نسبت به میدان مغناطیسی اعمالی
۸	۵-۱- ناهمسانگردی‌های مغناطیسی
۹	۶-۱- حوزه‌ی مغناطیسی
۱۱	۷-۱- دیوارهای مغناطیسی
۱۱	۸-۱- رفتار دینامیکی حوزه‌های مغناطیسی
۱۲	۹-۱- حلقه‌ی پسماند
۱۵	۱۰-۱- فروالکتریسیته
۱۵	۱۱-۱- مواد چندفرویی‌ها
۱۶	۱۲-۱- چندفرویی‌های نوع یک
۱۶	۱-۱۲-۱- چندفرویی‌های پروسکایتی
۱۷	۲-۱۲-۱- فروالکتریسیته ناشی از زوج ناپیوندی
۱۸	۳-۱۲-۱- فروالکتریسیته ناشی از نظم بار
۱۸	۴-۱۲-۱- فروالکتریسیته هندسی
۱۹	۵-۱۲-۱- چندفرویی‌های نوع دو
۱۹	۶-۱۲-۱- چندفرویی‌های نوع دو مارپیچی
۲۰	۷-۱۲-۱- چندفرویی‌های نوع دو با ساختار مغناطیسی به خط شده
۲۱	۱۳-۱- نانومغناطیس
۲۱	۱-۱۳-۱- ویژگی‌های مواد نانومغناطیس
۲۵	فصل ۲- فریت ششگوشی استرانسیوم
۲۶	۱-۲- مقدمه

۲۶	۲-۲- فریت‌های شش‌گوشی
۲۸	۳-۲- فریت شش‌گوشی نوع M
۳۰	۱-۳-۲- ویژگی‌های مغناطیسی فریت‌های شش‌گوشی نوع M
۳۲	۲-۳-۲- ویژگی‌های دی‌الکتریکی فریت‌های نوع M
۴۰	۳-۳-۲- ویژگی‌های اپتیکی در فریت‌های نوع M
۴۲	۴-۲- مروری بر مقالات فریت شش‌گوشی استرانسیوم
۴۳	۱-۴-۲- سنتز فاز خالص فریت استرانسیوم
۴۷	۲-۴-۲- جانشینی در ساختار فریت شش‌گوشی استرانسیوم

فصل ۳- روش تهیه نانومواد و دستگاه‌های مشخصه‌یابی مورد استفاده ۵۷

۵۸	۱-۳- مقدمه
۵۸	۲-۲- روش‌های تهیه فریت‌های شش‌گوشی مورد مطالعه
۵۹	۱-۲-۳- روش گرما آبی
۰/۰۵ ، ۰/۱ ، ۰/۱۵)	۲-۲-۳- تهیه نمونه‌های فریت شش‌گوشی استرانسیوم و آلیش یافته با سریم (
۶۰	۰/۰ ، $Sr_{1-x}Ce_xFe_{12}O_{19}$ به روش گرما آبی
۶۰	۳-۲-۳- روش سل ژل
۶۳	۴-۲-۳- سنتز نانوذرات فریت شش‌گوشی استرانسیوم و آلیش یافته با عناصر مختلف به روش سل ژل خود احتراقی
۶۴	۳-۳- دستگاه‌های مشخصه‌یابی مورد استفاده
۶۴	۱-۳-۳- پراش پرتو ایکس XRD
۶۶	۲-۳-۳- بهسازی ریتولد
۶۹	۳-۳-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی FESEM
۶۹	۴-۳-۳- طیف سنجی FTIR
۷۰	۵-۳-۳- مغناطش سنج نمونه ارتعاشی VSM
۷۱	۶-۳-۳- اندازه‌گیری‌های اپتیکی
۷۲	۷-۳-۳- اندازه‌گیری‌های دی‌الکتریک

فصل ۴- نتایج و بحث ۷۳

۷۴	۱-۴- مقدمه
----	------------

۲-۴- مطالعه تهیه‌ی نانوپودرهای فریت شش‌گوشی استرانسیوم به روش‌های گرما آبی و سل ژل خود احتراقی	۷۴
۴-۲-۱- تهیه نانوپودرهای فریت شش‌گوشی استرانسیوم به روش گرما آبی	۷۴
۴-۲-۲- تهیه‌ی نانوپودر فریت شش‌گوشی استرانسیوم به روش سل ژل خود احتراقی	۷۶
۴-۲-۳- اندازه گیری‌های پراش پرتو ایکس	۷۷
۴-۲-۴- تصویرهای FESEM	۸۰
۴-۲-۵- اندازه گیری‌های FTIR	۸۲
۴-۲-۶- اندازه گیری‌های مغناطیسی	۸۴
۴-۲-۷- اندازه گیری‌های اپتیکی	۸۶
۴-۲-۸- اندازه گیری‌های دی‌الکتริก	۸۹
۴-۳- مطالعه تاثیر جای‌نشانی سریم به جای استرانسیوم در فریت شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده به روش گرما آبی	۹۲
۴-۳-۱- اندازه گیری‌های پراش پرتو ایکس	۹۲
۴-۳-۲- تصویرهای SEM	۹۵
۴-۳-۳- طیف سنجی FTIR	۹۶
۴-۳-۴- اندازه گیری‌های مغناطیسی	۹۷
۴-۳-۵- ویژگی‌های اپتیکی	۱۰۲
۴-۳-۶- ویژگی‌های دی‌الکتริก	۱۰۴
۴-۴- تاثیر جای‌نشانی کلسیم به جای استرانسیوم در فریت شش‌گوشی استرانسیوم به روش سل ژل خود احتراقی	۱۰۶
۴-۴-۱- اندازه گیری‌های پراش پرتو ایکس	۱۰۷
۴-۴-۲- تصویرهای FESEM	۱۱۰
۴-۴-۳- بررسی‌های FTIR	۱۱۳
۴-۴-۴- اندازه گیری‌های مغناطیسی	۱۱۴
۴-۴-۵- ویژگی‌های اپتیکی	۱۱۸
۴-۴-۶- ویژگی‌های دی‌الکتริก	۱۲۰
۴-۵- مطالعه تاثیر جای‌نشانی کلسیم به جای استرانسیوم و روی به جای آهن در ترکیب‌های Sr _{1-x} Ca _x Fe _{12-y} Zn _y O ₁₉	۱۲۳

۱۲۳.....	۴-۵-۱- اندازه گیری های پراش پرتو ایکس
۱۲۷.....	۴-۵-۲- تصویرهای FESEM
۱۲۹.....	۴-۵-۳- بررسی های طیف های FTIR
۱۳۰.....	۴-۵-۴- اندازه گیری های مغناطیسی
۱۳۵.....	۴-۵-۵- ویژگی های اپتیکی
۱۳۷.....	۴-۵-۶- ویژگی های دی الکتریک
Sr _{1-x} Mg _x Fe ₁₂ در	۴-۶- مطالعه تاثیر جای نشانی منیزیم به جای استرانسیوم و روی به جای آهن
۱۳۹.....	19Zn _y O _y
۱۴۰.....	۴-۶-۱- اندازه گیری های پراش پرتو ایکس
۱۴۲.....	۴-۶-۲- تصویرهای FESEM
۱۴۴.....	۴-۶-۳- اندازه گیری های مغناطیسی
۱۴۷.....	۴-۶-۴- اندازه گیری های اپتیکی
۱۴۹.....	۴-۶-۵- ویژگی های دی الکتریک
۱۵۱	فصل ۵- نتیجه گیری و پیشنهادها
۱۵۲.....	۵-۱- نتیجه گیری کلی
۱۵۲.....	۵-۱-۱- تهیه فریت شش گوشه استرانسیوم
۱۵۳.....	۵-۱-۲- آرایش کاتیون های مختلف در فریت شش گوشه استرانسیوم
۱۵۵.....	۵-۲- پیشنهادها
۱۵۷	مراجع

فهرست جداول

جدول ۱-۲	بلوک‌های ساختمانی و فرمول شیمیایی فریت‌های شش‌گوشی مختلف [۲۶].....	۲۷
جدول ۲-۲	قطبش پذیری کاتیون‌های مختلف [۳۳].....	۳۶
جدول ۱-۴	مقادیر σ و R برای بهسازی ریتولد فریت‌های شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده به روش‌های مختلف.....	۷۹
جدول ۲-۴	پارامترهای شبکه به دست آمده از بهسازی ریتولد برای فریت‌های شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده به روش گرما آبی و سل ژل.....	۷۹
جدول ۳-۴	پارامترهای مغناطیسی به دست آمده از حلقه‌های پسماند مغناطیسی برای نمونه‌های فریت شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده با روش گرما آبی و سل ژل خود احتراقی.....	۸۶
جدول ۴-۴	کمیت‌های R بهسازی ریتولد در الگوهای پراش پرتو ایکس.....	۹۴
جدول ۵-۴	ثابت‌های شبکه، نسبت c/a، اندازه بلورک و کرنش در نانوپودرها محاسبه شده با نرم افزار MAUD.....	۹۴
جدول ۶-۴	پارامترهای مغناطیسی نمونه‌های $Sr_{1-x}Ce_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5$).....	۹۹
جدول ۷-۴	ثابت‌های شبکه، اندازه بلورک و مقادیر کمیت‌های R برای نانوذرات تهیه شده.....	۱۰۹
جدول ۸-۴	پارامترهای مغناطیسی به دست آمده از حلقه‌های پسماند برای نمونه‌های $(0/1, 0/1.5, 0/2)$	۱۱۶
جدول ۹-۴	گاف نواری اپتیکی نمونه‌های $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5, 0/2$) پخت داده شده در دماهای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد.....	۱۲۰
جدول ۱۰-۴	مقادیر R و خوبی برازش σ برای بهسازی‌های ریتولد انجام شده برای نمونه‌های $(0/75, 0/50, 0/25, 0/1.5, 0/1, 0/0.5, 0/0)$	۱۲۵
جدول ۱۱-۴	ثابت‌های شبکه، اندازه متوسط بلورک‌ها، کرنش برای نمونه‌های $(0/75, 0/50, 0/25, 0/1.5, 0/1, 0/0.5, 0/0)$	۱۲۶
جدول ۱۲-۴	پارامترهای مغناطیسی به دست آمده از حلقه‌های پسماند برای نمونه‌های $(0/75, 0/50, 0/25, 0/1.5, 0/1, 0/0.5, 0/0)$	۱۳۳

جدول ۴-۱۳ گاف نواری اپتیکی نمونه‌های ($y = ۰/۰, ۰/۲۵, ۰/۵۰, ۰/۷۵$ ؛ $x = ۰/۰, ۰/۰۵, ۰/۱, ۰/۱۵$)
 $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$ (x = ۰/۰, ۰/۰۵, ۰/۱, ۰/۱۵)..... ۱۳۷

جدول ۴-۱۴ مقادیر σ و R بهسازی ریتولد الگوهای پراش پرتو ایکس فریت‌های شش‌گوشی ($y = ۰/۰, ۰/۲۵, ۰/۵۰, ۰/۷۵$ ؛
 $Sr_{1-x}Mg_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$ (x = ۰/۰, ۰/۰۵, ۰/۱, ۰/۱۵)..... ۱۴۱

جدول ۴-۱۵ پارامترهای ساختاری نمونه‌های ($y = ۰/۰, ۰/۲۵, ۰/۵۰, ۰/۷۵$ ؛ $x = ۰/۰, ۰/۰۵, ۰/۱, ۰/۱۵$)
 $Sr_{1-x}Mg_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$ به دست آمده از بهسازی ریتولد الگوهای پراش پرتو ایکس..... ۱۴۲

جدول ۴-۱۶ پارامترهای مغناطیسی نمونه‌های ($y = ۰/۰, ۰/۲۵, ۰/۵۰, ۰/۷۵$ ؛ $x = ۰/۰, ۰/۰۵, ۰/۱, ۰/۱۵$)
 $Sr_{1-x}Mg_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$ به دست آمده از اندازه‌گیری‌های حلقه‌های پسماند..... ۱۴۵

جدول ۴-۱۷ مقادیر گاف نواری اپتیکی برای نمونه‌های ($y = ۰/۰, ۰/۲۵, ۰/۵۰, ۰/۷۵$ ؛ $x = ۰/۰, ۰/۰۵, ۰/۱, ۰/۱۵$)
 $Sr_{1-x}Mg_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$ ۱۴۸

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱ (الف) گشتاور دوقطبی مغناطیسی اسپینی و (ب) گشتاور دوقطبی مغناطیسی اوربیتالی [۶]. ۴
- شکل ۲-۱ انواع نظم گشتاورهای مغناطیسی در مواد مغناطیسی مختلف در حضور میدان مغناطیسی خارجی و در نبود میدان مغناطیسی خارجی اعمالی [۸]. ۵
- شکل ۳-۱ نمایی از حوزه‌های مغناطیسی در ماده مغناطیسی [۱۴]. ۱۰
- شکل ۴-۱ (الف) ماده نامغناطیده، (ب) ماده در حین نامغناطیدگی و (ج) ماده مغناطیده [۱۴]. ۱۰
- شکل ۵-۱ تغییرات مغناطش حوزه‌ها به وسیله‌ی جابه‌جایی دیوارها [۱۴]. ۱۱
- شکل ۶-۱ تغییرات مغناطش در اثر میدان مغناطیسی اعمالی بر نمونه [۱۱]. ۱۳
- شکل ۷-۱ تغییرات حوزه‌های مغناطیسی در اثر اعمال میدان مغناطیسی خارجی [۱۱]. ۱۴
- شکل ۸-۱ حلقه‌ی پسماند الکتریکی [۱۶]. ۱۵
- شکل ۹-۱ ایجاد فروالکتریسیته به علت جابه‌جایی یون فلز واسطه در ساختار [۱۷]. ۱۷
- شکل ۱۰-۱ طرحواره‌ای از ایجاد فروالکتریسیته ناشی از جفت‌های تنها [۱۷]. ۱۷
- شکل ۱۱-۱ قطبش ایجاد شده ناشی از نظم بار [۱۷]. ۱۸
- شکل ۱۲-۱ فرآیند تولید قطبش در $YMnO_3$ [۱۷]. ۱۹
- شکل ۱۳-۱ (الف) قطبش ندارد، (ب) قطبش دارد و (پ) قطبش ندارد [۱۷]. ۲۰
- شکل ۱۴-۱ نمایی از وابستگی وادارندگی به اندازه در نانوذرات [۱۰]. ۲۲
- شکل ۱۵-۲ نمایش بلوک‌های S، R و T سازنده‌ی فریت‌های شش‌گوشی [۱]. ۲۸
- شکل ۱۶-۲ ساختار فریت شش‌گوشی نوع M به صورت توالی بلوک‌های RSR^*S^* [۱]. ۲۹
- شکل ۱۷-۲ ساختار بلورین (چپ) و مغناطیسی (راست) فریت شش‌گوشی استرانسیوم [۲۸]. ۳۲
- شکل ۱۸-۲ بار ذخیره شده در خلاء و در حضور ماده دی‌الکتریک [۲۹]. ۳۴
- شکل ۱۹-۲ مدل کوپس که در آن ماده شامل دانه‌هایی با رسانایی بالا و لایه‌هایی (مرزهای دانه) با رسانایی ضعیف که دانه‌ها را از یکدیگر جدا می‌کند، در نظر گرفته می‌شود [۳۶]. ۴۰
- شکل ۲۰-۲ نمایشی ساده از گذار نواری. گاف مستقیم (a) مجاز و (b) ممنوع که جذب فوتون با انرژی E_g می‌تواند بدون نیاز به فوتون اتفاق بیفتد. (c) گاف غیر مستقیم که برای جذب فوتون وجود فوتون لازم است [۵۵]. ۴۲
- شکل ۲۱-۲ طیف XRD نمونه‌های تهیه شده با (الف) $Fe/Sr=12$ ، (ب) $Fe/Sr=11$ ، (ج) $Fe/Sr=10$ و (د) $Fe/Sr=9$ بازپخت شده در دمای $900^\circ C$ [۵۹]. ۴۴

شکل ۲-۸: طیف XRD نمونه‌های فریت استرانسیوم قبل (الف، ب) و بعد (ج، د) از شستشو با اسید. ۴ = Fe/Sr (الف، ج) و Fe/Sr = ۵ (ب، د) [۶۰]. ۴۵

شکل ۲-۹: رفتار مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده (الف) قبل از شستشو با اسید و (ب) بعد از شستشو با اسید در نمونه $R_{Fe/Sr} = ۵$ [۶۰]. ۴۵

شکل ۲-۱۰: طیف XRD نمونه‌های فریت استرانسیوم بازپخت داده شده در دماهای ۷۵۰°C ، ۸۵۰°C و ۹۵۰°C [۲۷]. ۴۶

شکل ۲-۱۱: رفتار مغناطیسی نمونه‌های بازپخت داده شده در دماهای ۸۵۰°C ، ۹۵۰°C و ۱۰۵۰°C [۲۷]. ۴۷

شکل ۲-۱۲: طیف XRD فریت‌های شش‌گوشی استرانسیوم آلائیده شده با Er-Ni (الف) $x=0.0$ ، $y=0.0$ (ب)؛ $x=0.05$ ، $y=0.05$ (ج)؛ $x=0.1$ ، $y=0.1$ (د)؛ $x=0.15$ ، $y=0.15$ [۶۱]. ۴۸

شکل ۲-۱۳: رفتار مغناطیسی نمونه‌های ساخته شده [۶۱]. ۴۹

شکل ۲-۱۴: نمودار تغییرات ثابت دی‌الکتریک نمونه‌های آلایش شده با Er-Ni [۶۱]. ۴۹

شکل ۲-۱۵: نمودار تغییرات تانژانت اتلاف نمونه‌های آلایش شده با Er-Ni [۶۱]. ۵۰

شکل ۲-۱۶: طیف XRD نمونه خالص و آلایش یافته بازپخت شده در دماهای مختلف [۶۲]. ۵۱

شکل ۲-۱۷: حلقه پسماند مغناطیسی نمونه خالص و (د) آلایش یافته بازپخت شده در دمای ۱۳۰۰°C [۶۲]. ۵۱

شکل ۲-۱۸: طیف XRD نمونه‌های آلایش یافته و بازپخت شده در دماهای مختلف [۶۳]. ۵۲

شکل ۲-۱۹: (الف) بررسی اثر دمای بازپخت بر خواص مغناطیسی. (ب) بررسی میزان آلایش بر خواص مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده [۶۳]. ۵۳

شکل ۲-۲۰: طیف XRD نمونه‌های $\text{SrCe}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ [۶۴]. ۵۴

شکل ۲-۲۱: حلقه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌های $(0 \leq x \leq 0.5)$ $\text{SrCe}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ۵۵

شکل ۲-۲۲: طیف XRD نمونه‌های فریت شش‌گوشی استرانسیوم آلائیده شده با سریوم و روی ($0/75$)، $0/50$ ، $0/25$ ، $0/00$ ؛ $y = 0/00$ ، $0/25$ ، $0/50$ ، $0/75$ [۶۵]. $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ (x = ۰/۰۰۰، ۰/۰۲۵، ۰/۰۵۰، ۰/۰۷۵؛ y = ۰/۰۰، ۰/۲۵، ۰/۵۰، ۰/۷۵) ۵۶

شکل ۲-۲۳: حلقه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌های ($0/75$)، $0/50$ ، $0/25$ ، $0/00$ ؛ $y = 0/00$ ، $0/25$ ، $0/50$ ، $0/75$ [۶۵]. $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ (x = ۰/۰۰۰، ۰/۰۲۵) ۵۶

شکل ۳-۱: تهیه مواد از طریق روش سل ژل: شکل‌های متفاوت مواد تهیه شده (چپ) و روش سل ژل برای تهیه شکل‌های مختلف مواد (راست) [۷۹]. ۶۲

شکل ۳-۲: نمایی از روش سل-ژل خود احتراقی. ۶۳

شکل ۴-۱ الگوهای پراش پرتو ایکس برای نانوپودرهای فریت شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده با ۷ = pH و نسبت‌های مختلف Fe/Sr پخت داده شده در دمای ۱۱۰۰ سانتی‌گراد به مدت یک ساعت. ۷۵

شکل ۴-۲ الگوهای پراش پرتو ایکس برای نانوپودرهای فریت شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده با روش گرما آبی، ۱۳ = pH و نسبت‌های مختلف Fe/Sr پخت داده شده در دمای ۱۱۰۰ سانتی‌گراد به مدت یک ساعت. ۷۶

شکل ۴-۳ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های فریت شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده به روش سل ژل و پخت داده شده در دماهای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد. ۷۷

شکل ۴-۴ بهسازی ریتولد نمونه‌ی فریت شش‌گوشی استرانسیوم $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ تهیه شده با روش گرما آبی و پخت داده شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت. ۷۸

شکل ۴-۵ بهسازی ریتولد نمونه‌های فریت شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده به روش سل ژل خود احتراقی و پخت داده شده در دماهای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت. ۷۸

شکل ۴-۶ تصویرهای FESEM برای فریت شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده با روش گرما آبی پخت داده شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد. ۸۰

شکل ۴-۷ تصویرهای FESEM فریت شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده با روش سل ژل خود احتراقی و پخت داده شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد. ۸۱

شکل ۴-۸ تصویرهای FESEM نمونه‌های فریت شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده به روش سل ژل خود احتراقی پخت داده شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد. ۸۲

شکل ۴-۹ طیف‌های FTIR فریت‌های شش‌گوشی تهیه شده به روش گرما آبی و سل ژل خود احتراقی. ۸۳

شکل ۴-۱۰ حلقه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌های فریت شش‌گوشی تهیه شده به روش گرما آبی و سل ژل خود احتراقی. ۸۶

شکل ۴-۱۱ طیف بازتاب بر حسب طول موج برای فریت شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده به روش گرما آبی و سل ژل خود احتراقی. ۸۸

شکل ۴-۱۲ گاف نواری اپتیکی فریت‌های شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده با روش گرما آبی (بالا) و سل ژل خود احتراقی (پایین). ۸۹

شکل ۴-۱۳ تغییرات ثابت دی‌الکتریک بر حسب فرکانس برای فریت‌های شش‌گوشی تهیه شده به روش گرما آبی و سل ژل خود احتراقی. ۹۱

شکل ۴-۱۴ تغییرات اتلاف دی‌الکتریک بر حسب فرکانس برای فریت‌های شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده به روش گرما آبی و سل ژل خود احتراقی. ۹۱

شکل ۴-۱۵ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های $Sr_{1-x}Ce_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5$) پخت داده شده در دمای $1100^\circ C$ به مدت یک ساعت. ۹۳

شکل ۴-۱۶ نمونه‌های از بهسازی ریتولد الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌ی $SrFe_{12}O_{19}$. نقاط مشکی رنگ داده‌های تجربی، خط قرمز رنگ الگوی شبیه سازی شده و منحنی آبی رنگ پایین تفاضل داده‌های تجربی و شبیه سازی شده را نشان می‌دهند. ۹۴

شکل ۴-۱۷ تصویرهای FESEM نمونه‌های $Sr_{1-x}Ce_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5$) ۹۵

شکل ۴-۱۸ تصویرهای FESEM برای نمونه‌های $0/0.5$ و $0/0$ ۹۶

شکل ۴-۱۹ طیف‌های FTIR برای نمونه‌های $Sr_{1-x}Ce_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5$) ۹۷

شکل ۴-۲۰ حلقه‌های پسماند مغناطیسی برای نمونه‌های $Sr_{1-x}Ce_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5$) ۹۹

شکل ۴-۲۱ تغییرات M_s و H_c بر حسب مقدار $Ce(x)$ ۱۰۱

شکل ۴-۲۲ طیف‌های بازتاب بر حسب طول موج برای نمونه‌های $Sr_{1-x}Ce_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5$) ۱۰۳

شکل ۴-۲۳ تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه‌های $Sr_{1-x}Ce_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5$) ۱۰۴

شکل ۴-۲۴ ثابت دی‌الکتریک بر حسب فرکانس برای نمونه‌های $Sr_{1-x}Ce_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5$) ۱۰۵

شکل ۴-۲۵ تغییرات اتلاف دی‌الکتریک با فرکانس اعمالی برای نمونه‌های $Sr_{1-x}Ce_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5$) ۱۰۶

شکل ۴-۲۶ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5, 0/2$) پخت داده شده در دمای $900^\circ C$ ۱۰۸

شکل ۴-۲۷ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5, 0/2$) پخت داده شده در دمای $1100^\circ C$ ۱۰۸

شکل ۴-۲۸ بهسازی ریتولد الگوهای پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های $x = 0/1$ (بالا) و $x = 0/1.5$ (پایین) پخت داده شده در دمای $900^\circ C$ (بالا) و $1100^\circ C$ (پایین). ۱۰۹

شکل ۴-۲۹ تصویرهای FESEM نمونه‌های $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5, 0/2$) پخت داده شده در دمای $900^\circ C$ برای $1h$ ۱۱۱

شکل ۴-۳۰ تصاویرهای FESEM برای نمونه‌های ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5, 0/2$) $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12}O_{19}$ پخت داده شده در دمای $1100^\circ C$ برای ۱ h ۱۱۲

شکل ۴-۳۱ طیف‌های FTIR برای نمونه‌های $x = 0/0$ و $x = 0/2$ $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12}O_{19}$ پخت داده شده در دماهای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد برای یک ساعت (بالا) طیف‌ها در بازه طول موجی کوچک‌تر (پایین) ۱۱۴

شکل ۴-۳۲ حلقه‌های پسماند برای نمونه‌های ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5, 0/2$) $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12}O_{19}$ پخت داده شده در دماهای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت ۱۱۵

شکل ۴-۳۳ تغییرات طیف‌های بازتاب بر حسب طول موج برای نمونه‌های ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5, 0/2$) $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12}O_{19}$ پخت داده شده در دماهای $900^\circ C$ و $1100^\circ C$ ۱۱۸

شکل ۴-۳۴ منحنی‌های $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه‌های ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5, 0/2$) $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12}O_{19}$ پخت داده شده در دماهای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد ۱۱۹

شکل ۴-۳۵ تغییرات ثابت دی‌الکتریک (ϵ) و اتلاف دی‌الکتریک ($\tan\delta$) بر حسب فرکانس اعمالی برای نمونه‌های ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5, 0/2$) $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12}O_{19}$ پخت داده شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد ۱۲۱

شکل ۴-۳۶ تغییر ثابت دی‌الکتریک (ϵ) و اتلاف دی‌الکتریک ($\tan\delta$) بر حسب فرکانس اعمالی برای نمونه‌های ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5, 0/2$) $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12}O_{19}$ پخت داده شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد ۱۲۲

شکل ۴-۳۷ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های ($y = 0/0, 0/2.5, 0/5.0, 0/7.5$) $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$ ($x = 0/0$) پخت داده شده در دمای $900^\circ C$ به مدت یک ساعت ۱۲۵

شکل ۴-۳۸ بهسازی ریتولد الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های ($y = 0/0, 0/2.5, 0/5.0, 0/7.5$) $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1$) ۱۲۶

شکل ۴-۳۹ تصاویرهای FESEM نمونه‌های ($x = 0/0, 0/0.5$; $y = 0/0, 0/0.5$) $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$ پخت داده شده در دمای $900^\circ C$ برای ۱ h ۱۲۸

شکل ۴-۴۰ تصاویرهای FESEM برای نمونه‌های ($y = 0/5, 0/7.5$; $x = 0/1, 0/1.5$) $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$ پخت داده شده در دمای $900^\circ C$ برای ۱ h ۱۲۹

شکل ۴-۴۱ طیف‌های FTIR برای نمونه‌های ($y = 0/0, 0/2.5, 0/5.0, 0/7.5$; $x = 0/0.5, 0/1, 0/1.5$) $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$ پخت داده شده در دماهای ۹۰۰ درجه سانتی گراد برای یک ساعت. (پایین) بزرگنمایی بازه‌ی $400-1000\text{ cm}^{-1}$ مربوط به جایگاه‌های هشت وجهی و چهاروجهی ۱۳۱

شکل ۴-۴۲ حلقه‌های پسماند برای نمونه‌های ($y = 0/0, 0/25, 0/50, 0/75$; $x = 0/0, 0/1, 0/15$)،
 $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$ ($x = 0/0$) پخت شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت... ۱۳۳
شکل ۴-۴۳ طیف‌های بازتاب بر حسب طول موج برای نمونه‌های ($y = 0/0, 0/25, 0/50, 0/75$)؛
 $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$ ($x = 0/0, 0/05, 0/1, 0/15$) ۱۳۶
شکل ۴-۴۴ منحنی‌های $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه‌های ($y = 0/0, 0/25, 0/50, 0/75$; $x = 0/15$)،
 $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$ ($x = 0/0, 0/05, 0/1$) پخت داده شده در دماهای ۹۰۰ درجه سانتی گراد... ۱۳۷
شکل ۴-۴۵ تغییرات ثابت دی‌الکتریک بر حسب فرکانس برای نمونه‌های ($y = 0/0, 0/25, 0/50, 0/75$)
 $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$ ($x = 0/0, 0/05, 0/1, 0/15$; $y = 0/0, 0/25, 0/50, 0/75$) ۱۳۹
شکل ۴-۴۶ تغییرات اتلاف دی‌الکتریک بر حسب فرکانس برای نمونه‌های ($y = 0/0, 0/25, 0/50, 0/75$)
 $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$ ($x = 0/0, 0/05, 0/1, 0/15$; $y = 0/0, 0/25, 0/50, 0/75$) ۱۳۹
شکل ۴-۴۷ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های فریت شش‌گوشی ($y = 0/0, 0/25, 0/50, 0/75$; $x = 0/1$)
 $Sr_{1-x}Mg_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$ ($x = 0/0, 0/05$) ۱۴۱
شکل ۴-۴۸ بهسازی ریتولد برای نمونه‌های ($y = 0/0, 0/25, 0/50, 0/75$) $Sr_{0.95}Mg_{0.05}Fe_{12-y}Zn_yO_{19}$ ۱۴۱
شکل ۴-۴۹ تصاویر FESEM برای نمونه‌های ($y = 0/0, 0/25, 0/50, 0/75$; $x = 0/0, 0/05$) $Sr_{1-x}Mg_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$ ۱۴۳
شکل ۴-۵۰ حلقه‌های پسماند مغناطیسی برای نمونه‌های ($y = 0/0, 0/25, 0/50, 0/75$; $x = 0/0, 0/05$) $Sr_{1-x}Mg_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$ ۱۴۴
شکل ۴-۵۱ طیف‌های بازتاب نمونه‌های ($y = 0/0, 0/25, 0/50, 0/75$; $x = 0/0, 0/05$) $Sr_{1-x}Mg_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$ ۱۴۸
شکل ۴-۵۲ منحنی‌های تغییرات $(F(R)h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه‌های ($y = 0/0, 0/25, 0/50, 0/75$)
 $Sr_{1-x}Mg_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$ ($x = 0/0, 0/05$) ۱۴۸
شکل ۴-۵۳ تغییرات ثابت دی‌الکتریک بر حسب فرکانس برای نمونه‌های ($y = 0/0, 0/25, 0/50, 0/75$)
 $Sr_{1-x}Mg_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$ ($x = 0/0, 0/05$) ۱۵۰
شکل ۴-۵۴ تغییرات اتلاف دی‌الکتریک بر حسب فرکانس برای نمونه‌های ($y = 0/0, 0/25, 0/50, 0/75$)
 $Sr_{1-x}Mg_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$ ($x = 0/0, 0/05$) ۱۵۰

فصل ۱- مقدمه

دو دسته شناخته شده از مواد مغناطیسی، فلزهای مغناطیسی و سرامیک‌های مغناطیسی هستند. مواد سرامیکی مغناطیسی، اگر جزء اصلی تشکیل دهنده‌ی آن‌ها اکسید آهن باشد، فریت نامیده شده و به سه دسته اسپینل‌ها، گارنت‌ها و فریت‌های شش‌گوشی تقسیم‌بندی می‌شوند. اسپینل‌ها و گارنت‌ها دارای ساختار مکعبی می‌باشند. فریت‌های شش‌گوشی اولین بار در دهه ۱۹۵۰ کشف شدند و دارای شش نوع M، Y، Z، W، X و U می‌باشند [۱-۵]. مواد فریت شش‌گوشی ناهمسانگردی و میدان وادارندگی بالایی دارند و از مغناطش اشباع و مقاومت الکتریکی بالایی برخوردار هستند، در ضمن پایداری شیمیایی این نوع از فریت‌ها بسیار بالا است.

ویژگی جذاب دیگر مواد فریت‌های شش‌گوشی، جفت شدگی درجات آزادی الکتریکی و مغناطیسی در این مواد است به صورتی که دو نوع از نظم یافتگی فرومغناطیسی و فروالکتریکی می‌تواند به طور همزمان در فریت‌های شش‌گوشی وجود داشته باشد. از طرف دیگر، کاربردهای وسیع این مواد مغناطیسی به عنوان ذخیره کننده اطلاعات، آهن‌رباهای دائمی، مواد جاذب امواج الکترومغناطیس در صنایع الکترونیک و آنتن‌های مخابراتی موجب گسترش علاقه‌مندی‌ها به فریت‌های شش‌گوشی شده است. ویژگی فریت‌های شش‌گوشی به شدت وابسته به کاتیون‌های اضافه شده به جایگاه‌های موجود در ساختار بلورین می‌باشند. جای‌نشانی کاتیون‌های مختلف در ساختار شش‌گوشی فریت سبب تغییر کسر اشغال در جایگاه‌ها توسط یون‌های مغناطیسی موجود در شبکه می‌شود و در نتیجه خواص ماده تغییر می‌کند. روش سنتز نانوذرات این نوع از سرامیک‌های مغناطیسی نیز بسیار پراهمیت است و در بهبود خواص ساختاری و مغناطیسی آن موثر می‌باشد.

در این رساله، فریت استرانسیوم ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) و آلاییده با جانشانی عناصر مختلف در جایگاه‌های استرانسیوم و آهن سنتز و تاثیر این جانشانی‌ها بر ویژگی‌های ساختاری، مورفولوژی، اپتیکی، دی‌الکتریکی و مغناطیسی آنها مطالعه شده است. فصل حاضر مقدمه‌ای بر این پژوهش است و به بیان کلی پیرامون موضوع مورد بررسی پرداخته شده است.

در فصل دوم به صورت اجمالی به ویژگی‌های مواد چند فروپیک، مبانی نظریه مغناطیسی مواد، برهم‌کنش‌های مغناطیسی در آن‌ها و دسته‌بندی مواد مغناطیسی پرداخته شده است.

در فصل سوم فیزیک فریت شش‌گوشی استرانسیوم از نقطه نظر ساختار بلوری، الکترونی و مغناطیسی مورد بررسی قرار گرفته و در پایان این فصل به مروری مختصر بر مطالعات انجام شده در زمینه فریت شش‌گوشی استرانسیوم پرداخته شده است.

در فصل چهارم روش‌های تهیه فریت‌های شش‌گوشی مورد بررسی در این رساله (روش‌های گرما آبی و سل ژل خود احتراقی) به صورت مختصر توضیح داده شده اند و در ادامه دستگاه‌های مختلفی که برای اندازه گیری ویژگی‌های فریت‌ها مورد استفاده قرار گرفته، معرفی شده است.

در فصل پنجم نتایج حاصل از اندازه گیری‌های مختلف انجام شده آورده شده و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است.

در فصل ششم نتیجه گیری نهایی از نتایج این پژوهش به اختصار بیان و پیشنهاداتی برای ادامه کار ارائه گردیده است.

۱-۱- مقدمه

فریت‌های شش‌گوشی دسته‌ای از مواد مغناطیسی بوده که دارای خصوصیات فروالکتریک می‌باشند و در نتیجه جزء مواد چند فروپی هستند. بنابراین در این فصل به معرفی و بیان برخی مفاهیم فیزیکی، مغناطیسی و خواص مواد چند فروپی می‌پردازیم.

۱-۲- گشتاور مغناطیسی^۱

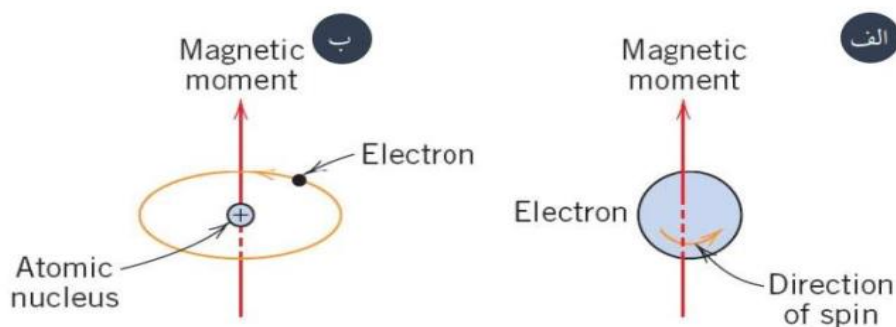
به طور کلی حرکت هر ذره باردار باعث ایجاد میدان مغناطیسی در اطراف خود می‌شود. با در نظر گرفتن این مطلب، منشأ خواص مغناطیسی مواد ناشی از حرکت الکترون‌ها به دور خود و حرکت در

¹ Magnetic Moment

اطراف هسته‌ی اتم‌ها است که به ترتیب ایجاد گشتاور دو قطبی مغناطیسی اسپینی μ_s و گشتاور دو قطبی مغناطیسی اربیتالی μ_{orbit} می‌کند (شکل ۱-۱ را ببینید). الکترون در حال چرخش به دور هسته می‌تواند به صورت یک حلقه‌ی حامل جریان در نظر گرفته شود که میدان مغناطیسی کوچکی تولید می‌کند. به این میدان مغناطیسی یک گشتاور مغناطیسی نسبت داده می‌شود.

سهم گشتاور مغناطیسی مداری برابر $m_l \mu_B$ است که μ_B مگنتون بور (رابطه (۱-۱)) و برابر با $9.27 \times 10^{-24} \text{ (Am}^2\text{)}$ و m_l عدد کوانتومی مغناطیسی است که می‌تواند مقادیر صحیح به صورت $\pm 1, \dots, 0$ داشته باشد و گشتاور کل یک اتم، مجموع گشتاورهای مغناطیسی اسپینی و مداری الکترون‌های آن اتم است [۶].

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (1-1)$$



شکل ۱-۱ (الف) گشتاور دو قطبی مغناطیسی اسپینی و (ب) گشتاور دو قطبی مغناطیسی اربیتالی [۶].

۱-۳- پذیرفتاری مغناطیسی^۱ (χ)

پذیرفتاری مغناطیسی به صورت پاسخ ماده‌ی مغناطیسی به میدان اعمالی خارجی H تعریف و برای میدان dc به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2-1)$$

و برای میدان ac پذیرفتاری به صورت زیر تعریف می‌شود [۷]:

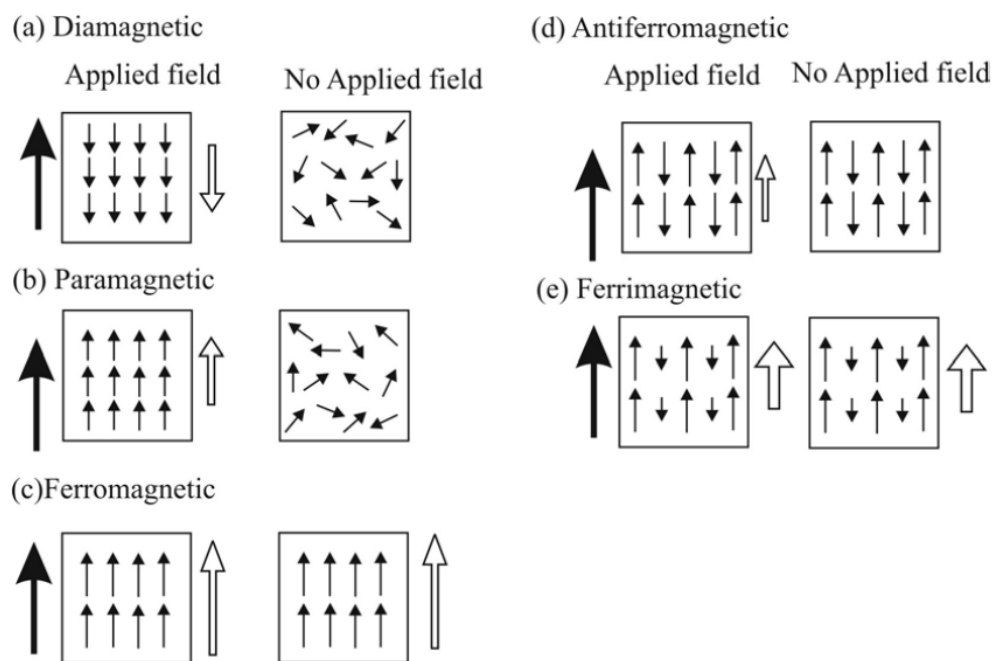
¹ Magnetic Susceptibility

$$\chi_{ac} = \frac{dM}{dH} \quad (3-1)$$

۴-۱- تقسیم‌بندی مواد بر اساس پاسخ آن‌ها نسبت به میدان

مغناطیسی اعمالی

مواد مغناطیسی را می‌توان با توجه به پاسخ‌شان به میدان مغناطیسی اعمالی خارجی طبقه‌بندی کرد. پنج نوع ویژگی مغناطیسی متفاوت در مواد می‌تواند به صورت دیامغناطیس، پارامغناطیس، فرومغناطیس، پادفرومغناطیس و فری مغناطیس بیان شوند که در شکل ۲-۱ نحوه آرایش گشتاورها در هر دسته نشان داده شده‌اند.



شکل ۲-۱ انواع نظم گشتاورهای مغناطیسی در مواد مغناطیسی مختلف در حضور میدان مغناطیسی خارجی و در نبود میدان مغناطیسی خارجی اعمالی [۸].

دیامغناطیس^۱: خواص مغناطیسی این مواد غیردائمی و فقط در حضور میدان مغناطیسی خارجی اعمالی وجود خواهد داشت. گشتاور مغناطیسی القایی بسیار کوچک و خلاف جهت میدان اعمالی است و متناسب با شدت میدان خارجی و مستقل از دماست. گشتاور مغناطیسی کل در مقیاس

^۱ Diamagnetic

ماکروسکوپی صفر می‌باشد. پدیده‌ی دیامغناطیس با القای الکترومغناطیسی ایجاد شده و مستقل از ساختار اتمی ماده است. به همین دلیل این پدیده در تمام مواد در حضور میدان مغناطیسی خارجی روی می‌دهد. دیامغناطیس بر اثر تغییر در حرکت اوربیتالی الکترون‌ها ناشی از میدان مغناطیسی اعمالی پدید می‌آید.

بر حسب پیکربندی الکترونی مواد، دیامغناطیس در موادی با لایه‌های الکترونی پر دیده می‌شود که گشتاورهای مغناطیسی زوج می‌شوند و جمع گشتاورهای مغناطیسی همدیگر را خنثی می‌کند. اندازه گشتاور مغناطیسی ایجاد شده با اعمال میدان فوق العاده کوچک است و در جهت عکس میدان اعمالی است که این علت پذیرفتاری مغناطیسی منفی χ در مواد دیامغناطیس است. در این مواد تغییرات گشتاور مغناطیسی در حضور میدان خارجی فقط ناشی از قانون لنز^۱ است [۹].

پارامغناطیس^۲: همه انواع دیگر رفتار مغناطیسی در موادی مشاهده می‌شوند که در ترازهای اتمی، اغلب در ترازهای ۴f یا ۳d هر اتم، الکترون‌های زوج نشده وجود داشته باشد. موادی که گشتاورهای مغناطیسی اتمی جفت نشده دارند، رفتار پارامغناطیس را نشان می‌دهند [۱۰]. هر اتم در این مواد دارای گشتاور دو قطبی دائمی است که در غیاب میدان مغناطیسی خارجی با حذف کامل گشتاورهای مغناطیسی اسپینی و مداری اتم‌ها با یکدیگر، گشتاور مغناطیسی کل ماده نیز صفر می‌شود. هنگام اعمال میدان مغناطیسی، هر گشتاور مغناطیسی اتمی به تنهایی با میدان هم جهت می‌شود و باعث گشتاور مغناطیسی خالصی در ماده با اندازه‌ی بسیار کمی در جهت میدان مغناطیسی می‌شود. این مواد موجب تقویت جزئی میدان مغناطیسی می‌شوند و دارای پذیرفتاری مغناطیسی مثبت هستند. پذیرفتاری مواد پارامغناطیس تابع درجه حرارت است. پیرکوری^۳ موفق شد رابطه‌ی بین دما و پذیرفتاری مغناطیسی را در این مواد مشخص کند،

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (۴-۱)$$

^۱ Lenz's law

^۲ Paramagnetic

^۳ Pierre Curie

که در این رابطه C ثابت کوری است [۹].

فرومغناطیس: مواد فرومغناطیس دارای گشتاورهای مغناطیسی اتمی هم جهت با یکدیگر و با اندازه‌ی مساوی هستند و ساختارهای بلورین‌شان اجازه‌ی برهمکنش‌های جفت شدگی مستقیم بین گشتاورها را می‌دهد که چگالی شار را به طور قوی افزایش می‌دهد (مانند آهن و نیکل) [۱۰]. فرومغناطیس ویژگی است که وقتی ماده در میدان مغناطیسی قرار می‌گیرد مغناطیده می‌شود و مغناطیدگی خود را تا مدتی حتی بعد از برداشتن میدان نیز حفظ می‌کند. ماده‌ی فرومغناطیس نیز مانند پارامغناطیس دارای الکترون جفت نشده است. گشتاور مغناطیسی این مواد تمایل به جهت‌گیری در راستای میدان مغناطیسی اعمالی دارند از این رو با حذف میدان همچنان خاصیت مغناطیسی خود را حفظ می‌کنند. پدیده‌ی فرومغناطیس در دمایی پایین تر از دمای کوری ظاهر می‌شود. ماده‌ی فرومغناطیس در دماهای بالاتر از دمای کوری ویژگی‌های مغناطیسی‌اش را به دلیل افزایش انرژی گرمایی و بی‌نظمی در گشتاورهای مغناطیسی اتمی از دست می‌دهد. دمای کوری دمایی است که بالاتر از آن، سیستم از فاز فرومغناطیس به پارامغناطیس گذار می‌کند.

پادفرومغناطیس^۱: پادفرومغناطیس ویژگی است که در آن گشتاور مغناطیسی اتم‌های مجاور در خلاف جهت یکدیگر قرار می‌گیرند. اغلب پادفرومغناطیس‌ها دارای ساختاری متشکل از دو زیر شبکه هستند. یکی از زیرشبکه‌ها گشتاور مغناطیسی بالا و زیرشبکه‌ی دیگر گشتاور مغناطیسی پایین دارد و بنابراین در مجموع مغناطش کل سیستم صفر است. این مواد در زمزه مواد مغناطیسی با نظم بلند برد قرار دارند. پذیرفتاری این مواد مثبت و از مرتبه 10^{-3} است. با گرم کردن این ماده بر میزان پذیرفتاری افزوده می‌شود به نحوی که با افزایش دما تا دمای مشخصه‌ای که به دمای نیل معروف است سیستم خاصیت پاد فرومغناطیس خود را از دست می‌دهد و پارامغناطیس می‌شود [۱۱، ۱۲].

فری مغناطیس^۲: فری مغناطیس‌ها از دو زیرشبکه تشکیل شده اند و گشتاور مغناطیسی اتم‌ها یا

¹ Anti-Ferromagnetism

² Ferri Magnetic

یون‌ها در این دو زیر شبکه خلاف جهت یکدیگر هستند. مغناطش زیر شبکه‌ها با وجود اینکه در خلاف جهت هم هستند برابر و هم اندازه نیستند و لذا مغناطش کل این مواد صفر نخواهد بود. به دلیل متفاوت بودن میدان مولکولی روی هر زیر شبکه، مغناطش خود به خودی زیر شبکه‌ها در حالت کلی غیر صفر است. فری مغناطیس‌ها همانند فرومغناطیس‌ها در زیر دمای کوری مغناطش خود به خودی دارند و در بالاتر از این دما نظم مغناطیسی از خود نشان نمی‌دهند و پارامغناطیس هستند. فریت‌های شش‌گوشی متعلق به این دسته از مواد هستند. یکی از معروف ترین این فریت‌ها، فریت استرانسیوم است که فرمول شیمیایی آن $SrFe_{12}O_{19}$ می‌باشد. هشت یون Fe^{+3} در این ساختار دارای جهت اسپینی مخالف با چهار یون دیگر Fe^{3+} هستند به نحوی که مغناطش در این ساختار برابر $20 \mu_B$ خواهد شد. این نوع از فریت‌ها به دلیل دارا بودن میدان وادارندگی زیاد در محیط‌های ضبط اطلاعات به کار می‌روند.

۱-۵- ناهمسانگردی‌های مغناطیسی

بدین معنی است که خواص مغناطیسی ماده در جهات مختلف بلوری، متفاوت است. معیار ناهمسانگردی را با ثابت ناهمسانگردی نشان می‌دهیم؛ که شامل K_1 ، K_2 و ... است که پر اهمیت‌ترین آنها K_1 یا ثابت ناهمسانگردی درجه اول است که معمولاً از سایر درجات ناهمسانگردی بزرگتر است. گشتاورهای مغناطیسی در مواد مغناطیسی تمایل دارند در غیاب میدان خارجی در جهت با ناهمسانگردی بالا یا جهت آسان مغناطیسی قرار گیرند. مهمترین انواع ناهمسانگردی‌های مغناطیسی عبارتند از:

ناهمسانگردی مغناطوبلورین^۱: بردار مغناطش در راستای بلورشناسی مشخصی قرار می‌گیرد. برای مثال اغلب مواد با ساختار بلوری مکعبی ساده از نظر بلوری همسانگردند. ولی مواد با ساختار شش

¹ Magnetocrystalline Anisotropy

گوشی (HCP) ناهمسانگردی مغناطیسی بزرگ داشته و جهت آسان مغناطیسی در آنها معمولاً محور C بلور است.

ناهمسانگردی شکل^۱: مغناطش تحت تأثیر شکل ماکروسکوپی جسم قرار می‌گیرد. برای مثال ماده‌های با شکل کروی از نظر شکل همسانگرد و یک لایه نازک در یک جهت ناهمسانگردی شکل دارد که بستگی به ضخامت و نحوه تولید آن دارد.

ناهمسانگردی ناشی از تنش^۲ (مگنتوتنگش): مغناطشی که باعث تغییر شکل خود به خودی می‌شود. در مغناطیس‌های نرم این ناهمسانگردی دارای اهمیت بیشتری است زیرا در مواد سخت مغناطیسی ناهمسانگردی بلوری زیاد است و اثر تنش قابل اغماض می‌گردد.

ناهمسانگردی فصل مشترک و سطح^۳: سطوح و فصل مشترک‌ها به دلیل محیط نامتقارن خود می‌توانند خواص متفاوتی نسبت به ماده کپه ای داشته باشند. می‌دانیم که نسبت سطح به حجم در نانو مواد زیاد است در نتیجه جهت‌گیری اسپینی در سطح با حجم متفاوت می‌شود.

ناهمسانگردی تبدالی^۴: علت بوجود آمدن این ناهمسانگردی، وجود دو فاز متفاوت مغناطیسی (آنتی فرومغناطیس و فرومغناطیس) در یک ماده است. جفت شدگی تبدالی در ساختارهای غیرهمگن باعث می‌شود که رفتار فرومغناطیسی‌ای مشاهده شود که حاوی ناهمسانگردی بالا است [۱۳].

۶-۱- حوزه‌ی مغناطیسی^۵

نواحی از ماده با حجم کوچک که گشتاورهای مغناطیسی موجود در آن دارای جهت‌گیری یکسان هستند را حوزه‌های مغناطیسی می‌نامند. حوزه‌ها توسط دیواره یا مرز حوزه‌ها از یکدیگر متمایز

¹ Shape anisotropy

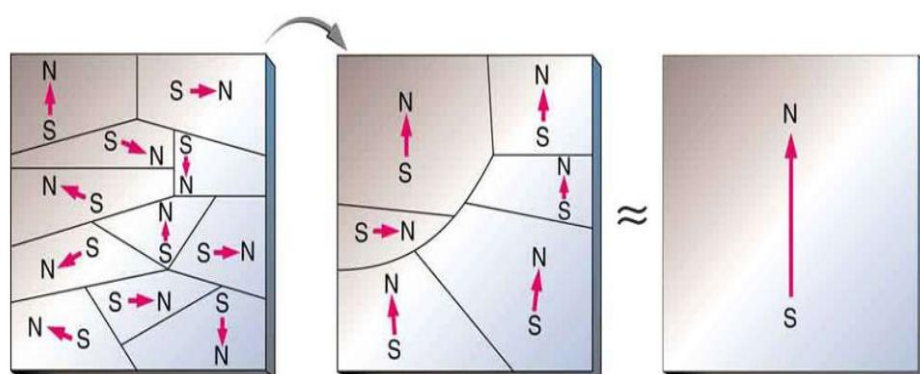
² Magnetostrictive anisotropy

³ Interface anisotropy

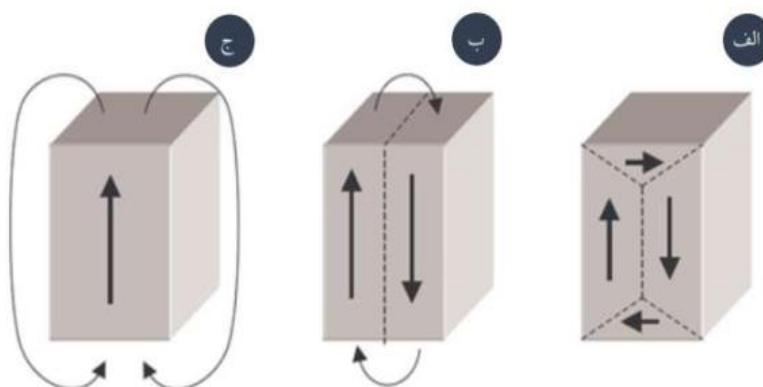
⁴ Exchange anisotropy

⁵ Magnetic Domains

می‌شوند [۱۴]. اگر ماده تنها دارای یک حوزه باشد، در این صورت دیگر نیازی به هم جهت کردن آن با دیگر حوزه‌ها نیست. داشتن فقط یک حوزه مغناطیسی، از خواص بارز نانوذرات به شمار می‌رود. به این ترتیب که، نانوذرات دارای تعداد حوزه‌های کمی هستند و مغناطیده کردن آنها کار ساده‌ای است. از طرف دیگر، بر اساس قانون دوم ترمودینامیک، موادی که از حالت پایدار خارج شده‌اند، تمایل دارند که به حال پایدار خود بازگردند و مغناطیده کردن یک ماده، یک حالت ناپایدار یا شبه پایدار ماده است. اما چون نانوذرات احتیاج به نیروی زیادی برای مغناطیده شدن ندارند و از حالت پایدار خود خیلی فاصله نمی‌گیرند، پس از مغناطیده شدن، تمایل زیادی برای از دست دادن این خاصیت و بازگشت به حالت طبیعی ندارند. از این خاصیت می‌توان برای ساخت محیط‌های ضبط‌های مغناطیسی با حجم ذخیره سازی بالا به خوبی بهره جست.



شکل ۳-۱ نمایی از حوزه‌های مغناطیسی در ماده مغناطیسی [۱۴].



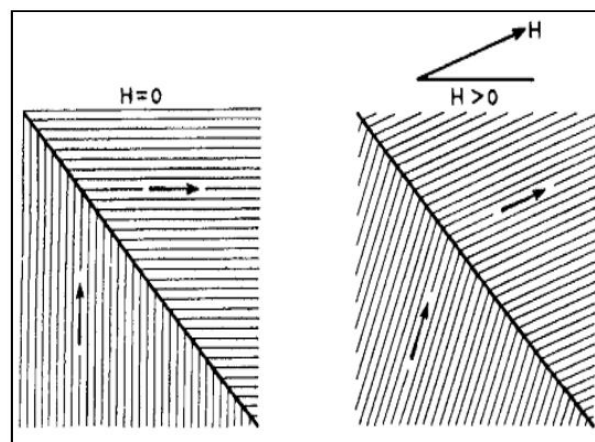
شکل ۴-۱ (الف) ماده نامغناطیده، (ب) ماده در حین نامغناطیدگی و (ج) ماده مغناطیده [۱۴].

۷-۱- دیوارهای مغناطیسی^۱

دیوار حوزه‌های مغناطیسی مفهومی است که می‌توان آن را به دو حالت توضیح داد. در حالت اول به صورت منطقه‌ای کوچک که در آن گشتاورهای مغناطیسی به یک یا هر دو حوزه تعلق دارند و در حالت دوم به صورت ناحیه‌ای تصور می‌گردد که در آن جهت و شدت مغناطش در حال تغییر است. اولین بار دانشمندی به نام بلاخ^۲ بود که ایده منطقه‌ی دگرگونی بردار مغناطش را درون حوزه‌ها ارائه داد، به همین علت به افتخار او به این دیواره حوزه دیواره بلاخ می‌گویند [۱۵].

۸-۱- رفتار دینامیکی حوزه‌های مغناطیسی

دو ساز و کار کلی برای تغییرات جهت مغناطش در حوزه‌های مغناطیسی وجود دارد. اولین سازو کار به وسیله‌ی چرخش مغناطش به سوی میدان مغناطیسی اعمالی عنوان می‌شود. این فرآیند ممکن است باعث چرخش مغناطش از راستای جهت آسان مغناطیسی در بلور به سمت یکی از جهات سخت مغناطیسی شود. این چرخش مغناطش حوزه، به وسیله‌ی جابجایی دیواره‌ها همان گونه که در شکل ۵-۱ نشان داده شده است، می‌باشد. اگر ساختار بلوری تک محوره باشد یا اگر میدان مغناطیسی در خلاف جهت قراردادی مغناطش باشد چرخش دیواره می‌تواند ۱۸۰ درجه باشد.



شکل ۵-۱ تغییرات مغناطش حوزه‌ها به وسیله‌ی جابجایی دیوارها [۱۴].

^۱ Magnetic Walls

^۲ Bloch

سازو کار دیگر برای تغییر جهت مغناطش، آن است که جهت مغناطش ثابت بماند و حجم جایگزیده مربوط به هر حوزه تغییر کند. در این فرآیند دیواره‌هایی که مغناطش آن‌ها در جهت میدان اعمالی است، رشد خواهد کرد و این در حالی است که از اندازه‌ی حوزه‌هایی که مغناطش آنها در خلاف جهت میدان اعمالی است کاسته می‌شود. از این فرآیند تحت عنوان چرخش دیواره‌ی حوزه یاد می‌شود.

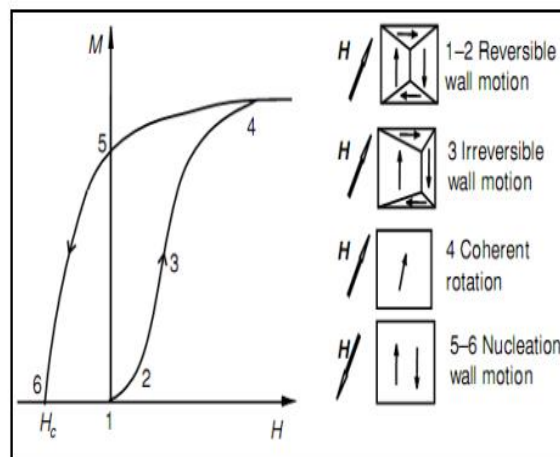
سازوکاری که برای حرکت دیواره‌ی حوزه بیان می‌شود به این صورت است که هنگامی که یک ماده‌ی فرومغناطیس تحت تاثیر میدان مغناطیسی قرار می‌گیرد فرآیندهای مختلفی اتفاق می‌افتد. نخست دیواره‌ی حوزه حرکت خواهد کرد. حوزه‌هایی که به طور طبیعی جهت مغناطش در آن‌ها در راستای میدان اعمالی است رشد خواهند کرد و به تدریج سهم مربوط به حوزه‌هایی که در جهت مخالف میدان اعمالی هستند کاهش خواهد یافت.

در میدان‌های بالاتر چرخش حوزه می‌تواند اتفاق بیفتد و انرژی ناهمسانگردی می‌تواند اهمیت پیدا کند. تحت این شرایط مغناطش می‌تواند به طور ناگهانی بچرخد و به نحوی قرار بگیرد که در راستای محور آسان باشد. فرآیند چرخش حوزه‌ها در میدان مغناطیسی قوی ایجاد می‌شود. حرکت دیواره‌ی حوزه‌ها می‌تواند به کشش‌ها و تنش‌های موجود در نمونه و همچنین ناخالصی‌های روی سطح مربوط شود [۱۴].

۹-۱- حلقه‌ی پسماند

در اثر اعمال میدان خارجی بر یک نمونه‌ی مغناطیسی، حوزه‌های مغناطیسی نمونه تحت تاثیر میدان اعمالی قرار می‌گیرند و این تاثیر باعث تغییر مغناطش کل نمونه می‌شود. شکل ۱-۶ نحوه‌ی تغییرات مغناطش در اثر اعمال میدان خارجی بر یک نمونه‌ی مغناطیسی را نشان می‌دهد. قسمت اولیه‌ی نمودار شامل محدوده‌ی ۱-۲ می‌شود. در این قسمت که قسمت ابتدایی منحنی است نسبت M به M_s در محدوده‌ی ۰ تا ۰/۱ قرار می‌گیرد. این محدوده مربوط به ناحیه‌ای است که میدان مغناطیسی خارجی اعمالی، کوچک است و بنابراین تاثیری بر حوزه‌های مغناطیسی ندارد. به تدریج با افزایش

میدان خارجی اعمال شده بر نمونه، نمودار همان گونه که در شکل ۱-۶ نشان داده شده است، حالت قوس پیدا می‌کند (محدوده‌ی ۲-۳). این قسمت از نمودار مربوط به حرکت دیواره‌های حوزه‌های هم جهت با میدان اعمالی است. حرکت دیواره‌ها در این محدوده برگشت پذیر است یعنی با حذف میدان اعمالی دیواره‌ها به وضعیت اولیه‌ی خود برمی‌گردند. با افزایش بیشتر میدان به تدریج بر مغناطش نمونه افزوده می‌شود. قسمت ۳-۴ در منحنی باز هم برگشت پذیر است. این ناحیه شامل چرخش منسجم دیواره‌های حوزه‌های هم جهت با میدان اعمالی است. در این ناحیه به تدریج با افزایش میدان خارجی اعمالی، خود حوزه‌ها نیز جهت شان را تغییر می‌دهند و حوزه‌هایی که با میدان هم جهت نیستند، خود را با میدان هم جهت می‌کنند. در این حالت مغناطش نمونه افزایش می‌یابد و به بیشترین مقدار خود می‌رسد. این مغناطش بیشینه، مغناطش اشباع نامیده می‌شود.

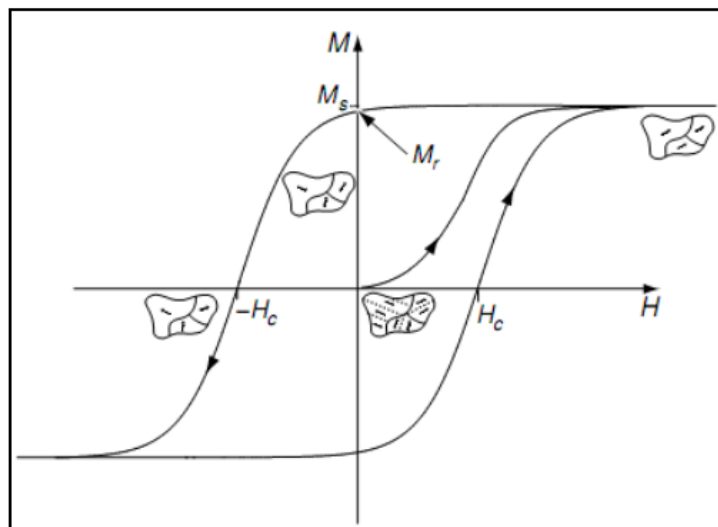


شکل ۱-۶ تغییرات مغناطش در اثر میدان مغناطیسی اعمالی بر نمونه [۱۱].

در قسمت ۴-۵ منحنی، به تدریج از میدان اعمالی بر نمونه کاسته می‌شود. در این حالت جهت حوزه‌ها معکوس شده و حوزه‌ها در جهت معکوس شروع به رشد کردن می‌کنند. کاهش بیشتر میدان اعمالی بر نمونه باعث روند نزولی مغناطش شده و مطابق شکل منحنی در قسمت ۵-۶ روند کاهش مغناطش را خواهد داشت. سرانجام نمونه به حالت چند حوزه‌ای تقلیل پیدا می‌کند و مغناطش خالص آن در میدان وادارندگی H_c صفر می‌شود. اگر این فرآیند تکرار شود یک چرخه‌ی کامل طی خواهد شد و منحنی حاصل را حلقه‌ی پسماند می‌نامند. شکل این حلقه در بررسی و مطالعه‌ی خواص

مغناطیسی مواد از اهمیت ویژه ای برخوردار است. مغناطش خودبخودی به طور معمول با پسماند مغناطیسی همراه است. پارامتر ضروری و قابل توجه در کاربردهای عملی برای هر ماده‌ی فرومغناطیس، پاسخ غیرخطی و برگشت ناپذیر مغناطش نسبت به میدان خارجی H است. این پاسخ به وسیله‌ی منحنی پسماند مغناطیسی مشخص می‌شود. مغناطش، گشتاور دو قطبی مغناطیسی در واحد حجم ماده است و میدان خارجی اعمالی H نیز در واحد آمپر بر متر اندازه گیری می‌شود. میدان اعمالی باید قابل مقایسه با مغناطش باشد تا بتواند باعث به وجود آمدن منحنی پسماند شود.

میدان اعمالی که برای آشکار ساختن مغناطش خود به خودی به کار می‌رود در مقیاس میکروسکوپی بر ساختار حوزه‌های مغناطیسی اثر می‌گذارد. چگونگی تغییرات ساختار این حوزه‌ها و ارتباط آن با منحنی پسماند مغناطیسی در شکل ۷-۱ نشان داده شده است. این منحنی برای بررسی خواص مغناطیسی مواد حائز اهمیت است. در مورد اجسام فرومغناطیس، اگر میدان خارجی اعمالی به کندی افزایش پیدا کند در این صورت کرانه‌ی حوزه‌ها به تناسب افزایش ابعاد حوزه، با گشتاور دو قطبی در راستای میدان اعمالی جابجا می‌شوند. ساختار بلوری مواد همیشه به مقدار ناخالصی در این مواد و نقص بلورها بستگی دارد. نقص در بلورها همواره با تغییر اندازه‌ی حوزه‌ها مخالفت می‌کند و این مخالفت را به کمک میدان اعمال می‌کند که عامل اصلی وجود پسماند نیز همین امر است [۱۱].

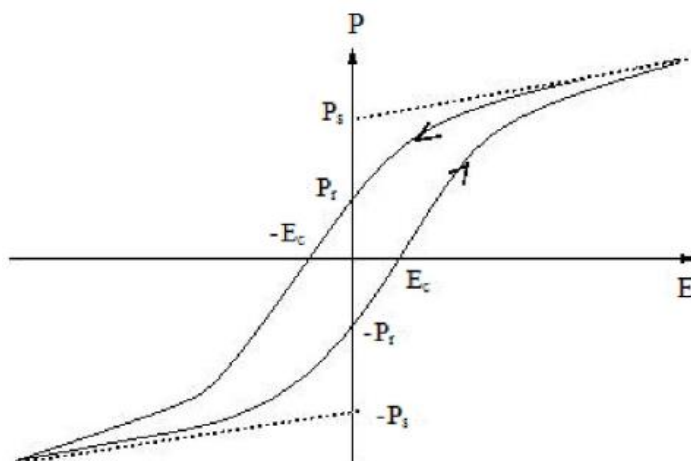


شکل ۷-۱ تغییرات حوزه‌های مغناطیسی در اثر اعمال میدان مغناطیسی خارجی [۱۱].

۱-۱۰- فروالکتریسیته^۱

خاصیت فروالکتریسیته در سال ۱۹۲۱ توسط والاسک^۲ در ایالت متحده کشف شد. ماده فروالکتریک ماده‌ای است که تحت تبدیل فازی در دمای بالا از یک ساختار پارالکتریک^۳ با تقارن بالا به یک ساختار فروالکتریک با تقارن کم در دمای پایین گذار می‌کند که دارای قطبش الکتریکی ماکروسکوپی خود به خودی است. این قطبش برگشت پذیر و غیر فرار است و جهت آن می‌تواند با اعمال میدان عوض شود.

مواد فروالکتریک مانند فرومغناطیس‌ها دارای حوزه می‌باشند و قطبش و جابجایی الکتریکی نسبت به میدان الکتریکی رفتار پسماندی^۴ نشان می‌دهد.



شکل ۱-۸ حلقه‌ی پسماند الکتریکی [۱۶].

۱-۱۱- مواد چندفرویی‌ها

مواد چندفرویی دو یا تعداد بیشتری ویژگی فرویی (مانند فروالکتریسیته و فرومغناطیس) را در یک فاز دارا هستند و هر ماده‌ای که بیشتر از یکی از این ویژگی‌ها را با هم داشته باشد چندفرویی نامیده می‌شود. به طور عمده دو گروه از چندفرویی‌ها وجود دارد. گروه اول که نوع یک چندفرویی‌ها گفته

¹ Ferroelectricity

² Valasek

³ Paraelectric

⁴ Hysteretic respond

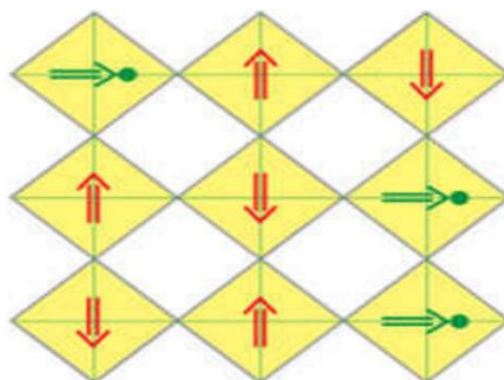
می‌شود، شامل آن مواردی است که فروالکتریسیته و مغناطیس در آنها منشأ متفاوتی دارند و مستقل از یکدیگرند. در این نمونه‌ها فروالکتریسیته نسبت به مغناطیس در دماهای بالاتری ظاهر می‌شود و قطبش خود به خودی اغلب نسبتاً بزرگ است (حدود $10^{-2} - 10^{-1} \mu\text{C}/\text{cm}^2$). گروه دوم که می‌توان به آنها چندفرویی‌های نوع ۲ گفت، موادی هستند که نسبتاً تازه کشف شده‌اند (در سال‌های ۲۰۰۴ - ۲۰۰۳) و در آنها خاصیت مغناطیسی باعث ایجاد خاصیت فروالکتریسیته می‌شود که این نشانه‌ی جفت‌شدگی قوی بین مغناطیس و فروالکتریسیته است. با این حال قطبش در این مواد معمولاً خیلی کوچکتر است (حدود $10^{-2} \mu\text{C}/\text{cm}^2$) [۱۶].

۱-۱۲- چندفرویی‌های نوع یک

چندفرویی‌های نوع ۱ قدیمی‌تر و بیشتر هستند. این مواد اغلب فروالکتریک‌های خوبی هستند و دمای گذار الکتریکی و مغناطیسی آنها می‌تواند بالای دمای اتاق باشد. متأسفانه جفت‌شدگی بین مغناطیس و فروالکتریسیته در این مواد نسبتاً ضعیف است. هدف از مطالعه و تحقیق روی این دسته از چند فرویی‌ها این است که تمام ویژگی‌های مثبت آنها حفظ شود و هم زمان جفت‌شدگی در آنها ارتقا داده شود. همانطور که خواهیم دید این مسئله برای چندفرویی‌های نوع ۲ برعکس است. می‌توان انواع مختلفی از چند فرویی‌های نوع ۱ بسته به سازوکار فروالکتریسیته در آنها در نظر گرفت.

۱-۱۲-۱ چندفرویی‌های پروسکایتی

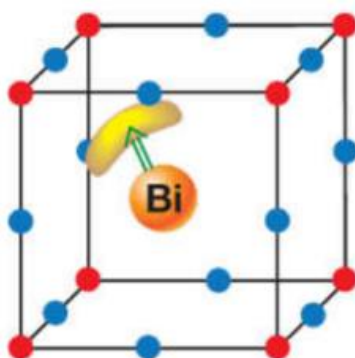
در این دسته از مواد، فروالکتریسیته به علت جابجایی یون فلز واسطه به سمت خارج از مرکز ساختار پروسکایت ایجاد می‌شود و با اوربیتال‌های خالی پوسته d باعث تشکیل پیوندهای کوالانسی با یک یا سه اکسیژن می‌شود (شکل ۹-۱). شناخته شده‌ترین فروالکتریک‌ها با ساختار بلوری پروسکایتی BaTiO_3 و $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ هستند [۱۷].



شکل ۹-۱ ایجاد فروالکتریسیته به علت جا به جایی یون فلز واسطه در ساختار [۱۷].

۱-۱۲-۲- فروالکتریسیته ناشی از زوج ناپیوندی

در ترکیبات $BiFeO_3$ و احتمالاً $BiMnO_3$ و $PbVO_3$ ، یون‌های Bi^{3+} و Pb^{2+} ، نقش اساسی در منشأ فروالکتریسیته بازی می‌کنند [۱۷]. در این یون‌ها دو الکترون خارجی در اوربیتال 6s وجود دارند که در پیوندهای شیمیایی شرکت نمی‌کنند و به آنها جفت‌های تنها^۱ گفته می‌شود. آن‌ها قابلیت قطبش‌پذیری زیادی دارند. می‌توان منشأ فروالکتریسیته در این ترکیبات را با نظم یافتگی این جفت‌های تنها در یک جهت و همپوشانی با پوسته‌ی P اکسیژن، که باعث جابجایی یون‌ها از جایگاه خود و بوجود آمدن قطبش خودبخودی می‌شود، توضیح داد [۱۷]. ظاهراً این چیزی است که در بسیاری از فروالکتریک‌ها شامل Pb و Bi و چندفرویی‌هایی مثل $BiFeO_3$ اتفاق می‌افتد (شکل ۱۰-۱).

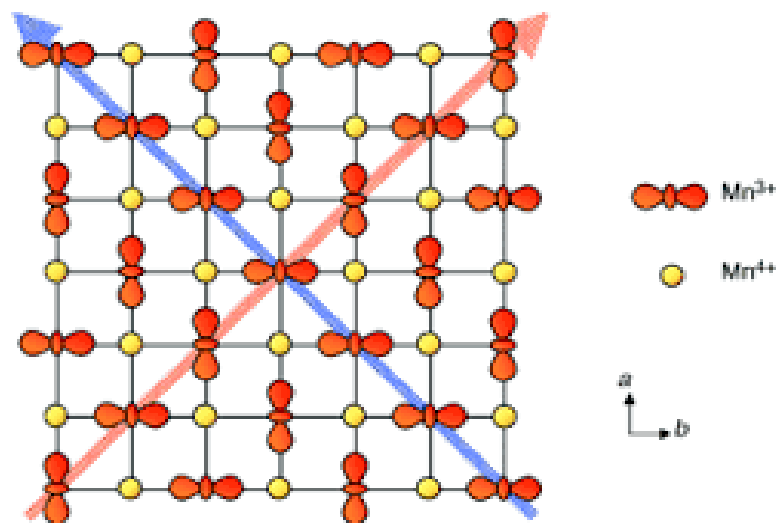


شکل ۱۰-۱ طرح‌واره‌ای از ایجاد فروالکتریسیته ناشی از جفت‌های تنها [۱۷].

¹ Lone pairs

۱-۱۲-۳- فروالکتریسیته ناشی از نظم بار

فروالکتریسیته می‌تواند به علت نظم بار^۱ ایجاد شود که معمولاً در ترکیبات فلزات واسطه به خصوص فلزات واسطه‌ای که دارای ظرفیت‌های گوناگون می‌باشند، دیده می‌شود [۱۷]. بعد از نظم یافتگی بار، جایگاه‌های با بار گوناگون و پیوندهای با طول مختلف منجر به نظم فروالکتریکی می‌شود (شکل ۱۱-۱).



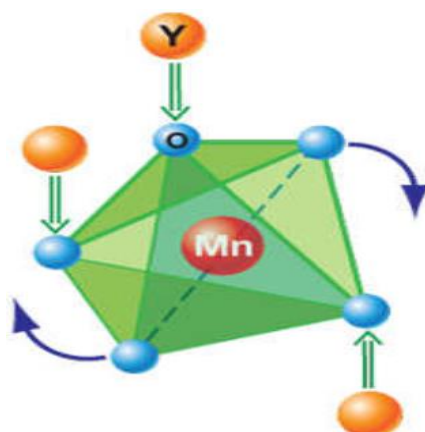
شکل ۱۱-۱ قطبش ایجاد شده ناشی از نظم بار [۱۷].

۱-۱۲-۴- فروالکتریسیته هندسی^۲

اعوجاج شکل در ساختار هندسی بلور می‌تواند باعث رفتار فروالکتریکی شود. به عنوان مثال فروالکتریسیته در ترکیب $YMnO_3$ ربطی به یون Mn^{3+} ندارد بلکه به دلیل کج شدگی بلوک‌های سخت MnO_5 است [۱۹]. این کج شدگی فقط به دلیل تنگ پکیده‌تر شدن ساختار رخ می‌دهد. در نتیجه یون‌های اکسیژن به یون‌های نسبتاً کوچکتر Y نزدیکتر می‌شوند و این باعث ایجاد قطبش در ماده می‌شود (شکل ۱۲-۱).

¹ Charge ordering

² Geometric ferroelectricity



شکل ۱-۱۲ فرآیند تولید قطبش در $YMnO_3$ [۱۷].

۱-۱۲-۵- چندفرویی‌های نوع دو

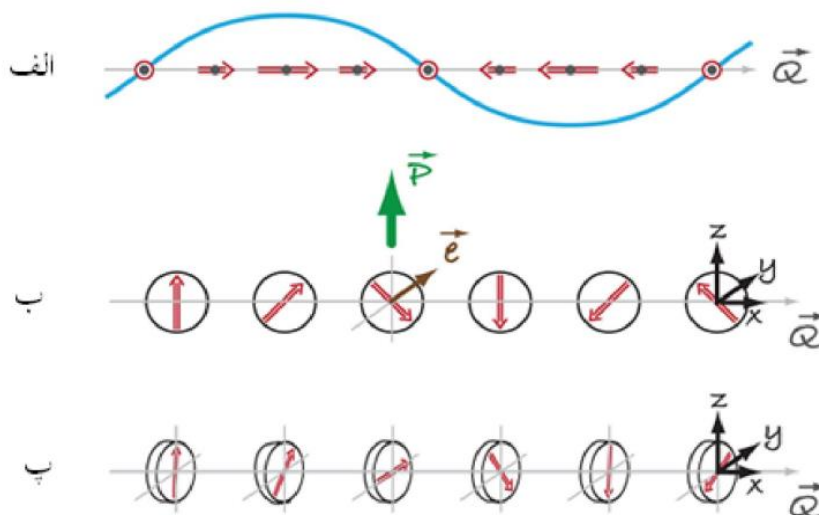
دسته دیگری از چندفرویی‌ها وجود دارند که در آنها قطبش الکتریکی به سبب نوع ویژه‌ای از نظم مغناطیسی ایجاد می‌شود. برای مثال در ترکیب $TbMnO_3$ نظم یافتگی مغناطیسی در دمای $T_{N1} = 41\text{ K}$ ظاهر می‌شود و در یک دمای پایین تر $T_{N2} = 28\text{ K}$ ساختار مغناطیسی عوض می‌شود و تنها در فاز دمای پایین است که قطبش الکتریکی غیرصفر ظاهر می‌شود [۱۷]. رفتار مشابهی در ترکیب $TbMn_2O_5$ نیز دیده می‌شود. می‌توان چندفرویی‌های نوع ۲ را به دو گروه تقسیم کرد: گروهی که در آنها قطبش به سبب نوع ویژه‌ای از نظم مغناطیسی مارپیچی بوجود می‌آید و گروهی که قطبش حتی برای ساختار مغناطیسی به خط شده هم ظاهر می‌شود.

۱-۱۲-۶- چندفرویی‌های نوع دو مارپیچی

بیشتر چندفرویی‌های نوع دو که تا به حال شناخته شده اند به این زیر گروه تعلق دارند. در این زیر گروه قطبش به همراه فاز مارپیچی^۱ مغناطیسی که معمولاً از نوع دایره‌ای شکل است، ظاهر می‌شود [۴]. ترکیبات $TbMnO_3$ ، $Ni_3V_2O_6$ و $MnWO_4$ از این نوع هستند. در ترکیب $TbMnO_3$ در دمای $T_{N1} = 41\text{ K}$ ساختار مغناطیسی به شکل موج چگالی اسپینی است، که تمام اسپین‌ها در یک

^۱ Spiral

راستا هستند اما اندازه گشتاور موضعی به صورت تناوبی در فضا تغییر می‌کند (شکل ۱۳-۱ الف). این یک صورت از فاز پادفرومغناطیس است، چون گشتاور کل صفر می‌شود. این حالت باعث ایجاد قطبش الکتریکی نمی‌شود. در زیر دمای $T_{N2} = 28K$ اسپین‌های Mn طوری منظم می‌شوند که نوک اسپین‌ها یک دایره را جاروب می‌کند (شکل ۱۳-۱ ب).



شکل ۱۳-۱ (الف) قطبش ندارد، (ب) قطبش دارد و (پ) قطبش ندارد [۱۷].

۱-۱۲-۷- چندفروبی‌های نوع دو با ساختار مغناطیسی به خط شده

گروه دوم از چندفروبی‌های با منشأ مغناطیسی، آن‌هایی هستند که در آنها قطبش در ساختارهای مغناطیسی به خط شده^۱ نمایان می‌شود (حالتی که تمام گشتاورهای مغناطیسی در راستای یک محور ویژه به خط شده باشند). در این مواد قطبش می‌تواند به عنوان پیامدی از تنش تبادلی^۲ نمایان شود، چون جفت شدگی مغناطیسی با تغییر جایگاه‌های اتمی تغییر می‌کند [۱۷]. ساده‌ترین مثال از این نوع ترکیب Ca_3CoMnO_6 است. این ماده شامل زنجیره‌های یک بعدی از یون‌های Mn^{2+} و Co^{2+} می‌شود [۱۷]. در دمای بالا فاصله بین یون‌ها در راستای زنجیره یکسان است و زنجیره تقارن وارونی دارد و قطبش نداریم. نظم یافتگی مغناطیسی تقارون وارونی را می‌شکند و اسپین‌ها ساختاری

¹ Collinear

² Exchange Striction

مغناطیسی از نوع $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ تشکیل می‌دهند. به دلیل نیروی تبدالی تغییر شکل پیوندهای ($\uparrow\uparrow$ و $\downarrow\downarrow$) متفاوت است و به علت شکستن تقارن، ماده فروالکتریک می‌شود. در مورد ترکیب $CaCoMnO_6$ ، نیروی تبدالی از یون‌های فلز واسطه با ظرفیت‌های متفاوت بوجود می‌آید (CO^{2+} و Mn^{2+}). برای یون‌های مغناطیسی همسان اثر مشابهی می‌تواند رخ دهد، چون تنش تبدالی در اکسیدهای فلز واسطه معمولاً از طریق اکسیژن میانی اتفاق می‌افتد و به فاصله‌ی بین یون‌های فلزی و زاویه پیوند فلز-اکسیژن-فلز بستگی دارد. در پروسکایت‌های $RMnO_3$ که R یک خاکی کمیاب کوچک است نظم مغناطیسی Mn در صفحه‌ی قاعده از نوع $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ است. نیروی تبدالی در این مورد می‌تواند باعث انتقال یون‌های اکسیژن به صورت عمودی به طرف پیوندهای Mn-Mn شود، که این باعث قطبش در راستای انتقال می‌شود [۱۷].

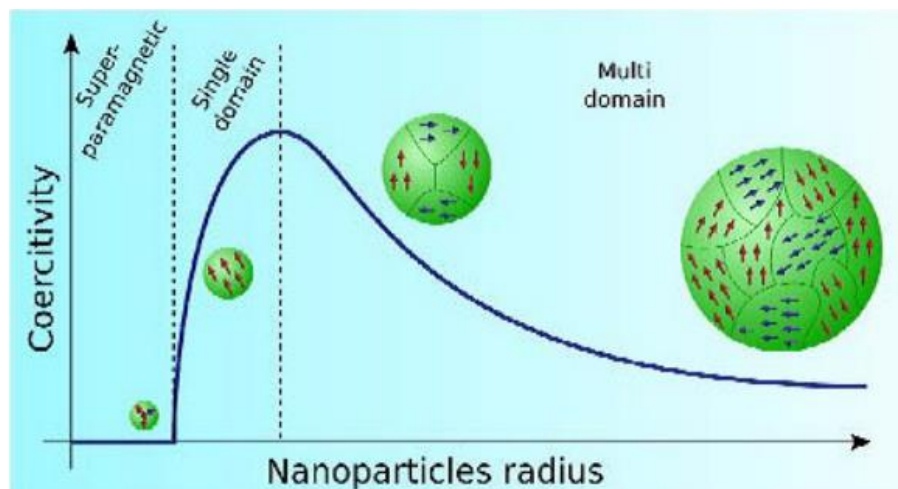
۱-۱۳- نانومغناطیس

علم نانو مواد یکی از مهمترین پژوهش‌ها در علم مدرن می‌باشد. نانوتکنولوژی به دانشمندان، مهندسين، شیمیدان‌ها و فیزیکدان‌ها این امکان را می‌دهد که در تراز مولکولی و سلولی برای ایجاد پیشرفت‌های مهم در علوم پایه، علوم مهندسی، علوم زیستی و حتی مراقبت‌های بهداشتی و درمان-های پزشکی برای حل مسائل و مشکلات موجود تلاش کنند [۱۸]. کاربرد نانوذرات مزیت‌های عمده-ای را به واسطه‌ی اندازه و ویژگی‌های ساختاری، فیزیکی و شیمیایی آن‌ها ارائه می‌دهد. به علت کاربردهای گسترده‌ی نانوذرات مغناطیسی در بیوتکنولوژی، بیوپزشکی، علم مواد، مهندسی و حوزه-های محیط زیستی، تهیه انواع مختلف نانوذرات مغناطیسی توجهات بسیار زیادی را به خود جلب کرده است [۱۹].

۱-۱۳-۱- ویژگی‌های مواد نانومغناطیس

هنگامی که اندازه‌ی ذره فرومغناطیس به کمتر از یک مقدار بحرانی کاهش می‌یابد، آن ذره، تک

حوزه‌ی مغناطیسی می‌شود. مغناطیس ذرات ریز متاثر از اندازه ذرات می‌باشد که بر اساس ساختار حوزه‌ی مغناطیسی در مواد فرومغناطیس قابل بررسی می‌باشند. حالت کمترین انرژی آزاد ذرات فرومغناطیس برای ذرات کوچکتر از اندازه‌ی بحرانی خاصی باعث مغناطش یکنواخت و برای ذرات بزرگ‌تر، منجر به مغناطشی غیر یکنواخت می‌شود. برای مورد اول بیان می‌شود که ذرات تک حوزه هستند در حالی که در مورد دومی ذرات چند حوزه می‌باشند. بر طبق تئوری حوزه‌ی مغناطیسی، اندازه‌ی بحرانی برای تک حوزه بودن به چندین عامل شامل مقدار اشباع مغناطیسی، شدت ناهمسانگردی بلور و عوامل تبدیلی، انرژی سطح یا انرژی حوزه-دیوار^۱ و شکل ذرات وابسته می‌باشد. در ارتباط با ذرات ریز مغناطیسی، وادارندگی ویژگی‌ای است که بسیار مورد توجه می‌باشد و به طور قوی به اندازه وابسته است. همان طور که در شکل ۱-۱۴ نشان داده شده است با کاهش اندازه‌ی ذره، وادارندگی به مقدار بیشینه‌ای افزایش می‌یابد و سپس به مقدار صفر کاهش می‌یابد [۱۰].



شکل ۱-۱۴ نمایش از وابستگی وادارندگی به اندازه در نانوذرات [۱۰].

با کاهش بیشتر اندازه‌ی ذرات تک حوزه و در اندازه‌ای کمتر از قطر بحرانی، وادارندگی صفر می‌شود و چنین ذراتی ابرپارامغناطیس نامیده می‌شوند. ابرپارامغناطیس به خاطر اثرات گرمایی ایجاد می‌شود. در ذرات ابرپارامغناطیس، نوسانات گرمایی به اندازه‌ای قوی هستند که ذرات را به طور خود به خودی وامغناطیده کند. بنابراین این ذرات وادارندگی صفر دارند و پسماند ندارند. بنابراین، این نانوذرات

¹ Surface or domain-wall energy

مغناطیسی (فرومغناطیس یا فری مغناطیس) در حضور میدان مغناطیس خارجی، مغناطیس می‌شوند ولی با حذف میدان مغناطیسی به حالت غیر مغناطیسی بر می‌گردند [۱۰]. اگرچه ابرپارامغناطیس ویژگی مطلوبی برای ذرات ریز (نانوذرات) است ولی کاهش اندازه‌ی ذرات بدون برخی عواقب نیست. هنگامی که اندازه‌ی ذره کاهش می‌یابد، نسبت سطح به حجم افزایش می‌یابد که منجر به غلبه‌ی اثرات سطح مانند اسپین‌های غیر هم خط^۱، چرخش اسپین^۲ و رفتار اسپین-شیشه مانند^۳ می‌شود که می‌توانند ویژگی‌های مغناطیسی ماده را به طور مهمی تحت تاثیر قرار دهند [۲۰]. معمولاً مقادیر مغناطش اشباع (M_s) نانوذرات که معادل با هم خطی کامل تمام گشتاورهای مجزا در نمونه است، کمتر از مقدار مغناطش اشباع در نمونه‌های حجمی معادل می‌شود که ناشی از ساختار بلورین بی نظم شده به خاطر انحنا سطح زیاد می‌باشد. این انحنا سطح با کاهش اندازه‌ی ذره افزایش می‌یابد [۲۱]. اثر دیگر سطح ممکن است افزایش ناهمسانگردی مغناطیسی، K_{eff} ، با کاهش اندازه‌ی ذره باشد [۲۲، ۲۳]. مقدار ناهمسانگردی کل می‌تواند از مقدار به دست آمده از ناهمسانگردی بلورین و شکل فراتر رود و فرض می‌شود که از ناهمسانگردی سطح ناشی می‌شود. در تقریب خیلی ساده‌ای، انرژی ناهمسانگردی ذره‌ی کروی با قطر D ، مساحت سطح S و حجم V می‌تواند با سهمی از حجم و سهم دیگری از سطح توصیف گردد:

$$K_{eff} = K_V + \frac{6}{D} K_S \quad (۵-۱)$$

که K_V و K_S به ترتیب ثابت‌های انرژی ناهمسانگردی حجمی و سطح می‌باشند [۲۰]. بودر و همکاران نشان دادند [۲۳] که K_{eff} هنگامی که سطوح نانوذرات اصلاح می‌شوند یا مولکول‌های متفاوتی را جذب می‌کنند، تغییر می‌کند که به خوبی سهم ناهمسانگردی سطح را در K_{eff} توضیح می‌دهد [۲۰]. همچنین در پژوهش‌های مختلف، تفاوت‌های مهمی در ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات مغناطیسی که با روش‌های مختلف تهیه شده اند، مشاهده شده است [۲۱، ۲۴].

¹ Noncollinear spins

² Spin canting

³ Spin-glass-like behaviour

فصل ۲- فریت شش کوشی استرانسیوم

۲-۱- مقدمه

عبارت فریت به اکسیدهای مغناطیسی که آهن مولفه فلزی اصلی آن می باشد، اشاره دارد. فریت ها به علت اینکه همزمان مقاومت الکتریکی زیاد و مغناطش اشباع بالایی را نشان می دهند، بسیار مورد توجه هستند. مواد فریتی، دارای پایداری شیمیایی عالی، مقاومت خوردگی زیاد، ناهمسانگردی مغناطوبلورین^۱، ویژگی های مغناطو-تنگش^۲ و مغناطو-پتیکی^۳ هستند. [۲۵].

ساختار بلورین فریت ها را می توان به صورت شبکه ی درهم تنیده از کاتیون های فلزی (Fe^{3+}) و M^{2+} که M نشان دهنده ی هر کاتیون فلزی دو ظرفیتی می باشد) و آنیون های اکسیژن دو ظرفیتی (O^{2-}) در نظر گرفت. ساختار بلورین فریت نقش بسیار مهمی در تعیین برهمکنش های مغناطیسی و در نتیجه ویژگی های مغناطیسی آن دارد [۹]. از آنجا که ماده ی مورد نظر (فریت شش گوشه استرانسیوم) در این پژوهش از نوع فریت های شش گوشه می باشد در ادامه به معرفی این فریت ها پرداخته می شود.

۲-۲- فریت های شش گوشه

فریت های شش گوشه مواد سرامیکی مغناطیسی ای هستند که دارای تقارن شش گوشه می باشند. این مواد کاربردهای گسترده ای به عنوان آهنرباهای دائمی دارند و به واسطه ی وادارندگی زیاد و هزینه ی تولید کم، مقاومت به گرما و خوردگی و همچنین قابلیت استفاده در فرکانس های زیاد، در موتور ها، ژنراتورها، ترانسفورماتورها و جاذب های تابش الکترومغناطیسی، در حوزه های هوانوردی، فضا، ارتباطات و پزشکی به طور گسترده ای به کار برده می شوند. فریت های شش گوشه به شش نوع، بسته به فرمول شیمیایی و ساختار بلورین دسته بندی می شوند که در جدول ۱-۲ نشان داده شده است. ساختارهای فریت شش گوشه می توانند به صورت توالی سه بلوک S (بلوک اسپینل، $Me^{2+}Fe_4O_8$ که Me یون

¹ Magneto-crystalline anisotropy

² Magneto-striction

³ Magneto-optical

فلزی دوظرفیتی است)، $R [(Ba,Sr)Fe_6O_{11}]^{2-}$ و $T [(Ba,Sr)_2Fe_8O_{14}]$ نشان داده شده در شکل ۱-۲ توصیف شوند: نوع M مانند $[(Ba,Sr)Fe_{12}O_{19}]$ ، نوع W مانند $[(Ba,Sr)Me_2Fe_{16}O_{27}]$ ، نوع X مانند $[(Ba,Sr)_2Me_2Fe_{28}O_{46}]$ ، نوع Y مانند $[(Ba,Sr)_2Me_2Fe_{12}O_{22}]$ ، نوع Z مانند $[(Ba,Sr)_3Me_2Fe_{24}O_{41}]$ و نوع U مانند $[(Ba,Sr)_4Me_2Fe_{36}O_{60}]$. شناخته شده ترین فریت شش گوشه، فریت شش گوشه نوع M (مگنتوپلمبیت) می باشد [۲۶].

جدول ۱-۲ بلوک های ساختمانی و فرمول شیمیایی فریت های شش گوشه مختلف [۲۶].

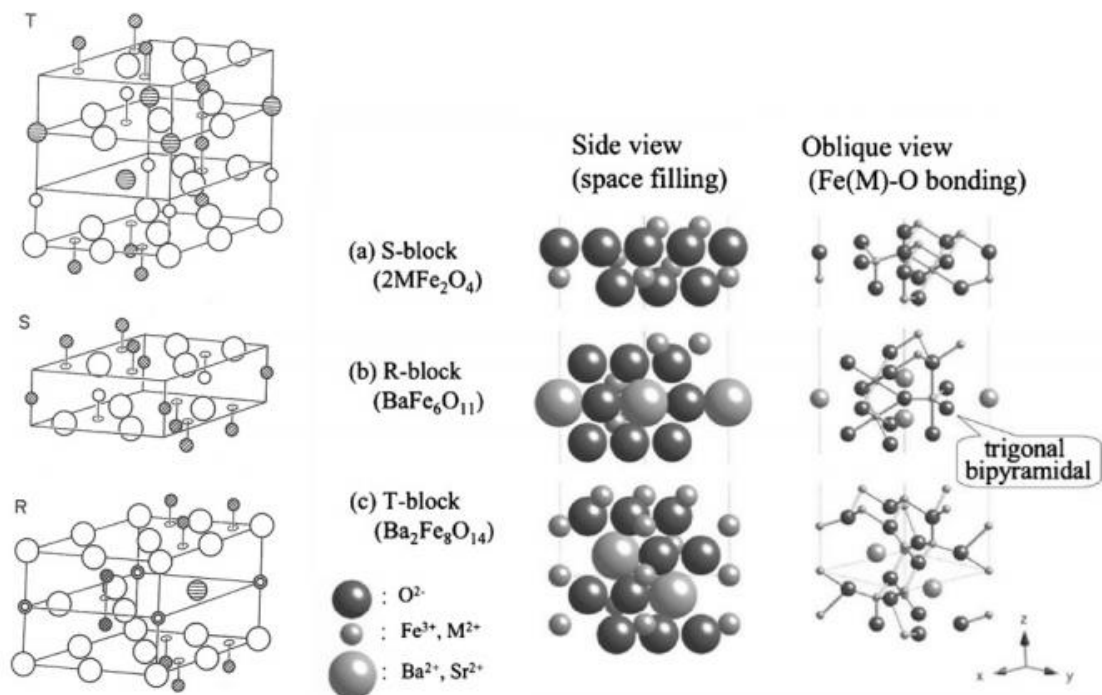
نوع فریت شش گوشه	فرمول شیمیایی	بلوک های موجود در ساختار سلول واحد	گروه فضایی
M	$BaFe_{12}O_{19}$	RSR^*S^*	$P6_3/mmc$
W	$BaMe_2Fe_{16}O_{27}$	$RS_2R^*S^*_2$	$P6_3/mmc$
Y	$Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$	TSTSTS	$R\bar{3}m$
Z	$Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$	$RSTSR^*S^*T^*S^*$	$P6_3/mmc$
X	$Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$	$(RSR^*S^*_2)_3$	$R\bar{3}m$
U	$Ba_4Me_2Fe_{36}O_{60}$	$(RSR^*S^*TS^*)_3$	$R\bar{3}m$

همه ی فریت های شش گوشه ساختارهای بلورین بسیار پیچیده ای دارند (جدول ۱-۲). چون باریوم کمی کوچک تر از یون اکسیژن است، در نزدیکی اش شبکه را از شکل طبیعی خارج می کند. باریوم می تواند با فلزات دو ظرفیتی دیگر مانند استرانسیوم یا سرب بدون انحراف زیاد در ساختار جایگزین شود به شرط اینکه به اندازه ی کافی (از لحاظ ابعاد) بزرگ باشند. یون های Fe^{3+} و Me^{2+} یون های خیلی کوچک تری هستند و در فضاهای کوچک بین مکان های اکسیژن در جایگاه های هشت وجهی و چهار وجهی به علاوه ی جایگاه دو هرمی مثلث القاعده^۱ که در فریت های شش گوشه وجود دارد و در بلوک R است، قرار می گیرند [۱].

به منظور توصیف کردن ساختار بلور شش گوشه چهار اندیس میلر h, i, j, k و l نیاز است. محور اصلی ساختار در جهت (۰۰۰۱) در امتداد طول بلور و سه محور دیگر در میان قاعده ی صفحه ی

¹ Trigonal bipyramidal

(۰۰۰۱) چند وجهی شش گوشه با زاویه ۱۲۰° از یکدیگر قرار دارند. محور اصلی محور c نامیده می شود و طول آن پارامتر شبکه ی c می باشد. در فریت ها هر سه محور موجود در صفحه ی شش گوشه با یکدیگر مساوی هستند و بنابراین تنها یک پارامتر دیگر برای توصیف بلور شش گوشه منظم لازم است. پس طول محور a با یک ضلع صفحه ی فریت شش گوشه برابر است و تنها دو پارامتر شبکه a و c برای تعیین ابعاد بلور لازم است [۱].



شکل ۲-۱ نمایش بلوک های S، R و T سازنده ی فریت های شش گوشه [۱].

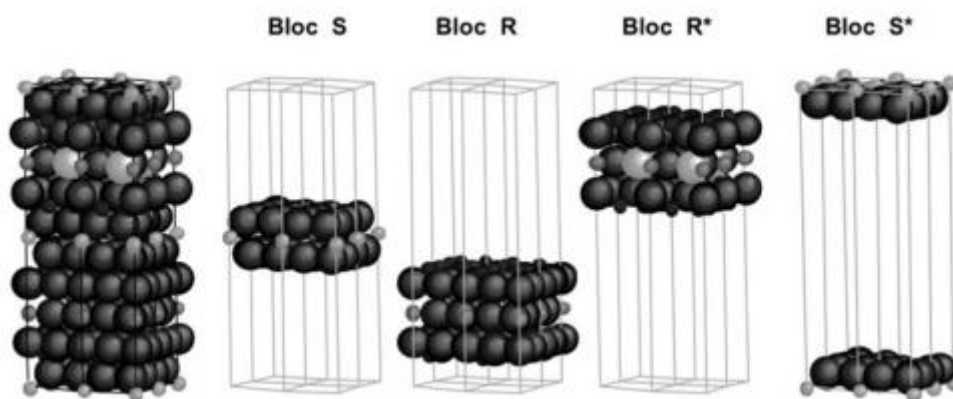
۲-۳- فریت شش گوشه نوع M

فریت های شش گوشه نوع M، به ویژه فریت شش گوشه استرانسیوم، به علت ویژگی های مغناطیسی مناسب، پایداری شیمیایی و بهای کم در مقایسه با ترکیبات مغناطیسی عناصر خاکی از زمان کشف شان در دهه ی ۱۹۵۰ به وسیله ی فیلیپس^۱ تا کنون موضوع تحقیقات بسیاری بوده اند [۲۷].

سلول واحد ساختار M ($BaFe_{12}O_{19}$) دربردارنده ی دو واحد فرمولی است و شامل بلوک های RSR^*S^* می باشد که علامت ستاره نشان دهنده ی چرخش ۱۸۰° درجه نسبت به محور c می باشد

¹ Philips

(شکل ۲-۲). بلوک R در این مورد به وسیله‌ی گروه $(\text{BaFe}_6\text{O}_{11})^{2-}$ تشکیل شده است و بلوک S از $(\text{Fe}_6\text{O}_8)^{2+}$ تشکیل شده است. آرایه‌ی تنگ پکیده‌ی اکسیژن در بلوک S تقارن مکعبی دارد و در بلوک R دارای تقارن شش‌گوشی است. محور اسپینل (۱۱۱) منطبق بر محور شش‌گوشی است. گروه فضایی بلورشناسی $P6_3/mmc$ است. [۲۶].



شکل ۲-۲ ساختار فریت شش‌گوشی نوع M به صورت توالی بلوک‌های RSR^*S^* [۱].

در فریت شش‌گوشی نوع M، یون‌های آهن پنج جایگاه بلوری را اشغال می‌کنند که سه جایگاه هشت وجهی (۲a، $4f_2$ ، $12k$)، یک جایگاه چهاروجهی ($4f_1$) و یک جایگاه دو هرمی (۲b) را شامل می‌شود. جایگاه‌های $12k$ به وسیله‌ی بلوک‌های R و S تقسیم می‌شوند. جایگاه $4f_2$ در بلوک R نزدیک به کاتیون Ba^{2+} است و تشکیل یک گروه (Fe_2O_9) می‌دهد که متشکل از دو هشت وجهی است که در یک وجه به هم متصل شده‌اند. جایگاه ۲a در بلوک S یافت می‌شود. جایگاه $4f_1$ هم در بلوک S قرار دارد. جایگاه ۲b با تقارن پنج تایی در اکسیدهای فریتی غیر متداول هستند و از دو چهار وجهی که در یک وجه مشترک هستند و فقط با یک کاتیون اشغال شده است، تشکیل می‌گردد [۲۶].

پارامترهای در BaM $c = 23.17 \text{ \AA}$ و $a = 5.89 \text{ \AA}$ و c/a ساختار M برابر با 3.94 است که نشان دهنده‌ی ناهمسانگردی بالای بلورشناسی در فریت BaM می‌باشد. فریت SrM در اثر وجود یون کوچکتر Sr^{2+} دارای ثابت‌های شبکه‌ی کوچکتری است که در آن پارامترها برابر با $23.03 \text{ \AA}$ و $c/a = 5.86$ می‌باشند. از طرف دیگر ساختار و نظم سلول واحد آن مشابه فریت بارییم (BaM) است. یون Pb^{2+} هم کوچکتر از Ba^{2+} می‌باشد و پارامترهای شبکه آن برابر با $c = 23.02 \text{ \AA}$ و $a = 5.86 \text{ \AA}$ می‌باشد.

a = ۵/۸۸ هستند [۱].

چندین جانشانی می‌تواند در فریت‌های شش‌گوشی نوع M انجام شود که ویژگی‌های مغناطیسی ذاتی‌شان را بهبود بخشد. در موارد زیادی یون‌های Ba^{2+} می‌تواند به طور جزئی یا کامل با یون‌های Ca^{2+} ، Sr^{2+} یا Pb^{2+} (که تقریباً شعاع یونی یکسان دارند) یا یون‌های سه ظرفیتی مانند La^{3+} جایگزین شوند. در مواردی مانند La^{3+} به منظور خنثایی بار مقدار معادلی از یون‌های آهن سه ظرفیتی به یون‌های آهن دو ظرفیتی تبدیل می‌شوند. همچنین جانشانی یون‌های Fe^{3+} با یون‌های Al^{3+} ، Ga^{3+} ، In^{3+} یا با مقدار معادلی از ترکیب یون‌های دو ظرفیتی و چهار ظرفیتی مانند $Co^{2+}+Ti^{4+}$ یا $Mn^{2+}+Ti^{4+}$ امکان پذیر است.

۲-۳-۱- ویژگی‌های مغناطیسی فریت‌های شش‌گوشی نوع M

فریت‌های شش‌گوشی نوع M همگی مواد فری مغناطیس هستند و ویژگی‌های مغناطیسی‌شان به طور ذاتی به ساختار بلوری‌شان مرتبط است. همگی ناهمسانگری مغناطوبلورین دارند که به واسطه‌ی آن مغناطش دارای جهت ترجیهی در ساختار بلور می‌باشد و می‌توانند به دو گروه عمده تقسیم بندی شوند: (الف) فریت‌های شش‌گوشی با یک محور آسان مغناطش یا فریت‌های شش‌گوشی تک محوری (ب) فریت‌های شش‌گوشی با صفحه‌ی (یا مخروط) آسان مغناطش که به صورت فریت‌های فروکس پلانا^۱ یا هگزاپلانا^۲ شناخته می‌شوند.

همه‌ی فریت‌های شش‌گوشی نوع M دارای حداقل یک یون $2+$ فلزی بزرگ (معمولاً Ba^{2+} یا Sr^{2+}) هستند. اختلاف اندازه این یون‌ها با یون اکسیژن و آهن موجب اختلال در شبکه می‌گردد و در نهایت باعث به وجود آمدن ناهمسانگردی مغناطیسی در جهت‌های مختلف بلوری (MCA^3) در فریت‌های شش‌گوشی می‌شود. اغلب فریت‌های شش‌گوشی دارای محور مغناطش ترجیحی در راستای محور C هستند.

¹ Ferroplana

² Hexaplana

³ Magnetocrystalline Anisotropy

با توجه به شکل ۲-۲ و شکل ۳-۲ مشاهده می‌شود، هر بلوک S شامل دو لایه متشکل از چهار اتم اکسیژن به همراه سه کاتیون در بین هر لایه در جایگاه‌های هشت وجهی و چهاروجهی با اسپین‌های مغناطیسی مخالف است. گشتاور خالص از مجموع چهار گشتاور مغناطیسی هشت وجهی و دو گشتاور مغناطیسی چهار وجهی به صورت مخالف تشکیل می‌گردد. بلوک R پنج گشتاور هشت وجهی دارد اما به علت اثرات اتم بزرگ باریوم در این لایه دو تا از آن‌ها به جایگاه چهاروجهی تغییر پیدا می‌کنند. بنابراین تغییر جایگاه هشت وجهی به چهاروجهی موجب قرارگیری دو اسپین در جهت مخالف از سه اسپین موجود در فضای هشت وجهی می‌گردد. گشتاور جایگاه دو هرمی بر اساس گشتاور سه جایگاه هشت وجهی تنظیم می‌گردد، چرا که جایگاه‌های آن در واقع جایگاه هشت وجهی تغییر یافته است. این نحوه‌ی قرار گیری گشتاورهای کاتیون‌های فلزی (آهن) منجر به گشتاور خالص دو برای بلوک R می‌شود. بنابراین به طور خلاصه برای نحوه‌ی قرارگیری گشتاورهای مغناطیسی در جایگاه‌های موجود در بلوک‌های S و R برای ساختار شش گوشه‌ی نوع M می‌توان نوشت:

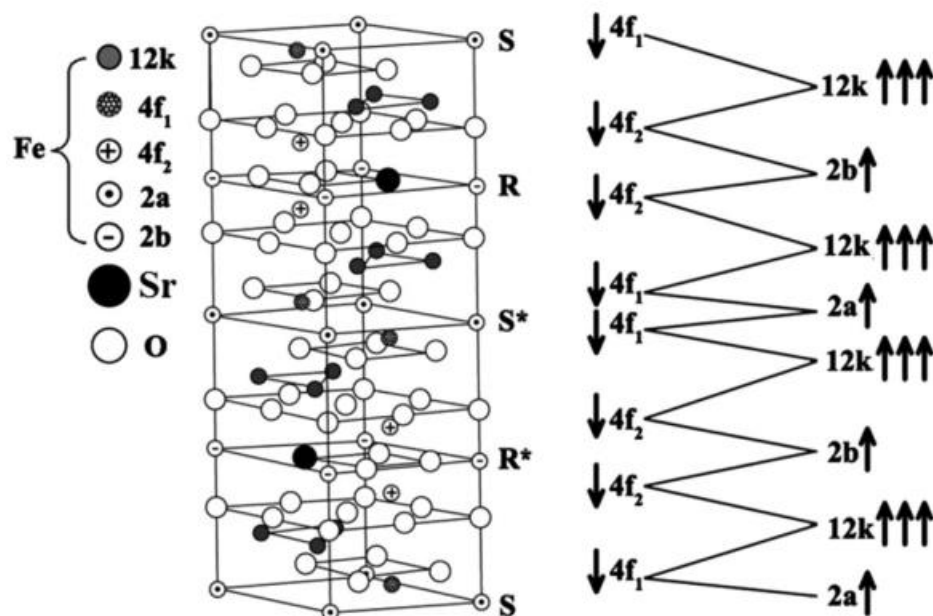
$$S \text{ block} = 2 \downarrow \text{tetrahedral} + 4 \uparrow \text{octahedral} = 2 \uparrow \quad (۱-۲)$$

$$R \text{ block} = 1 \uparrow \text{trigonal bipyramidal} + 3 \uparrow 2 \downarrow \text{octahedral} = 2 \uparrow$$

مقادیر محاسبه شده برای گشتاور خالص در صورتی صحیح است که تمام کاتیون‌ها به صورت Fe^{3+} با گشتاور مغناطیسی برابر $5\mu_B$ باشند. برای مثال در فریت BaM که شامل بلوک‌های S+R است گشتاور مغناطیسی خالص برابر با $20\mu_B = 4\uparrow$ می‌باشد. حضور دیگر کاتیون‌ها با گشتاور مغناطیسی متفاوت در فریت‌های آلایش یافته یا جانشانی شده نوع M می‌توانند جایگاه‌های مختلفی بسته به ترکیب شیمیایی و دما اشغال کنند. به کمک جانشینی کاتیون‌ها در جایگاه‌های مختلف و توضیحات بیان شده در بالا می‌توان خواص مغناطیسی مختلف را مشاهده نمود و خواص مغناطیسی را با توجه به دما و ترکیب تشریح کرد. این بدین معنی است که به منظور محاسبه گشتاور مغناطیسی ترکیب باید در ابتدا موقعیت دقیق کاتیون‌ها در ساختار بلوری مشخص گردد. همچنین می‌توان سهم گشتاور هر جایگاه در گشتاور کل را برای فریت شش گوشه‌ی نوع M از به صورت زیر بیان نمود:

$$\mu = 1 \uparrow \text{ trigonal bipyramidal} + 7 \uparrow 2 \downarrow \text{ octahedral} + 2 \downarrow \text{ tetragonal} \quad (2-2)$$

در فریت‌های شش گوشه اسپین‌های یون‌های همسایه در جهت مخالف از طریق اتم میانی اکسیژن بین آن‌ها ($\text{Me}_1\text{-O-Me}_2$) با یکدیگر برهمکنش می‌کنند و این فرآیند برهمکنش ابر تبادلی^۱ نامیده می‌شود. قدرت برهمکنش ابر تبادلی می‌تواند از فاصله و زاویه‌ی بین یون‌ها در $\text{Me}_1\text{-O-Me}_2$ تخمین زده شود و برای فاصله‌ی کوتاه‌تر و زاویه‌ی بزرگتر شدت برهمکنش بیشتر است. زاویه‌ی ۱۸۰ درجه بیشترین برهمکنش و زاویه‌ی ۹۰ درجه کمترین برهمکنش را خواهند داشت و برهمکنش با افزایش فاصله به سرعت کاهش می‌یابد و در فواصل بیش از ۳ Å ناچیز خواهد بود [۱].



شکل ۲-۳ ساختار بلورین (چپ) و مغناطیسی (راست) فریت شش گوشه استرانسیوم [۲۸].

۲-۳-۲- ویژگی‌های دی‌الکتریکی فریت‌های نوع M

هنگامی که یک ماده نارسانا در یک میدان الکتریکی قرار داده شود بارهای مثبت در جهت میدان الکتریکی اعمال شده و بارهای منفی در خلاف جهت میدان جابجایی اندکی از خود نشان می‌دهند. با وجود اینکه این جابجایی‌ها محدود است، اما اثر کلی آن معادل است با یک رشته دوقطبی‌های

¹ Superexchange

الکتریکی که در راستای میدان اعمالی قرار گرفته‌اند. به این فرایند قطبش گفته می‌شود و ماده مورد نظر دارای خاصیت دی‌الکتریک است. به نسبت بار ذخیره شده در دو الکترودی که ماده دی‌الکتریک بین آن‌ها قرار داده شده به بار ذخیره شده در حضور خلأ در اثر اعمال ولتاژ ثابت دی‌الکتریک نسبی (ϵ_r) گویند.

چگالی بار σ و اندازه‌ی میدان اعمالی E با رابطه‌ی زیر به هم مربوط اند:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (3-2)$$

بار بر روی صفحات از محیط قطبیده که چگالی بار خالص p را القاء می‌کند، ناشی می‌شود. میدان الکتریکی بین صفحات می‌تواند به صورت زیر نوشته شود:

$$E = \frac{\sigma - p}{\epsilon_0} \quad (4-2)$$

چون میدان الکتریکی در هر دوی روابط یکسان است می‌توان نوشت:

$$p = \left(\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon} \right) \sigma = (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 E \quad (5-2)$$

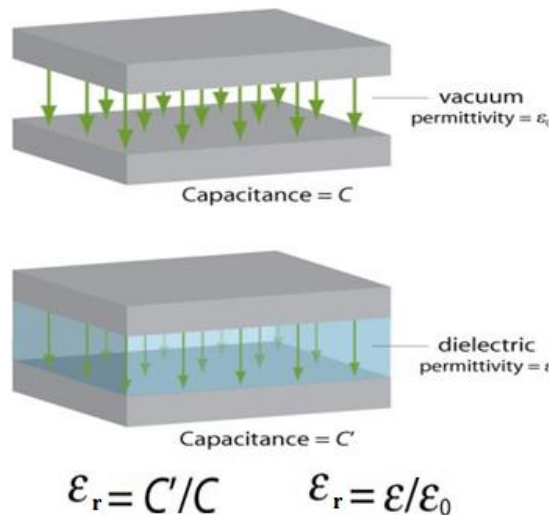
با تعریف پذیرفتاری الکتریکی χ_e به صورت:

$$\chi_e = \epsilon_r - 1 \quad (6-2)$$

و نوشتن قطبش و میدان الکتریکی به صورت برداری، داریم:

$$\mathbf{P} = \chi_e \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (7-2)$$

مرحله‌ی بعد ارتباط دادن قطبش محیط $\mathbf{P}$ ، به قطبش پذیری مولکول‌های محیط است. قطبش چگالی گشتاورهای دوقطبی است و برابر با میانگین گشتاور دوقطبی یک مولکول $\mathbf{p}$ ، در محیط، ضرب در چگالی تعداد مولکول‌ها N می‌باشد.



شکل ۲-۴ بار ذخیره شده در خلاء و در حضور ماده دی الکتریک [۲۹].

گشتاور دوقطبی القا شده متناسب با میدان الکتریکی موضعی E^* است. میدان الکتریکی موضعی، میدان الکتریکی کل ناشی از میدان اعمال شده و میدان دوقطبی الکتریکی در محیط است. قطبش محیط برابر می شود با:

$$P = Np = \alpha NE^* \quad (۸-۲)$$

که α ثابت قطبش پذیری می باشد.

برای دی الکتریک ها، میدان موضعی می تواند از الکتروستاتیک به دست آید که برابر می شود با

$$E^* = E + P/3\epsilon_0 \quad (۹-۲)$$

قطبش پذیری مولکول، اندازه ای از توانایی مولکول برای پاسخ به میدان الکتریکی و به دست آوردن گشتاور دوقطبی الکتریکی p می باشد. چندین فرآیند میکروسکوپی قطبش در مواد دی الکتریک وجود دارد. گشتاورهای دوقطبی الکتریکی می توانند به وسیله ی میدان الکتریکی القا شوند یا اینکه دائمی باشند. گشتاور دوقطبی الکتریکی القا شده می تواند نتیجه ای از دو پدیده ی قطبش: قطبش الکترونی^۱ و قطبش اختلالی^۲ باشد.

قطبش الکترونی، α_e ، جابه جایی نسبت به هسته برای ابر الکترون های مقید در اثر میدان الکتریکی

¹ Electronic polarization

² Distortion polarization

اعمالی را توصیف می‌کند. اتم اختلال پیدا می‌کند و مرکز بار منفی اتم، دیگر منطبق بر مکان هسته نیست که منجر به گشتاور دوقطبی الکتریکی می‌شود. گشتاور دوقطبی هر اتم با رابطه‌ی

$$p = \alpha_e E^* \quad (۱۰-۲)$$

بیان می‌شود.

قطبش اختلالی α_d ، (قطبش یونی^۱ هم نامیده می‌شود) مربوط به انحراف از مکان هسته‌ها به وسیله‌ی میدان اعمالی بر اثر کشیدگی یا فشردگی طول پیوند بسته به جهت نسبی بین پیوند یونی و میدان الکتریکی می‌باشد. مولکول به وسیله‌ی میدان اعمالی خم و کشیده شده و در نتیجه گشتاور دوقطبی‌اش تغییر می‌کند. بر اثر اختلال ایجاد شده به وسیله‌ی میدان در توزیع الکترونی و مکان هسته، مولکول‌های غیر قطبی ممکن است در یک میدان الکتریکی گشتاور دوقطبی القایی به دست آورند.

یک مولکول قطبی، مولکولی با گشتاور دوقطبی الکتریکی دائمی است. گشتاور دوقطبی دائمی نتیجه‌ای از بارهای جزئی بر روی اتم‌ها در مولکول است که از تفاوت در الکترونگاتیوی یا دیگر جنبه‌های پیوندی ناشی می‌شود. مولکول‌های قطبی ممکن است گشتاورهای دوقطبی‌شان توسط میدان اعمالی تغییر یابد. قطبش سمتی^۲ به پدیده‌ی گشتاور دوقطبی دائمی به صورت نتیجه‌ای از مولکول‌های دوقطبی مرتبط است. قطبش کل محیطی شامل مولکول‌های قطبی قطبش^۳ پذیر برابر است با

$$P = N(\alpha_e + \alpha_d + \frac{\mu^2}{3kT})E^* \quad (۱۱-۲)$$

که N تعداد مولکول‌ها به ازاء m^3 ، μ قطبش پذیری سمتی، k ثابت بولتزمن و T دما بر حسب K می‌باشند [۳۰].

رابطه‌ی کمی بین گذردهی نسبی و ویژگی‌های مولکول‌ها با رابطه‌ی دبای^۴

^۱ Ionic polarization

^۲ Orientation polarization

^۳ Polarizable polar molecules

^۴ Debye equation

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} (\alpha_e + \alpha_d + \frac{\mu^2}{3kT}) \quad (12-2)$$

بیان می‌شود [۳۰]. اگر مولکول‌های ماده قطبی و بسیار قطبش پذیر باشند، گذردهی نسبی ϵ_r ماده زیاد خواهد بود. این رابطه نشان می‌دهد اگر ماده دارای مولکول‌های قطبی نباشد، گذردهی آن کوچک‌تر خواهد بود. کاهش چگالی N و قطبش پذیری‌های α_e و α_d راه‌های ممکن برای کاهش ثابت دی‌الکتریک هستند. کاهش تعداد پیوندهای یونی در ماده قطبش اختلالی را کمینه می‌کند. قطبش الکترونی از طریق کمتر شدن چگالی الکترونی در ماده یعنی القاء (وارد کردن) عناصر کوچک‌تر (عناصر با Z کمتر کوچک‌ترند و در یک عنصر خاص، کاتیون‌ها با بار بیشتر و برای آنیون‌ها با بار کمتر منجر به اندازه‌ی کوچک‌تر عنصر می‌شود) در ماده کمینه می‌شود. عبارت مشابه اما بدون سهم گشتاور دوقطبی دائمی رابطه‌ی کلاوسیوس-موساتی^۱ نامیده می‌شود [۳۰-۳۲]:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} (\alpha_e + \alpha_d) = \frac{N\alpha}{3\epsilon_0} \quad (13-2)$$

محدوده‌ی مقادیر مختلف قطبش پذیری یون‌هایی که در فریت‌های شش‌گوشی تهیه شده در این پژوهش وجود دارد، در جدول ۲-۲ نشان داده شده است.

جدول ۲-۲ قطبش پذیری کاتیون‌های مختلف [۳۳].

کاتیون	$\alpha (\text{\AA}^3)$
Ce^{3+}	۳/۵۵۰ - ۴/۴۰۰
Fe^{3+}	۳/۸۵۰ - ۳/۹۵۰
Fe^{2+}	۱/۹۷۰ - ۲/۳۰
Sr^{2+}	۱/۶۵۰ - ۲/۶۴۰
Ca^{2+}	۱/۲۵۰ - ۱/۹۱۰
Zn^{2+}	۱/۷۰۰ - ۱/۷۲۰
Mg^{2+}	۰/۶۰۰ - ۰/۸۳۵

¹ Clausius-Mossotti equation

به طور کلی، چهار سازوکار قطبش در فریت‌ها شناسایی شده است که شامل قطبش الکترونی، یونی، دو قطبی (ناشی از جهت گیری دو قطبی‌ها) و قطبش سطحی است. دو قطبش الکترونی و یونی مسئول قطبش در بسامدهای بالا (بالتر از 10^{13} Hz) است، در عوض دو قطبش ناشی از جهت گیری دو قطبی‌ها و سطحی در بسامدهای پایین (کمتر از 10^9 Hz) اهمیت می‌یابند.

در مکانیزم قطبش دوقطبی، تغییرات خواص دی الکتریک به میزانی که دو قطبی‌های ایجاد شده بر اثر تبادل الکترونی میان یون‌های فلزی می‌تواند میدان متغیر را دنبال نماید وابسته است. در اثر اعمال میدان متناوب با بسامد پایین، به دلیل پرش الکترونی بین یون‌ها، جابجایی موضعی الکترون‌ها به گونه‌ای صورت می‌گیرد که در اثر آن دوقطبی‌ها می‌توانند خودشان را در پاسخ به میدان متناوب هم جهت نمایند که در اثر آن قطبش ناشی از جهت گیری دوقطبی‌ها شکل می‌گیرد. با افزایش بسامد، زمانی که در اختیار دو قطبی‌ها جهت هم راستایی با میدان قرار می‌گیرد کاهش می‌یابد؛ تا اینکه در بسامدهای به قدر کافی بالا، زمان کافی جهت هم راستا شدن دوقطبی در برابر میدان متغیر وجود ندارد. در این بسامدها، ثابت دی الکتریک به دلیل تضعیف این سازوکار قطبش کاهش می‌یابد [۳۴].

علاوه بر این، قطبش سطحی نیز با افزایش بسامد کاهش می‌یابد. بر مبنای سازوکار ارائه شده برای این نوع از قطبش، ساختار فریت از دو لایه تشکیل شده است. لایه‌هایی از دانه‌ها با رسانندگی بالا و تلفات کم که توسط لایه‌های دوم از مرز دانه‌ها با رسانندگی کم و تلفات بالا جدا شده است. هرچه میزان تجمع الکترون‌ها در مرز دانه نسبت به درون دانه بیشتر باشد، در نتیجه ساختار دولایه‌ای و قطبش‌های سطحی قابل توجه‌تری ایجاد می‌گردد. در بسامدهای اندک، الکترون‌های ناشی از جهش و تبادل الکترونی میان یون‌ها قادر به حرکتی بیشتر از یک فاصله اتمی می‌باشند و از دانه عبور کرده و در مرز دانه تجمع می‌کنند. اما افزایش بیشتر بسامد سبب می‌گردد که جهت حرکت الکترون قبل از رسیدن به مرزها تغییر و در نتیجه، تعداد الکترون‌های کمتری امکان رسیدن به مرز دانه

را داشته باشند. از این رو، ساختار دولایه‌ای و قطبش‌های سطحی ضعیف‌تری ایجاد می‌شود که منجر به کاهش ثابت دی‌الکتریک می‌شود [۳۵].

فریت‌های شش‌گوشی دارای مقاومت الکتریکی خوبی هستند، اما اگر یون‌های آهن دوظرفیتی (Fe^{2+}) حتی در مقادیر کم همراه با یون آهن سه ظرفیتی (Fe^{3+}) در فریت وجود داشته باشند، از آنجا که تبادل (پرش) الکترون‌ها می‌تواند به راحتی اتفاق بیفتد، مقاومت به میزان زیادی کاهش می‌یابد و جریان تولید می‌شود [۳۶]. دو مکانیزم رسانایی می‌تواند وجود داشته باشد: رسانش الکترونی نوع n و رسانش حفره نوع p. در مواد با مقاومت زیاد، اگر یک کاتیون با کاتیون دیگری که ظرفیت کمتری دارد جایگزین شود رسانش نوع p اتفاق می‌افتد، اگر کاتیون ظرفیت بیشتری داشته باشد، آنگاه منجر به رسانش نوع n می‌شود. در فریت‌ها آهن اضافی (یا فقدان اکسیژن در طی پخت در دماهای زیاد) تشکیل Fe^{2+} را افزایش می‌دهد و منجر به رسانش نوع n می‌شود اما فقدان آهن منجر به رسانش نوع p می‌گردد که در فریت‌ها خیلی ضعیف است [۳۷]. به علاوه، در فریت‌های سرامیکی بس بلور، دانه‌های با مقاومت کم به وسیله‌ی مرزهای دانه‌ای با مقاومت زیاد از یکدیگر جدا می‌شوند که قطبش بین سطحی را ایجاد می‌کند که باعث رسانایی می‌شود. این رسانایی در فریت‌های با دانه‌های بزرگتر کاهش خواهد یافت. ادعا شده است که در فریت‌های در بردارنده‌ی کبالت تمایل $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ با واکنش $\text{Fe}^{2+} + \text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Co}^{2+}$ کاهش خواهد یافت و یون‌های چند ظرفیتی پایدار دیگر مانند Mn هم اثر مشابهی خواهند داشت. تصور می‌شود که Mn^{3+} مقاومت را تا حدی بیشتر از Co^{3+} افزایش دهد، چون زوج پایدار $\text{Mn}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ را تشکیل می‌دهد که از ترک الکترون‌ها از Fe^{2+} به یون های Fe^{3+} جلوگیری می‌کند [۱، ۳۸]. بنابراین با توجه به موارد گفته شده در فریت‌های شش‌گوشی ویژگی دی‌الکتریک که مشخصه‌ی خیلی مهمی می‌باشد، به عوامل مختلفی مانند روش تهیه، دمای پخت و عناصر آلاینده شده یا جانشانی شده در فریت وابسته می‌باشد [۳۹]. به طور کلی در فریت‌های شش‌گوشی ثابت دی‌الکتریک با افزایش فرکانس میدان اعمالی کاهش می‌یابد. این رفتار ثابت دی-

الکتریک با فرکانس می‌تواند بر اساس مدل قطبش ماکسول-واگنر^۱ توضیح داده شود [۴۰]. بر اساس این مدل، خواص دی الکتریک در فریت‌ها متأثر از نواحی با رسانایی خوب به نام دانه و نواحی با رسانایی ضعیف به نام مرزدانه است. ثابت دی الکتریک بالا نتیجه‌ای از قطبش بار سطحی در فصل مشترک ایجاد شده در مرزدانه است، بنابراین می‌توان چنین نتیجه گرفت که ساختار دی الکتریکی نمونه‌ها از دو ناحیه تشکیل شده، یکی از این نواحی بسیار رساناست که همان دانه‌ها هستند و ناحیه-ی دیگر با رسانندگی بسیار ضعیف است که همان مرزدانه‌ها می‌باشند [۳۶، ۴۱]. سازوکار قطبش 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 (۲-۱۴) 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 دی الکتریک بسیار مؤثر بوده در صورتی که در بسامدهای بالاتر دانه‌ها مؤثرترند [۴۲].



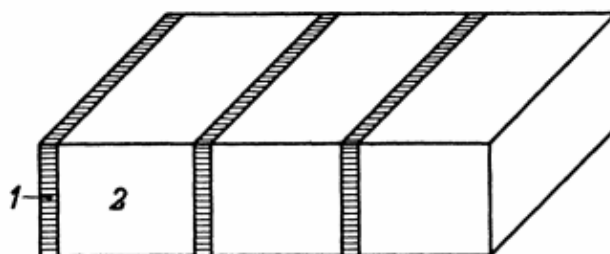
به بیان دیگر در فرکانس‌های کم، فرکانس پرش حامل‌های بار میدان الکتریکی را دنبال می‌کند که باعث افزایش ثابت دی الکتریک می‌شود. اما در فرکانس‌های زیاد، فرکانس پرش حامل‌های بار از میدان اعمالی عقب می‌مانند و در نتیجه ثابت دی الکتریک به واسطه‌ی چرخش کاتوره‌ای دوقطبی‌ها کاهش می‌یابد. رفتار ثابت دی الکتریک با فرکانس می‌تواند بر اساس مدل پدیده شناسی کوپس^۲ هم توضیح داده شود [۳۶]. در این مدل جامد شامل دانه‌هایی با رسانایی بالا که به وسیله‌ی لایه‌ای با رسانایی ضعیف (مرزدانه) از هم جدا شده‌اند در نظر گرفته می‌شود که در شکل ۲-۵ نشان داده شده است.

رفتار اتلاف دی الکتریک مشابه رفتار ثابت دی الکتریک است. در بعضی مواقع اتلاف دی الکتریک رفتار دی الکتریکی غیر معمولی را نشان می‌دهد که در بردارنده‌ی قله‌های واهلش دی الکتریک در منحنی تغییرات اتلاف دی الکتریک بر حسب فرکانس میدان اعمالی می‌باشد. این رفتار می‌تواند بر

^۱ Maxwell-Wagner

^۲ Koops

اساس مدل رزلسکیو^۱ توضیح داده شود [۴۳] که در آن بیان می‌کند قله‌های واهلش دی‌الکتریک ممکن است به واسطه‌ی سهم جمعی حامل‌های بار نوع p و نوع n تولید شود. بائو و همکاران گزارش کرده‌اند [۴۴] که نه تنها حامل‌های بار نوع n بلکه پولارون‌های کوچک تولید شده در ماده هم، در قطبش که منجر به رفتار غیر عادی دی‌الکتریک می‌شوند، سهمیم هستند [۴۵]. به علاوه تشکیل قله‌ی واهلش می‌تواند به این حقیقت نسبت داده شود که فرکانس پرش حامل‌های بار موضعی تقریباً با فرکانس میدان خارجی برابر می‌شود و تشدید اتفاق می‌افتد که منجر به تشکیل قله‌ی واهلش می‌شود [۳۹].



شکل ۲-۵ مدل کوپس که در آن ماده شامل دانه‌هایی با رسانایی بالا و لایه‌هایی (مرزهای دانه) با رسانایی ضعیف که دانه‌ها را از یکدیگر جدا می‌کند، در نظر گرفته می‌شود [۳۶].

خصوصیات فریت‌های شش‌گوشی در فرکانس‌های بالا و اینکه تلفات ناشی از اثرات تشدید به صورت گرما ظاهر می‌شود فریت‌های شش‌گوشی را برای کاربردهای پزشکی مناسب کرده است. همچنین به علت اینکه بیشینه تانژانت اتلاف در فرکانس‌های پایین اتفاق می‌افتد این مواد در فرکانس‌های متوسط نیز کاربرد دارند [۳۹].

۲-۳-۳- ویژگی‌های اپتیکی در فریت‌های نوع M

ویژگی‌های جذب نور یکی از مهمترین مشخصه‌های مواد نیم رسانا هستند چون که به اندازه‌ی ذره، مقاومت الکتریکی، چگالی پودر و ثابت دی‌الکتریکی مربوط می‌شوند [۴۶]. در نیم رساناها نوار ظرفیت با نوار رسانش به وسیله‌ی انرژی گاف نواری (E_g) از یکدیگر جدا می‌شوند [۴۷] و به عبارت

¹ Rezlescu

بهتر گاف نواری معادل است با انرژی جدایی بین بالای باند ظرفیت و پایین باند رسانش. بنابراین E_g ویژگی کلیدی برای موادی است که در تکنولوژی‌های بر پایه‌ی تبدیل نور خورشید به انرژی به کار برده می‌شوند.

روش‌های متنوعی برای تخمین انرژی گاف نواری اپتیکی برای مواد نیم رسانا از روش‌های اپتیکی تا الکترو-شیمیایی وجود دارد [۴۸-۵۱]. متداول‌ترین روش به کار برده شده روش بازتاب پخشی^۱ است که در آن طیف جذب ماده مورد تحلیل قرار می‌گیرد [۴۸, ۴۹, ۵۲]. نیم رساناها به واسطه‌ی انتقال بار موثر و ویژگی‌های جذب فوتون در آن‌ها به طور عمده به عنوان کاتالیست‌ها، سلول‌های خورشیدی، لیزرها، آشکارسازهای گاما و قطعات الکترونیکی به کار برده می‌شوند [۵۳, ۵۴].

انرژی گاف نواری اپتیکی (E_g) از طیف‌های بازتاب با استفاده از روش کوبلکا-مونک^۲ (K-M) یا $F(R)$ از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (۱۵-۲)$$

که در آن R طیف بازتاب است، $F(R)$ متناسب با ضریب جذب (α) می‌باشد. تابع کوبلکا-مونک بهبود یافته می‌تواند با ضرب کردن تابع $F(R)$ در $h\nu$ با ضریب متناظر (n) مربوط به گذار الکترونی به صورت زیر به دست آید [۵۵]:

$$(F(R) * h\nu)^n \quad (۱۶-۲)$$

سپس انرژی گاف نواری اپتیکی از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (۱۷-۲)$$

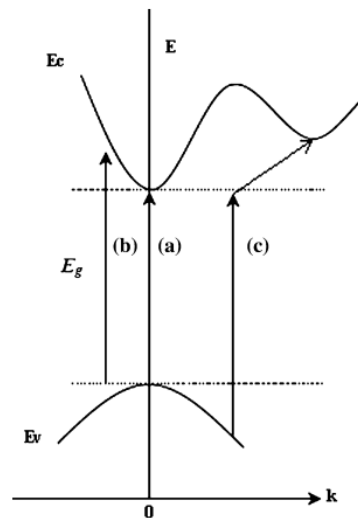
که A عامل مشخصه، α ضریب جذب، h ثابت پلانک، E_g گاف نواری اپتیکی، ν فرکانس و n نوع گذار است که برای گذار مستقیم n برابر ۲ است. برای گذار مجاز غیر مستقیم n برابر است [۴۸, ۵۶]. در گذارهای مستقیم (مجاز) مشارکت یک فونون برای بقاء تکانه لازم نیست. گذارهای ممنوع مستقیم

¹ Diffuse reflectance method

² Kubelka-Munk

تکانه‌ی کوچک اما محدودی از فوتون‌ها را به حساب می‌آورد و کمتر اتفاق می‌افتد. گذارهای غیر مستقیم هنگامی که یک فونون در جذب یا گسیل فوتون به منظور بقاء تکانه مشارکت دارد اتفاق می‌افتد (شکل ۲-۶). گذارهای مستقیم و غیر مستقیم در همه‌ی مواد نیم‌رسانا می‌تواند اتفاق بیفتد [۵۵]. [۵۷].

منحنی‌های رسم شده‌ی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ مقادیر گاف نواری انرژی را فراهم می‌کنند که از طریق برون‌یابی قسمت خطی منحنی به انرژی صفر به دست می‌آید [۵۶]. به عنوان مثال در ماده $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ تهیه شده با روش سرامیکی انرژی گاف نواری در حدود $1/82 \text{ eV}$ و با روش هم‌رسوبی انرژی گاف نواری در حدود $1/86 \text{ eV}$ می‌باشد [۴۶]. مقدار انرژی گاف نواری برای $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ و $\text{SrFe}_{11.4}\text{Al}_{0.6}\text{O}_{19}$ تهیه شده با روش میکروویو خود احتراقی برابر $1/50 \text{ eV}$ و $1/56 \text{ eV}$ به دست آمده است [۵۲]. می‌شرا^۱ انرژی گاف نواری در حدود $1/70 \text{ eV}$ برای $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ گزارش کرده است [۵۸].



شکل ۲-۶ نمایشی ساده از گذار نواری. گاف مستقیم (a) مجاز و (b) ممنوع که جذب فوتون با انرژی E_g می‌تواند بدون نیاز به فونون اتفاق بیفتد. (c) گاف غیر مستقیم که برای جذب فوتون وجود فونون لازم است [۵۵].

۲-۴- مروری بر مقالات فریت شش‌گوشی استرانسیوم

به علت ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد، $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ در حوزه‌های مختلفی به ویژه

¹ Mishra

در آهنرباهای دائمی جدید^۱، فوتوکاتالیست‌های هیبریدی، موتورهای مغناطیسی دائمیو ابزارهای دارای سیم پیچ (گالوانومترها، ولت مترها و آمپر مترها) به طور گسترده‌ای به کار برده شده است. پژوهش‌های مختلفی به منظور تهیه و تولید فریت شش گوشه استرانسیوم با روش‌های تهیه مختلف و اثرات آرایش‌ها و جانشانی‌های عناصر متفاوت به جای Sr و Fe بر روی ویژگی‌های مختلف $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ انجام شده است. تعدادی از پژوهش‌های انجام شده در طی چند سال اخیر در ادامه مرور می‌شوند:

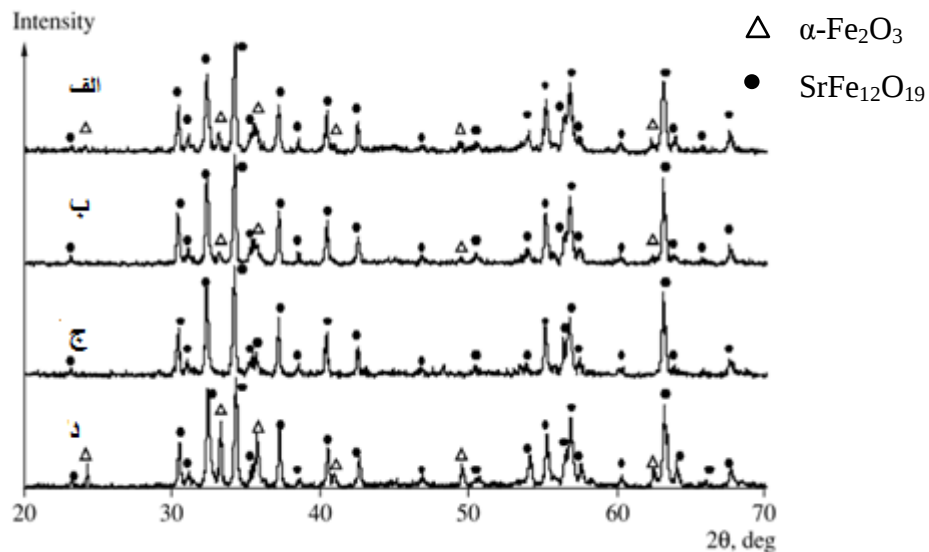
۲-۴-۱- سنتز فاز خالص فریت استرانسیوم

تحقیقات زیادی در رابطه با تهیه‌ی نانوذرات فریت استرانسیوم و بررسی اثرات مختلفی مانند نسبت مولی آهن به استرانسیوم، دمای بازپخت و روش سنتز بر روی خواص فریت شش گوشه استرانسیوم انجام شده است.

علم الهدی^۲ و همکاران در سال ۲۰۰۶ از روش سل - ژل خوداحتراقی در ساخت فریت استرانسیوم استفاده کردند و به بررسی نسبت مولی بهینه Fe/Sr در ساخت فریت شش گوشه استرانسیوم پرداختند [۵۹]. آن‌ها نمونه‌های فریت استرانسیوم را با نسبت‌های مولی ۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲، $\text{Fe/Sr} =$ تهیه کردند. نتایج کار آن‌ها تشکیل فاز خالص فریت استرانسیوم را با نسبت مولی ۱۰ = Fe/Sr نشان داد (شکل ۲-۷).

¹ Hypertermia

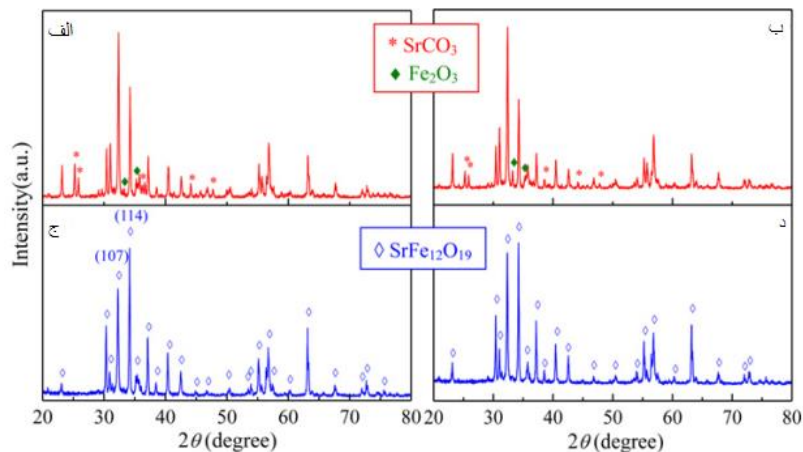
² Alamolhoda



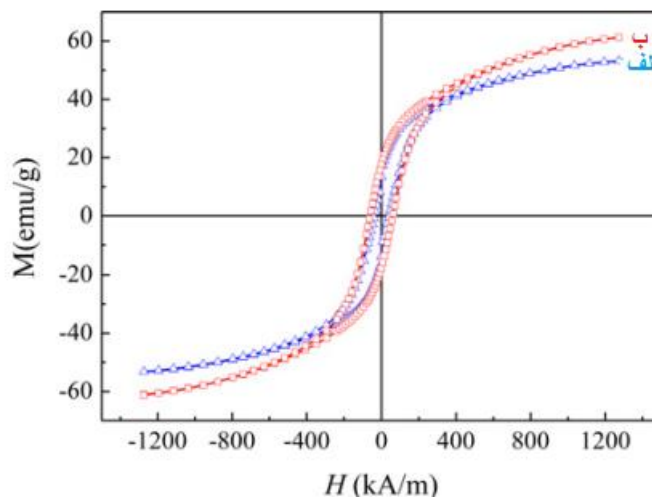
شکل ۷-۲ طیف XRD نمونه‌های تهیه شده با (الف) $\text{Fe/Sr}=12$ ، (ب) $\text{Fe/Sr}=11$ ، (ج) $\text{Fe/Sr}=10$ و (د) $\text{Fe/Sr}=9$ بازپخت شده در دمای 900°C [۵۹].

در تحقیق دیگری ژیا^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۴ از روش گرما آبی برای ساخت نانوذرات فریت شش گوسی استرانسیوم استفاده کردند و به بررسی تأثیر نسبت مولی آهن به استرانسیوم بر روی خواص فریت استرانسیوم و اثر شستشو با اسید هیدروکلریک بر روی خلوص نمونه‌ها پرداختند. نتایج کار آن‌ها، از تشکیل فریت شش گوسی استرانسیوم در نسبت‌های مولی $\text{Fe/Sr} = 4$ و $\text{Fe/Sr} = 5$ خبر داد در حالی که آن‌ها گزارش کردند که با نسبت مولی $\text{Fe/Sr} = 12$ فاز خالص فریت شش گوسی استرانسیوم تشکیل نشد (شکل ۸-۲) [۶۰]. آن‌ها همچنین به بررسی خواص مغناطیسی نانوذرات تولید شده پرداختند و مشاهده کردند بیشترین مقدار مغناطش اشباع ($61/4 \text{ emu/g}$) و وادارندگی (KA/m) مربوط به نمونه شسته شده با اسید هیدروکلریک رقیق با نسبت مولی $\text{Fe/Sr}=5$ می‌باشد (شکل ۹-۲). این محققین افزایش مغناطش اشباع در نمونه‌های شسته شده با اسید را به حذف ناخالصی‌های SrCO_3 و Fe_2O_3 در اثر شستشو با اسید نسبت دادند. همچنین اظهار داشتند تغییر اندازه ذرات، مورفولوژی و مقدار کرنش در ساختار در اثر شستشو با اسید باعث تغییر مقدار وادارندگی شده است.

¹ Xia



شکل ۲-۸ طیف XRD نمونه‌های فریت استرانسیوم قبل (الف، ب) و بعد (ج، د) از شستشو با اسید. $\text{Fe/Sr} = 4$ (الف)، $\text{Fe/Sr} = 5$ (ب، ج) و $\text{Fe/Sr} = 5$ (د). [۶۰].



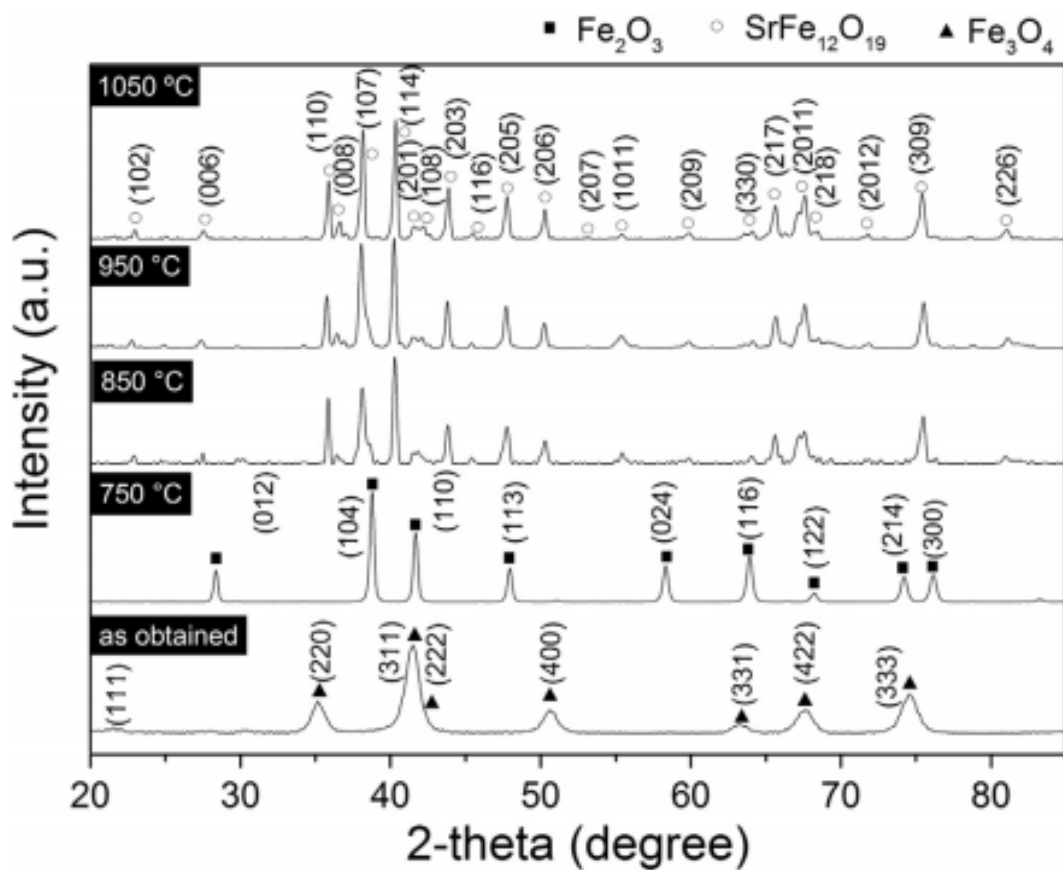
شکل ۲-۹: رفتار مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده (الف) قبل از شستشو با اسید و (ب) بعد از شستشو با اسید در نمونه ۵ $R_{\text{Fe/Sr}} =$ [۶۰].

گنزالز^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۶ نانوذرات فریت شش‌گوشی استرانسیوم را با روش پلی‌آل تهیه کردند و به بررسی اثر بازپخت در دماهای ۷۵۰، ۸۵۰، ۹۵۰ و ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد بر خواص ساختاری و مغناطیسی فریت استرانسیوم پرداختند [۲۷]. نتایج XRD آن‌ها حاکی از این بود که فاز خالص فریت استرانسیوم با بازپخت در دمای بالاتر از ۷۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به دست آمده است (شکل ۲-۱۰). این محققین مشاهده کردند که با افزایش دمای پخت از ۸۵۰ تا ۹۵۰ درجه‌ی سانتی-گراد مغناطش در میدان ۱۸ KOe از ۴۸ emu/g به ۵۸ emu/g و وادارندگی از ۴،۲ KOe به ۴ KOe

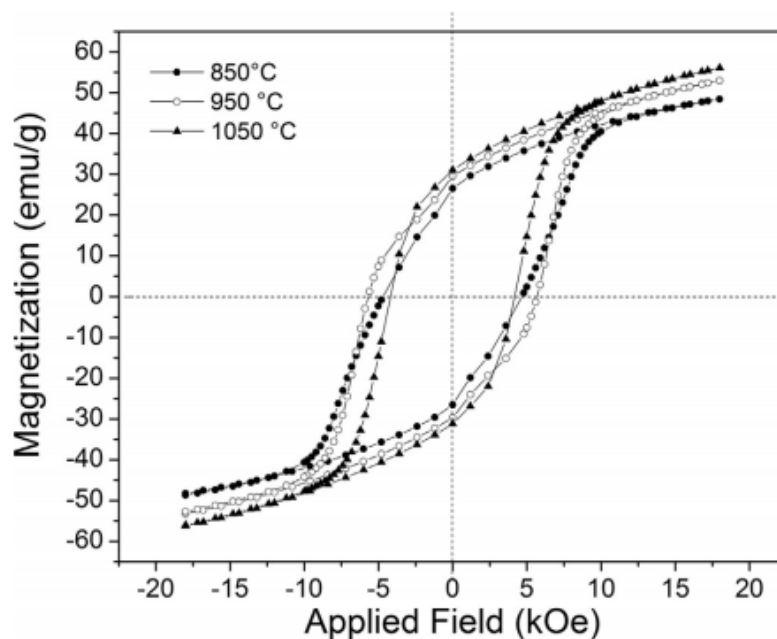
^۱ Gonzalez

^۲ Polyol

۵,۷ افزایش یافت. افزایش دمای بازپخت از ۹۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد تا ۱۰۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد منجر به افزایش مقدار مغناطش شد در حالی‌که وادارندگی کاهش یافت (شکل ۲-۱۱). آن‌ها علت این امر را به از بین رفتن فاز هماتیت با افزایش دما نسبت دادند. همچنین کاهش وادارندگی در دمای ۱۰۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد را به افزایش اندازه ذرات نسبت دادند. در ضمن آن‌ها با استفاده از تصاویر FESEM مشاهده کردند فریت‌های به دست آمده در دمای کمتر از ۹۵۰ °C رفتار تک حوزه داشتند در حالی‌که نمونه بازپخت شده در دمای ۱۰۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد رفتار چند حوزه را نشان داد.



شکل ۲-۱۰ طیف XRD نمونه‌های فریت استرانسیوم بازپخت داده شده در دماهای ۷۵۰ °C، ۸۵۰ °C و ۹۵۰ °C و ۱۰۵۰ °C [۲۷].



شکل ۲-۱۱ رفتار مغناطیسی نمونه‌های بازیخت داده شده در دماهای ۸۵۰ °C، ۹۵۰ °C و ۱۰۵۰ °C [۲۷].

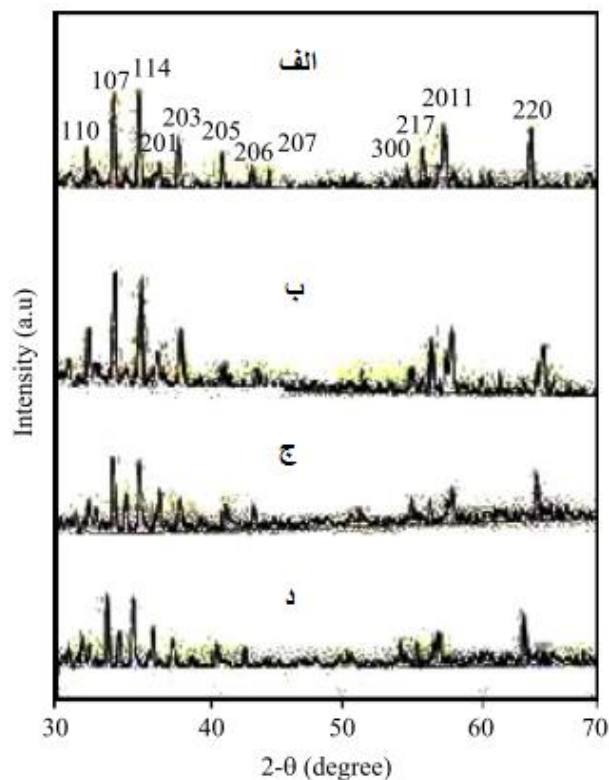
۲-۴-۲- جانشینی در ساختار فریت شش گوشه استرانسیوم

تا کنون تحقیقات زیادی بر روی جانشانی عناصر مختلف در ساختار فریت شش گوشه استرانسیوم انجام شده است. این جانشانی در برخی موارد به جای هر دو عنصر استرانسیوم و آهن انجام شده است.

عشیق^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۲ ویژگی‌های مغناطیسی و دی‌الکتریکی نانوذرات فریت شش گوشه استرانسیوم آلاییده شده با Er-Ni تهیه شده به روش سل ژل خوداحتراقی را بررسی کردند [۶۱]. نتایج XRD نشان دهنده تشکیل فاز خالص فریت شش گوشه در تمام نمونه‌ها بود (شکل ۲-۱۲). با افزایش مقدار Er-Ni در نمونه‌ها مقادیر M_s ، M_r و H_c افزایش یافت (شکل ۲-۱۳). نویسندگان افزایش مغناطش اشباع و مغناطش باقی‌مانده را بر این اساس توضیح دادند که یون Ni^{2+} در مقادیر کم، جایگاه اسپین پایین $4f_2$ و در مقادیر زیاد جایگاه $12 K$ با اسپین بالا را اشغال می‌کند. با اشغال جایگاه $4f_2$ توسط Ni^{2+} ، تعداد اسپین‌های کل در جایگاه‌های بالا افزایش یافت و در نهایت گشتاور

¹ Ashiq

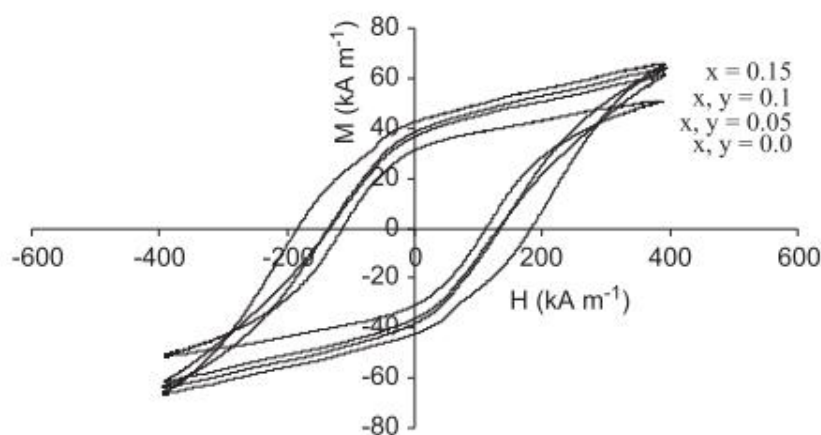
مغناطیسی شبکه افزایش پیدا کرد. هم‌چنین آن‌ها بیان کردند که مقدار مغناطش به برهم‌کنش ابر تبادلی $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ وابستگی دارد و از آن‌جا که جانشانی یون‌های عناصر خاکی به جای یون استرانسیوم منجر به تبدیل یون Fe^{3+} به یون Fe^{2+} می‌شود برهم‌کنش ابر تبادلی $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ بسیار بزرگی در سیستم ایجاد گردید که باعث افزایش مغناطش اشباع و مغناطش باقی‌مانده می‌شود. آن‌ها افزایش مقدار وادارندگی با افزایش مقدار جانشانی را به این صورت توضیح دادند که در اثر تبدیل یون Fe^{3+} به یون Fe^{2+} در جایگاه ۲a ثابت ناهمسانگردی سیستم افزایش می‌یابد که منجر به افزایش مقدار وادارندگی می‌شود.



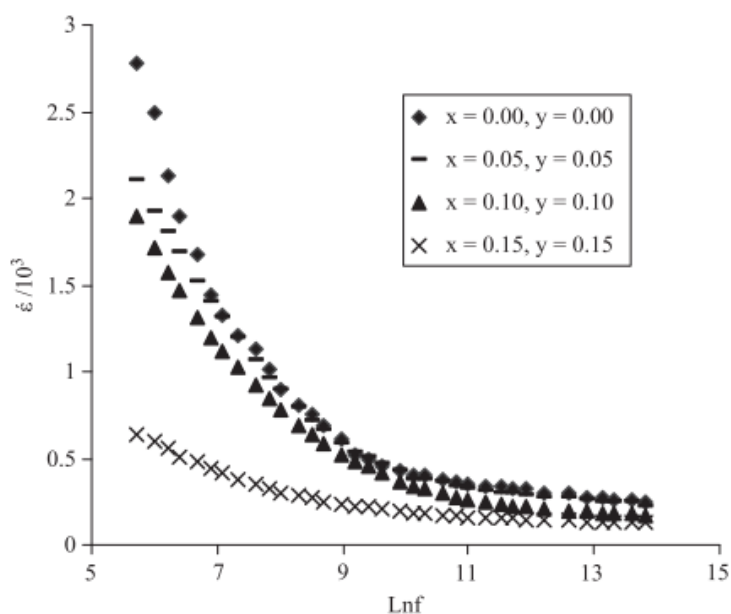
شکل ۲-۱۲: طیف XRD فریت‌های شش‌گوشی استرانسیوم آلاینده شده با Er-Ni (الف) $x=0.0, y=0.0$ (ب) $x=0.05, y=0.05$ (ج) $x=0.1, y=0.1$ (د) $x=0.15, y=0.15$ [۶۱].

اندازه‌گیری‌های دی‌الکتریکی آن‌ها نشان داد که ثابت دی‌الکتریک در فرکانس‌های کم به سرعت کاهش یافت ولی در فرکانس‌های بالا سرعت کاهش کم بود و در فرکانس‌های مشخصی تقریباً به یک مقدار ثابت رسید (شکل ۲-۱۴). آن‌ها تغییرات ثابت دی‌الکتریک را بر اساس تئوری‌های ماکسول-واگنر و کوپس توضیح دادند. در ضمن تانژانت اتلاف به طور پیوسته‌ای با افزایش فرکانس کاهش یافت

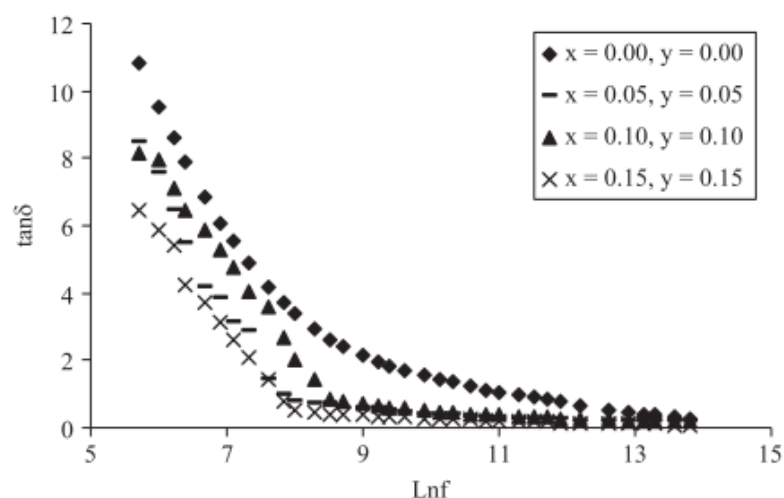
(شکل ۲-۱۵). آن‌ها تغییرات اتلاف را بر این اساس توضیح دادند که در فرکانس‌های پایین به خاطر نقش مرز دانه‌ها مقاومت بالا بوده و انرژی زیادی برای تبادل الکترون بین Fe^{2+} و Fe^{3+} لازم است در حالی که در فرکانس‌های بالا به علت این‌که دانه‌ها نقش اصلی را دارند مقاومت پایین بوده و انرژی کمتری نیاز است تا انتقال الکترون بین Fe^{2+} و Fe^{3+} انجام گیرد بنابراین اتلاف انرژی پایین است.



شکل ۲-۱۳: رفتار مغناطیسی نمونه‌های ساخته شده [۶۱].



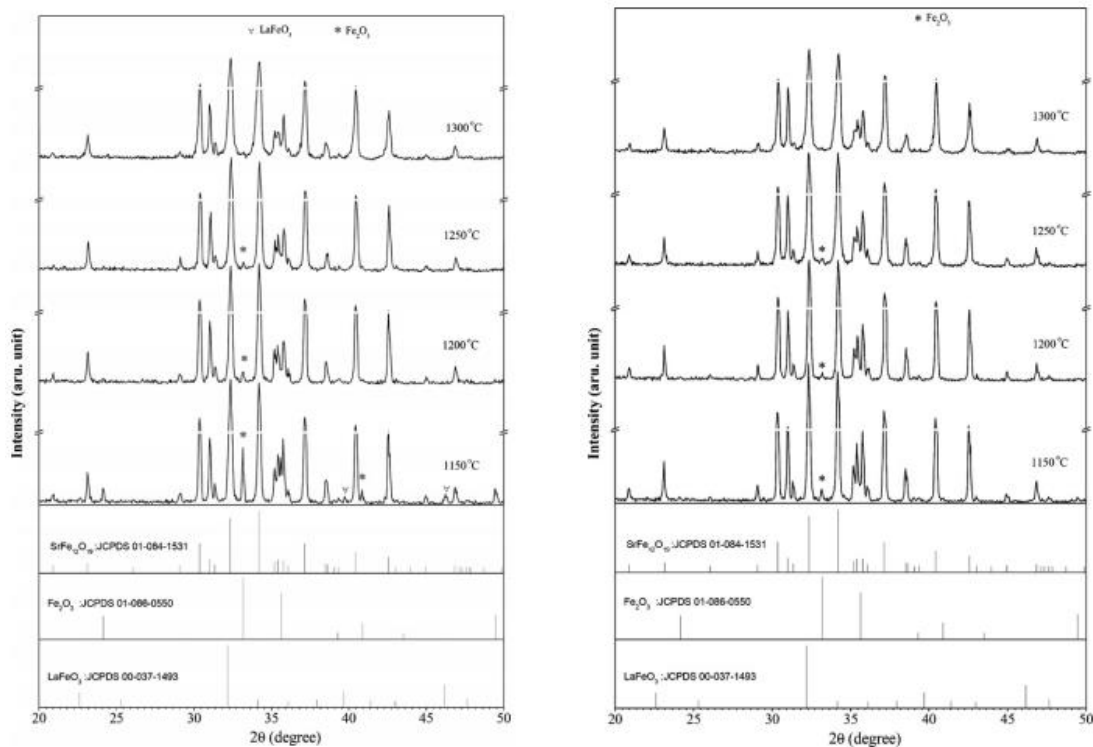
شکل ۲-۱۴: نمودار تغییرات ثابت دی‌الکتریک نمونه‌های آلیاژ شده با Er-Ni [۶۱].



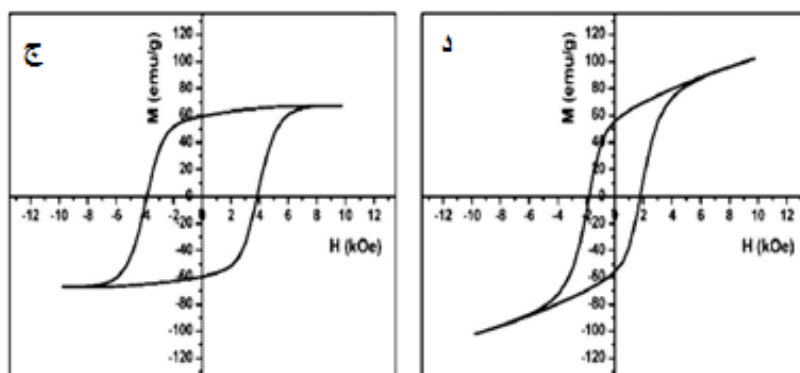
شکل ۲-۱۵: نمودار تغییرات تانژانت اتلاف نمونه‌های آلیش شده با Er-Ni [۶۱].

اونریبروی^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۲ با استفاده از روش سرامیکی به بررسی ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی فریت‌های شش‌گوشی استرانسیوم آلییده شده با لانتانیم ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ و $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$) پرداختند [۶۲]. آن‌ها نمونه‌های ساخته شده را از دمای 1150°C تا 1300°C تحت بازپخت قرار دادند و مشاهده کردند فاز خالص فریت شش‌گوشی استرنسیوم تنها در دمای 1300°C بدست آمد در حالی که نمونه آلییده شده با لانتانیم در این دما همراه با فاز ناخالصی Fe_2O_3 بود (شکل ۲-۱۶). نتایج مغناطیسی آن‌ها نشان داد وادارندگی هر دو نمونه بدون آلیش و با آلیش با افزایش دمای بازپخت کاهش یافت که علت این کاهش را به افزایش اندازه ذرات با افزایش دمای بازپخت مرتبط دانستند. آن‌ها همچنان مشاهده کردند که نمونه آلییده شده با لانتانیم $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ که در دمای 1300°C بازپخت شده بود دارای مغناطش اشباع emu/g ۱۰۲ بود (شکل ۲-۱۷).

¹ Onreabroy



شکل ۲-۱۶: طیف XRD نمونه خالص و آلیش یافته بازپخت شده در دماهای مختلف [۶۲].

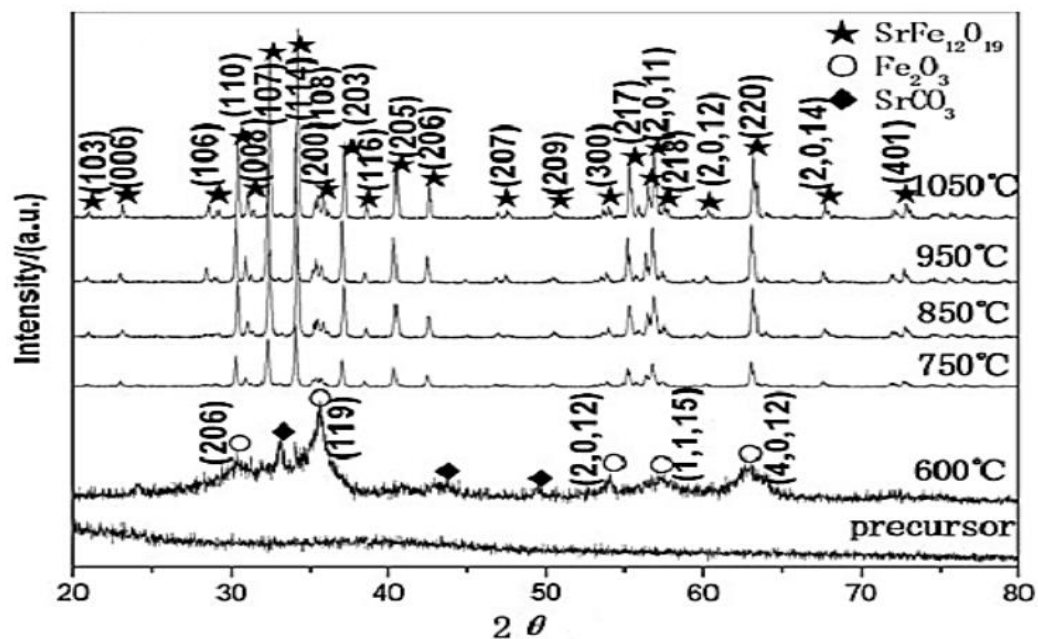


شکل ۲-۱۷: (ج) حلقه پسماند مغناطیسی نمونه خالص و (د) آلیش یافته بازپخت شده در دمای 1300°C [۶۲].

منگ^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۲ با استفاده از روش سل-ژل به بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی فریت استرانسیوم جایشانی شده با عنصر سریوم $\text{SrCe}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x = 0/06, 0/08$)، [۶۳]. این تحقیق نشان داد که در اثر جانشانی سریوم در این ترکیب، ناخالصی در فاز فریت استرانسیوم تشکیل شده، مشاهده نشد. نتایج حاصل از طیف XRD حاکی از خالص بودن نمونه‌هایی که به مدت یک ساعت و تحت دمای 750°C بازپخت شدند بود

¹ Meng

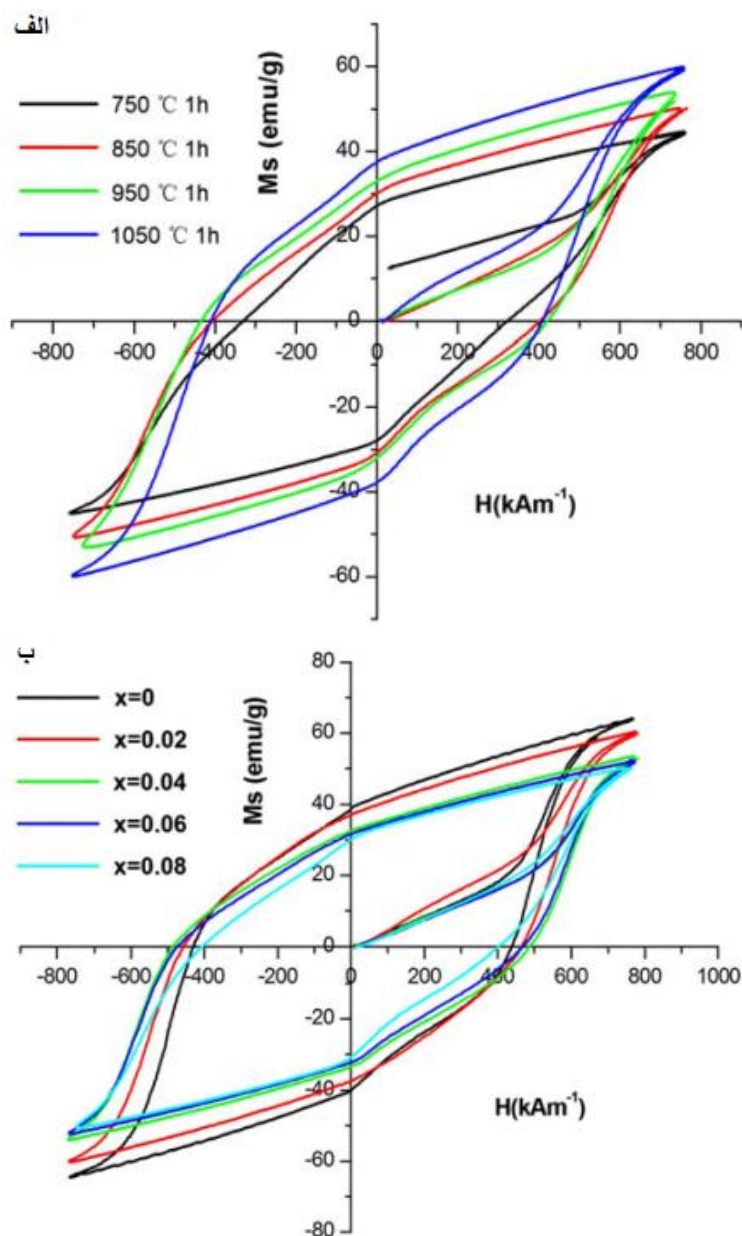
(شکل ۲-۱۸). همچنین به منظور بررسی اثر دمای بازپخت بر نمونه‌های آلاش یافته، نمونه‌ها به مدت یک ساعت و تحت دماهای مختلف مورد بازپخت قرار گرفتند. نتایج حاصل حاکی از افزایش اندازه‌ی ذرات و همچنین مغناطش اشباع به علت افزایش خلوص نمونه‌ها با افزایش دمای بازپخت بود. آن‌ها علت دیگر افزایش مغناطش اشباع در اثر افزایش دما را از بین رفتن ساختار مغناطیسی غیر هم خط شده^۱، حذف ساختار اسپینی کج شده^۲ و شکل‌گیری آرایش هم‌خط گشتاورهای مغناطیسی آهن دانستند. در ضمن مقدار وادارندگی نیز ابتدا روند افزایشی داشت و سپس کاهش یافت. در ضمن بررسی میزان تغییرات آلاش بر خواص مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده، نشان داد که در اثر آلاش در ساختار، مغناطش اشباع و باقی‌مانده کاهش پیدا کردند. آن‌ها علت این کاهش را به کم شدن گشتاور مغناطیسی در اثر آلاش نسبت دادند. شکل ۲-۱۹ نمودار تحلیل VSM نمونه‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۱۸: طیف XRD نمونه‌های آلاش یافته و بازپخت شده در دماهای مختلف [۶۳].

¹ Non-collinearity

² Spin-Canting

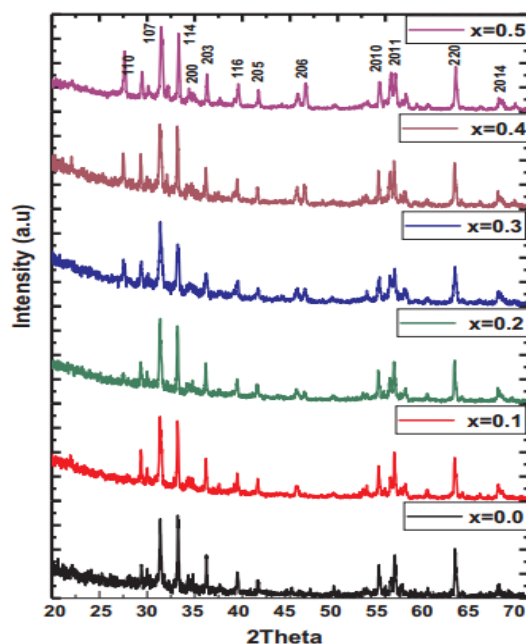


شکل ۲-۱۹: الف) بررسی اثر دمای بازپخت بر خواص مغناطیسی. ب) بررسی میزان آلیش بر خواص مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده [۶۳].

المسیره^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۸ ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی فریت شش گوشه استرانسیوم آلاینده شده با سریم $\text{SrCe}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) که به روش سل - ژل خود احتراقی ساخته شده را در دو دمای ۳۰۰ K و ۱۰ K بررسی کردند [۶۴]. اندازه گیری‌های XRD نمونه‌ها نشان دادند تمام نمونه‌ها خالص و بدون فاز ثانویه هستند (شکل ۲-۲۰). بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌ها

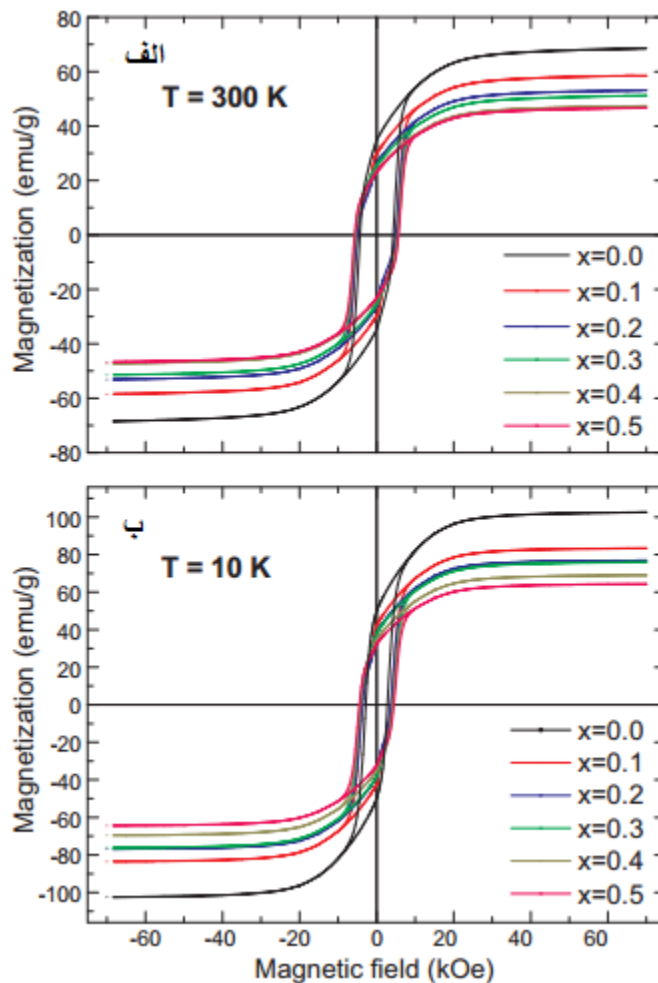
¹ Almessiere

نیز نشان داد که تمام نمونه‌ها در هر دو دمای اندازه‌گیری شده رفتار فرومغناطیس داشتند. مقادیر مغناطش اشباع اندازه‌گیری شده در دمای 10 K بیش‌تر از مقادیر مغناطش اشباع در دمای اتاق بود (شکل ۲-۲۱). آن‌ها کاهش مغناطش اشباع در دمای اتاق نسبت به دمای ده کلون را به کاهش نوسانات حرارتی گشتاورهای مغناطیسی و بنابراین افزایش قدرت برهم کنش ابرتبادلی بین جایگاه‌های فریت استرانسیوم نسبت دادند.



شکل ۲-۲۰: طیف XRD نمونه‌های $\text{SrCe}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ [۶۴].

با افزایش مقدار سریوم در هر دو دما مقدار مغناطش اشباع کاهش یافت. آن‌ها این کاهش را مرتبط به جانشینی یون‌های آهن با یون سریوم در جایگاه‌های اسپین بالا و همچنین شعاع بزرگ‌تر یون سریوم نسبت به شعاع یون آهن که منجر به افزایش فاصله بین یون‌های مغناطیسی شده و منجر به کاهش قدرت برهم‌کنش ابرتبادلی می‌شود نسبت دادند. آن‌ها همچنان مشاهده کردند با افزایش مقدار سریوم وادارندگی نمونه‌ها در هر دو دما افزایش یافت که این افزایش به علت افزایش ثابت ناهمسان‌گردی نمونه‌ها بود.



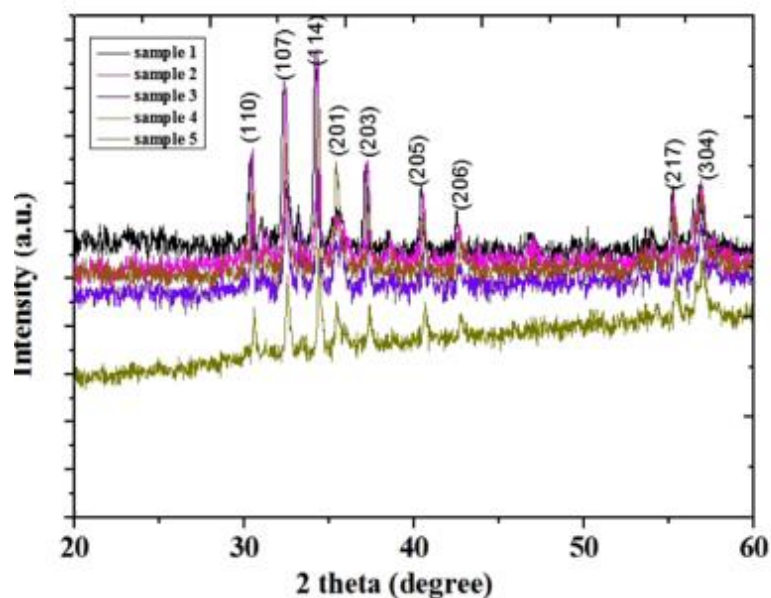
شکل ۲-۲۱: حلقه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌های $\text{SrCe}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

(الف) در دمای ۳۰۰ K، (ب) در دمای ۱۰ K [۶۴].

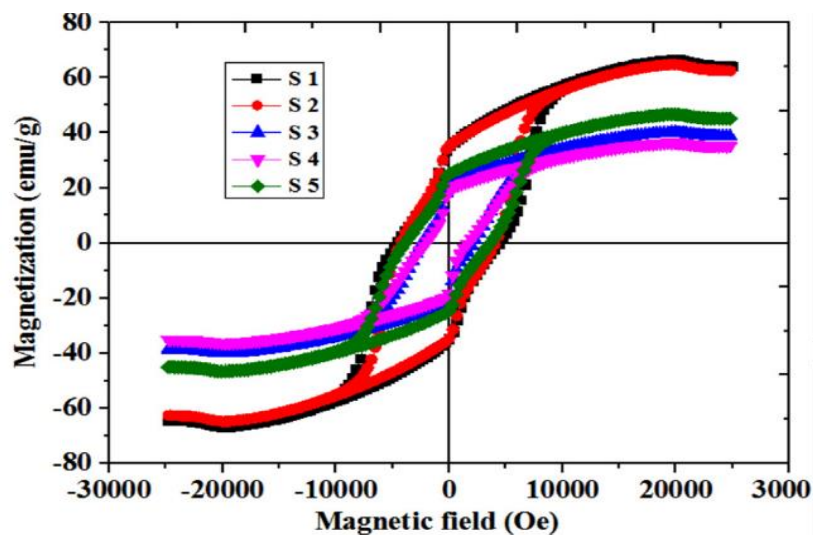
در تحقیق دیگری یاسمین^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۹ به بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی فریت استرانسیوم آلاینده شده با Ce و Zn، $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ ($x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$; $y = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$)، به روش سل - ژل خود احتراقی ساخته شده بود پرداختند [۶۵]. نتایج XRD نشان داد که تمام نمونه‌ها به صورت خالص ساخته شده اند (شکل ۲-۲۲). هم-چنین آن‌ها با اندازه‌گیری خواص مغناطیسی نمونه مشاهده کردند که مقادیر مغناطش باقیمانده در بازه ۲۳/۳۶-۳۵/۱۸ emu/g و مغناطش اشباع در بازه ۴۵/۱۲-۶۴/۳۶ emu/g قرار گرفتند و با افزایش مقدار آلیش Zn و Ce مغناطش باقی‌مانده و اشباع کاهش یافتند (شکل ۲-۲۳). آن‌ها این کاهش را مربوط به پدیده کج‌شدگی اسپین‌ها و کم شدن یون‌های آهن در اثر جانشانی یون‌های آلاینده در

¹ Yasmin

جایگاه‌های اسپین بالا دانستند. وادارندگی در نمونه‌های ساخته شده با افزایش آلایش، کاهش داشت که علت این کاهش را کاهش ثابت ناهمسان‌گردی دانستند.



شکل ۲-۲۲: طیف XRD نمونه‌های فریت شش‌گوشی استرانسیوم آلاییده شده با سریوم و روی (۰/۷۵، ۰/۵۰، ۰/۲۵، ۰/۰۰) $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ ($x = ۰/۰۰۰، ۰/۰۲۵، ۰/۰۵۰، ۰/۰۷۵$ ؛ $y = ۰/۰۰$) [۶۵].



شکل ۲-۲۳: حلقه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌های (۰/۷۵، ۰/۵۰، ۰/۲۵، ۰/۰۰) $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ ($x = ۰/۰۰۰، ۰/۰۲۵، ۰/۰۵۰، ۰/۰۷۵$ ؛ $y = ۰/۰۰$) [۶۵].

فصل ۳- روش تهیه نانو مواد و دستگاه های مشخصه یابی مورد استفاده

۳-۱- مقدمه

در این فصل روش‌های به کار برده شده برای تهیه‌ی نانوپودرها و دستگاه‌های مورد استفاده برای اندازه‌گیری و بررسی ویژگی‌های نمونه‌های تهیه شده معرفی و به طور مختصر توضیح داده می‌شوند. در این پژوهش نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5$) با روش گرما آبی^۱ و نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5, 0/2$)؛ $y = 0/0, 0/0.25, 0/0.5, 0/0.75$ ؛ $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5$)؛ $y = 0/0, 0/0.25, 0/0.5, 0/0.75$ و $\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5$) با روش سل ژل خوداحتراقی^۲ تهیه شدند. برای بررسی ویژگی‌های مختلف نمونه‌های تهیه شده اندازه‌گیری‌های XRD، SEM، FTIR، VSM و اندازه‌گیری‌های اپتیکی و دی‌الکتریکی انجام شده است که در ادامه فصل این دستگاه‌ها به طور مختصر توضیح داده می‌شوند.

۳-۲- روش‌های تهیه فریت‌های شش‌گوشی مورد مطالعه

فریت‌های شش‌گوشی نوع M، به ویژه فریت شش‌گوشی استرانسیوم، به علت ویژگی‌هایی مانند ویژگی‌های مغناطیسی، پایداری شیمیایی و هزینه‌ی کم موضوع پژوهش‌های بسیاری بوده‌اند [۲۷]. فریت‌های شش‌گوشی نوع M به روش‌های مختلفی تهیه می‌شوند و ویژگی‌ها، اندازه‌ی دانه و شکل ذرات فریت شش‌گوشی به روش تهیه‌ی آن‌ها بستگی زیادی دارند [۶۶]. روش‌هایی مانند روش هم‌رسوبی [۶۷]، روش گرما آبی [۶۸]، سل-ژل [۶۹، ۷۰]، آسیاب کاری [۷۱] و روش حالت-جامد [۷۲] برای تهیه‌ی فریت‌های شش‌گوشی نوع M به کار برده شده‌اند. در این پژوهش با توجه به اینکه نانوپودرهای فریت شش‌گوشی مورد بررسی با روش‌های گرما آبی و سل ژل تهیه شده‌اند در ادامه این دو روش به طور مختصر توضیح داده می‌شوند.

¹ Hydrothermal

² Sol-gel auto-combustion

۳-۲-۱- روش گرما آبی

روش گرما آبی یکی از مهمترین روش‌ها برای تهیه مواد پیشرفته در تهیه مواد نانو ساختار با تنوع گسترده‌ای از کاربردهای تکنولوژیی مانند الکترونیک، اپتوالکترونیک، کاتالیزور، سرامیک‌ها، ذخیره سازی مغناطیسی داده‌ها، بیوپزشکی، بیوفوتونیک و غیره می‌باشد. روش گرما آبی نه تنها به تهیه نانوذرات با همگنی زیاد و یکنواخت کمک می‌کند بلکه یکی از جذاب‌ترین تکنیک‌ها برای تهیه مواد نانو-هیبرید و نانو کامپوزیت می‌باشد [۷۳].

اخیراً به علت اینکه روش گرما آبی، روشی نسبتاً اقتصادی و ساده برای تهیه نانوذرات فریت می‌باشد، علاقه‌ی زیادی برای تهیه فریت‌های شش‌گوشی به این روش به وجود آمده است [۷۴-۷۶]. اگرچه در این روش نانوذرات فریت شش‌گوشی در دماهای تهیه‌ی کم 250°C تشکیل می‌شوند، اغلب فاز مخلوط اضافی یا ناهمگنی شیمیایی دارند و معمولاً لازم است پخت داده شوند تا فاز فریت شش‌گوشی خالص تشکیل شود. تا کنون اکثر تحقیقات برای تهیه فریت‌های شش‌گوشی به روش گرما آبی در ارتباط با فریت‌های نوع M بوده است و فرآیند در این روش با فرآیند در دیگر روش‌های شیمیایی تر یا تکنیک‌های سرامیکی انجام شده در شرایط محیطی، کاملاً تفاوت دارد. به نظر می‌رسد برای تشکیل نانوذرات، پیش ماده‌ی نامتناسب عنصری^۱ لازم است و معمولاً در مقایسه با روش‌های دیگر مقدار نامتناسب عنصری باید خیلی بیشتر باشد. [۷۷]. در نسبت‌های کمتر از $\text{Fe}:\text{Ba} = 10$ باریوم اضافی باعث می‌شود که فاز BaCO_3 به صورت ناخالصی تشکیل شود. چنین ناخالصی‌های کربناتی اغلب در محصولات فریت شش‌گوشی تهیه شده از روش گرما آبی هنگامی که باریوم و استرانسیوم با CO_2 در هوا در طی واکنش ترکیب می‌شود، دیده می‌شود [۱].

به طور کلی، در روش گرما آبی ابتدا واکنش دهنده‌ها شامل نمک‌های فلزی و یک باز (مانند NaOH ، KOH و NH_4OH) در حلال مناسب حل می‌شوند. در صورت نیاز برای حل شدن یا توزیع بهتر پیش ماده‌ها در محلول، از امواج اولتراسونیک استفاده می‌شود. محلول مواد اولیه درون اتوکلاو ریخته

¹ Non-Stoichiometric

شده و کاملاً بسته (اصطلاحاً مهر و موم) می‌شود. سپس اتوکلاو حاوی محلول مواد اولیه، تا دمای مناسب حرارت دهی می‌شود. در اثر این حرارت دهی فشار درون اتوکلاو بالا رفته و شرایط مناسب برای واکنش بین مواد اولیه فراهم می‌شود. پس از گذشت زمان کافی برای انجام واکنش شیمیایی درون اتوکلاو، حرارت دهی متوقف شده، محصولات از درون آن بیرون آورده شده و در صورت نیاز برای خشک یا پخته شدن حرارت دهی می‌شوند.

۳-۲-۲- تهیه نمونه‌های فریت شش‌گوشی استرانسیم و آلایش یافته با سریم

$Sr_{1-x}Ce_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5$) به روش گرماآبی

برای تهیه‌ی نانوذرات $Sr_{1-x}Ce_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5$) از مواد اولیه $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ با خلوص بیش از ۹۹٪ شرکت مرک، $Sr(NO_3)_2$ با خلوص بیش از ۹۹٪ شرکت مرک و $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ با خلوص ۹۸/۵٪ شرکت مرک استفاده شد. مواد اولیه با نسبت اتمی مختلف برای $(Sr+Ce):Fe$ و نسبت مولار $NaOH$ به OH^- یا NO_3^- برابر با ۳ تعیین شدند. در ابتدا نیتрат‌های فلزی در آب مقطر حل شدند و با اضافه کردن $NaOH$ رسوب ایجاد شد. محلول آبی شامل رسوب‌های تشکیل شده به یک اتوکلاو منتقل و درب آن محکم بسته شد و در دمای $180^\circ C$ برای ۲۴ ساعت در آون حرارت داده شد. محلول آبی نهایی در یک آون دردمای $60^\circ C$ برای ۱۲ ساعت خشک شد و به منظور تهیه‌ی نمونه‌های تکفاز در دماهای مختلف برای زمان‌های متفاوت در هوا پخت داده شد و نتایج نشان داد که نمونه‌های تکفاز برای پخت در دمای $1100^\circ C$ به مدت یک ساعت و با آهنگ گرم شدن و سرد شدن $5^\circ C \text{ min}^{-1}$ به دست آمدند.

۳-۲-۳- روش سل ژل

امروزه روش سل ژل یکی از روش‌های بسیار قدرتمند برای ساخت مواد با کاربردهای مختلف در نظر گرفته می‌شود. متغیرهای زیادی در مواد اولیه و شرایط مختلف در انجام فرآیند سل ژل وجود

دارند که منجر به محدوده‌ی گسترده‌ای از مواد با کاربردهای مختلف می‌شود [۷۸].

در شکل ۱-۳ مراحل مختلفی که در روش سل ژل برای تهیه‌ی انواع متفاوت مواد وجود دارد، نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود برای تهیه‌ی نمونه باید ماده از دو مرحله‌ی سل و ژل عبور کند. سل، سوسپانسیونی کلوئیدی از ذرات جامد در محیطی مایع است. در سوسپانسیون کلوئیدی، برهمکنش‌ها بر اساس نیروهای وان دروالس می‌باشد و ذرات در داخل مایع حرکت براونی انجام می‌دهند. چنین محلولی برای ایجاد پلیمرها یا ذراتی که مواد سرامیکی می‌تواند از آنها تهیه شوند به کار برده می‌شوند. سل کلوئیدی شامل فلزات یا شبه فلزاتی هستند که با لیگاندها به عنوان مثال نیترات‌های فلزات مربوطه احاطه می‌شوند. نمک‌ها مانند نیترات‌ها به آسانی در آب قابل حل هستند مرحله‌ی دوم تشکیل شده ژل نامیده می‌شود. در این مرحله ماده شامل ساختار جامدی پیوسته (مولکول ماکروسکوپی بسیار بزرگ) در میان فاز مایع پیوسته‌ای است که خاصیت ارتجاعی دارد. ژل‌ها اغلب آمورف یعنی غیر بلورین می‌باشند اما به محض انجام عملیات حرارتی می‌توانند بلورین شوند. هنگامی که هدف تهیه‌ی محصولی نهایی مانند فریت یا هر ماده‌ی سرامیکی دیگری است، لازم است ژل در دمایی به اندازه‌ی کافی بالا پخته شود [۷۸].

یکی از روش‌های تهیه‌ی پودرهای نانوذره‌ی فریت استفاده از روش سل ژل با عنوان سل ژل احتراقی خودبه خودی^۱ یا سل ژل سوختن خود به خودی^۲ یا سل ژل خود-احتراقی^۳ است. در این روش نیترات‌ها که در بردارنده‌ی یون‌های فلزی هستند به همراه یک عامل سوخت^۴ مانند اوره/گلیسیلین/اسید سیتریک به عنوان مواد اولیه به کار برده می‌شوند. دلیل انتخاب این مواد حل شدن آسان در آب می‌باشد. نمایی از روش سل ژل در شکل ۲-۳ نشان داده شده است. نسبت نیترات فلزی به اسید سیتریک عموماً ۱: x (که در بیشتر موارد x می‌تواند ۱ تا ۳ باشد) نگه داشته می‌شود.

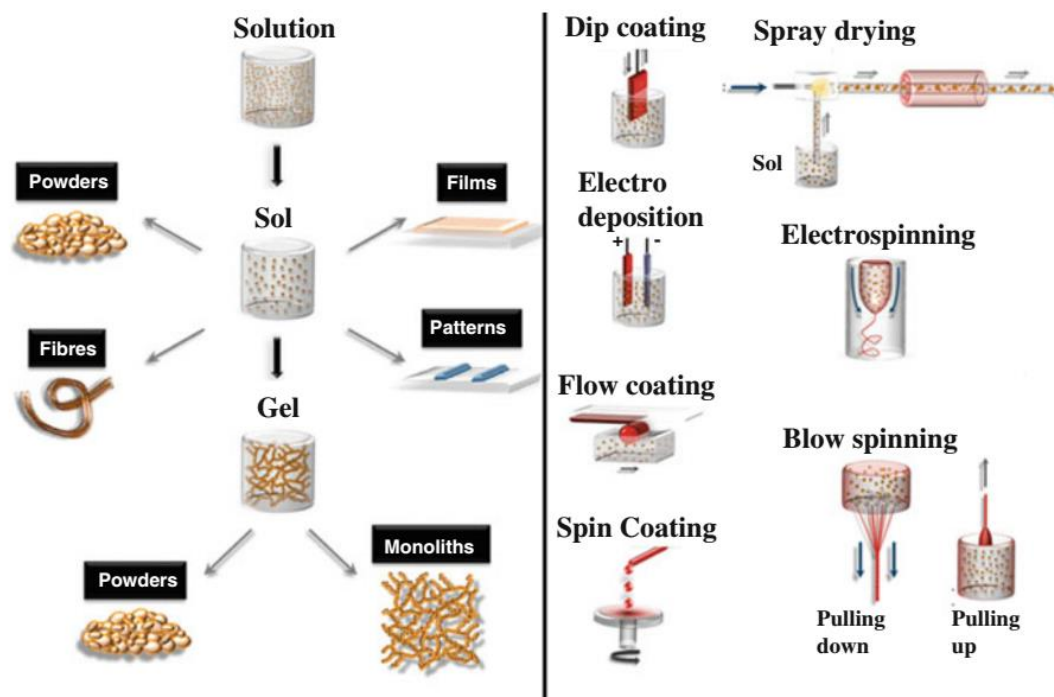
¹ Sol-gel autocombustion

² Sol-gel autoignition

³ Sol-gel self-combustion

⁴ Chelating agent

معمولاً واکنش در هوا بدون گاز بی اثر انجام می‌شود. نیترات‌های فلزی باید در کمینه مقدار آب مقطر (۱۰۰ mL برای ۱۰ mg از نیترات‌های فلزی) به منظور به دست آوردن محلولی شفاف حل شوند.



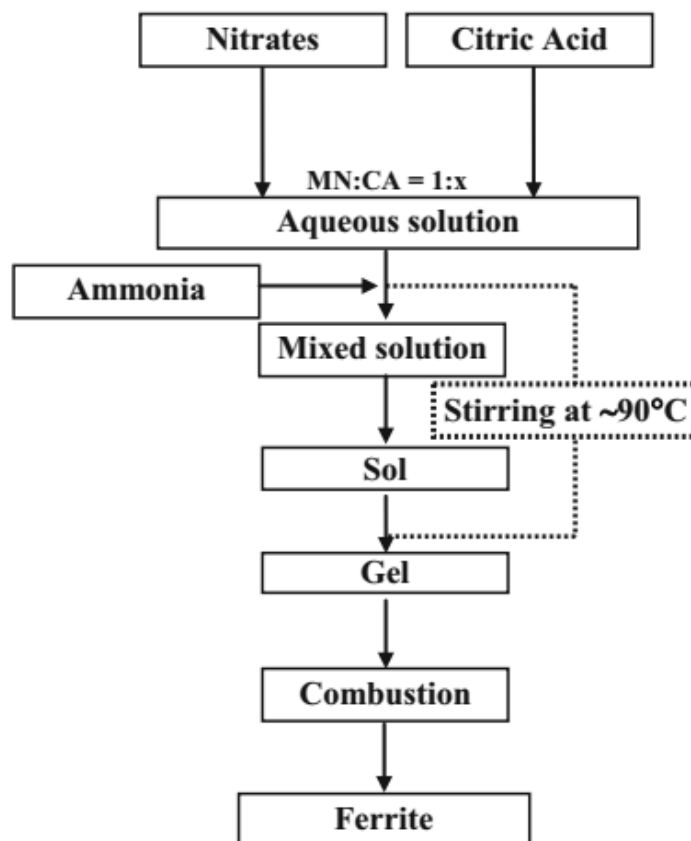
شکل ۳-۱: تهیه مواد از طریق روش سل ژل: شکل‌های متفاوت مواد تهیه شده (چپ) و روش سل ژل برای تهیهی شکل‌های مختلف مواد (راست) [۷۹].

محلول آبی اسید سیتریک لازم است با محلول نیترات‌های فلزی که بر روی گرمکن مغناطیسی (در دمایی در حدود 100°C) با مخلوط کردن یکنواخت قرار داده است، مخلوط شود. بعد گذشت مدتی محلول چسبناک می‌شود که تشکیل ژلی قهوه‌ای رنگ می‌دهد. بعد از تبخیر همه‌ی مولکول‌های آب از مخلوط، ژل چسبناک شروع به کف دار شدن می‌کند. در مرحله‌ی بعد، ژل به طور خود به خودی می‌سوزد. فرآیند سوختن و تجزیه تا مصرف تمام کمپلکس سیتریک ادامه می‌یابد. سوختن خود به خودی می‌تواند در چند دقیقه کامل شود که منجر به خاکستر قهوه‌ای رنگی با عنوان پیش ماده^۱ می‌شود.

برای تهیهی فریت شش‌گوشی باریوم BaM به روش سل ژل لازم است که مخلوط غیر استوکیومتری استفاده شود. [۸۰] پیش ماده‌های غنی از باریوم منجر به فریت شش‌گوشی خالص بدون

¹ Precursor

فاز اضافی $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ می‌شود در حالی که با نسبت Fe:Ba کمتر از ۹ فاز اضافی BaFe_2O_4 در نمونه ظاهر می‌شود [۸۱].



شکل ۲-۳-۲ نمایی از روش سل-ژل خود احتراقی.

۳-۲-۴- سنتز نانوذرات فریت شش‌گوشی استرانسیوم و آلایش یافته با عناصر

مختلف به روش سل ژل خود احتراقی

به منظور تهیه‌ی نانوذرات فریت شش‌گوشی استرانسیوم و آلایش یافته با عناصر مختلف به روش سل ژل خوداحتراقی مواد اولیه‌ی $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ و بسته به آلایش مورد نظر $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ یا $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ در ۱۰ mL آب مقطر با نسبت مولی ۹:۱ برای $(\text{Fe}+x):(\text{Sr}+y)$ که $x = \text{Zn}$ و $y = \text{Ca, Mg}$ حل شدند و بر روی یک همزن مغناطیسی همزمان با مخلوط شدن در دمای 60°C حرارت‌دهی شدند. سپس اسید سیتریک با نسبت مولی ۱:۱ برای یون-

های فلزی به اسید سیتریک، در ۱۰ mL آب مقطر حل شد و به محلول نیترات اضافه گردید. در ادامه محلول آمونیاک به صورت قطره قطره به محلول اضافه تا pH محلول به مقدار ۷ برسد. محلول به دست آمده در دمای °C ۸۰ برای چندین ساعت حرارت دهی شد تا ژلی تیره رنگ تشکیل گردید. احتراق خود انتشاری با افزایش دما اتفاق افتاد. مقدار زیادی از ناخالصی‌های فرار در طی فرآیند احتراق ایجاد شد. محصول نهایی در شکل پودری سبک و نرم به وجود آمد. به منظور حذف ناخالصی‌ها و تشکیل فاز فریت شش‌گوشی، پودر نرم به دست آمده در کوره در دمای °C ۹۰۰ به مدت یک ساعت و با آهنگ گرم شدن و سرد شدن $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ پخت داده شد.

۳-۳-۳- دستگاه‌های مشخصه‌یابی مورد استفاده

به منظور بررسی و تعیین ویژگی‌های مختلف ساختاری، مغناطیسی، اپتیکی و الکتریکی نمونه‌های تهیه شده، اندازه‌گیری‌های XRD، SEM، FTIR، VSM، اندازه‌گیری‌های اپتیکی و دی الکتریک انجام شدند. در ادامه دستگاه‌های مورد استفاده بیان و مختصری درباره آن‌ها توضیح داده می‌شود.

۳-۳-۱- پراش پرتو ایکس XRD

پراش پرتو ایکس برای مشخص کردن ویژگی‌ها و مشخصه‌های ساختاری مختلف ماده به کار برده می‌شود. این ویژگی‌ها و مشخصه‌ها شامل ثابت‌های شبکه، هندسه شبکه، فاز نمونه‌ها و مقدار هر فاز موجود در نمونه به صورت کیفی، تعیین جهت گیری در تک بلورها، میزان کرنش و تنش در بلورها و تعیین اندازه‌ی بلورک‌ها در نمونه می‌باشد. این اندازه‌گیری بر اساس آنالیز پرتوهای ایکس پراکنده شده از صفحات بلور مورد بررسی، می‌باشد. دستگاه پراش پرتو ایکس شامل یک لوله‌ی پدید آورنده‌ی پرتو ایکس است که پرتو ایکس خروجی از این لوله بر روی نمونه‌ی مورد بررسی می‌تابد. شدت پرتو پراشیده شده از نمونه در زوایای مختلف به وسیله‌ی آشکار ساز دستگاه اندازه‌گیری می‌شود. بنابراین دستگاه پراش پرتو ایکس زاویه‌هایی که در آن‌ها طبق رابطه‌ی براگ (۳-۱)، پدیده‌ی پراش

اتفاق می افتد و همچنین شدت پرتو پراشیده در آن زاویه را اندازه گیری می کند.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (۱-۳)$$

که در آن λ طول موج پرتو ایکس، n مرتبه پراش، d فاصله صفحات هم خانواده و θ زاویه پراش می باشند. برای ساختارهای شش گوشه فريت های مورد بررسی در این پژوهش پارامترهای شبکه ای a و c و همچنین فاصله بین صفحات موازی مربوط به شاخص (hkl) با رابطه زیر به یکدیگر مربوط اند:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (۲-۳)$$

با استفاده از این رابطه و رابطه براگ می توان به ازای طول موج مشخص و زاویه معلوم، فاصله صفحات هم خانواده (d) و به تبع آن پارامترهای شبکه ای a و c را به دست آورد.

از دیگر کمیت های مهمی که می توان با استفاده از طیف پراش پرتو ایکس به آن دست یافت، میانگین اندازه بلورک در نمونه می باشد. در مواد بلورین پهنای قله در طیف پراش پرتو ایکس با کاهش ضخامت بلورک ها در نمونه افزایش می یابد. محاسبه ای اندازه بلورک در نمونه با استفاده از پهنای قله ای پراش با کمک رابطه ای دبای^۱ شرر^۱ انجام می شود:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (۳-۳)$$

که در این رابطه θ زاویه پراش، λ طول موج پرتو ایکس، β پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه (بر حسب رادیان) و D اندازه بلورک می باشد [۸۲].

الگوهای پراش پرتو ایکس برای بیشتر نمونه های مورد بررسی با استفاده از پراش سنج پرتو ایکس بروکر مدل D8ADVANCED با استفاده از تابش $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1/5404 \text{ \AA}$) واقع در دانشگاه دامغان و برای نمونه های فريت شش گوشه استرانسیوم آلايیده شده با کلسیم با استفاده از پراش سنج پرتو ایکس Stone Stadi-P با استفاده از تابش $\text{Ag K}\alpha$ ($\lambda = 0/559421 \text{ \AA}$) واقع در آزمایشگاه به ماکس پلانک دست آمدند. پراش پرتو ایکس نمونه های فريت شش گوشه استرانسیوم آلايیده شده با کلسیم

¹ Debye-Scherrer

-روی و آلائیده شده با منیزیم-روی با استفاده از دستگاه Philips Pw1730 در آزمایشگاه بیم گستر تابان انجام شد.

روش دیگر برای به دست آوردن پارامترهای شبکه و سایر ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها از الگوهای پراش پرتو ایکس، به کار بردن روش بهسازی ریتولد^۱ با کمک نرم افزارهای مختلفی است که برای این کار توسعه داده شده اند، می‌باشد. در این پژوهش پارامترهای شبکه با استفاده از روش بهسازی ریتولد با کمک نرم افزار MAUD^۲ [۸۳] به دست آمده اند. بنابراین در ادامه مختصری درباره‌ی این روش توضیح داده می‌شود.

۳-۳-۲- بهسازی ریتولد

روش بهسازی ریتولد توسط اچ ام ریتولد^۳ [۸۴] توسعه داده شد که مبتنی بر برازش یک الگوی شبیه سازی شده از کل الگوی پراش به الگوی پراش حاصل از داده‌های تجربی در همه‌ی انعکاس‌های براگ مشاهده شده می‌باشد و در ادامه یک بهسازی انجام می‌شود تا بهترین برازش بین الگوهای مشاهده شده و شبیه سازی شده به دست آید. این روش برای داده‌های پراش پرتو ایکس یا پراش نوترون از پودرها یا مواد حجمی^۴ به کار برده می‌شود. عبارت بهسازی در روش ریتولد به فرایند تنظیم پارامترهای مدل به کار گرفته شده در محاسبه الگوی پراش به نزدیک ترین مقدار به داده‌های مشاهده شده اشاره دارد. این روش برای شبیه سازی الگوهای پراش، به دو مدل نیاز دارد: یک مدل ساختاری بر پایه‌ی موقعیت اتمی تقریبی مواد و یک مدل غیر ساختاری که جنبه‌های دستگاهی و جنبه‌های نمونه‌ای مانند ناهنجاری‌ها به واسطه‌ی جذب، جابه‌جایی نمونه، اندازه بلورک و اثرات میکرو کرنش و ... را در نظر می‌گیرد. کیفیت برازش در بهسازی بعدی به انتخاب این مدل‌های آغازین، بستگی دارد و به منظور رسیدن به بهترین برازش، در نظر گرفتن یک مدل آغازین که به مدل صحیح نزدیک باشد لازم

¹ Rietveld refinement

² Materials Analysis Using Diffraction

³ Rietveld, H. M.

⁴ Bulk

است. مدل ساختاری، به تعیین شدت کل بازتاب براگ همراه با مکان‌هایش کمک می‌کند و مدل غیرساختاری توصیفی از نمای (ویژگی‌های) مجزا بر حسب تحلیلی از توابع مشتق پذیر ارائه می‌کند (تابع pseudo-Vogt، تابع Pearson VII و توابع گوسی، لورنتسی و لورنتسی اصلاح شده به طور گسترده به کار برده می‌شوند). در همه موارد بهترین برازش جستجو می‌شود. به منظور بهبود برازش پارامترهای مدل یعنی مکان اتم‌ها، پارامترهای گرمایی و اشغال، پارامترهایی برای پس زمینه، پارامترهای شبکه، پارامترهای نشان دهنده‌ی جنبه‌ی های هندسی-پتیکتی دستگاهی و ابیراهی نمونه (یعنی جابه‌جایی و شفافیت نمونه)، پارامتر برای مولفه آمورف، پارامترهای پهن شدگی الگوی پراش نمونه (اندازه بلورک و میکروکرنش) در مراحل با محاسبه‌ی باقیمانده در هر مرحله بهسازی می‌شوند. کیفیت داده‌ها از برازش به طور کلی از طریق محاسبه مقادیر R (R_w ، R_{exp} و R_b) و خوبی برازش^۱ (GOF) σ بررسی می‌شود [۸۵، ۸۶]. مقدار R الگوی-وزن شده، R_w ، به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$R_w = \left[\sum_i w_i (I_{oi} - I_{ci})^2 / \sum_i w_i I_{oi}^2 \right]^{1/2} \quad (۴-۳)$$

که I_{oi} شدت تجربی و I_{ci} شدت محاسبه شده در مرحله‌ی i و $w_i = 1/I_{oi}$ وزن می‌باشد. این عبارت در طی فرآیند بهسازی ریتولد باید کمینه مقدار را به دست آورد. به طور ایده آل R_w نهایی باید به طور آماری به مقدار R انتظاری R_{exp} میل کند. که R_{exp} به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$R_{exp} = \left[(N - P) / \sum_i w_i I_{oi}^2 \right]^{1/2} \quad (۵-۳)$$

که N تعداد مشاهده پذیرهای تجربی و P تعداد پارامترهای برازش است. R_{exp} اشاره به کیفیت داده‌ها (یعنی آمار شمارش) دارد. نسبت بین این دو مقدار به صورت

$$\sigma = R_w / R_{exp} \quad (۶-۳)$$

به عنوان خوبی برازش بیان می‌شود که باید به ۱ میل کند. مقدار R شدت براگ، R_b به صورت زیر

تعریف می‌شود

^۱ Goodness of fit (GOF)

$$R_b = \frac{\sum_{hkl} |I_{hkl}(\text{obs}) - I_{hkl}(\text{cal})|}{\sum_{hkl} |I_{hkl}(\text{obs})|} \quad (7-3)$$

که $I_{hkl} = m F_{hkl}^2$ (چندتایی و F_{hkl} فاکتور ساختاری) می‌تواند برای بررسی بهبود در مدل ساختاری به کار برده شود. مقادیر R برای نشان دادن تحول یک بهسازی مفید هستند به ویژه در مورد بهبودهای کوچک در مدل، اما نباید بیش از حد آنها را تفسیر کرد. مهمترین معیار برای قضاوت کیفیت یک بهسازی ریتولد شامل: الف) برازش الگوهای محاسبه شده به داده‌های مشاهده شده و ب) جنبه‌ی شیمیایی مدل ساختاری می‌باشند. اولی می‌تواند بر اساس رسم الگوی نهایی (با استفاده از محدوده‌ی کامل داده‌های جمع آوری شده) و دومی با بررسی دقیق پارامترهای اتمی نهایی ارزیابی شود. هر گزارشی از نتایج بهسازی ریتولد همیشه باید شامل نمودار شدت‌های مشاهده شده، الگوهای محاسبه شده و منحنی‌های تفاضل آنها باشد [۸۷]. در هر بهسازی ریتولد، مراحل بهسازی تا آنجا ادامه پیدا می‌کند تا عامل کیفیت GOF به مقدار ۱ نزدیک شود که این حالت رسیدن به یک برازش قابل قبول را تایید می‌کند [۸۸].

تاکنون برنامه‌های رایانه‌ای مختلف بسیاری برای انجام بهسازی ریتولد بر روی الگوهای پراش در دستگاه‌های مختلف نوشته شده است. در سال ۱۹۹۹ لوترتی^۱ برنامه‌ای، MAUD، را برای انجام روش ریتولد توسعه داد که استفاده از آن آسان است و می‌تواند در تنوع گسترده‌ای از مواد به کار برده شود و در به دست آوردن اطلاعات بیشتر از داده‌های جمع آوری شده به وسیله دستگاه‌های سنتی یا جدید پراش مورد استفاده قرار گیرد. این برنامه در جاوا نوشته شده است و در هر رایانه‌ای که برنامه جاوا را برای سیستم عامل‌های مکینتاش یا ویندوز پشتیبانی کند اجرا می‌شود. MAUD روشی عالی برای مشخصه یابی مواد می‌باشد [۸۳]. در مطالعه کنونی از نرم افزار MAUD برای تحلیل میکروساختار نمونه‌های تهیه شده، از الگوهای پراش پرتو ایکس آنها استفاده شده است.

¹ Lutteroti

۳-۳-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی FESEM

میکروسکوپ الکترونی ابزاری قدرتمند برای بررسی و تحلیل ریخت شناسی میکروساختار و مشخصه‌یابی ترکیب شیمیایی مواد می‌باشد. در میکروسکوپ الکترونی پرتو الکترون توسط یک تفنگ الکترونی با بمباران الکترونی سطح نمونه‌ی جامد، سبب خارج شدن الکترون‌ها و فوتون‌هایی از سطح نمونه می‌شود. آشکارساز میکروسکوپ این فوتون‌ها و الکترون‌ها را به سیگنال‌هایی تبدیل می‌کند. از سیگنال‌های تولید شده، میکروسکوپ می‌تواند تصاویر لحظه به لحظه از سطح نمونه بگیرد و بر روی صفحه نمایش نشان دهد. میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۱ FE-SEM نوعی میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM است که دارای تفنگ الکترونی انتشار میدانی می‌باشد. تفنگ الکترونی نشر میدانی به انرژی حرارتی برای غلبه بر پتانسیل سطحی نیازی ندارد و با اعمال میدان الکتریکی بسیار بالا به سطح نمونه، الکترون‌ها را از سطح جدا می‌کند. میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی FESEM نسبت به میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM رزولوشن بهتری را در ولتاژهای پایین‌تر ارائه می‌دهد و تصاویری واضح‌تر با رزولوشن بالاتر را فراهم می‌کند. میکروسکوپ الکترونی FESEM برای تصویربرداری نانو ذرات مناسب می‌باشد.

در این پژوهش تصاویر نمونه‌های تهیه شده با استفاده از دستگاه هیئت‌آچی مدل S-۴۱۶۰ گرفته شده است.

۳-۳-۴- طیف سنجی FTIR

طیف سنجی مادون قرمز (IR) یا طیف سنجی تبدیل فوریه‌ی مادون قرمز (FTIR) محدوده‌ی کاربردی گسترده‌ای از تحلیل مولکول‌های کوچک یا کمپلکس‌های مولکولی تا تحلیل سلول‌ها یا بافته‌ها دارد. طیف سنجی مادون قرمز ارتعاشات مولکولی را بررسی می‌کند. یک مد نرمال ارتعاشی از لحاظ مادون قرمز فعال است (یعنی نور مادون قرمز فرودی جذب می‌شود) اگر تغییری در گشتاور دوقطبی مولکول در طی دوره‌ی ارتعاش وجود داشته باشد. بنابراین ارتعاش‌های متقارن معمولاً در

¹ Field Emission Scanning Electron Microscope

مادون قرمز شناسایی نمی‌شوند. به ویژه هنگامی که یک مولکول مرکز تقارن دارد، همه‌ی ارتعاش‌هایی که نسبت به مرکز متقارن هستند از لحاظ مادون قرمز غیر فعال هستند. در مقابل، ارتعاش‌های غیر متقارن همه‌ی مولکول‌ها شناسایی می‌شوند. این عدم انتخاب بررسی ویژگی‌های تقریباً تمام گروه‌های شیمیایی در یک نمونه را ممکن می‌سازد و به ویژه آمینو اسیدها و مولکول‌های آب را که دیگر روش‌های طیف سنجی به سختی می‌توانند آن‌ها را مشاهده کنند. جذب‌های IR قوی برای گروه‌هایی با یک دوقطبی دائمی (یعنی برای پیوندهای قطبی) مشاهده می‌شوند. در ناحیه‌ی مادون قرمز میانی ($4000-1000\text{ cm}^{-1}$) دو نوع عمده‌ی ارتعاش مشاهده می‌شود: ارتعاش‌های در امتداد پیوند شیمیایی که ارتعاش‌های کششی نامیده می‌شوند و مربوط به تغییرات طول-پیوند می‌شوند و دیگر ارتعاش‌های مرتبط با تغییرات در زاویه‌های پیوند و به ویژه ارتعاش‌های خمشی (d-در صفحه، π -خارج از صفحه) می‌شوند [۸۹].

طیف‌های FTIR در نمونه‌های مختلف تهیه شده با استفاده از دستگاه بروکر آلفا ۲ در محدوده‌ی $4000-400\text{ cm}^{-1}$ اندازه‌گیری شدند.

۳-۳-۵- مغناطش سنج نمونه ارتعاشی VSM

امروزه بررسی حلقه‌های پسماند مغناطیسی مواد مغناطیسی مورد مطالعه یکی از ابزارهای مهم اساسی برای مشخصه‌یابی مواد می‌باشد. ویژگی‌های مختلف مغناطیسی مانند مغناطش اشباعی، وادارندگی و مغناطش باقیمانده در نمونه‌ها می‌تواند از طریق منحنی‌های حلقه‌های پسماند تعیین شوند. هردو مواد فری مغناطیس و فرومغناطیسی ممکن است بر طبق مشخصه‌های پسماند مغناطیسی هم به صورت نرم یا سخت دسته‌بندی شوند. بنابراین حلقه‌های پسماند مغناطیسی ماده‌ی مغناطیسی می‌تواند حوزه‌های اساسی کاربرد ماده‌ی مغناطیسی را تعیین کند. پرکاربردترین دستگاه برای اندازه‌گیری مغناطش و پسماند مغناطیسی مواد مغناطیسی مغناطش سنج نمونه‌ی ارتعاشی می‌باشد [۹۰]. در این پژوهش اندازه‌گیری‌های مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده به وسیله‌ی یک مغناطیس سنج نمونه‌ی ارتعاشی مدل VSM Micro Mag 3900, Princeton Measurements Corporation دردمای

اتاق با میدان مغناطیسی اعمالی حداکثر تا ۸ kOe انجام شد.

از آنجا که نمونه‌های ساخته شده در این پژوهش در میدان مغناطیسی ۸ kOe به اشباع نرسیدند، برای محاسبه مغناطش اشباع از قانون روش اشباع^۱ که به صورت زیر تعریف می‌شود استفاده شده است.

$$M = M_s[1 - (a/H) - (b/H^2)] + \chi H \quad (۸-۳)$$

که در آن M مغناطش، M_s مغناطش اشباع، a ثابتی است که به ویژگی ماده مانند میکروتنش و نقص‌ها مرتبط است و از ناهمگنی^۲ نمونه‌ها ناشی می‌شود، b ثابتی است که به ناهمسانگردی مغناطوبلورین نمونه‌ها وابسته است و χ پذیرفتاری مغناطیسی می‌باشد [۹۱]. به واسطه‌ی ناهمسانگردی مغناطوبلورین زیاد در نمونه‌های فریت شش‌گوشی سهم مربوط به جمله دوم و چهارم قابل صرف نظر کردن است در نتیجه برای به دست آوردن مغناطش اشباع، قسمت مغناطش در ناحیه‌ی میدان‌های بزرگ را با یک رابطه خطی برازش می‌دهیم (منحنی تغییرات M بر حسب $1/H^2$ در میدان‌های بزرگ تقریباً یک خط راست به دست می‌دهد). از محل برخورد آن خط با محور مغناطش، مغناطش اشباع محاسبه می‌شود [۹۱، ۹۲].

۳-۶- اندازه‌گیری‌های اپتیکی

ویژگی‌های اپتیکی به روشی معقول به طیف جذب (و از این طریق به ترکیب و ساختار) مربوط هستند. طیف سنجی بازتاب پخشی^۳ تکنیک شناسایی سریعی است که نواحی اصلی جذب را تعیین می‌کند و اطلاعاتی درباره‌ی انرژی، پهنا و شدت نوارهای جذب فراهم می‌کند. طیف اصلی به شکل نقاطی از بازتاب پخشی (R) بر حسب انرژی فوتون داده می‌شود. آن می‌تواند به منحنی تابع کوبلکا-مونک^۴ $F(R)$ بر حسب طول موج (λ بر حسب nm) و انرژی فوتون ($h\nu$ بر حسب eV) تبدیل شود که

^۱ Law of approach to saturation

^۲ Inhomogeneity

^۳ Diffuse reflectance spectroscopy

^۴ Kubelka-Munk function

$F(R)$ به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (15-2)$$

که α ضریب جذب می‌باشد [۹۳]. به منظور به دست آوردن مقادیر گاف نواری، تغییرات $(F(R)h\nu)^2$ یا $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ رسم می‌شوند. مقدار گاف نواری برای هر نمونه از برازش خطی راست بر قسمتی از منحنی داده‌های تجربی که به طور خطی تغییر می‌کند و برون یابی خط برازش شده به انرژی صفر به دست می‌آید.

طیف‌های بازتاب نمونه‌ها با استفاده از طیف سنج مدل RS AvaSpec-ULS3648 در محدوده ۱۱۰۰-۴۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شده است.

۳-۳-۷- اندازه‌گیری‌های دی‌الکتریک

به منظور مطالعه ویژگی‌های دی‌الکتریک نمونه‌های تهیه شده، پس از ترکیب پودرهای تهیه شده با چند قطره چسب پلی‌وینیل استات (PVA) به عنوان بایندر، تحت فشار دستگاه پرس به صورت قرص‌هایی فشرده شده در به مدت دو ساعت در دمای 50°C پخته شدند. دو طرف قرص‌ها با چسب نقره پوشانده شد تا تشکیل یک خازنی با صفحات موازی بدهد که فریت شش‌گوشی تهیه شده به عنوان دی‌الکتریک در بین صفحات خازن قرار دارد. با اندازه‌گیری ظرفیت C خازن در محدوده‌ی فرکانسی $10^2 - 10^7 \text{ Hz}$ ، ثابت دی‌الکتریک نمونه‌ها از رابطه‌ی زیر محاسبه گردید:

$$\varepsilon = \frac{cd}{\varepsilon_0 A} \quad (9-3)$$

که ε ثابت دی‌الکتریک نسبی، c ظرفیت، d ضخامت قرص نمونه و A مساحت سطح مقطع نمونه و ε_0 گذردهی خلا ($8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$) می‌باشد [۹۴، ۹۵]. اندازه‌گیری‌های دی‌الکتریک با LCR meter مدل 6440B در محدوده‌ی فرکانسی $10 \text{ MHz} - 500 \text{ Hz}$ در دمای اتاق انجام شد.

فصل ۴- نتایج و بحث

۴-۱- مقدمه

در این فصل فریت‌های شش‌گوشی ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5$)) تهیه شده از روش گرما آبی، ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5, 0/2$)) و ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5$ ؛ $y = 0/0, 0/0.25, 0/0.5, 0/0.75$)) و ($\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5$)) تهیه شده با روش سل ژل خود احتراقی از لحاظ ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی، اپتیکی و دی‌الکتریک مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرند. به این منظور الگوهای پراش پرتو ایکس اندازه‌گیری شده با استفاده از بهسازی ریتولد با کمک نرم افزار MAUD مورد تحلیل قرار گرفتند. همچنین پارامترهای مغناطیسی شامل مغناطش اشباع، مغناطش باقیمانده و وادارندگی با اندازه‌گیری‌های حلقه پسماند به دست آمدند. ثابت گاف نواری اپتیکی با اندازه‌گیری‌های طیف بازتاب، ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک نیز با اندازه‌گیری‌های تغییرات ظرفیت بر حسب فرکانس تعیین شدند. در ادامه تاثیر جانشانی‌های مختلف انجام شده در نمونه‌ها بر روی این ویژگی‌ها مورد بحث و بررسی قرار گرفتند.

۴-۲- مطالعه تهیه‌ی نانوپودرهای فریت شش‌گوشی استرانسیوم به

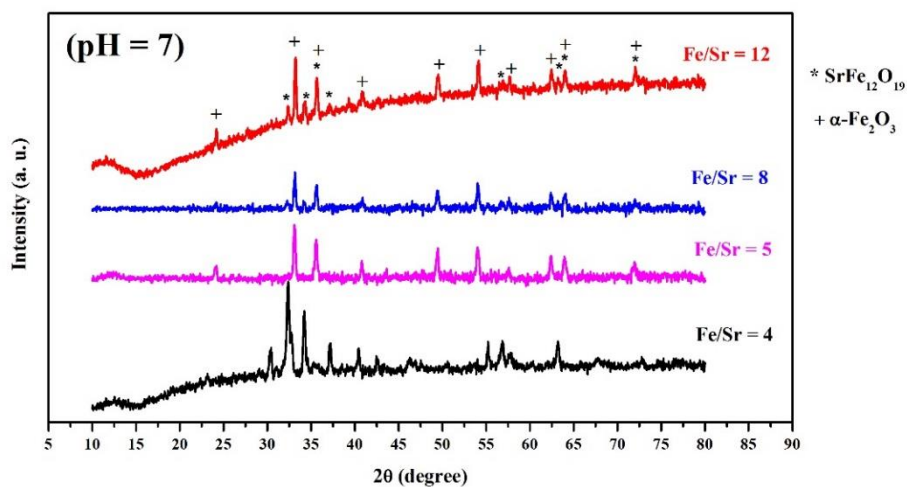
روش‌های گرما آبی و سل ژل خود احتراقی

در این بخش فریت شش‌گوشی استرانسیوم به دو روش گرما آبی و سل ژل خود احتراقی تهیه شدند. سپس ویژگی‌های مختلف ساختاری، مغناطیسی، اپتیکی و دی‌الکتریک برای نمونه‌های تکفاز مقایسه شدند.

۴-۲-۱- تهیه نانوپودرهای فریت شش‌گوشی استرانسیوم به روش گرما آبی

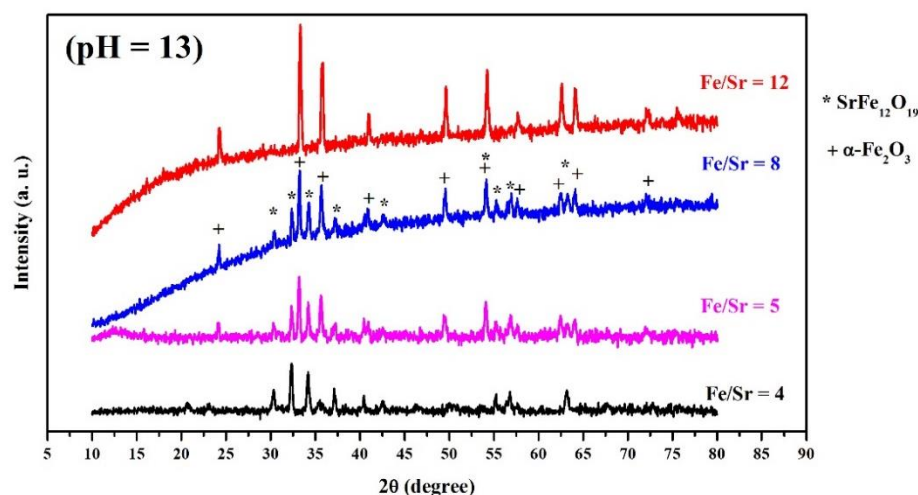
به منظور تهیه‌ی نانوپودرهای فریت شش‌گوشی استرانسیوم $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ به روش گرما آبی نسبت-

های مختلفی برای Fe/Sr و همچنین pH محلول در نظر گرفته شد (بخش ۴-۲-۲). این نسبت‌ها برای Fe/Sr به صورت مقادیر ۴، ۵، ۸، ۱۲ و مقدار pH برابر ۷ و ۱۳ در نظر گرفته شد. تمام نمونه‌های تهیه شده در دمای ۱۱۰۰ °C به مدت یک ساعت پخت داده شدند. در شکل ۴-۱ الگوهای پراش پرتو ایکس برای نمونه فریت شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده با $\text{pH} = 7$ و برای نسبت‌های مختلف Fe/Sr نشان داده است.



شکل ۴-۱ الگوهای پراش پرتو ایکس برای نانوپودرهای فریت شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده با $\text{pH} = 7$ و نسبت‌های مختلف Fe/Sr پخت داده شده در دمای ۱۱۰۰ سانتی گراد به مدت یک ساعت.

همان طور که در شکل ۴-۱ دیده می‌شود برای نسبت‌های Fe/Sr برابر با ۵ و ۸ تنها قله‌های پراش پرتو ایکس مربوط به اکسید آهن هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) دیده می‌شود. ولی برای نسبت $\text{Fe/Sr} = 12$ علاوه بر اکسید آهن، قله‌های مربوط به ساختار فریت شش‌گوشی استرانسیوم هم وجود دارد. ولی بیشترین مقدار فاز مربوط به اکسید آهن است که قله‌های بلندتری دارد. برای نسبت $\text{Fe/Sr} = 4$ قله‌های مربوط به فریت شش‌گوشی استرانسیوم بلندتر می‌باشند ولی هنوز قله‌های پراش پرتو ایکس مربوط به اکسید آهن در نمونه‌ها موجود است. برای بهبود روش، pH محلول در طی فرآیند گرما آبی به مقدار $\text{pH} = 13$ افزایش یافت. در شکل ۴-۲ الگوهای پراش پرتو ایکس برای فریت‌های شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده با روش گرما آبی در $\text{pH} = 13$ و نسبت‌های مختلف Fe/Sr نشان داده شده است.



شکل ۴-۲ الگوهای پراش پرتو ایکس برای نانوپودرهای فریت شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده با روش گرما آبی، pH = ۱۳ و نسبت‌های مختلف Fe/Sr پخت داده شده در دمای ۱۱۰۰ سانتی گراد به مدت یک ساعت.

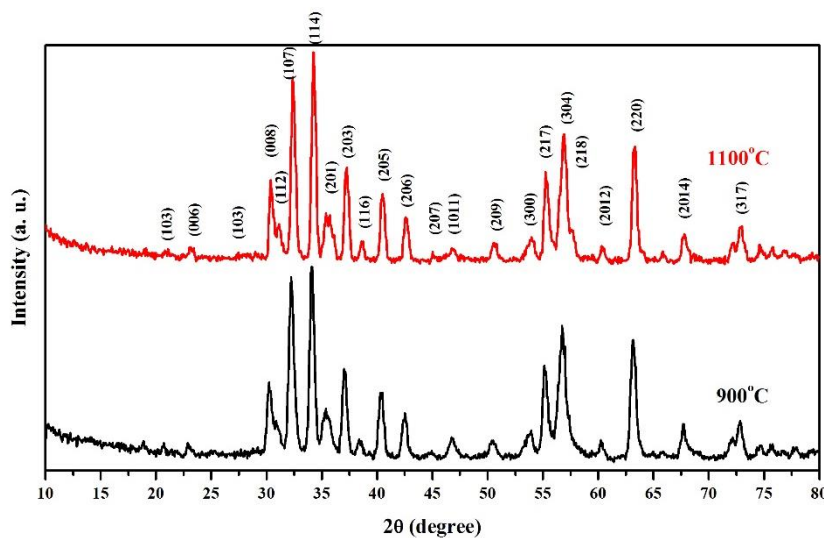
همان طور که از شکل ۴-۲ دیده می‌شود با pH = ۱۳، برای نسبت Fe/Sr = ۱۲ تنها فاز اکسید آهن هماتایت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) تشکیل شده است. برای نسبت‌های ۸ و ۵ Fe/Sr علاوه بر فاز اکسید آهن، فاز اصلی فریت شش‌گوشی استرانسیوم هم تشکیل شده است. با قرار دادن نسبت Fe/Sr = ۴، تنها فاز فریت شش‌گوشی استرانسیوم تشکیل شده است. دلیل تشکیل فریت شش‌گوشی استرانسیوم به صورت تکفاز در نسبت‌های ناتناسب عنصری ناشی از تفاوت حلالیت نیترات‌های آهن و استرانسیوم می‌باشد [۹۶]. حل پذیری نیترات استرانسیوم $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ برابر ۸۰/۲ در ۱۰۰ گرم آب است و کمتر از حل پذیری نیترات آهن $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ که برابر با ۸۲/۵ در ۱۰۰ گرم آب است، می‌باشد [۹۷]. همچنین تشکیل فریت‌های شش‌گوشی استرانسیوم و باریوم در نسبت‌های ناتناسب عنصری برای Fe/(Sr, Ba) در پژوهش‌های بسیاری مشاهده شده است [۹۸, ۹۶, ۱].

۴-۲-۲- تهیه نانوپودر فریت شش‌گوشی استرانسیوم به روش سل ژل خود

احتراقی

نانوپودر فریت شش‌گوشی استرانسیوم به روش سل ژل خود احتراقی بیان شده در بخش ۴-۲-۴ تهیه شد و در دمای ۹۰۰ °C به مدت یک ساعت پخت داده شد. الگوی پراش پرتو ایکس در شکل

۳-۴ نشان می‌دهد که فریت شش‌گوشی استرانسیوم تکفاز تشکیل شده است و الگوهای پراش مطابق با ساختار مگنتوپلومبیت با کد مرجع ۰۰-۰۳۳-۱۳۴۰ می‌باشد. به منظور مقایسه‌ی نتایج اندازه‌گیری‌ها برای فریت شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده به روش سل ژل با روش گرما آبی، پودرهای تهیه شده به روش سل ژل علاوه بر دمای ۹۰۰ °C در دمای ۱۱۰۰ °C هم پخت داده شدند که الگوی پراش پرتو ایکس آن در شکل ۳-۴ هم نشان داده شده است.

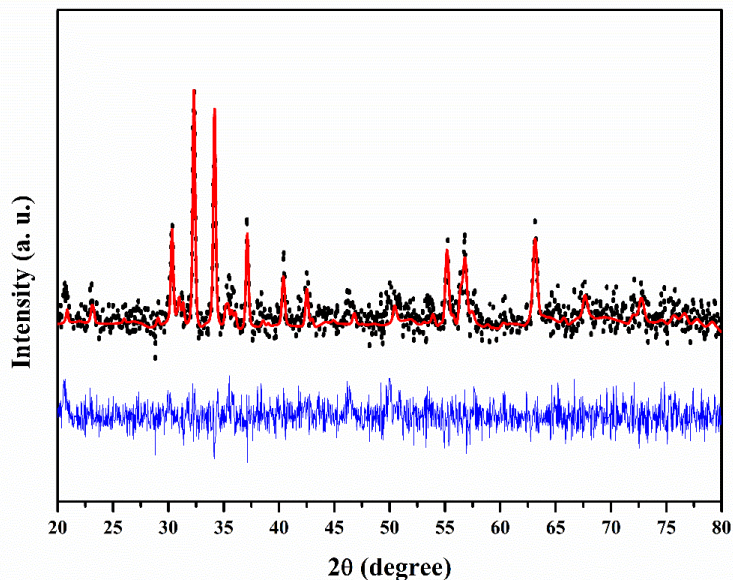


شکل ۳-۴ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های فریت شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده به روش سل ژل و پخت داده شده در دماهای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد.

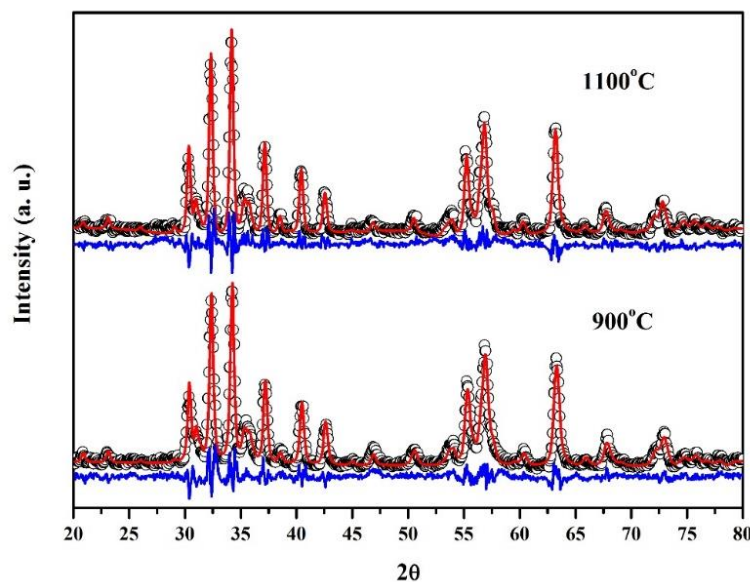
۳-۲-۴- اندازه‌گیری‌های پراش پرتو ایکس

به منظور به دست آوردن پارامترهای ساختاری مانند ثابت‌های شبکه (a و c)، اندازه بلورک و کرنش، الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های فریت شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده با روش گرما آبی و سل ژل خود احتراقی با روش بهسازی ریتولد با استفاده از نرم افزار MAUD مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. مقادیر R و σ که بیان‌کننده‌ی کیفیت بهسازی انجام شده است در جدول ۴-۱ نشان داده شده‌اند. همچنین مقایسه‌ای بین داده‌های اندازه‌گیری تجربی و شبیه‌سازی شده از طریق بهسازی ریتولد برای الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های فریت شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده به روش گرما آبی در شکل ۴-۴ و به روش سل ژل خود احتراقی در شکل ۴-۵ نشان داده شده است.

همان طور که دیده می‌شود تطابق خوبی بین داده‌های تجربی و داده‌های حاصل از بهسازی ریتولد وجود دارد که بیان کننده‌ی انجام برازشی بسیار خوب می‌باشد.



شکل ۴-۴ بهسازی ریتولد نمونه‌ی فریت شش‌گوشی استرانسیوم $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ تهیه شده با روش گرما آبی و پخت داده شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت.



شکل ۴-۵ بهسازی ریتولد نمونه‌های فریت شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده به روش سل ژل خود احتراقی و پخت داده شده در دماهای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت.

پارامترهای ساختاری شامل ثابت‌های شبکه‌ی a و c ، اندازه بلورک و کرنش حاصل از بهسازی ریتولد در جدول ۴-۲ نشان داده شده‌اند.

جدول ۴-۱ مقادیر R و σ برای بهسازی ریتولد فریت‌های شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده به روش‌های مختلف.

دمای پخت	روش تهیه	Rw	Rxp	Rb	σ
۱۱۰۰	گرما آبی	۲/۷۶۹۷	۳/۰۶۲۷	۲/۱۷۶۷	۰/۹۰۴۳
۹۰۰	سل ژل	۱۳/۶۴	۵/۴۱	۱۰/۶۲	۲/۵۲
۱۱۰۰	سل ژل	۱۴/۸۳	۵/۴۹	۱۱/۳۹	۲/۷۰

جدول ۴-۲ پارامترهای شبکه به دست آمده از بهسازی ریتولد برای فریت‌های شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده به روش گرما آبی و سل ژل.

دمای پخت ($^{\circ}\text{C}$)	روش تهیه	a ($\text{\AA}$)	c ($\text{\AA}$)	c/a	اندازه بلورک (nm)	کرنش ($\times 10^{-3}$)
۱۱۰۰	گرما آبی	۵/۸۸۸	۲۳/۰۷۸	۳/۹۲	۹۲/۱	۱/۲۴
۹۰۰	سل ژل	۵/۸۷۵	۲۳/۰۳۰	۳/۹۲۰	۴۱/۳۴	۲/۰۳۹
۱۱۰۰	سل ژل	۵/۸۸۳	۲۳/۰۶۰	۳/۹۲	۴۲/۴۴	۱/۵۵۵

همان طور که از جدول ۴-۲ دیده می‌شود، نمونه تهیه شده با روش گرما آبی دارای ثابت‌های شبکه و اندازه بلورک بزرگتر و کرنش کمتری در مقایسه با نمونه‌های تهیه شده به روش سل ژل خود احتراقی هستند. برای نمونه‌های تهیه شده با روش سل ژل خود احتراقی هم، افزایش دمای پخت باعث افزایش ثابت‌های شبکه‌ی a و c و اندازه بلورک شده است، اما کرنش را کاهش داده است. این نشان می‌دهد که با دمای پخت بالاتر یا در روش گرما آبی، کرنش کمتری به نمونه در طی فرآیند تهیه‌ی نانوذرات وارد می‌شود. کاور^۱ و همکاران افزایش اندازه بلورک با افزایش دمای پخت در نمونه-های $\text{Ba}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ را به کلوخه شدن^۲ در ذرات نسبت داده‌اند [۹۹]. همچنین دلایل کاهش ثابت شبکه و انقباض^۳ در شبکه را می‌توان افزایش کرنش و عیوب میکروساختار^۴ در نمونه‌ها بیان کرد [۹۹].

^۱ Kaur

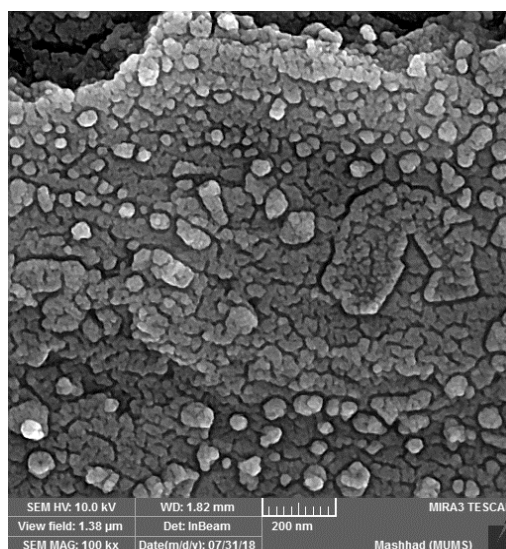
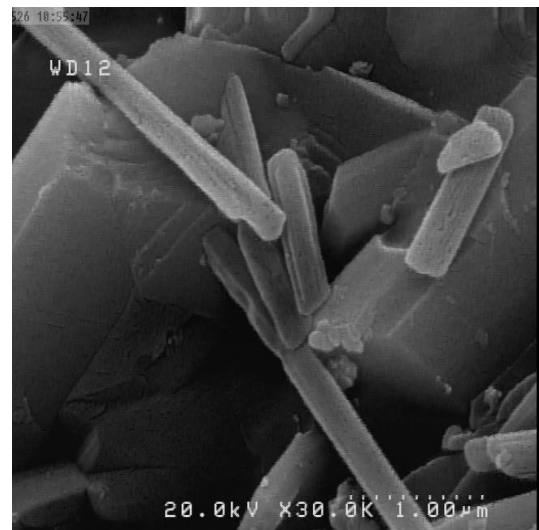
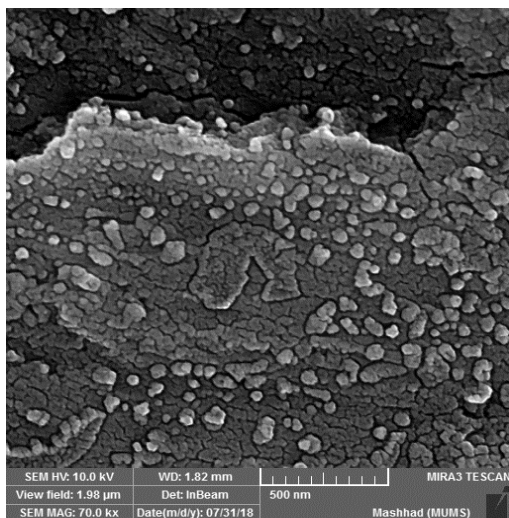
^۲ Agglomeration

^۳ Contraction

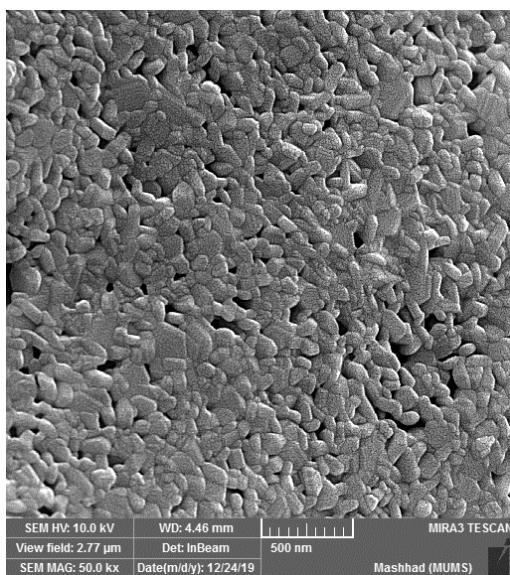
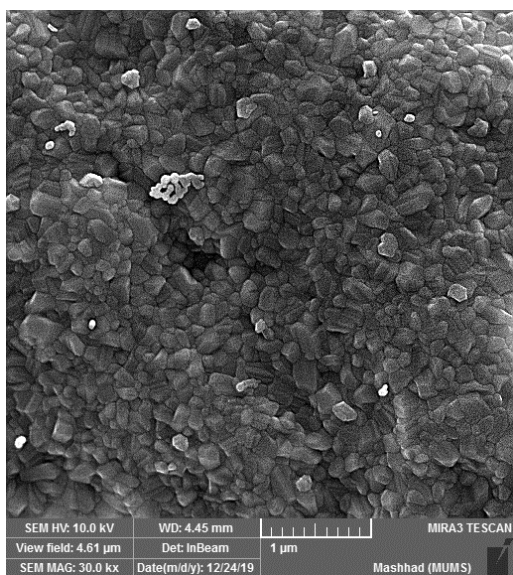
^۴ Microstructural defects

۴-۲-۴- تصویرهای FESEM

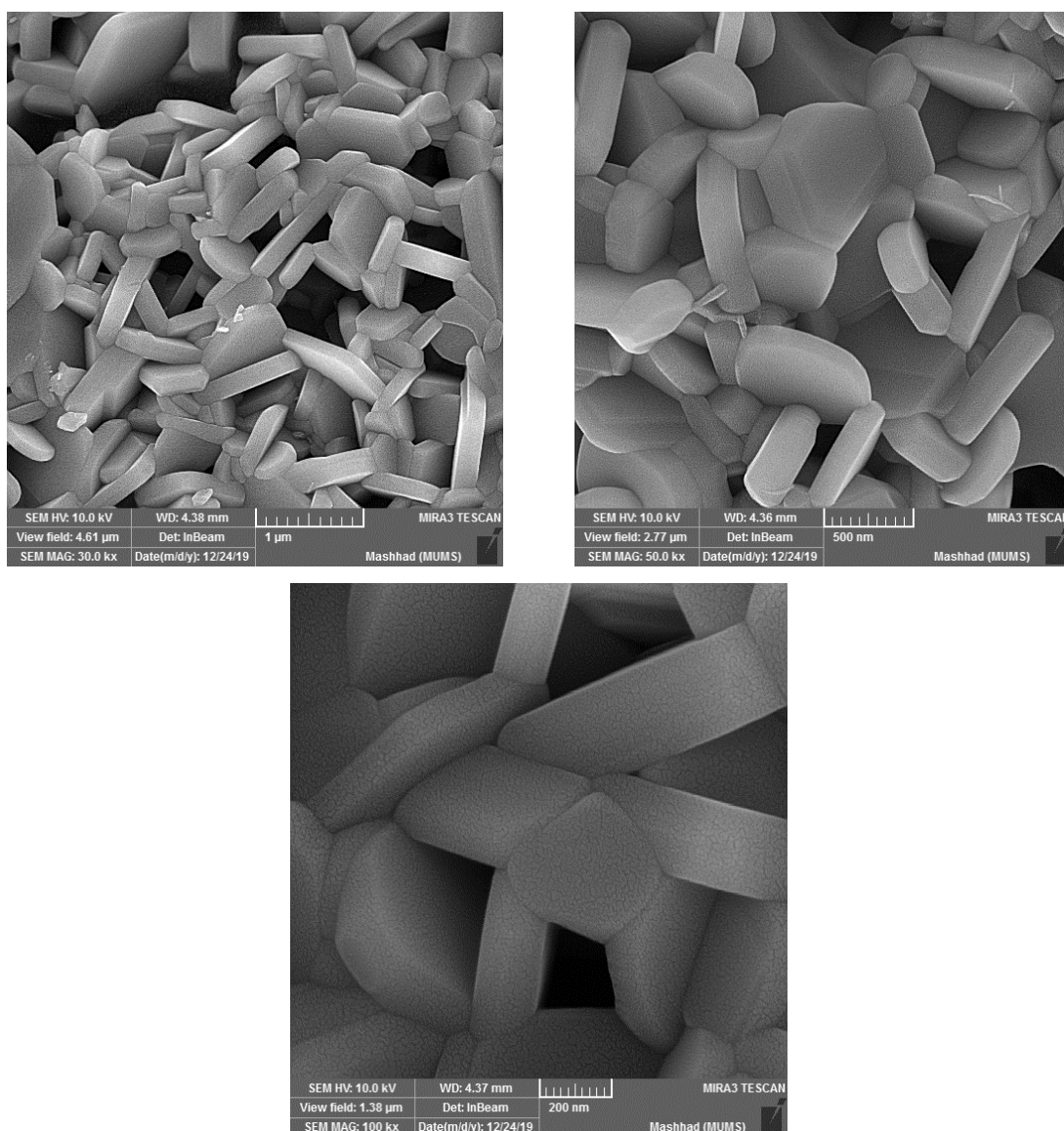
تصویرهای FESEM برای فریت شش گوشه استرانسیوم تهیه شده به روش گرما آبی در شکل ۴-۶ و برای نمونه‌های تهیه شده به روش سل ژل خود احتراقی و پخت داده شده دردمای 900°C در شکل ۴-۷ و دردمای 1100°C در شکل ۴-۸ نشان داده شده اند. همان طور که از شکل دیده می‌شود در هر سه نمونه کلوخه شدن نانوذرات فریت به ایجاد ذرات بزرگتر منجر شده است. افزایش دمای پخت باعث رشد اندازه‌ی ذرات شده و برای نمونه‌ی تهیه شده با روش گرما آبی کلوخه شدن ذرات خیلی بیشتر است و ریخت و شکل ظاهری ذرات کاملاً متفاوت از ذرات تهیه شده با روش سل ژل می‌باشد.



شکل ۴-۶ تصویرهای FESEM برای فریت شش گوشه استرانسیوم تهیه شده با روش گرما آبی پخت داده شده در دمای 1100°C درجه سانتی گراد.



شکل ۷-۴ تصاویرهای FESEM فریت شش گوشه استرانسیوم تهیه شده با روش سل ژل خود احتراقی و پخت داده شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد.

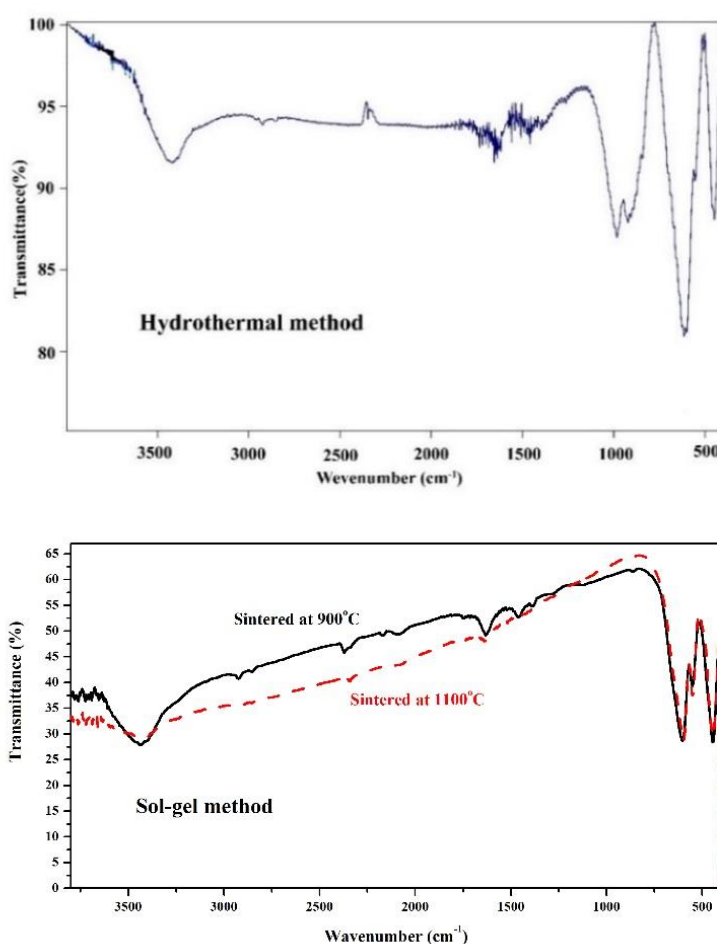


شکل ۴-۸- تصویرهای FESEM نمونه‌های فریت شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده به روش سل ژل خود احتراقی پخت داده شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد.

۴-۲-۵- اندازه گیری‌های FTIR

از تحلیل طیف‌های FTIR می‌توان اطلاعاتی درباره‌ی ساختارهای مولکولی یا حضور گروه‌های عاملی که از مواد شیمیایی باقیمانده مورد استفاده در طی فرآیند تهیه‌ی ذرات هستند، به دست آورد. طیف‌های FTIR فریت‌های شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده در شکل ۴-۹ نشان داده شده است. دو قله‌ی اصلی در محدوده‌ی $400-600 \text{ cm}^{-1}$ نشان دهنده‌ی تشکیل ساختار فریت شش‌گوشی هستند. ارتعاشات کششی پیوند فلز-اکسیژن دلیل این قله‌ها می‌باشند. نوارهای نزدیک به $420-480 \text{ cm}^{-1}$ و

$550-590\text{ cm}^{-1}$ به ترتیب به ارتعاشات جایگاه‌های بلوری فریت شش‌گوشی شامل جایگاه هشت وجهی و چهار وجهی نسبت داده می‌شود [۹۹، ۲۸]. قله‌ی جذب پهن مشاهده شده در محدوده‌ی 3400 cm^{-1} و قله‌های کوچک در محدوده‌ی $1600-1400\text{ cm}^{-1}$ برای نمونه‌های فریت شش‌گوشی تهیه شده با روش گرما آبی و سل ژل خود احتراقی به مد ارتعاشی انبساطی گروه هیدوکسیل (دارای پیوند H-O) نسبت داده می‌شود. نوار پهن در محدوده‌ی $1000-920\text{ cm}^{-1}$ در نمونه‌ی تهیه شده با روش گرما آبی مربوط به مد ارتعاشی N-O در NO_3^- می‌باشد [۹۹، ۱۰۰] که از نیترات‌های فلزی استفاده شده به عنوان مواد اولیه ناشی می‌شود. قله‌های کوچک در محدوده‌ی 2900 cm^{-1} ناشی از وجود رطوبت جذب شده توسط نمونه‌ها می‌باشد [۹۹، ۱۰۱].

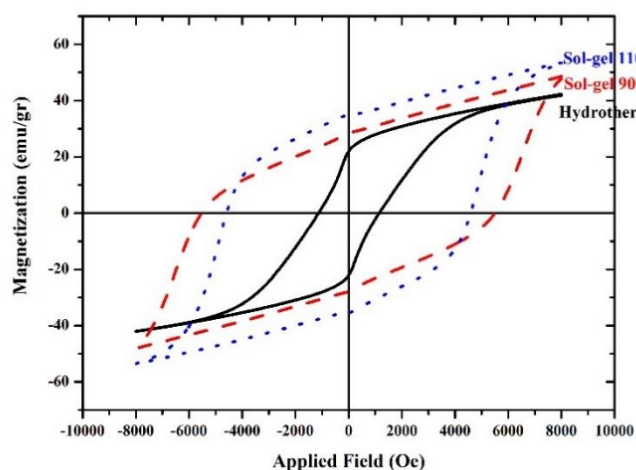


شکل ۹-۴: طیف‌های FTIR فریت‌های شش‌گوشی تهیه شده با روش گرما آبی و سل ژل خود احتراقی.

۴-۲-۶- اندازه گیری های مغناطیسی

حلقه های پسماند مغناطیسی اندازه گیری شده برای نمونه های فریت شش گوشه استرانسیوم تهیه شده به روش گرما آبی و سل ژل خود احتراقی در شکل ۴-۱۰ نشان داده شده اند. پارامترهای مغناطیسی به دست آمده از حلقه های پسماند شامل مغناطش اشباع (M_s)، مغناطش باقیمانده (M_r)، نسبت M_r/M_s و وادارندگی (H_c) در جدول ۴-۳ بیان شده اند. مقادیر به دست آمده برای مغناطش اشباع در محدوده ی مقادیر گزارش شده برای فریت شش گوشه استرانسیوم در مقالات می باشد: $45/80 \text{ emu/g}$ (برای نمونه ی فریت شش گوشه استرانسیوم در فریت های شش گوشه $(0/2, 0/15, 0/1)$ ، Am^2/kg ، [۹۴] $Sr_{1-x}Pb_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0/0, 0/05, 0/1$) تهیه شده به روش سل ژل خود احتراقی) 48 (برای فریت شش گوشه در فریت های شش گوشه $(0/4, 0/3, 0/2, 0/1, 0/0)$ $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ تهیه شده به روش سل ژل خود احتراقی) $[70]$ و $53/59 \text{ emu/g}$ (برای فریت شش گوشه استرانسیوم در فریت های شش گوشه $(1/0, 0/83, 0/63, 0/43, 0/23, 0/0)$ $SrNd_xFe_{12-x}O_{19}$ ($x = 0/0, 0/23, 0/43, 0/63, 0/83, 1/0$) تهیه شده به روش سل ژل) $[102]$ ، $55/73 \text{ emu/g}$ برای فریت شش گوشه استرانسیوم تهیه شده به روش هم رسوبی [۶۶]. مقدار کمتر مغناطش اشباع برای نمونه ی تهیه شده با روش سل ژل و پخت داده شده در دمای 900 درجه سانتی گراد در مقایسه با دو نمونه ی دیگر می تواند ناشی از کرنش بیشتر این نمونه (جدول ۴-۲) و کج شدگی های اسپینی بیشتر در سطح نانوذرات این نمونه به علت اندازه کوچکتر نانوذرات و مقدار بیشتر نسبت سطح به حجم در این نمونه باشد. همچنین تفاوت مقدار کاتیون های Fe^{2+} که در حین ساخت نمونه ها و پخت در دماهای مختلف در جایگاه های مختلف در ساختار فریت های شش گوشه وجود می آید و گشتاور مغناطیسی کمتری (μ_B) نسبت به کاتیون های Fe^{3+} (با گشتاور $5 \mu_B$) دارد، می تواند عامل دیگری برای تغییر مغناطش اشباع در نمونه ها باشد. در پژوهش های بسیاری وجود کاتیون های Fe^{2+} به جای کاتیون های Fe^{3+} در ساختار فریت شش گوشه بر اثر عوامل مختلفی همچون جانشانی کاتیون $[103-105]$ و فرآیند تهیه و دمای پخت [۹۶] گزارش شده است. همان طور که در جدول ۴-۳ دیده می شود، مقدار میدان

وادارندگی برای فریت شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده با روش گرما آبی $1114/57 \text{ Oe}$ کمتر از مقادیر به دست آمده برای نمونه‌های تهیه شده با روش سل ژل در هر دو دمای 900°C با 5520 Oe و 1100°C با 4580 Oe می‌باشد که می‌تواند ناشی از تفاوت در ریخت شناسی ذرات (شکل ۴-۸) و کرنش ذرات (جدول ۴-۲) به واسطه‌ی روش‌های تهیه‌ی متفاوت نانوذرات باشد. همان طور که از جدول ۴-۲ و شکل ۴-۸ دیده می‌شود نانوذرات برای فریت‌های شش‌گوشی تهیه شده با روش سل ژل خود احتراقی در مقایسه با روش گرما آبی دارای کرنش بیشتر و شکل متفاوتی هستند. افزایش کرنش باعث افزایش ناهمسانگری تنشی در نمونه‌ها و به طبع آن افزایش وادارندگی می‌گردد [۹۱، ۱۰۶]. شکل‌های متفاوتی که ذرات و همچنین نانوذرات تشکیل دهنده‌ی آن ذرات در تصویر شکل ۴-۸ دارند منجر به ناهمسانگردی شکل متفاوت برای ذرات می‌گردد و منجر به وادارندگی متفاوت برای نمونه‌ها می‌شود [۹۲]. همچنین وجود کاتیون‌های متفاوت در برخی جایگاه‌های زیرشبکه برای نمونه‌های فریت شش‌گوشی (در اینجا Fe^{2+} و Fe^{3+}) می‌تواند بر ناهمسانگردی و به تبع آن بر وادارندگی نمونه‌ها تاثیر بگذارد [۷۱، ۱۰۷، ۱۰۸]. همچنین مقادیر به دست آمده برای وادارندگی ذرات در محدوده‌ی مقادیر گزارش شده در مقالات $1/06 \text{ kOe}$ برای $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ تهیه شده با روش هم رسوبی [۶۶]، G $6334/13$ برای فریت شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده با روش سل ژل [۱۰۲]، 2280 Oe برای فریت شش‌گوشی استرانسیوم در فریت‌های شش‌گوشی ($x = 0/0$ ، $0/05$ ، $0/1$ ، $0/15$ ، $0/2$) $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ تهیه شده به روش سل ژل خود احتراقی [۹۴] می‌باشد. نسبت M_F/M_S نشان می‌دهد که در روش سل ژل این نسبت مقدار بیشتری نسبت به روش گرما آبی دارد و در روش سل ژل با افزایش دمای پخت مقدار M_F/M_S افزایش می‌یابد.



شکل ۴-۱۰ حلقه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌های فریت شش‌گوشی تهیه شده به روش گرما آبی و سل ژل خود احتراقی.

جدول ۴-۳ پارامترهای مغناطیسی به دست آمده از حلقه‌های پسماند مغناطیسی برای نمونه‌های فریت شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده با روش گرما آبی و سل ژل خود احتراقی.

دمای پخت (°C)	روش تهیه	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	M_r/M_s	H_c (Oe)
۱۱۰۰	گرما آبی	۵۱/۹۸	۲۲/۰۴	۰/۴۲	۱۱۱۴/۵۷
۹۰۰	سل ژل	۴۷/۱۴	۲۳/۴۷	۰/۴۹۷	۵۵۲۰
۱۱۰۰	سل ژل	۵۲/۲۹	۳۴/۹۷	۰/۶۶۹	۴۵۸۰

۴-۲-۷- اندازه گیری‌های اپتیکی

طیف‌های بازتاب بر حسب طول موج برای فریت‌های شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده به روش گرما آبی و سل ژل خود احتراقی در شکل ۴-۱۱ نشان داده شده است. همان طور که دیده می‌شود مقدار بازتاب برای نمونه‌ی تهیه شده به روش گرما آبی خیلی بیشتر از نمونه‌های تهیه شده به روش سل ژل خود احتراقی است. همچنین دمای پخت برای نمونه‌های تهیه شده به روش سل ژل خود احتراقی اثر کمی بر طیف بازتاب نمونه‌ها داشته است و طیف بازتاب فریت‌های شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده به روش سل ژل خود احتراقی و پخت داده شده در دماهای ۹۰۰ °C و ۱۱۰۰ °C به همدیگر شبیه هستند. با توجه به جدول ۴-۲ و اینکه نمونه‌های سل ژل خود احتراقی اندازه بلورک‌های تقریباً یکسانی داشتند و مقدار آن کمتر از نصف اندازه بلورک نمونه‌ی تهیه شده با روش

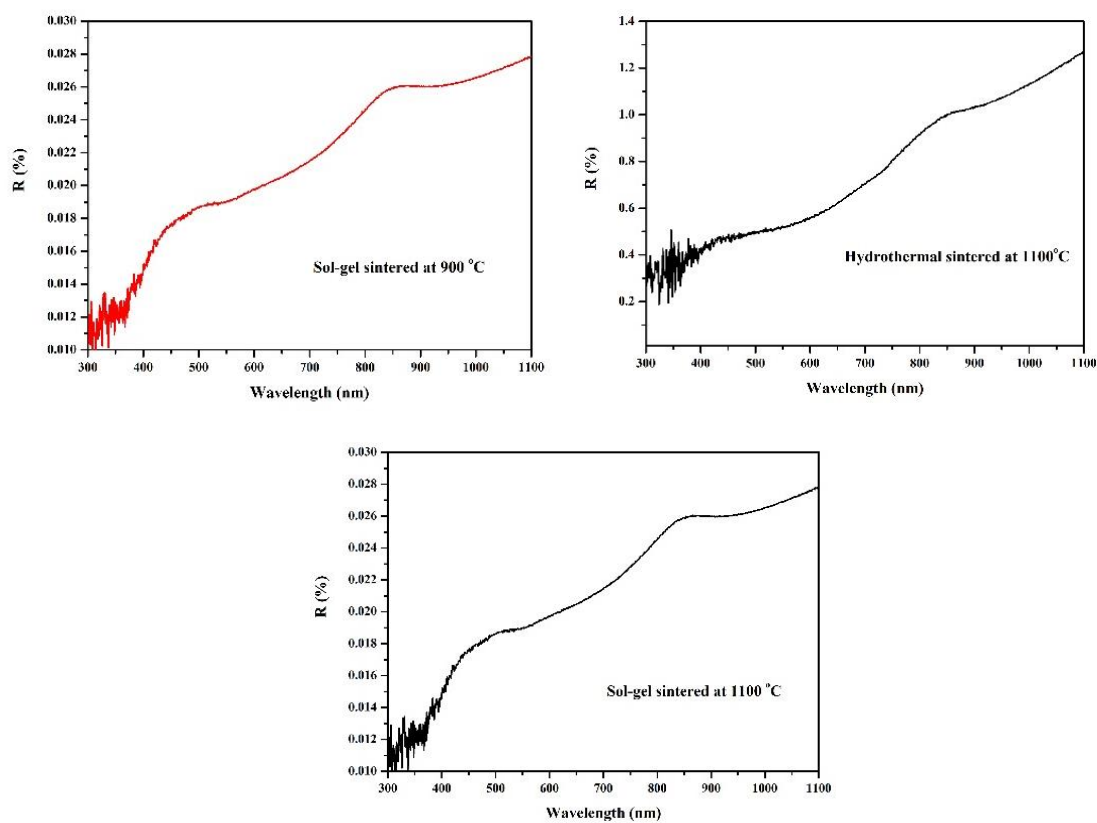
گرما آبی می‌باشد، ممکن است این اختلاف در طیف بازتاب مرتبط با اندازه بلورک‌های متفاوت در نمونه‌های تهیه شده به روش گرما آبی و سل ژل خود احتراقی باشد [۱۰۹].

گاف‌های نواری اپتیکی (E_g) از طیف‌های بازتاب با استفاده از رابطه‌ی (۲-۱۵) محاسبه شدند. به این منظور، تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ در شکل ۴-۱۲ رسم شده است (بخش‌های ۳-۳-۳ و ۳-۴-۳-۵). مقدار گاف نواری برای هر نمونه از برازش خطی به قسمت خطی داده‌های تجربی و برون یابی آن به انرژی صفر محاسبه شده است. مقدار گاف نواری اپتیکی برای فریت شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده به روش گرما آبی برابر $1/56 \text{ eV}$ به دست آمده است که از مقدار $1/34 \text{ eV}$ و $1/38 \text{ eV}$ برای فریت‌های شش‌گوشی تهیه شده به روش سل ژل خود احتراقی و پخت داده شده به ترتیب در دماهای 900°C و 1100°C بیشتر است. یکی از دلایل کاهش گاف نواری در فریت‌های شش‌گوشی تهیه شده به روش سل ژل خود احتراقی می‌تواند افزایش عیوب و نقص‌ها به دلیل اندازه کوچکتر و همچنین افزایش کرنش (جدول ۴-۲) در این نمونه‌ها باشد. اشرف^۱ و همکاران کاهش گاف نواری اپتیکی در $\text{Ba}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}(\text{Gd}_x\text{Tl}_{0.5-x})\text{Fe}_{11.5}\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/25, 0/5$) را به کاهش اندازه دانه و به نظم-بی‌نظمی در تراز ساختاری که منجر به تغییر در توزیع تراز انرژی میانی^۲ در گاف نواری می-شود ربط داده‌اند [۵۶]. همچنین انصاری^۳ و همکاران نشان داده اند که گاف نواری برای اکسید سریم خالص نانو ساختار برابر با $3/19 \text{ eV}$ است در حالی که برای اکسید سریمی که نقص در گاف نواری آن بوجود آمده است مقدار گاف نواری به $2/87 \text{ eV}$ کاهش یافت [۱۱۰]. مقدار گاف نواری اپتیکی برای فریت‌های شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده به روش سل ژل خود احتراقی تفاوت ناچیزی با یکدیگر دارند و برای هر دو دمای پخت مقدار تقریباً یکسانی به دست آمده است.

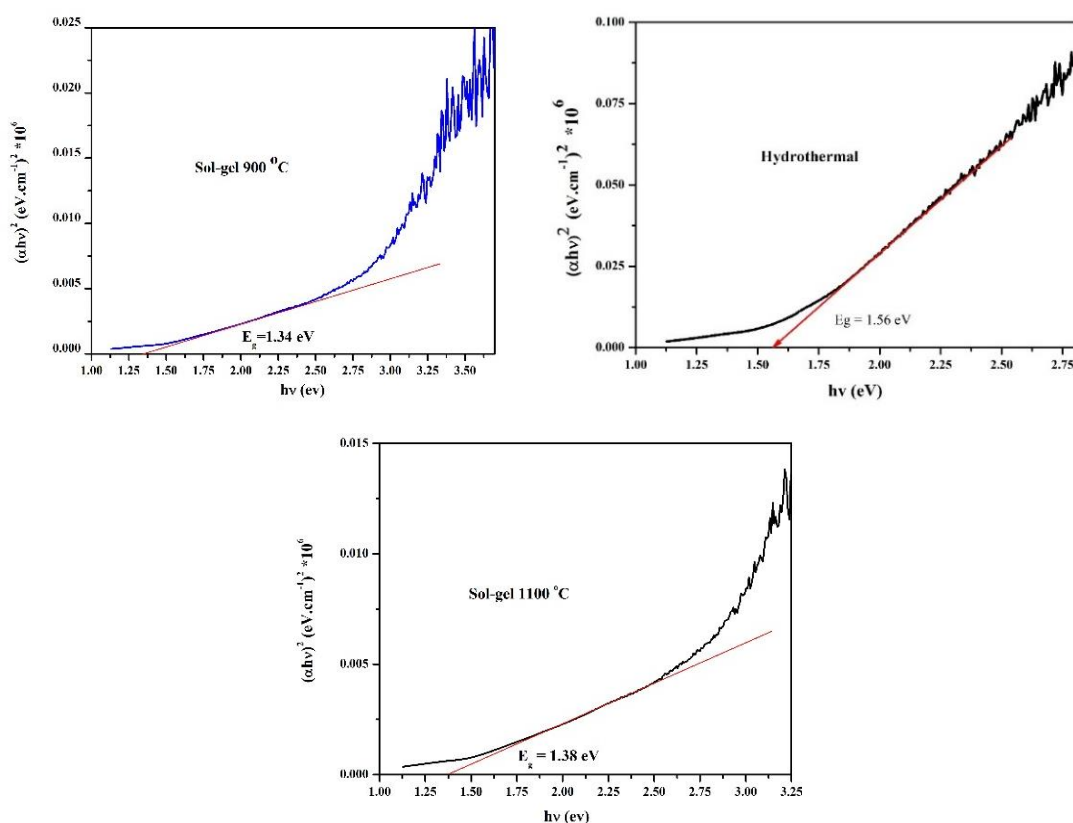
¹ Ashraf

² Intermediate energy level distribution

³ Ansari



شکل ۴-۱۱ طیف بازتاب بر حسب طول موج برای فریت شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده به روش گرما آبی و سل ژل خود احتراقی.



شکل ۴-۱۲ گاف نواری اپتیکی فریت‌های شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده با روش گرما آبی (بالا) و سل ژل خود احتراقی (پایین).

۴-۲-۸- اندازه گیری‌های دی‌الکتریک

تغییرات ثابت دی‌الکتریک بر حسب فرکانس در نمونه‌های فریت شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده در شکل ۴-۱۳ نشان داده شده است. همان طور که دیده می‌شود در کل بازه فرکانسی نمونه‌ی فریت شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده به روش سل ژل خود احتراقی و پخت داده شده در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۱۱۰۰ بیشترین ثابت دی‌الکتریک را دارد. کمترین ثابت دی‌الکتریک هم مربوط به نمونه‌ی تهیه شده با روش سل ژل خود احتراقی پخته شده در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۹۰۰ می‌باشد. به طور کلی نمونه‌های پخته شده در دمای بالاتر ثابت دی‌الکتریک بیشتری دارند. کاور^۱ و همکاران هم افزایش ثابت دی‌الکتریک برای نمونه‌های $\text{Ba}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ تهیه شده با روش سل ژل خود احتراقی را با افزایش دمای پخت گزارش کرده‌اند [۹۹]. افزایش ثابت دی‌الکتریک با افزایش دمای پخت را می‌توان ناشی از

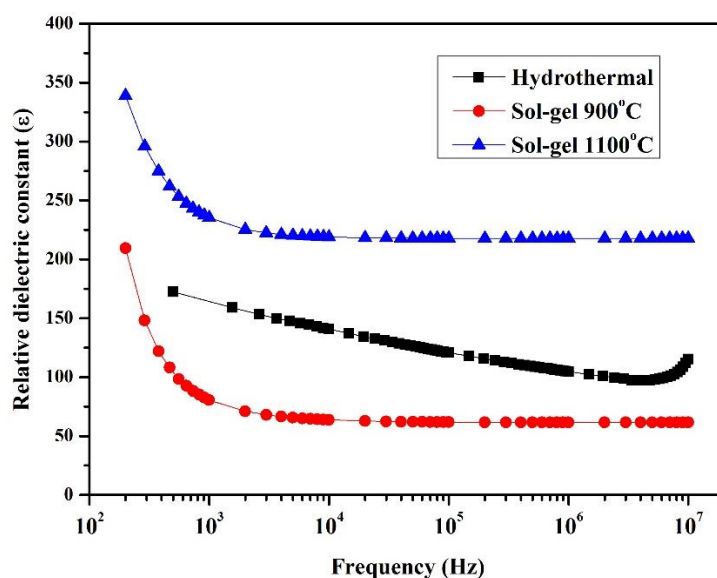
¹ Kaur

تعداد کاتیون‌های Fe^{2+} بیشتر برای نمونه‌های پخت داده شده در دمای بالاتر دانست [۱۱۱].

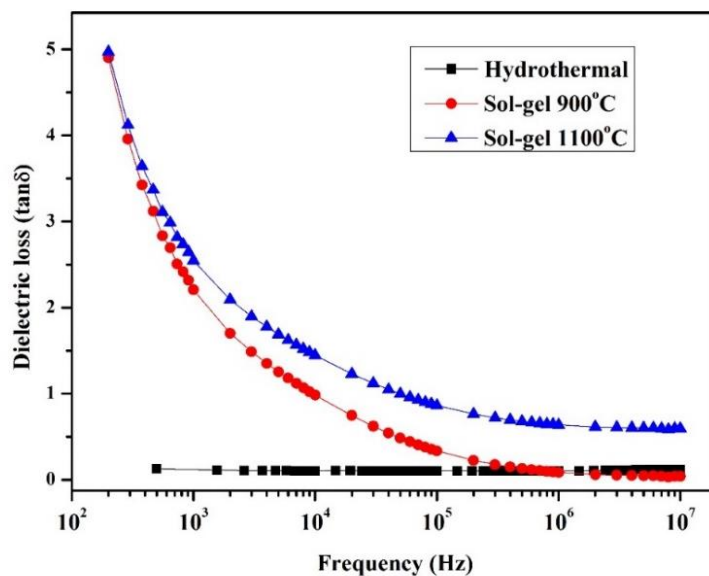
ثابت دی‌الکتریک نمونه‌ها برای فرکانس‌های کم، مقدار زیادی دارد و با افزایش فرکانس کاهش می‌یابد که این رفتار، پاسخ معمول فریت‌ها به افزایش فرکانس است. این رفتار می‌تواند بر حسب تئوری ماکسول-واگنر و تئوری پدیده شناسی کوپس توضیح داده شود (بخش ۳-۳-۲). این رفتار می‌تواند به تبادل الکترون بین کاتیون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} نسبت داده شود. که منجر به جابه جایی بارهای یونی شده و مسئول قطبش می‌باشد. همچنین تغییر ثابت دی‌الکتریک می‌تواند بر اساس حضور دانه‌ها و مرز دانه‌ها توضیح داده شود که در آن ساختار ماده به صورت دانه‌هایی رسانا که توسط مرزهای دانه‌ای با رسانایی کم از یکدیگر جدا شده‌اند فرض می‌شود. در فرکانس‌های کم سهم موثر ناشی از مرز دانه‌ها است در حالی که در فرکانس‌های زیاد نقش دانه‌ها مهم می‌شوند. نحوه‌ی تغییرات ثابت دی‌الکتریک بر حسب فرکانس برای نمونه‌های تهیه شده با روش گرما آبی و سل ژل با یکدیگر متفاوت است. در حالی با افزایش فرکانس ثابت دی‌الکتریک برای نمونه‌ی گرما آبی تقریباً به طور یکنواخت کاهش می‌یابد، برای نمونه‌های تهیه شده با روش سل ژل تا فرکانس 10^3 Hz خیلی سریع کاهش می‌یابد و برای فرکانس‌های بیشتر تقریباً ثابت باقی می‌ماند. این تفاوت در تغییر ثابت دی‌الکتریک با افزایش فرکانس را می‌تواند به ریخت متفاوت ذرات برای نمونه‌های تهیه شده با روش‌های متفاوت گرما آبی و سل ژل دانست.

تغییرات اتلاف دی‌الکتریک بر حسب فرکانس برای نمونه‌های فریت شش‌گوشی استرانسیوم در شکل ۴-۱۴ نشان داده شده است. همان طور که دیده می‌شود اتلاف دی‌الکتریک برای نمونه‌های تهیه شده با روش سل ژل خود احتراقی به طور پیوسته با افزایش فرکانس کاهش می‌یابد در حالی که برای نمونه‌ی تهیه شده با روش گرما آبی تقریباً ثابت است. همچنین اتلاف دی‌الکتریک برای نمونه‌های تهیه شده با روش سل ژل خود احتراقی وابسته به دمای پخت نمونه است و با افزایش دمای پخت اتلاف دی‌الکتریک افزایش یافته است. کاور و همکاران هم وابستگی نامنظم اتلاف دی‌الکتریک به دمای پخت را برای نمونه‌های $\text{Ba}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ تهیه شده با روش سل ژل خود احتراقی را

گزارش کرده‌اند [۹۹].



شکل ۱۳-۴ تغییرات ثابت دی‌الکتریک بر حسب فرکانس برای فریت‌های شش‌گوشی تهیه شده به روش گرما آبی و سل ژل خود احتراقی.



شکل ۱۴-۴ تغییرات اتلاف دی‌الکتریک بر حسب فرکانس برای فریت‌های شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده به روش گرما آبی و سل ژل خود احتراقی.

تغییرات اتلاف دی‌الکتریک با فرکانس را می‌توان مشابه با تغییر ثابت دی‌الکتریک با فرکانس توضیح داد (بخش ۳-۳-۲ را ببینید). اتلاف دی‌الکتریک زیاد در فرکانس‌های کم ناشی از تبادل بار بین کاتیون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} می‌باشد و در فرکانس‌های زیاد این تبادل به علت عقب افتادن تغییر بار

از تغییر میدان الکتریکی، کاهش می‌یابد که منجر به کاهش اتلاف دی‌الکتریک می‌گردد.

۴-۳- مطالعه تاثیر جای‌نشانی سریم به جای استرانسیوم در فریت

شش‌گوشی استرانسیوم تهیه شده به روش گرماآبی

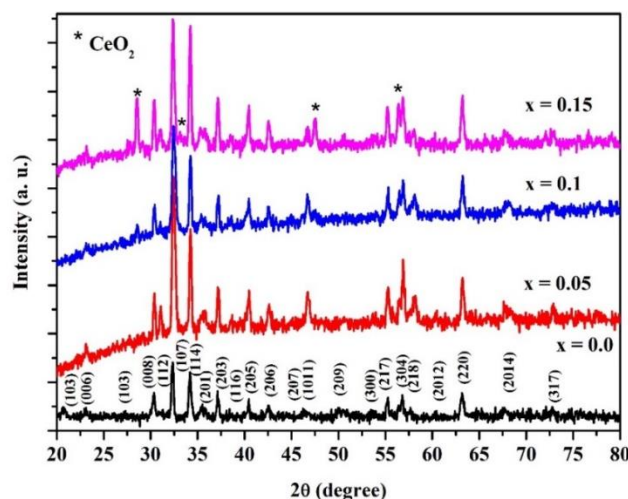
نمونه‌های نانوپودر فریت شش‌گوشی استرانسیوم و آلائیده شده با سریم به جای استرانسیوم ($x = 0/15$)، $0/1$ ، $0/05$ ، $0/0$ $Sr_{1-x}Ce_xFe_{12}O_{19}$ به روش گرما آبی تهیه شدند و در دمای $1100^\circ C$ به مدت یک ساعت پخت داده شدند. برای بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌های تهیه شده اندازه گیری‌های XRD، FTIR و SEM انجام شد. با انجام اندازه گیری‌های مغناطیسی، اپتیکی و دی الکتریک از نمونه‌ها، تاثیر جانمایی سریم به جای استرانسیوم و همچنین اثر ویژگی‌های ساختاری نانوپودرهای فریت شش‌گوشی بر ویژگی‌های مختلف نانوپودرها مورد بحث و بررسی قرار گرفتند.

۴-۳-۱- اندازه گیری‌های پراش پرتو ایکس

طیف‌های پراش پرتو ایکس نانوپودرهای ($x = 0/15$ ، $0/1$ ، $0/05$ ، $0/0$) $Sr_{1-x}Ce_xFe_{12}O_{19}$ تهیه شده به روش گرما آبی و پخت داده شده در دمای $1100^\circ C$ به مدت یک ساعت در شکل ۴-۱۵ نشان داده شده است. تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم افزار Xpert نشان داد که در همه نمونه‌ها ساختار فریت شش‌گوشی نوع M تشکیل شده است و نمونه‌های $0/0$ ، $0/05$ و $0/1$ x تکفاز هستند ولی نمونه‌ی $x = 0/15$ دارای فاز ثانویه اکسید سریم (CeO_2) می‌باشند. به منظور تحلیل کمی الگوهای پراش پرتو ایکس، بهسازی ریتولد برای الگوهای XRD انجام شد. مقادیر ثابت شبکه (a و c)، اندازه بلورک، کرنش در نانوپودرها و مقدار فاز ثانویه از الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با استفاده از نرم افزار MAUD محاسبه گردید. مقادیر کمیت‌های R و σ در جدول ۴-۴ نشان داده شده است. همان طور که دیده می‌شود مقادیر σ به یک خیلی نزدیک است که نشان دهنده‌ی برازشی بسیار خوب از داده‌های تجربی می‌باشد. در شکل ۴-۱۶ مقایسه‌ای از الگوهای پراش پرتو ایکس تجربی و شبیه سازی

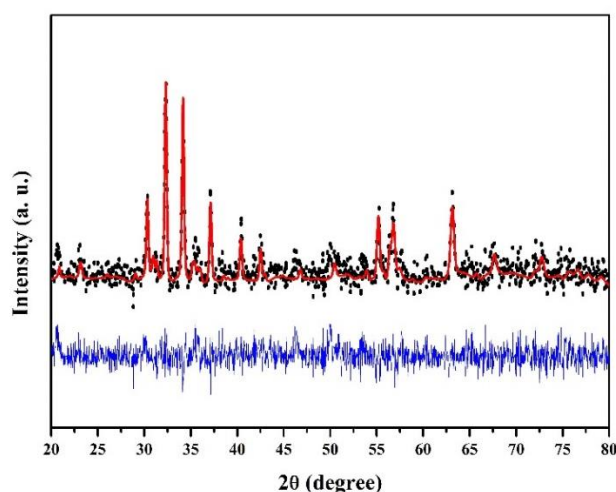
شده با نرم افزار MAUD برای نمونه ی $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ به منظور نمایش کیفیت بهسازی نشان داده شده است. این مقایسه نشان دهنده ی برازش بسیار خوب داده های تجربی با الگوهای شبیه سازی شده می باشد. مقادیر پارامترهای ساختاری نمونه ها شامل ثابت های شبکه ی a و c ، اندازه بلورک و کرنش در نانوپودرها، محاسبه شده از بهسازی ریتولد الگوهای پراش پرتو ایکس، در جدول ۴-۵ بیان شده اند. تحلیل الگوهای پراش پرتو ایکس با کمک نرم افزار MAUD نیز نشان دادند که نمونه های ۰/۱، ۰/۰۵ و ۰/۰ تکفاز هستند ولی نمونه ی $x = 0.15$ دارای ۵ درصد فاز ثانویه اکسید سریم (CeO_2) می باشد.

کاهش در ثابت شبکه ی c با افزایش در مقدار کاتیون Ce^{3+} ناشی از شعاع کوچک تر Ce^{3+} ($1.05 \text{ \AA}$) در مقایسه با شعاع Sr^{2+} ($1.12 \text{ \AA}$) می باشد. اما ثابت شبکه a با افزایش میزان کاتیون Ce^{3+} اندکی افزایش می یابد. کاتلاکونتا^۱ و همکاران رفتار مشابهی را برای تغییرات a و c گزارش کرده اند [۷۴]. میانگین اندازه بلورک ها با آلاینده کردن کاتیون Ce^{3+} در نمونه ها کاهش می یابد و برای نمونه ی $x = 0.05$ کمترین مقدار است. میزان کرنش در نمونه ها با افزایش آلاینده گی Ce یکنواخت تغییر نمی کند و کمترین مقدار کرنش برای نمونه ی $x = 0.05$ می باشد.



شکل ۴-۱۵ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.15$) پخت داده شده در دمای 1100°C به مدت یک ساعت.

¹ Katlakunta



شکل ۴-۱۶ نمونه‌های از بهسازی ریتولد الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌ی $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. نقاط مشکی رنگ داده‌های تجربی، خط قرمز رنگ الگوی شبیه سازی شده و منحنی آبی رنگ پایین تفاضل داده‌های تجربی و شبیه سازی شده را نشان می‌دهند.

جدول ۴-۴ کمیت‌های R بهسازی ریتولد در الگوهای پراش پرتو ایکس.

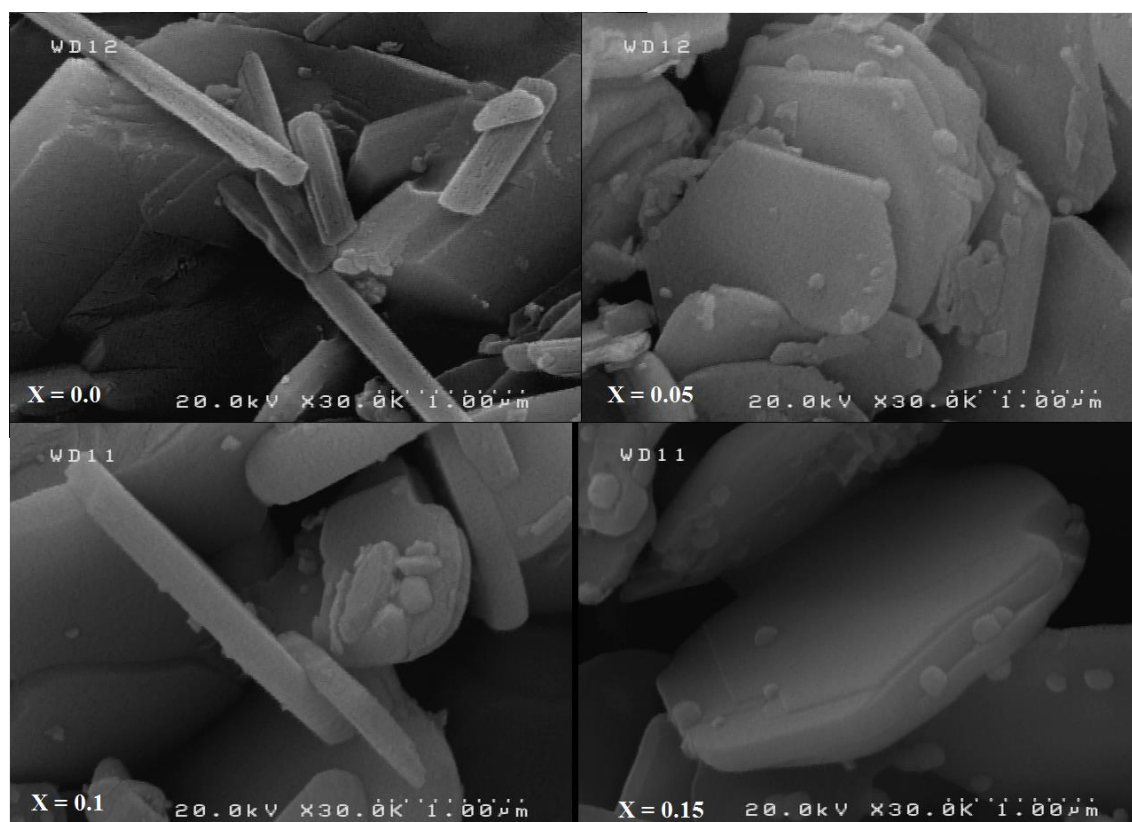
s	Rb	Rexp	Rw	x
۰/۹۰۴۳	۲/۱۷۶۷	۳/۰۶۲۷	۲/۷۶۹۷	۰/۰
۱/۲۹۳۹	۲/۱۲۷۷	۲/۲۳۱۶	۲/۸۸۷۶	۰/۰۵
۱/۲۴۹۰	۲/۴۰۲۳	۲/۶۰۸۳	۳/۲۵۷۹	۰/۱
۱/۰۰۴۷	۱/۷۹۳۳	۲/۳۰۶۶	۲/۳۱۷۶	۰/۱۵

جدول ۴-۵ ثابت‌های شبکه، نسبت c/a، اندازه بلورک و کرنش در نانوپودرها محاسبه شده با نرم افزار MAUD.

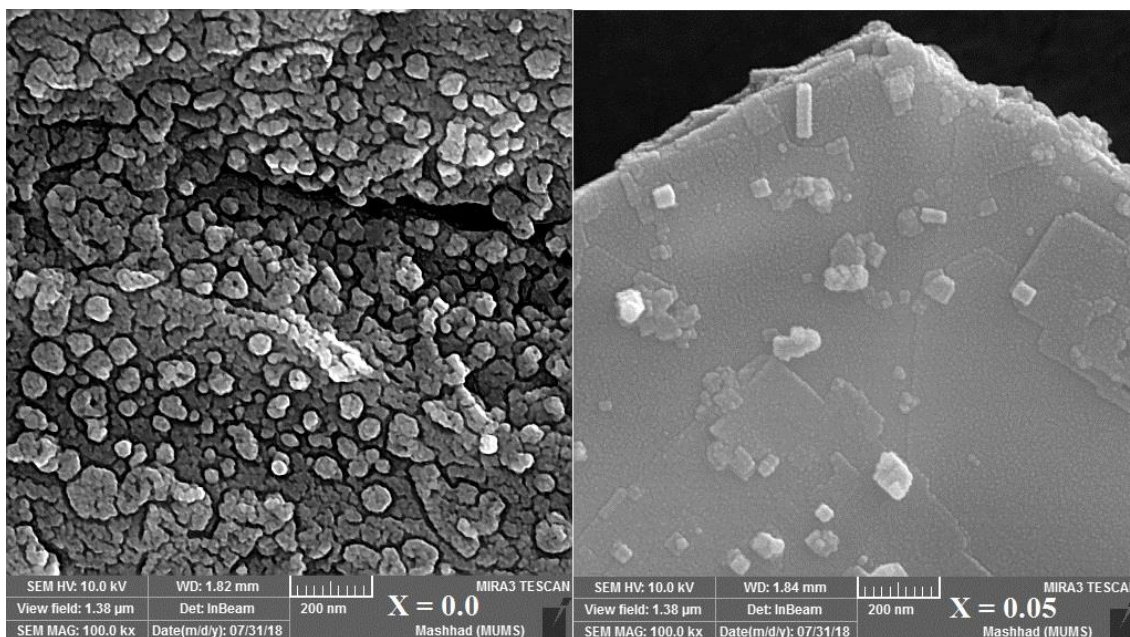
x	a (Å)	c (Å)	c/a	اندازه بلورک (nm)	کرنش ($\times 10^{-3}$)
۰/۰	۵/۸۸۸	۲۳/۰۷۸	۳/۹۲	۹۲/۱	۱/۲۴
۰/۰۵	۵/۸۹۳	۲۳/۰۴۱	۳/۹۱	۵۷/۵	۰/۰۸
۰/۱	۵/۸۹۶	۲۳/۰۱۶	۳/۹۰	۸۸/۲	۲/۳۵
۰/۱۵	۵/۸۸۶	۲۳/۰۲۹	۳/۹۱	۸۳/۳	۱/۱۳

۴-۳-۲- تصویرهای SEM

در شکل ۴-۱۷ تصویرهای FESEM نمونه‌ها نشان داده شده است. تصویرها نشان می‌دهند که نمونه‌ها از صفحات شش‌گوشی با نسبت قطر به ضخامت زیاد تشکیل شده‌اند که به طور معمول در روش گرما آبی دیده می‌شود [۱]. از تصاویر FESEM در شکل ۴-۱۸ دیده می‌شود این صفحات شش‌گوشی از جوش خوردن نانوذرات به وجود آمده‌اند.



شکل ۴-۱۷ تصویرهای FESEM نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5$)



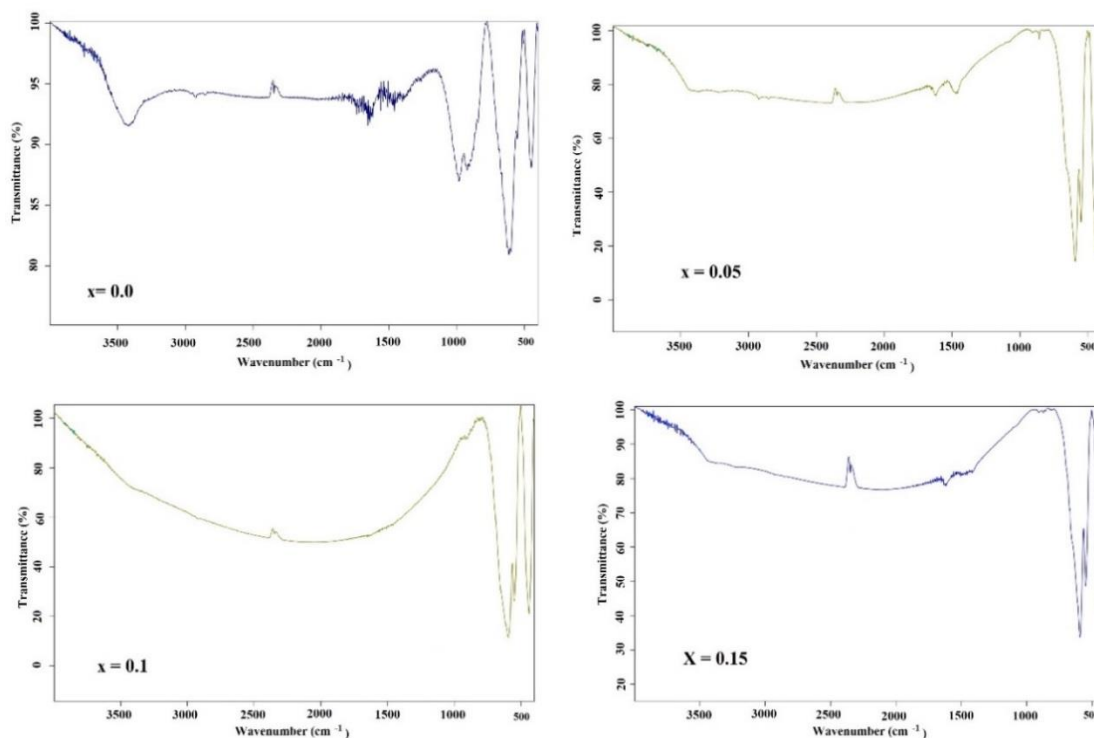
شکل ۴-۱۸ تصویرهای FESEM برای نمونه‌های ۰/۵ و ۰/۰ X.

۴-۳-۳- طیف سنجی FTIR

طیف‌های FTIR برای نمونه‌های تهیه شده در محدوده‌ی $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ اندازه گیری شد و در شکل ۴-۱۹ نشان داده شده است. برای همه‌ی نمونه‌ها نوارهای ارتعاشی مشاهده شده در محدوده‌ی $430-450 \text{ cm}^{-1}$ به نوارهای ارتعاشی بین یون‌های اکسیژن و یون‌های آهن در جایگاه‌های هشت-وجهی مربوط می‌شوند. در حالی که نوارهای ارتعاشی در محدوده‌ی $550-600 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به نوارهای ارتعاشی Fe-O در جایگاه‌های چهاروجهی می‌باشد. نتایج مشابهی برای نوارهای ارتعاشی در فریت‌های شش‌گوشی نوع M گزارش شده است [۱۱۲، ۱۱۳].

قله‌ی جذب پهن مشاهده شده در $3423/45 \text{ cm}^{-1}$ برای نمونه‌ی $x=0/0$ و قله‌های کوچک در محدوده‌ی $1400-1600 \text{ cm}^{-1}$ برای نمونه‌های ۰/۱۵، ۰/۰۵ و $x=0/0$ به مد ارتعاشی انبساطی پیوند H-O نسبت داده می‌شود. نوار پهن در محدوده‌ی $920-1000 \text{ cm}^{-1}$ در نمونه‌ی $x=0/0$ مربوط به مد ارتعاشی N-O در NO_3^- می‌باشد [۹۹، ۱۰۰] که از نیترات‌های فلزی استفاده شده به عنوان مواد اولیه ناشی می‌شود. همان‌طور که شکل ۴-۱۹ نشان می‌دهد، طیف‌های FTIR برای نمونه‌های آلائیده شده با Ce مشابه یکدیگر هستند و با نمونه‌ی آلائیده نشده (فریت شش‌گوشی استرانسیوم) در طول موج-

های کم (کمتر از 1000 cm^{-1}) تفاوت دارند. این تفاوت می‌تواند ناشی از جایگزینی بعضی از پیوندهای Fe-O با پیوندهای Ce-O باشد.



شکل ۴-۱۹ طیف‌های FTIR برای نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5$)

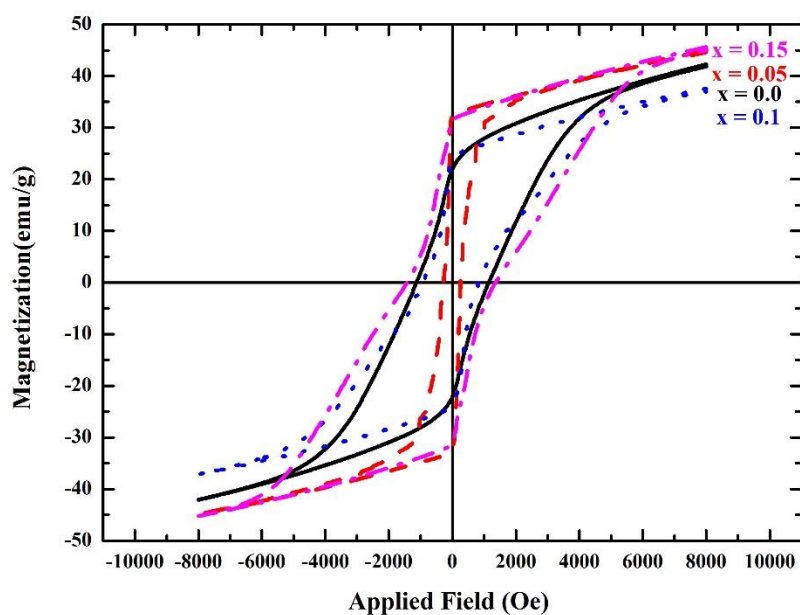
۴-۳-۴- اندازه‌گیری‌های مغناطیسی

حلقه‌های پسماند ثبت شده با دستگاه VSM برای نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5$) در دمای اتاق در بازه‌ی میدان مغناطیسی ۸ kOe تا ۸۰ kOe در شکل ۴-۲۰ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که دیده می‌شود نمونه‌ها در میدان ۸ kOe به اشباع نمی‌رسند. شکل وسپ-وایز^۱ حلقه‌های پسماند نشان دهنده‌ی حضور بعضی فازهای آنتی فرومغناطیس همراه با فاز فری-مغناطیس می‌باشد. چون نمونه‌ها به حالت اشباع نمی‌رسند، مغناطش اشباع با برونیابی منحنی‌های M

¹ Wasp-waisted shapes

بر حسب $1/H^2$ محاسبه شده‌اند (بخش ۴-۳-۴) [۱۱۴]. مغناطش اشباع (M_s)، میدان وادارندگی (H_c)، مغناطش باقیمانده (M_r)، نسبت M_r/M_s و عدد مگنتون (n_B) در جدول ۴-۶ بیان شده‌اند.

تغییرات مغناطش اشباعی (M_s) و میدان وادارندگی (H_c) بر حسب میزان آرایش Ce (x) در شکل ۴-۲۱ رسم شده است. مقدار M_s با افزایش مقدار Ce کاهش می‌یابد. این کاهش می‌تواند ناشی از کاهش در بار یون Fe^{3+} در اثر تبدیل به Fe^{2+} که به علت جبران بار در جانشانی یون‌های Ce^{3+} به جای یون‌های Sr^{2+} ایجاد می‌شوند، باشد. گشتاور مغناطیسی یون‌های Fe^{2+} برابر $4 \mu_B$ است که کمتر از گشتاور مغناطیسی $5 \mu_B$ برای یون‌های Fe^{3+} می‌باشد. در سلول واحد فریت شش‌گوشی استرانسیوم ۱۲ یون Fe^{3+} بین پنج جایگاه زیرشبکه‌ی متفاوت توزیع می‌شوند. ۸ یون Fe^{3+} در جایگاه-های $2a$ ، $12k$ و $2b$ با جهت اسپینی بالا قرار دارند، در حالی که ۴ یون آهن در جایگاه‌های $4f_1$ و $4f_2$ با جهت اسپینی پایین قرار گرفته‌اند. بنابراین گشتاور مغناطیسی خالص در سلول واحد $SrFe_{12}O_{19}$ برابر مقدار $20 \mu_B$ می‌باشد که از اسپین الکترون‌های جبران نشده در جایگاه‌هایی با جهت اسپینی بالا به دست می‌آید [۶۱]. هنگامی که جانشانی اتفاق می‌افتد، تعدادی از یون‌های Fe^{3+} که تبدیل به یون-های Fe^{2+} می‌شوند در جایگاه‌هایی که اسپین آن‌ها در جهت بالایی باشد بیشتر از جایگاه‌هایی است که جهت اسپین آن‌ها به سمت پایین است. در نتیجه مغناطش اشباعی به طور پیوسته با افزایش مقدار Ce^{3+} کاهش می‌یابد. کاهش بیشتر در مقدار M_s برای نمونه‌ی $x = 0.15$ ممکن است ناشی از حضور مقدار کمی از فاز ثانویه‌ی CeO_2 در این نمونه باشد.



شکل ۲۰-۴ حلقه‌های پسماند مغناطیسی برای نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.15$) اندازه‌گیری شده در دمای اتاق.

جدول ۶-۴ پارامترهای مغناطیسی نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.15$) استخراج شده از حلقه‌های پسماند مغناطیسی.

Hc (Oe)	$n_B(\mu_B)$	M_r/M_s	M_r (emu/g)	M_s (emu/g)	X
۱۱۱۴/۵۷	۹/۸۸	۰/۴۲	۲۲/۰۴	۵۱/۹۸	۰/۰
۲۷۹/۲۹	۸/۸۶	۰/۶۹	۳۲/۲۶	۴۶/۴۸	۰/۰۵
۹۰۹/۶۴	۸/۶۵	۰/۵۳	۲۳/۹۲	۴۵/۲۶	۰/۱
۱۴۱۲/۰۲	۸/۰۲	۰/۷۵	۳۱/۳۸	۴۱/۸۶	۰/۱۵

می‌توان گشتاور مغناطیسی μ_B هر ترکیب را بر حسب مگنتون بوهر بدست آورد. اگر جرم مولی ترکیب M (g/mol)، عدد آووگادرو N_A و مغناطش M_s (Am^2/Kg) باشد آنگاه گشتاور مغناطیسی بر حسب μ_B بر واحد فرمول شیمیایی به صورت زیر داده می‌شود و عدد مگنتون (n_B) نامیده می‌شود [۱۱]:

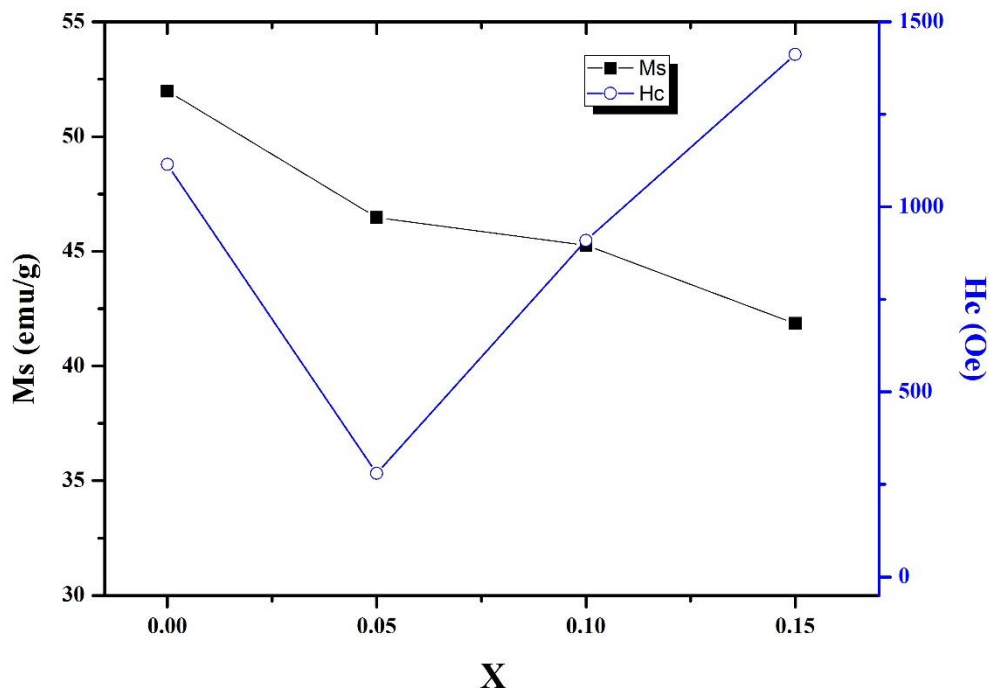
$$n_B = \frac{M \times M_s}{1000 N_A \mu_B} = \frac{M \times M_s}{5585} \quad (۱-۴)$$

همان طور که دیده می‌شود با افزایش میزان Ce، عدد مگنتون n_B کاهش می‌یابد که ناشی از کاهش بار یون‌های Fe^{3+} در جایگاه‌های اسپین بالا و تبدیل به یون‌های Fe^{2+} به واسطه‌ی آلییدگی Ce می‌باشد.

با افزایش میزان Ce در نمونه‌ها، تغییرات در مقادیر M_r یکنواخت نیست. این تغییر می‌تواند به کرنش‌های شبکه در نمونه‌ها نسبت داده شود. چون کرنش در نمونه‌ها و انحراف در شبکه از جمله عواملی هستند که بر پارامترهای مغناطیسی اثر می‌گذارند [۹۱]. برای نمونه‌های ۰/۵ و ۰/۱۵، با کاهش در کرنش موجود در شبکه (جدول ۴-۵) برهمکنش ابرتبادلی میان یون‌های Fe-O-Fe افزایش می‌یابد که باعث افزایش M_r می‌گردد در حالی که برای نمونه‌های ۰/۰ و ۰/۱، کرنش افزایش می‌یابد که منجر به کاهش در M_r می‌گردد.

نسبت‌های M_r/M_s برای نمونه‌های تهیه شده در جدول ۴-۶ نشان داده شده‌اند. در فریت‌های شش‌گوشی، ساختارهای مغناطیسی تک حوزه و چند حوزه با استفاده از نسبت M_r/M_s مشخص می‌شوند. به این صورت که اگر نسبت $M_r/M_s \geq 0.5$ باشد رفتار تک حوزه مغناطیسی داریم در حالی که اگر $M_r/M_s \leq 0.5$ رفتار چند حوزه‌ی مغناطیسی مشاهده می‌شود [۱۱۵، ۲۵]. با توجه به مقادیر گزارش شده برای M_r/M_s در جدول ۴-۶، نمونه‌های آلییده شده تک حوزه مغناطیسی هستند و تنها در نمونه‌ی آلییده نشده (فریت شش‌گوشی استرانسیوم) ذرات چند حوزه‌ی مغناطیسی هستند. ولی با توجه به شکل ۴-۱۸ که اندازه نانوذرات فریت شش‌گوشی استرانسیوم ($x = 0.0$) کمتر از ۱۰۰ nm است و از آنجایی که قطر بحرانی برای رفتار تک حوزه‌ی مغناطیسی در فریت شش‌گوشی استرانسیوم برابر با ۳۶۷ nm [۱۰۷، ۲۷]، ۶۵۰ nm [۶۶] و ۷۴۰ nm [۱۱۶] گزارش شده است، می‌توان استنباط کرد که نانوذرات فریت شش‌گوشی استرانسیوم هم دارای رفتار تک حوزه مغناطیسی هستند. بنابراین فریت شش‌گوشی استرانسیوم و فریت‌های شش‌گوشی آلییده شده با سریم تهیه شده با روش گرما آبی دارای رفتار تک حوزه مغناطیسی هستند. همچنین گزارش شده است [۱۱۷، ۱۱۸] که برای ذرات تک حوزه‌ی مغناطیسی غیربرهمکنشی، نسبت M_r/M_s برای ناهمسانگردی محوری در حدود

۰/۵ است و برای ناهمسانگردی مکعبی در حدود ۰/۸ می‌باشد. برای نمونه‌های ۰/۰ و ۰/۱ نسبت M_r/M_s در حدود ۰/۵ است که ناهمسانگردی محوری را برای این نمونه‌ها پیشنهاد می‌دهد. برای نمونه‌های ۰/۰۵ و ۰/۱۵، این نسبت بیشتر از ۰/۵ است که نشان دهنده‌ی تغییر در ناهمسانگردی به ناهمسانگردی مکعبی می‌باشد.



شکل ۴-۲۱ تغییرات M_s و H_c بر حسب مقدار Ce (x).

همان طور که از جدول ۴-۶ و شکل ۴-۲۱ دیده می‌شود مقادیر وادارندگی برای همه‌ی نمونه‌ها کمتر از ۱۵۰۰ Oe می‌باشد که از مقادیر گزارش شده برای فریت شش‌گوشی استرانسیوم کمتر می‌باشد [۱۱۹، ۱۲۰]. دلیل این کاهش می‌تواند به کاهش در ناهمسانگردی محوری نسبت داده شود. نتایج مشابهی برای تغییر در محور آسان از محور c به صفحه‌ی قاعده^۱ گزارش شده است [۱۱۹، ۱۲۱]. پریمک^۲ و همکاران مقدار وادارندگی کمی را در نانوذرات $BaFe_{12}O_{19}$ تهیه شده با فرآیند گرما آبی گزارش کرده‌اند و آن را به ناهمسانگردی شکل زیاد در نمونه‌های قرص مانند که در تضاد با

¹ Basal plane

² Primc

ناهمسانگردی مغناطوبلورین می‌باشد، نسبت داده‌اند [۷۵]. گریندی^۱ و همکاران دلیل مشابهی را برای مقدار کم ناهمسانگردی در نانوذرات $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ تهیه شده با فرآیند گرما آبی ماکروویو بیان کرده‌اند [۱۲۲]. بنابراین برای نمونه‌های ۰/۰۵ و ۰/۱۵ که نسبت M_r/M_s تغییر در ناهمسانگردی به ناهمسانگردی مکعبی را نشان می‌دهد، انتظار داریم کاهش بیشتری در وادارندگی وجود داشته باشد. برای نمونه ۰/۰۵، وادارندگی کمتر از وادارندگی در نمونه‌های ۰/۰، ۰/۱ و ۰/۱۵ می‌باشد و برای نمونه-ی ۰/۱۵ وادارندگی در مقایسه با نمونه‌ی آلائیده نشده افزایش یافته است. اندازه بلورک برای نمونه‌ی ۰/۰۵ در حدود ۵۷ nm که کوچک‌تر از دیگر نمونه‌ها می‌باشد (جدول ۴-۵ را ببینید). مقادیر کوچک وادارندگی برای نمونه ۰/۰۵ می‌تواند ناشی از اندازه بلورک کوچک این نمونه باشد. افزایش در وادارندگی برای نمونه‌ی ۰/۱۵ می‌تواند به وجود مقدار کمی از فاز CeO_2 (شکل ۴-۱۵ را ببینید) در این نمونه نسبت داده شود. این فاز دوم ممکن است به عنوان مراکز قفل‌شدگی^۲ برای دیواره‌های حوزه‌ها عمل کند. همچنین گزارش شده است [۷۴، ۱۲۳] که وجود فاز غیرمغناطیسی یا ضعیف از لحاظ مغناطیسی می‌تواند باعث کاهش مغناطش در نمونه‌ها شود. هنگامی که دانه‌های فریت شش-گوشی به وسیله‌ی فاز غیر مغناطیسی یا ضعیف از لحاظ مغناطیسی از هم جدا می‌شوند، امکان پیوستگی شار مغناطیسی کاهش پیدا می‌کند و دانه‌های تنها، به رفتاری تک حوزه میل می‌کنند که باعث افزایش وادارندگی می‌شود [۱۲۳]. این اثر در مواد کامپوزیتی فریت-تیتانات^۳ (فریت کبالت و تیتانات باریوم) هم مشاهده شده است که فریت کبالت میدان وادارندگی بزرگتری در مقایسه با هنگامی که تک فاز هست نشان می‌دهد [۱۲۳، ۱۲۴].

۴-۳-۵- ویژگی‌های اپتیکی

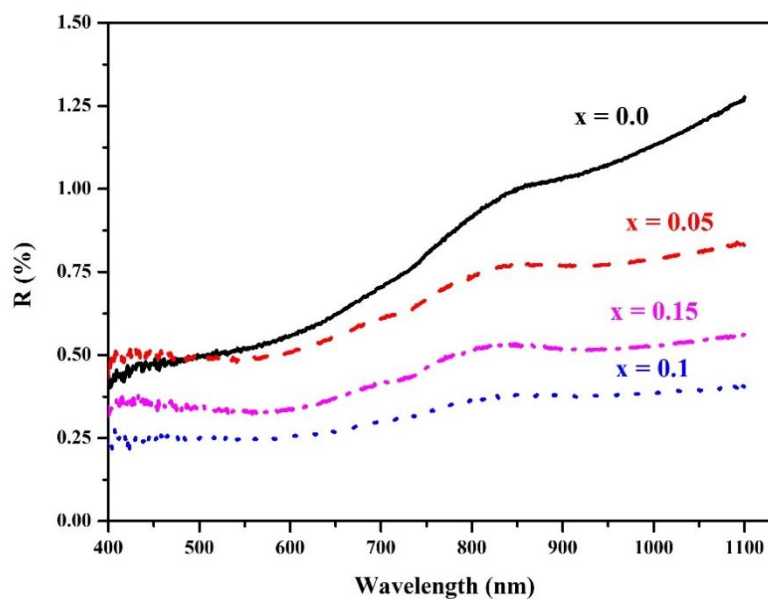
به منظور مطالعه‌ی ویژگی‌های اپتیکی نمونه‌ها، طیف‌های بازتاب UV-Vis از نمونه‌های تهیه شده ثبت شدند که در شکل ۴-۲۲ نشان داده شده‌اند. همان طور که دیده می‌شود همه‌ی طیف‌ها افزایشی

¹ Grindi

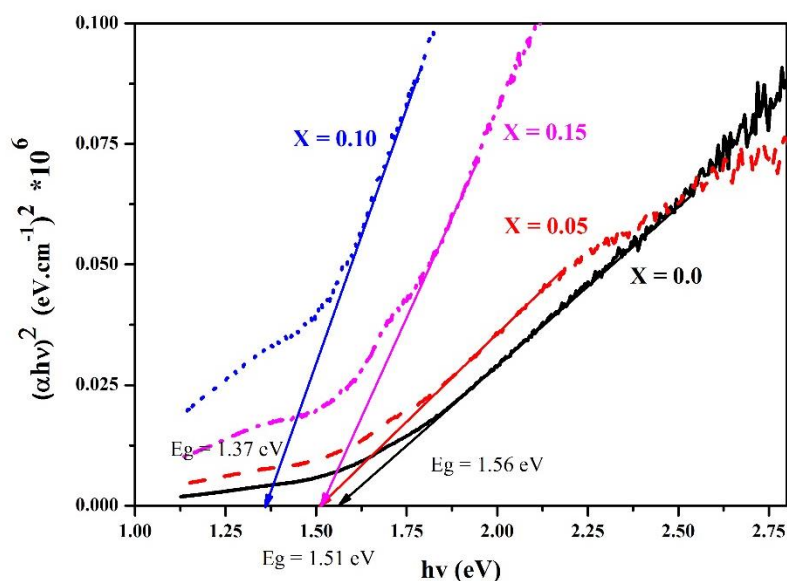
² Pining centers

³ Composite ferrite-titanate materials

تدریجی در محدوده‌ی ۸۰۰ nm و کاهش بازتاب را با آرایش Ce نشان می‌دهند. گاف‌های اپتیکی (E_g) از طیف‌های بازتاب با استفاده از رابطه‌ی (۲-۱۵) محاسبه شدند. به این منظور، تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ (بخش ۳-۳-۳ و ۴-۳-۵) بر حسب $h\nu$ در شکل ۴-۲۳ رسم شده است. مقدار گاف نواری برای هر نمونه از برازش خطی به قسمت خطی داده‌های تجربی و برون‌یابی آن به انرژی صفر محاسبه می‌شود. چنانچه در شکل ۴-۲۳ مشاهده می‌شود که مقدار گاف نواری فریت شش‌گوشی استرانسیوم (نمونه‌ی بدون آرایش) ۱/۵۶ eV است و با آلاییدن Ce تا نمونه‌ی $x = 0.1$ مقدار گاف نواری به ۱/۳۷ eV کاهش می‌یابد. کاهش گاف نواری می‌تواند ناشی از ترازهای مربوط به نقص بلوری در گاف نواری باشد. انصاری و همکاران نشان داده‌اند که گاف نواری برای اکسید سریم خالص نانوساختار برابر با ۳/۱۹ eV است در حالی که برای اکسید سریمی که نقص در گاف نواری آن بوجود آمده است مقدار گاف نواری به ۲/۸۷ eV کاهش یافت [۱۱۰].



شکل ۴-۲۲ طیف‌های بازتاب بر حسب طول موج برای نمونه‌های $Sr_{1-x}Ce_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.15$)



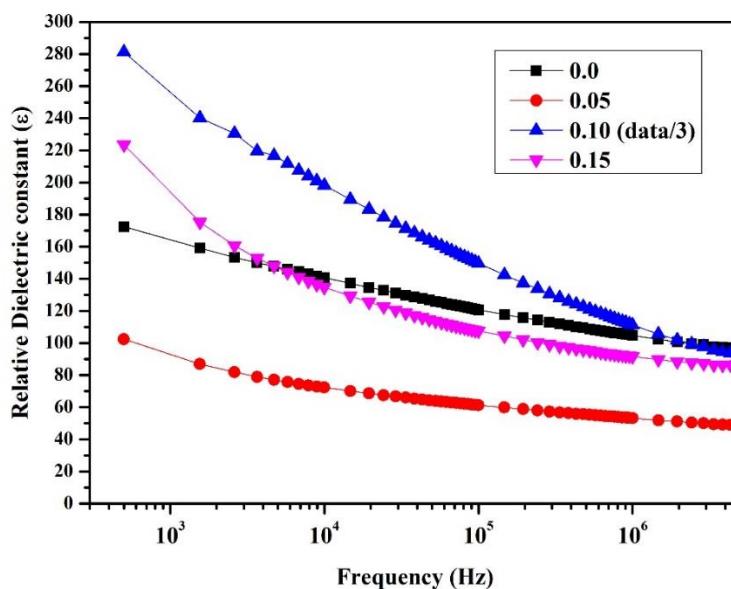
شکل ۲۳-۴ تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5$)

مقدار گاف نواری برای نمونه‌ی $x = 0/1.5$ به مقدار $1/51 \text{ eV}$ افزایش می‌یابد که می‌تواند ناشی از حضور مقدار کمی فاز ناخالصی CeO_2 باشد که مقدار گاف نواری زیادتری دارد (همان طور که بیان شد مقدار $3/19 \text{ eV}$ برای نانوساختار اکسید سریم خالص و $2/87 \text{ eV}$ برای نانوساختار اکسید سریم با وجود نقص $[110]$ و در پژوهش دیگر، مقدار $3/15 \text{ eV}$ [۱۲۵] گزارش شده است). مقادیر بازتاب کم و همچنین مقادیر گاف نواری مناسب برای این ترکیبات پیشنهاد می‌کند که این نمونه‌ها برای کاربردهای فوتوولتاییک گزینه‌های مطلوبی هستند.

۴-۳-۶- ویژگی‌های دی‌الکتریک

ثابت دی‌الکتریک با استفاده از رابطه‌ی (۳-۹) از ظرفیت اندازه‌گیری شده خازن C ایجاد شده از نانوپودرهای تهیه شده در محدوده‌ی فرکانسی ($10^2 - 10^7 \text{ Hz}$) محاسبه شد. تغییرات ثابت دی‌الکتریک با فرکانس (در مقیاس نیمه لگاریتمی) برای نمونه‌های مورد بررسی در دمای اتاق در شکل ۲۴-۴ رسم شده است. ثابت‌های دی‌الکتریک برای همه‌ی نمونه‌ها با افزایش فرکانس میدان اعمالی کاهش می‌یابد و در فرکانس‌های زیاد به مقادیر ثابتی می‌رسند. این رفتار می‌تواند به پرش الکترون بین کاتیون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} در جهت میدان اعمالی نسبت داده شود که مسئول قطبش در ماده‌ی

فریت شش‌گوشی می‌باشد. با افزایش فرکانس به مقادیری بیش از فرکانس پرش الکترون‌ها، فرآیند پرش الکترونی تغییر در میدان الکتریکی اعمالی را نمی‌تواند دنبال کند. بنابراین مقدار ثابت دی-الکتریک کاهش می‌یابد. همچنین این رفتار می‌تواند بر اساس مدل ماکسول-واگنر توضیح داده شود (بخش ۳-۳-۲ را ببینید). که مواد دی‌الکتریک را به صورت ترکیبی از دانه‌ها که رسانایی زیادی دارند و مرز دانه‌هایی که رسانایی ضعیفی دارند در نظر می‌گیرد [۹۴، ۹۹].

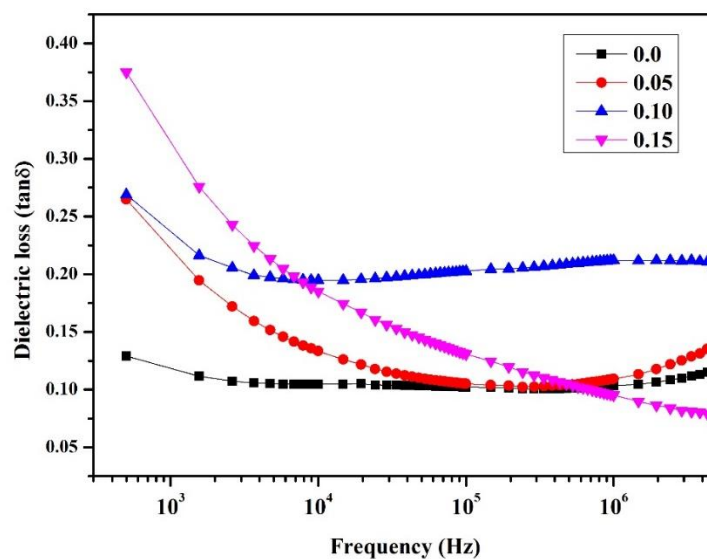


شکل ۴-۲۴ ثابت دی‌الکتریک بر حسب فرکانس برای نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$)

مرز دانه‌هایی به همراه نقایص باردار مانند تهی‌جاها یا اکسیژن در ناحیه‌ی فرکانسی کم بر ثابت دی-الکتریک تاثیر می‌گذارند در حالی که دانه‌ها در فرکانس‌های زیاد مهم هستند. همان طور که از شکل ۴-۲۴ دیده می‌شود ثابت‌های دی‌الکتریک برای نمونه‌های با آرایش‌های ۰/۰۵ و ۰/۱۵ کوچک‌تر از نمونه‌ی آلائیده نشده است و برای نمونه‌ی ۰/۱ خیلی بیشتر از (سه برابر) دیگر نمونه‌ها می‌باشد. دلیل این امر می‌تواند ناشی از قطبش پذیری متفاوت کاتیون‌های Fe^{2+} ، Fe^{3+} ، Sr^{2+} ، Ce^{3+} (جدول ۲-۲) را ببینید) و مقادیر و محل قرارگیری متفاوت آن‌ها در ساختار فریت شش‌گوشی باشد.

تغییرات اتلاف دی‌الکتریک ($\tan\delta$) با فرکانس اعمالی برای نمونه‌های مورد بررسی در شکل ۴-۲۵ نشان داده شده‌اند. همان طور که دیده می‌شود اتلاف دی‌الکتریک با افزایش آرایش Ce افزایش می‌-

یابد و برای نمونه‌ی با آرایش ۰/۱ در حدود دو برابر بزرگتر می‌باشد. این می‌تواند ناشی از چندین عامل مانند تناسب عنصری نمونه، میزان کاتیون Fe^{2+} و همگنی ساختاری باشد که بر مقدار $\tan\delta$ اثر می‌گذارند [۹۴]. تغییر اتلاف دی‌الکتریک با فرکانس در ناحیه‌ی فرکانسی تا حدود 10^4 Hz کاهش می‌یابد و به مقدار ثابتی میل می‌کند که همانند تغییرات ثابت دی‌الکتریک بر حسب فرکانس قابل توضیح است.



شکل ۴-۲۵ تغییرات اتلاف دی‌الکتریک با فرکانس اعمالی برای نمونه‌های $Sr_{1-x}Ce_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5$)

۴-۴- تاثیر جای‌نشانی کلسیم به جای استرانسیوم در فريت

شش‌گوشی استرانسیوم به روش سل ژل خود احتراقی

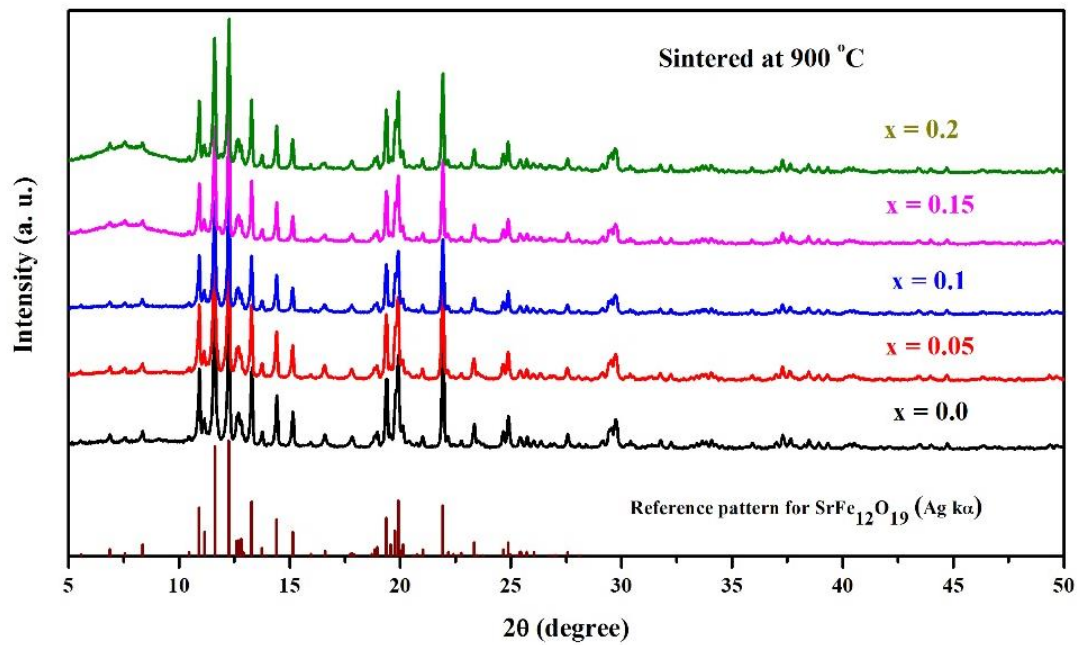
نمونه‌های فريت شش‌گوشی استرانسیوم و آلايیده شده با کلسیم به جای استرانسیوم ($0/2, 0/1.5, 0/1, 0/0.5, 0/0$) با استفاده از روش سل ژل خود احتراقی تهیه شدند. پودرهای تهیه شده در دماهای مختلف ۸۰۰، ۸۵۰، ۹۰۰، ۹۵۰، ۱۰۰۰، ۱۰۵۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد پخت داده شدند. در کمینه دمای ۹۰۰ °C نمونه‌ها تکفاز شدند و به منظور بررسی اثرات دمای پخت بر ویژگی‌های مختلف نمونه‌ها، نمونه‌ها در دمای ۱۱۰۰ °C هم پخت داده شدند. ویژگی‌های

ساختاری نمونه‌های تهیه شده با اندازه گیری‌های XRD، FESEM و FTIR بررسی شدند. اندازه گیری‌های مغناطیسی، اپتیکی و دی الکتریک نمونه‌های تهیه شده هم انجام شدند و تاثیر دمای پخت (۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد) و جانشانی کلسیم به جای استرانسیوم بر ویژگی‌های ساختاری، ویژگی‌های مغناطیسی، اپتیکی و دی الکتریک نمونه‌های تهیه شده بررسی شدند.

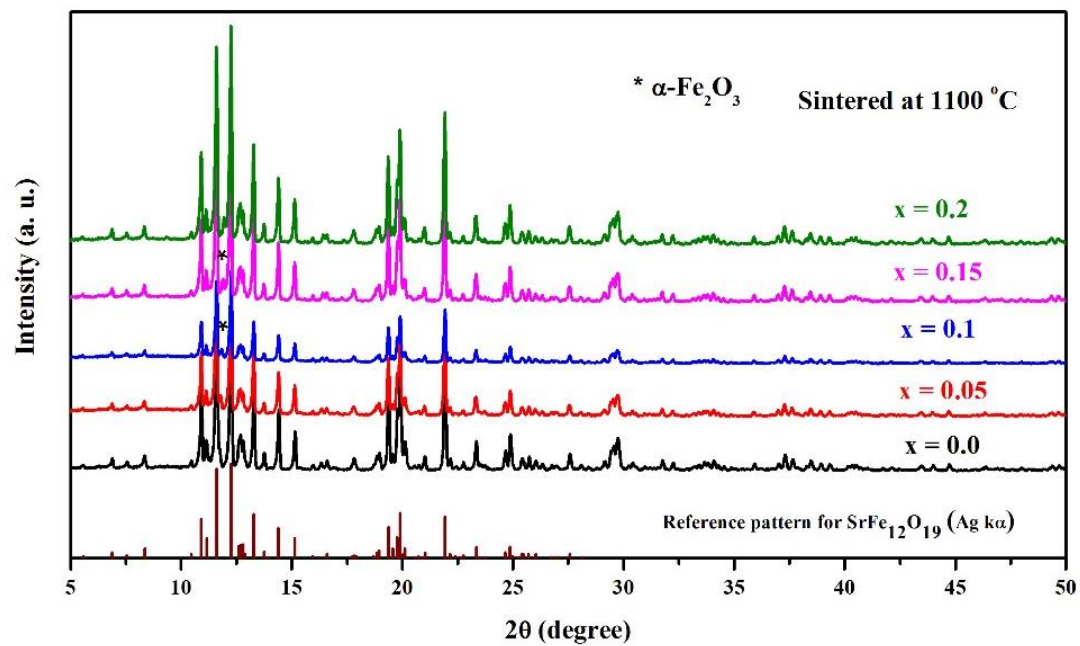
۴-۱-۴-۱- اندازه گیری‌های پراش پرتو ایکس

طیف‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5, 0/2$) تهیه شده و تک فاز شده در دو دمای 900°C و 1100°C به دست آمدند. در شکل ۴-۲۶ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5, 0/2$) پخت داده شده در دمای 900°C به همراه الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه استاندارد فریت شش‌گوشی استرانسیوم با لوله‌ی پراش پرتو ایکس نقره نشان داده شده است. همان طور که دیده می‌شود تمام نمونه‌ها تکفاز بوده و ساختار فریت شش‌گوشی استرانسیوم با شماره مرجع ۱۳۴۰-۰۳۳-۰۰ را نشان می‌دهند. الگوهای پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های پخت داده شده 1100°C در شکل ۴-۲۷ نشان داده شده‌اند. تمام نمونه‌ها تکفاز هستند و تنها نمونه‌های $x = 0/1$ و $x = 0/1.5$ دارای مقدار کمی فاز ناخالصی اکسید آهن هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) می‌باشند. ثابت‌های شبکه‌ی a و c و میزان ناخالصی در نمونه‌های تهیه شده با استفاده از نرم افزار MAUD محاسبه شده‌اند و در جدول ۴-۷ نشان داده شده است. تمام نمونه‌های تهیه شده خالص و تکفاز بودند و تنها نمونه‌های $x = 0/1$ و $x = 0/1.5$ پخت داده شده در دمای 1100°C به ترتیب دارای ۲ و ۷ درصد فاز ناخالصی اکسید آهن هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) می‌باشند. مقادیر R و σ نشان داده شده در جدول ۴-۷ بیان کننده‌ی این مطلب است که بهسازی‌های انجام شده قابل قبول می‌باشند. همچنین مقایسه‌ای بین داده‌های تجربی الگوی پراش و طیف بهسازی شده با روش بهسازی ریتولد برای نمونه‌های $x = 0/1$ و $x = 0/1.5$ پخت داده شده در هر دو دمای 900°C

۹۰۰ و ۱۱۰۰ °C در شکل ۴-۲۸ نشان داده شده است. همان طور که دیده می شود بهسازی بسیار خوبی از داده های تجربی انجام شده است.



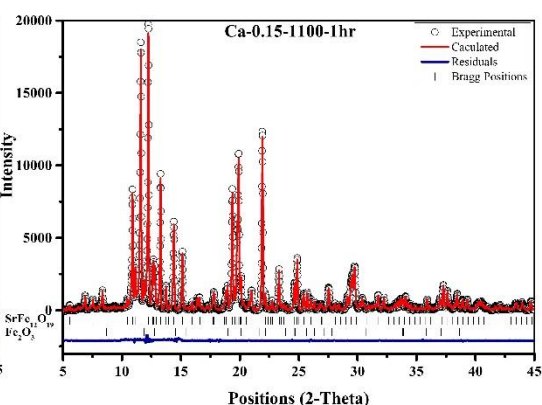
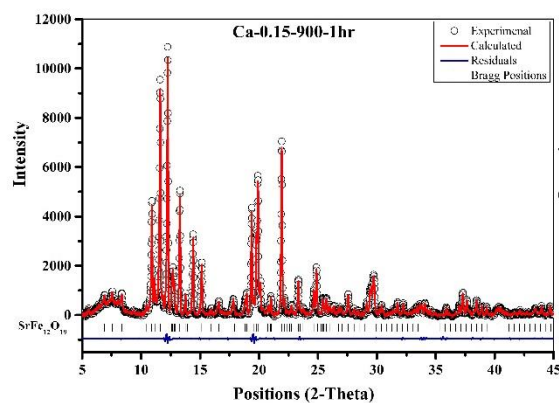
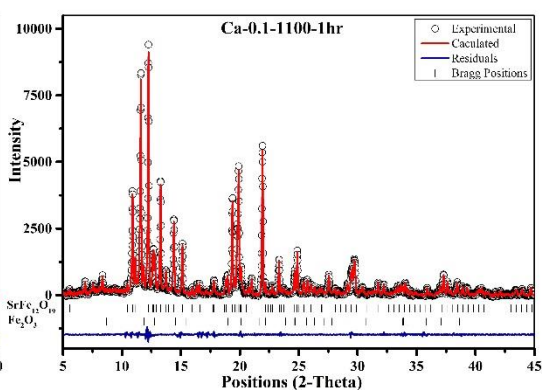
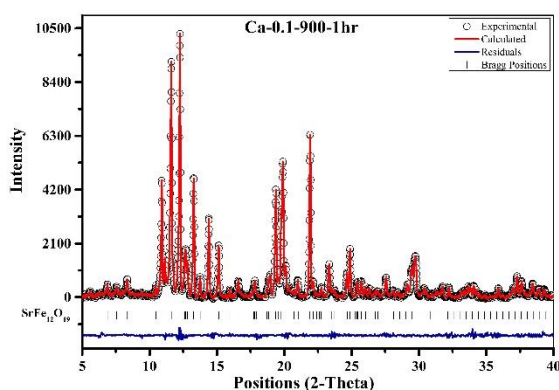
شکل ۴-۲۶ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5, 0/2$) پخت داده شده در دمای ۹۰۰ °C.



شکل ۴-۲۷ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5, 0/2$) پخت داده شده در دمای ۱۱۰۰ °C.

جدول ۴-۷ ثابت‌های شبکه، اندازه بلورک و مقادیر کمیت‌های R برای نانوذرات تهیه شده.

دمای پخت (°C)	x	a (Å)	c (Å)	اندازه بلورک (nm)	σ	Rw (%)	Rexp (%)
۹۰۰	۰/۰	۵/۸۸۹	۲۳/۰۱۷	۱۶/۰۲	۴/۴۵	۱۱/۱۲	۲/۵۰
	۰/۰۵	۵/۸۸۲	۲۳/۰۴۸	۱۴/۵۷	۴/۰۴	۱۱/۰۰	۲/۷۰
	۰/۱	۵/۸۵۰	۲۲/۹۳۱	۱۳/۷۸	۳/۸۹	۱۱/۷۳	۳/۰۱
	۰/۱۵	۵/۸۵۴	۲۲/۹۴۹	۱۴/۳۰	۳/۸۸	۱۱/۳۲	۲/۹۱
	۰/۲	۵/۸۶۸	۲۲/۹۶۰	۱۴/۰۳	۴/۳۴	۱۱/۶۲	۲/۶۷
۱۱۰۰	۰/۰	۵/۸۷۹	۲۳/۰۲۶	۱۵/۸۳	۶/۴۶	۱۶/۳۱	۲/۵۲
	۰/۰۵	۵/۸۷۳	۲۲/۹۸۲	۱۵/۵۹	۵/۱۳	۱۳/۷۱	۲/۶۷
	۰/۱	۵/۸۹۴	۲۲/۹۵۵	۱۵/۴۴	۴/۱۷	۱۳/۹۶	۳/۳۴
	۰/۱۵	۵/۸۸۱	۲۳/۰۱۱	۱۵/۷۳	۶/۳۷	۱۵/۷۹	۲/۴۸
	۰/۲	۵/۸۷۵	۲۲/۹۵۵	۱۵/۸۵	۶/۶۶	۱۵/۸۱	۲/۳۷



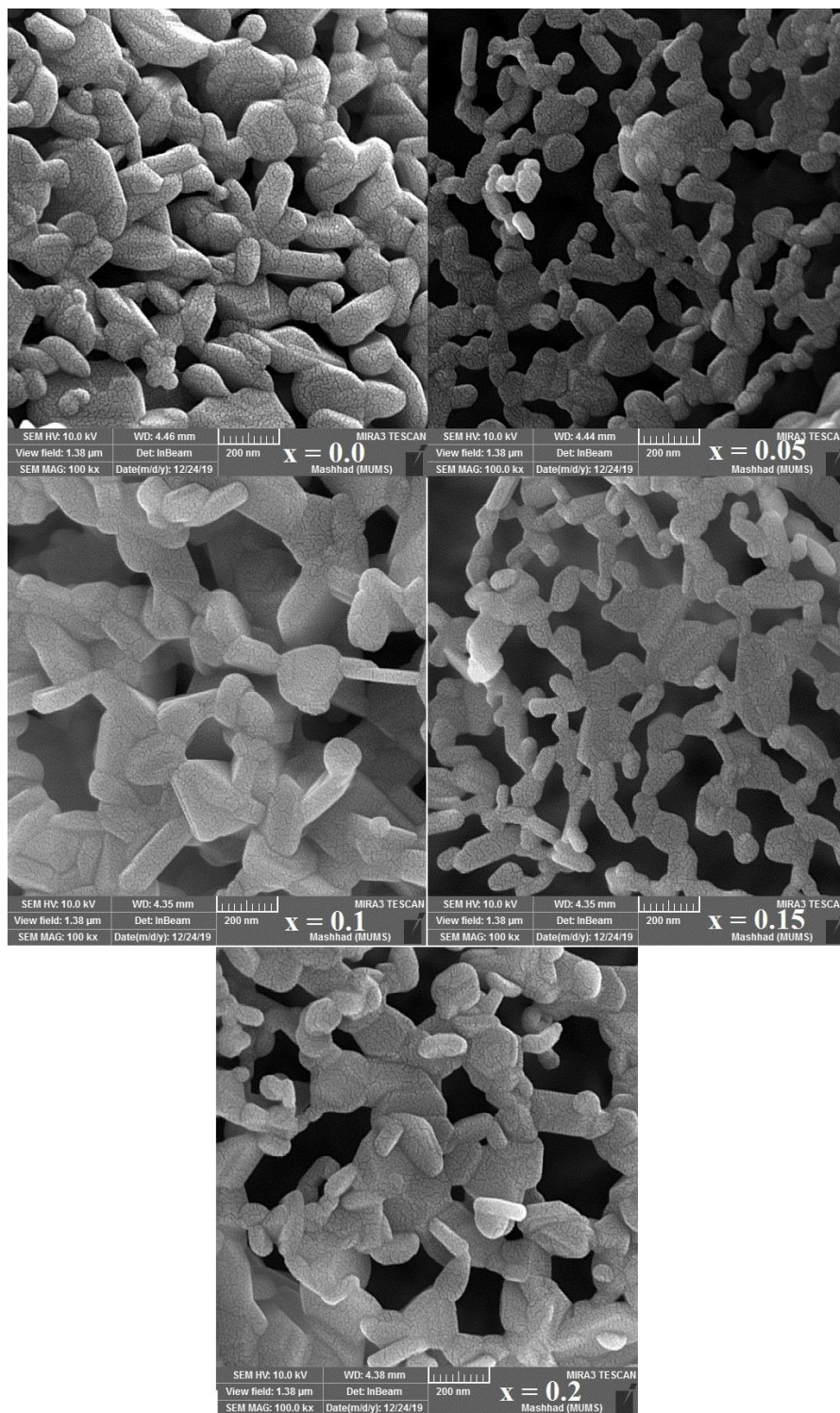
شکل ۴-۲۸ بهسازی ریتولد الگوهای پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های $x = 0/1$ (بالا) و $x = 0/15$ (پایین) پخت داده شده در دمای 900°C (بالا) و 1100°C (پایین).

ثابت‌های شبکه a و c با آرایش نمونه‌ها با یون‌های Ca^{2+} کاهش می‌یابد. این می‌تواند ناشی از شعاع

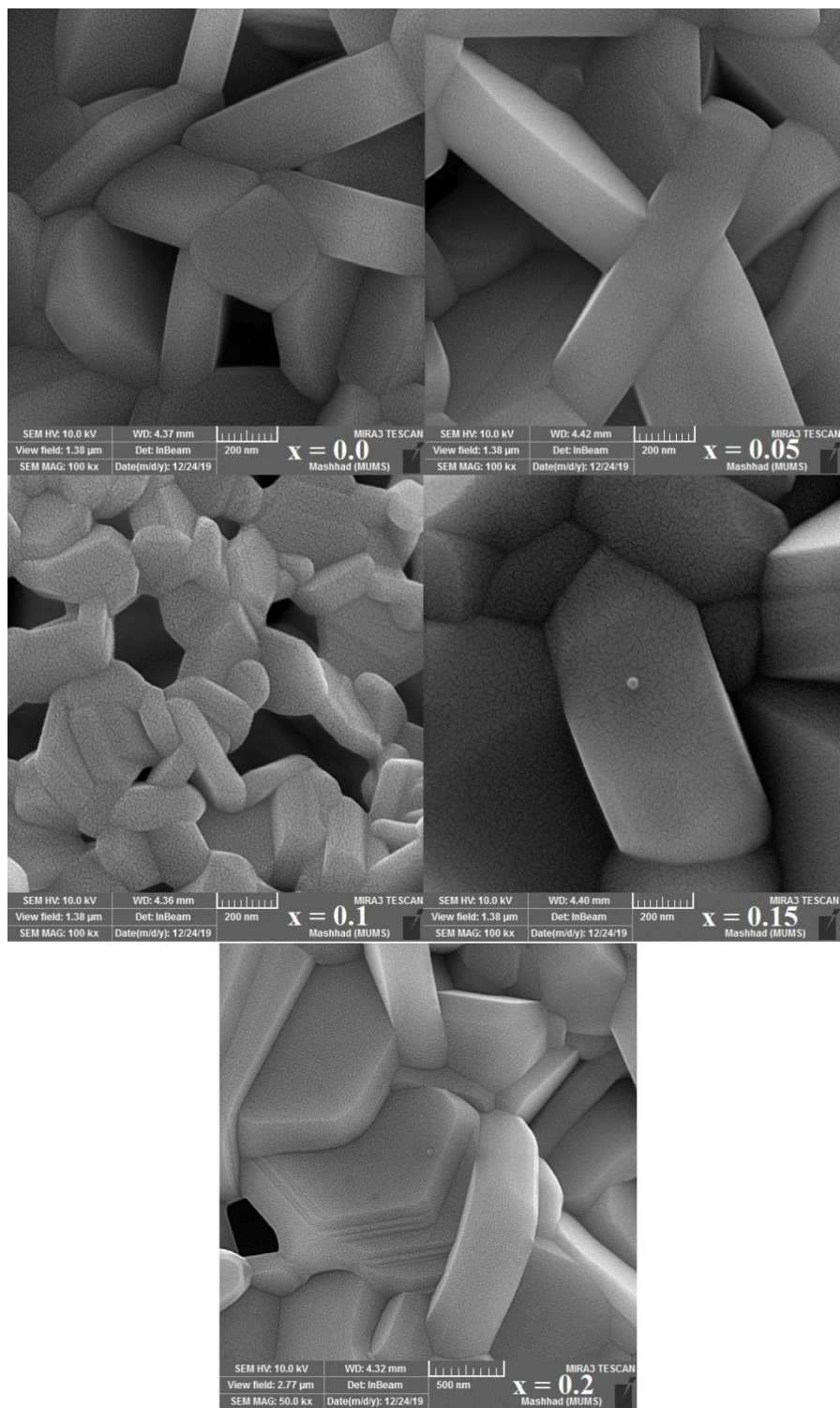
کمتر کاتیون Ca^{2+} ($0/99 \text{ \AA}$) در مقایسه با Sr^{2+} ($1/12 \text{ \AA}$) باشد. تغییرات نامنظم در مقدار ثابت های شبکه با افزایش مقدار کلسیم می تواند ناشی از تبدیل کاتیون Fe^{3+} به Fe^{2+} در طی فرآیند تهیه و پخت نمونه ها [۹۶، ۹۸، ۱۲۶] که شعاع کاتیونی متفاوتی دارند و همچنین مقادیر متفاوت کرنش، نقص ها و تهی جاها به علت شعاع کوچکتر کلسیم نسبت به استرانسیوم [۹۱] در نمونه ها باشد.

۴-۴-۲- تصویرهای FESEM

تصویرهای FESEM از نمونه های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/05, 0/1, 0/15, 0/2$) پخت داده شده در دمای 900°C در شکل ۴-۲۹ و پخت داده شده در دمای 1100°C در شکل ۴-۳۰ نشان داده شده اند. نمونه ها دارای ذراتی با اندازه ی بیش از 100 nm هستند و همان طور که از تصاویر مشخص است از جوش خوردن نانوذرات به یکدیگر و کلوخه شدن نانوذرات با یکدیگر به وجود آمده- اند. همچنین افزایش دمای پخت از 900 به 1100 درجه سانتی گراد منجر به رشد اندازه ی ذرات صفحه مانند ناشی از نانوذرات جوش خورده شده است.



شکل ۴-۲۹ تصویرهای FESEM نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/05, 0/1, 0/15, 0/2$) پخت داده شده در دمای 900°C برای ۱h.

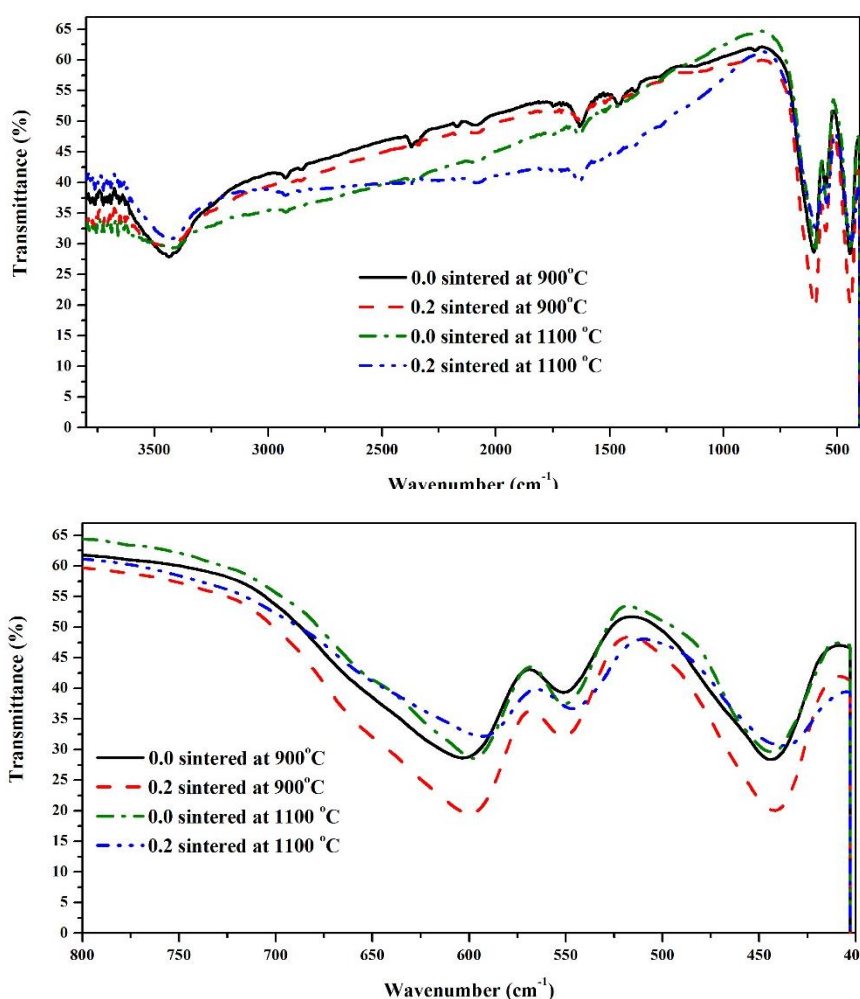


شکل ۴-۳۰ تصاویرهای FESEM برای نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) پخت داده شده در دمای 1100°C برای ۱ h.

۴-۳- بررسی‌های FTIR

طیف‌های FTIR برای نمونه‌های $x = 0/2$ و $x = 0/0$ پخت داده شده در دماهای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد در شکل ۴-۳۱ نشان داده شده است. نوارهای ارتعاشی در محدوده‌ی $440-600 \text{ cm}^{-1}$ برای نمونه‌های پخت داده شده در هر دو دمای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد به نوارهای ارتعاشی بین آنیون‌های اکسیژن و کاتیون‌های آهن در جایگاه‌های هشت وجهی نسبت داده می‌شوند. همچنین نوارهای ارتعاشی در محدوده‌ی $546-604 \text{ cm}^{-1}$ به نوارهای ارتعاشی Fe-O در جایگاه‌های چهاروجهی مربوط می‌شوند. این نوارهای نوسانی تشکیل ساختار فریت شش‌گوشی را تایید می‌کنند [۹۹، ۲۸]. تغییر در مکان‌های قله‌های مشاهده شده در طیف می‌تواند به تغییر در طول پیوند Fe-O برای جایگاه‌های چهاروجهی و هشت وجهی به علت جانشانی یون‌های Sr^{2+} با یون‌های Ca^{2+} نسبت داده شود. این جانشانی باعث تغییر و انحراف در شبکه به عنوان مثال تغییر در ثابت‌های شبکه می‌شوند که منجر به تغییر در طول پیوندهای Fe-O می‌گردد. همچنین، وجود تعدادی کاتیون‌های Fe^{2+} به جای کاتیون‌های Fe^{3+} در جایگاه‌های هشت وجهی و یا چهار وجهی، می‌تواند دلیل دیگری برای این تغییر در مکان قله‌ها در طیف‌های FTIR باشد. چون فرکانس‌های ارتعاشی به فاصله‌ی یون‌های اکسیژن-فلز و نیروی پیوندی بین آن‌ها وابسته می‌باشد [۱۲۶، ۱۲۷]. از آنجا که کاتیون Fe^{2+} شعاع بزرگتر و بار الکتریکی کمتری نسبت به کاتیون Fe^{3+} دارد، تغییر مکان قله‌ها در الگوهای FTIR مشاهده می‌شود.

قله‌ی جذب پهن در فرکانس‌های $3437-3442 \text{ cm}^{-1}$ و بعضی قله‌های ضعیف در محدوده‌ی فرکانسی $1462-2374 \text{ cm}^{-1}$ برای نمونه‌های مختلف در شکل ۴-۳۱ به مدهای ارتعاشی O-H ناشی از رطوبت در نمونه‌ها مربوط می‌باشند [۹۹، ۱۲۸].

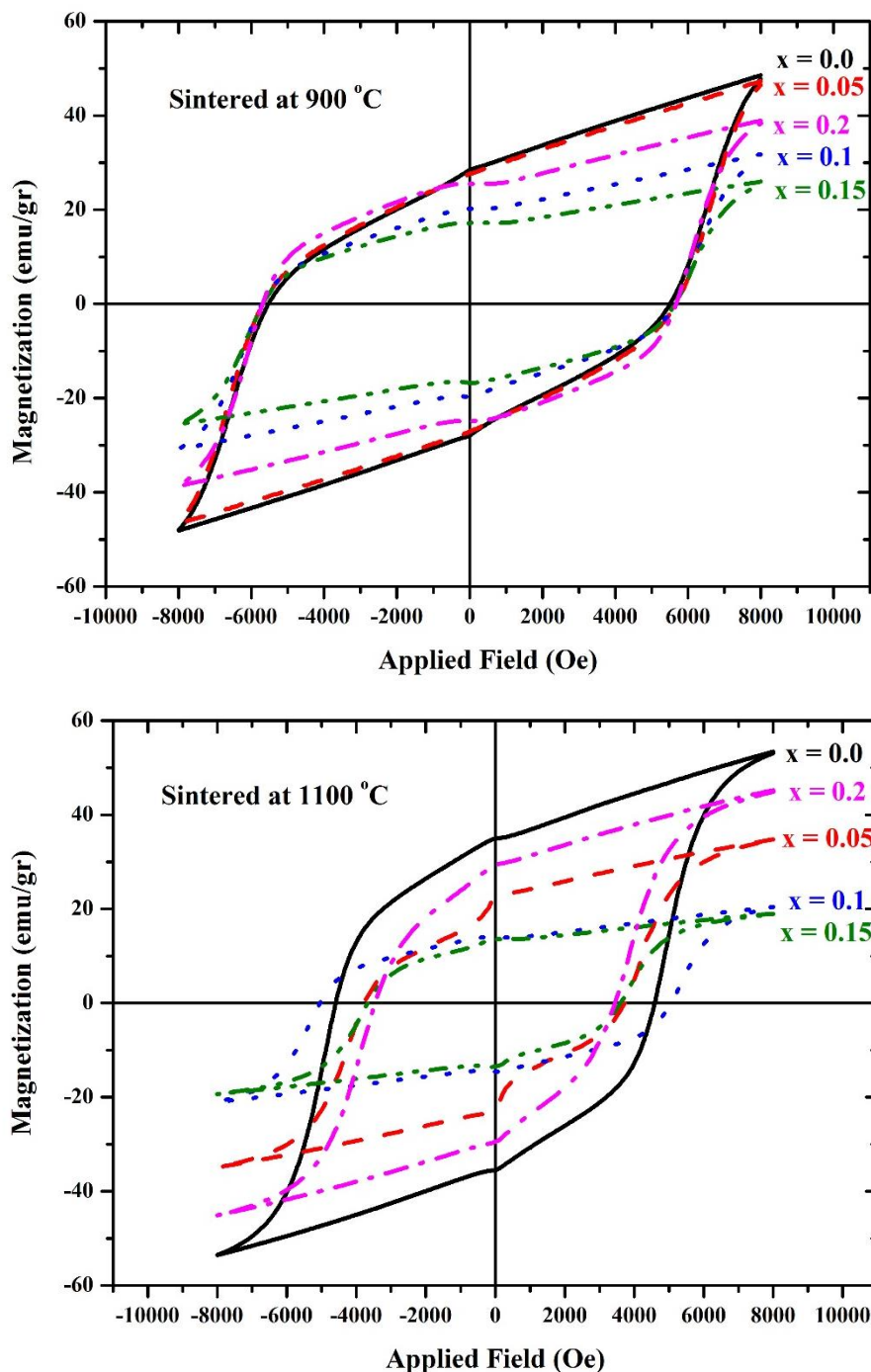


شکل ۴-۳۱ طیف‌های FTIR برای نمونه‌های $x = 0/2$ و $x = 0/0$ پخت داده شده در دماهای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد برای یک ساعت (بالا) طیف‌ها در بازه طول موجی کوچک‌تر (پایین).

۴-۴-۴ اندازه‌گیری‌های مغناطیسی

حلقه‌های پسماند اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های پخت داده شده در دماهای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد در شکل ۴-۳۲ نشان داده شده‌اند. مقادیر به دست آمده برای مغناطش اشباع (Ms)، میدان وادارندگی (Hc)، مغناطش باقیمانده (Mr) و نسبت Mr/Ms در جدول ۴-۸ بیان شده‌اند. برای هر دو دمای پخت مقادیر Ms با افزایش مقدار Ca کاهش می‌یابد. ساختار فریت شش‌گوشی پنج جایگاه زیرشبکه‌ای متفاوت دارد که با ۱۲ کاتیون Fe^{3+} اشغال شده است. سه جایگاه ۲a، ۱۲k و ۲b کاتیون‌های Fe^{3+} جهت اسپینی بالا دارند، در حالی که دو جایگاه $4f_1$ و $4f_2$ کاتیون‌های Fe^{3+} جهت

اسپینی پایین دارند. برای نمونه‌های $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ، اگر همه‌ی جایگاه‌های زیرشبه با کاتیون‌های Fe^{3+} اشغال شده باشد، گشتاور مغناطیسی آن برابر با $20 \mu_B$ خواهد بود.



شکل ۴-۳۲ حلقه‌های پسماند برای نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5, 0/2$) پخت داده شده در دماهای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت.

جانشانی یون‌های Sr^{2+} با یون‌های Ca^{2+} باعث انحراف در سیستم به خاطر تفاوت در شعاع‌های یونی می‌شود که ممکن است منجر به تغییر در بعضی از یون‌های Fe^{3+} با گشتاور مغناطیسی $5 \mu_B$ به یون-های Fe^{2+} با گشتاور مغناطیسی $4 \mu_B$ شود. چنانچه در جایگاه‌های با اسپین بالا (سه جایگاه $2a$ ، $12k$ و $2b$) تعداد کاتیون‌های Fe^{2+} بیشتر از جایگاه‌های با اسپین پایین (دو جایگاه $4f_1$ و $4f_2$) باشد، باعث کاهش مغناطش اشباع در نمونه‌ها می‌گردد.

همان‌طور که در جدول ۴-۸ دیده می‌شود مقدار M_s برای نمونه‌ی $x = 0/2$ برای هر دو دمای پخت در مقایسه با دیگر نمونه‌های آلائیده شده بزرگتر می‌باشد. تغییر مشابهی در مقاومت الکتریکی DC و ویژگی‌های دی الکتریک برای مقادیر آلایش زیادتر Ca در فریت شش‌گوشی استرانسیوم مشاهده شده است [۹۶]. مقادیر M_s نمونه‌های آلائیده شده پخت داده شده در دمای 1100°C کمتر از مقادیر معادل به دست آمده برای نمونه‌های پخت داده شده در دمای 900°C می‌باشد که احتمالاً ناشی از ایجاد یون‌های Fe^{2+} بیشتر در دمای پخت بالاتر می‌باشد.

جدول ۴-۸ پارامترهای مغناطیسی به دست آمده از حلقه‌های پسماند برای نمونه‌های ($0/2$ ، $0/15$ ، $0/1$ ، $0/05$ ، $0/0$) $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ پخت داده شده در دماهای 900 و 1100 درجه سانتی‌گراد.

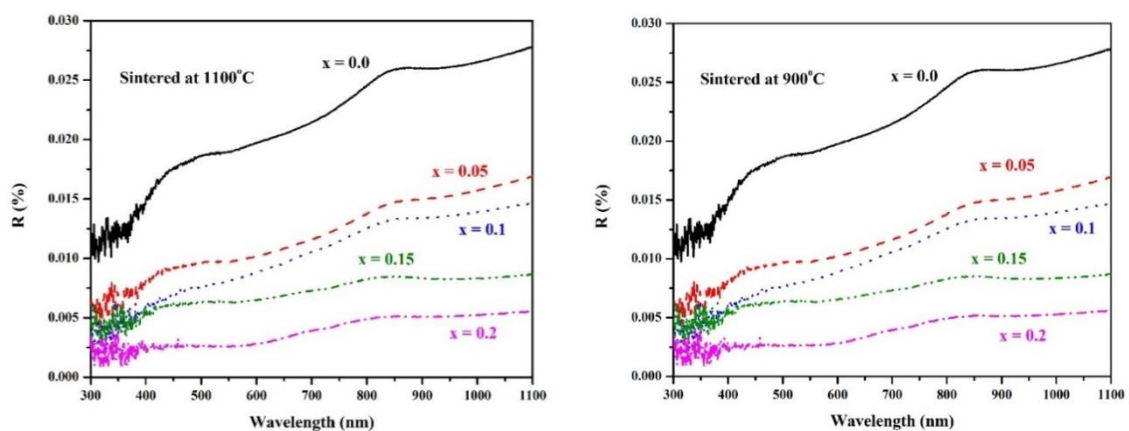
دمای پخت ($^\circ\text{C}$)	x	M_s (emu/g)	Mr (emu/g)	Mr/Ms	Hc (Oe)
۹۰۰	۰/۰	۴۷/۱۴	۲۳/۴۷	۰/۴۹۷	۵۵۲۰
	۰/۰۵	۴۵/۸۶	۲۷/۷	۰/۶۰۴	۵۶۸۰
	۰/۱	۳۰/۷۷	۲۰/۲۳	۰/۶۵۸	۵۷۱۰
	۰/۱۵	۲۳/۰۴	۱۷/۰۴	۰/۷۳۹	۵۶۹۰
	۰/۲	۳۴/۶۶	۲۵/۱۸	۰/۷۲۷	۵۷۰۰
۱۱۰۰	۰/۰	۵۲/۲۹	۳۴/۹۷	۰/۶۶۹	۴۵۸۰
	۰/۰۵	۳۴/۰۷	۲۳/۲۴	۰/۶۸۲	۳۸۰۰
	۰/۱	۱۹/۹۶	۱۴/۰۶	۰/۷۰۴	۵۰۰۰
	۰/۱۵	۱۸/۶۳	۱۳/۹۳	۰/۷۴۸	۳۷۰۰
	۰/۲	۴۴/۳۴	۲۹/۵۴	۰/۶۶۶	۳۵۰۰

همان طور که در جدول ۴-۸ نشان داده است با افزایش در مقدار Ca^{2+} ، میدان وادارندگی برای نمونه-های پخت داده شده در دمای 900°C افزایش می‌یابد درحالی که برای نمونه‌های پخت داده شده در دمای 1100°C رفتاری متفاوت دیده می‌شود و به جز برای نمونه‌ی $x = 0/1$ کاهش می‌یابد. این می‌تواند ناشی از اثر اندازه‌ی دانه برای نمونه‌های پخت داده شده در دماهای 900°C و 1100°C درجه سانتی‌گراد باشد. تصویرهای FESEM در شکل ۴-۲۹ و شکل ۴-۳۰ نشان می‌دهند که میانگین اندازه‌ی دانه فریت استرانسیوم آلائیده شده با Ca پخت داده شده در دمای 900°C در محدوده‌ی قطر بحرانی (Dc) برای فریت شش‌گوشی نوع M با تک حوزه‌ی مغناطیسی می‌باشد. به عبارت بهتر، بیشتر نانوذرات دارای تک حوزه‌ی مغناطیسی هستند و از آنجایی که در ذرات تک حوزه، تغییر مغناطش به جای حرکت دیواره حوزه فقط توسط فرآیند چرخش حوزه صورت می‌گیرد که مستلزم نیروی زیادی است. بنابراین ذرات تک حوزه از نظر مغناطیسی سخت تر و وادارندگی بیشتری دارند. [۱۲۹]. اما برای نمونه‌های پخت داده شده در دمای 1100°C ، کاهش در میدان وادارندگی می‌تواند به افزایش اندازه ذرات به بیش از مقدار Dc برای تک حوزه‌ی مغناطیسی نسبت داده شود. همچنین دلیل دیگر می‌تواند کاهش عیوب بلورین و تنش‌ها در نمونه‌های پخت داده شده در دمای بالاتر باشد. حضور عیوب و تنش‌ها می‌تواند باعث قفل شدن دیواره‌های حوزه‌ها شوند و در نتیجه منجر به افزایش میدان وادارندگی گردند [۱۳۰]. افزایش وادارندگی برای نمونه‌ی $x = 0/1$ پخت داده در دمای 1100°C ناشی از حضور مقادیر کم از فاز اضافی $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ باشد [۹۵]. از آنجا که مقدار فاز اضافی برای نمونه‌ی $x = 0/1$ (در حدود ۲٪) در مقایسه با $x = 0/15$ (در حدود ۷٪) بیشتر است تاثیرش را بر وادارندگی نمونه نشان داده است. فاز غیر مغناطیسی اضافی می‌تواند باعث قفل شدگی در دیواره حوزه‌ها کاهش پیوستگی شار مغناطیسی در نمونه شود [۷۴، ۱۲۳].

۴-۴-۵- ویژگی‌های اپتیکی

طیف‌های بازتاب مرئی UV نمونه‌ها برای هر دو دمای پخت 900°C و 1100°C در

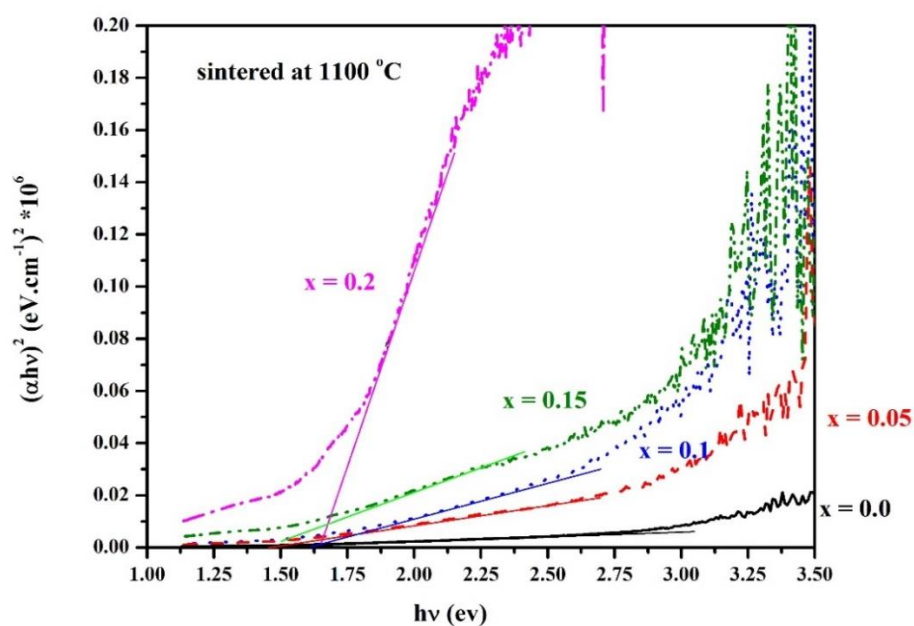
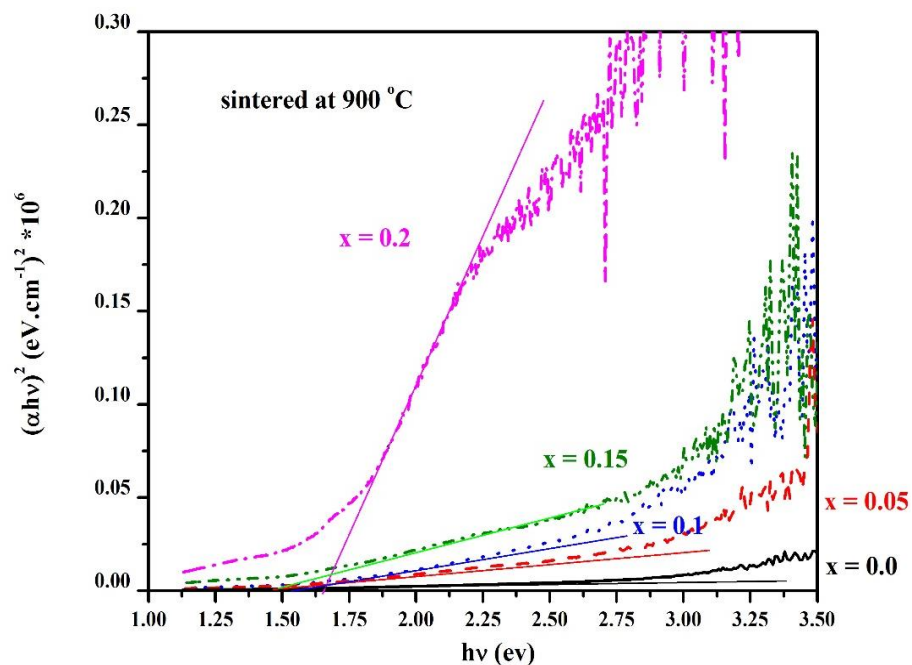
شکل ۳۳-۴ نشان داده شده‌اند. همان طور که دیده می‌شود در هر دو دمای پخت با افزایش مقدار آلاینش کلسیم مقدار بازتاب در کل محدوده‌ی طول موجی اندازه‌گیری شده (۳۰۰-۱۱۰۰ nm) کاهش می‌یابد. گاف نواری انرژی اپتیکی (E_g) برای نمونه‌های تهیه شده با اندازه‌گیری طیف‌های بازتاب مرئی UV و استفاده از تابع کوپلکا-مونک (رابطه ۲-۱۵)) بررسی شدند. مقادیر گاف نواری از منحنی‌های $(F(R)h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برون‌یابی قسمت خطی منحنی‌ها به صورتی که در شکل ۳۴-۴ نشان داده شده است، به دست آمدند. مقادیر گاف نواری در جدول ۴-۹ ذکر شده‌اند. همان طور که دیده می‌شود با افزایش مقدار Ca^{2+} گاف نواری افزایش می‌یابد و این افزایش می‌تواند می‌تواند ناشی از تغییرات اندازه بلورک، تغییرات پارامترهای شبکه، بازآرایی اربیتال‌های مولکولی، انحراف و کرنش القا شده در جایگاه‌های کاتیون آهن به خاطر شعاع کمتر کلسیم در مقایسه با استرانسیوم باشد [۹۱، ۱۳۱، ۱۳۲].



شکل ۳۳-۴ تغییرات طیف‌های بازتاب بر حسب طول موج برای نمونه‌های $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) پخت داده شده در دماهای ۹۰۰ °C و ۱۱۰۰ °C.

همچنین برای هر مقدار از آلاینش Ca مقادیر گاف نواری در هر دو دمای پخت خیلی به هم نزدیک هستند و مقدار تغییر بیشتر برای نمونه‌ی $x = 0.1$ در دمای پخت ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد ناشی از فاز ناخالصی $\alpha-Fe_2O_3$ (هماتیت) در این نمونه است، چرا که هماتیت دارای مقدار گاف نواری

بیشتری می‌باشد (۲/۲ eV) [۱۳۳]. مقادیر گاف نواری اپتیکی به دست آمده نشان می‌دهد که این ترکیبات می‌توانند برای کاربردهای فوتوولتائیک به کار برده شوند.



شکل ۴-۳ منحنی‌های $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.05, 0/0.1, 0/0.15, 0/0.2$) درجه سانتی گراد. پخت داده شده در دماهای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد.

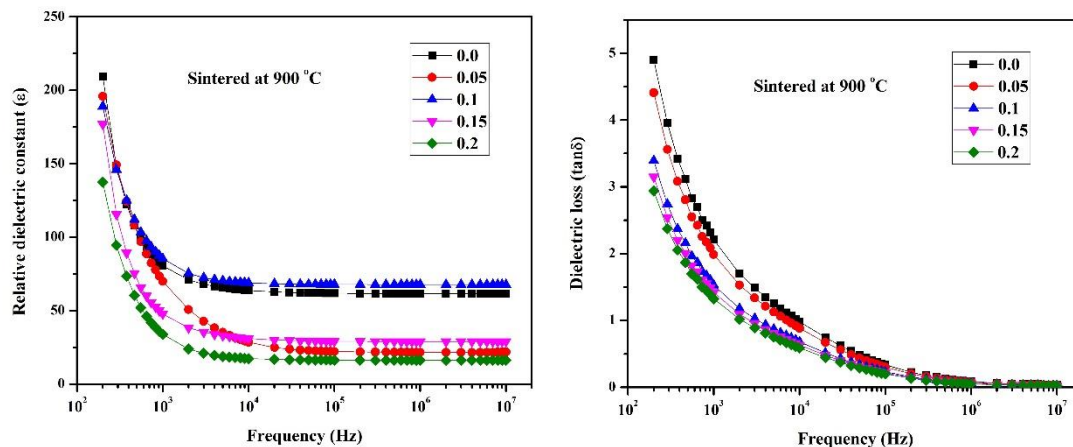
جدول ۹-۴ گاف نواری اپتیکی نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5, 0/2$) پخت داده شده در دماهای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد.

x	۰/۰	۰/۰.۵	۰/۱	۰/۱.۵	۰/۲
دمای پخت	۱/۳۴	۱/۴۶	۱/۵۶	۱/۵۷	۱/۶۵
۹۰۰ °C	۱/۳۸	۱/۴۷	۱/۶۱	۱/۵۱	۱/۶۴
۱۱۰۰ °C					

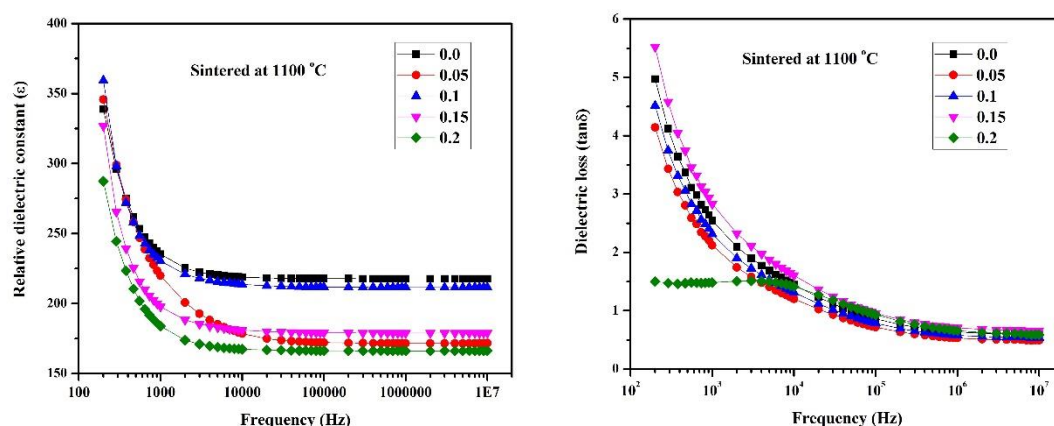
۴-۴-۶- ویژگی‌های دی‌الکتریک

ویژگی‌های دی‌الکتریکی نمونه‌ها با به دست آوردن ثابت دی‌الکتریک (ϵ) و اتلاف دی‌الکتریک ($\tan\delta$) در محدوده‌ی فرکانسی 10^2 – 10^7 Hz بررسی شدند. تغییرات در ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک با فرکانس برای نمونه‌های پخت داده شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد در شکل ۴-۳۵ و برای نمونه‌های پخت داده شده در دمای ۱۱۰۰ °C در شکل ۴-۳۶ نشان داده شده‌اند. برای همه‌ی نمونه‌ها ثابت‌های دی‌الکتریک در محدوده‌ی فرکانسی کم با افزایش فرکانس به سرعت کاهش می‌یابد و در فرکانس‌های بیش از 10^4 Hz به مقدار ثابتی می‌رسد. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، در طی فرآیند پخت ممکن است بعضی از کاتیون‌های Fe^{3+} به کاتیون‌های Fe^{2+} تبدیل شوند و این حقیقت در پژوهش‌های بسیاری در مورد فریت‌ها گزارش شده است [۹۸, ۱۰۳, ۱۰۵, ۱۲۶, ۱۳۴]. بنابراین پرش الکترون بین یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} در جهت میدان اعمالی، قطبشی الکتریکی را به وجود می‌آورد. با افزایش فرکانس میدان اعمالی، فرکانس پرش الکترون‌ها کمتر از فرکانس تغییر میدان اعمالی خواهد شد و فرایند پرش الکترون‌ها از تغییر میدان اعمالی عقب می‌افتد و نمی‌تواند با میدان اعمالی تغییر کند، در نتیجه ثابت دی‌الکتریک کاهش می‌یابد و در فرکانس‌های زیاد به مقدار ثابتی میل می‌کند [۹۶]. توضیح دیگر برای تغییر ثابت دی‌الکتریک می‌تواند بر پایه‌ی مدل ماکسول-واگنر بیان شود که در آن مواد دی‌الکتریک به صورت ترکیبی از دانه‌ها و مرز دانه‌ها در نظر گرفته می‌شوند [۶۱]. مرز دانه‌ها که رسانایی ضعیفی دارند در فرکانس‌های کم تاثیرگذار هستند در حالی که دانه‌ها با رسانایی زیاد در فرکانس‌های زیاد مهم می‌شوند.

ثابت‌های دی‌الکتریک همه‌ی نمونه‌ها با آلائیدن Ca در جایگاه Sr در کل محدوده‌ی فرکانسی و برای همه‌ی نمونه‌ها در دو دمای پخت کاهش می‌یابد. این کاهش می‌تواند بر اساس قطبش پذیری یونی کمتر یون Ca^{2+} نسبت به یون Sr^{2+} (جدول ۲-۲) بیان شده در رابطه‌ی (۲-۱۳) توضیح داده شود [۳۰-۳۲]. اما ترتیب کاهش بر حسب میزان آلائیدن کلسیم نشان می‌دهد که ریخت شناسی نمونه موثرتر از میزان آلائیدن Ca در محدوده‌ی فرکانسی مورد مطالعه می‌باشد. همان طور که از شکل ۴-۳۵ و شکل ۴-۳۶ دیده می‌شود، ثابت‌های دی‌الکتریک برای نمونه‌های پخت داده شده در دمای 1100°C خیلی بیشتر از آن برای نمونه‌های پخت داده شده در دمای 900°C می‌باشد که نشان دهنده‌ی اثر ریخت و اندازه‌ی ذرات نمونه‌ها می‌باشد. همان طور که از جدول ۴-۷، شکل ۴-۲۹ و شکل ۴-۳۰ دیده می‌شود، اندازه ذرات برای نمونه‌های پخت داده شده در دمای 1100°C بزرگتر از اندازه ذرات پخت داده شده در دمای 900°C می‌باشد. کاهش ثابت دی‌الکتریک با جانشانی Ca به جای Sr برای نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/2, 0/4, 0/6$) تهیه شده با روش هم‌رسوبی [۹۶] از مقدار $x = 0/0$ تا مقدار $x = 0/4$ هم مشاهده شده است.



شکل ۴-۳۵ تغییرات ثابت دی‌الکتریک (ϵ) و اتلاف دی‌الکتریک ($\tan\delta$) بر حسب فرکانس اعمالی برای نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5, 0/2$) پخت داده شده در دمای 900°C درجه سانتی گراد.



شکل ۴-۳۶ تغییر ثابت دی الکتریک (ϵ') و اتلاف دی الکتریک ($\tan\delta$) بر حسب فرکانس اعمالی برای نمونه‌های (۰/۲)، $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5$) پخت داده شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد.

اتلاف دی الکتریک ($\tan\delta$) برای همه‌ی نمونه‌ها با افزایش فرکانس کاهش می‌یابد. این کاهش می‌تواند بر اساس پرش الکترون بین کاتیون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} و مدل ماکسول-واگنر برای دانه‌ها و مرز دانه‌ها، مشابه با دلایل بیان شده برای کاهش ثابت دی الکتریک با افزایش فرکانس توضیح داده شود. برای نمونه‌های پخت داده شده در دمای ۹۰۰ °C، اتلاف دی الکتریک با افزایش در مقدار Ca^{2+} در همه‌ی محدوده‌ی فرکانسی کاهش می‌یابد که همانند مطالب بیان شده در قسمت ثابت دی الکتریک، ناشی از کمتر بودن قطبش پذیری یونی Ca^{2+} نسبت به قطبش پذیری یونی Sr^{2+} می‌باشد که منجر به کاهش ثابت دی الکتریک با افزایش مقدار کلسیم می‌شود. ولی برای نمونه‌های پخت داده شده در دمای ۱۱۰۰ °C، همان طور که در شکل ۴-۳۶ دیده می‌شود، تغییرات اتلاف دی الکتریک با افزایش فرکانس با تغییر مقدار Ca^{2+} یکنواخت نیست. مقدار اتلاف دی الکتریک برای نمونه‌ی با آرایش $x = 0/1.5$ در مقایسه با نمونه‌ی بدون آرایش ($x = 0/0$) افزایش یافته است در حالی که برای سایر نمونه‌های آرایش یافته این مقدار نسبت به نمونه بدون آرایش کاهش یافته است و برای نمونه‌ی با آرایش $0/2 = x$ با افزایش فرکانس تا فرکانس 10^4 Hz مقدار ثابتی دارد. به نظر می‌رسد این تغییرات غیریکنواخت اتلاف دی الکتریک با افزایش مقدار کلسیم می‌تواند ناشی از میزان Fe^{2+} ریخت نمونه و همگنی ساختاری نمونه‌های تهیه شده [۹۴، ۹۶] علاوه بر کمتر بودن مقدار قطبش پذیری یونی برای کاتیون-

های Ca^{2+} در مقایسه با کاتیون‌های Sr^{2+} باشند [۳۱]. با مقایسه‌ی مقادیر ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک در شکل ۴-۳۵ و شکل ۴-۳۶ مشاهده می شود که مقادیر ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک برای نمونه‌های پخت داده شده در دمای 1100°C بیشتر از نمونه‌های معادل پخت داده شده در دمای 900°C می‌باشد. این می‌تواند ناشی از تعداد کاتیون های Fe^{2+} بیشتر برای نمونه‌های پخت داده شده در دمای بالاتر باشد [۱۱۱].

۴-۵- مطالعه تاثیر جای‌نشانی کلسیم به جای استرانسیوم و روی به

جای آهن در ترکیب‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$

در این کار دو کاتیون متفاوت را در فریت شش‌گوشی استرانسیوم جانشانی کردیم به این ترتیب که کاتیون کلسیم به جای استرانسیوم و کاتیون روی به جای آهن با روش سل ژل خود احتراقی جانشانی شدند. نمونه‌های تهیه شده به منظور تشکیل فاز فریت شش‌گوشی در دمای 900°C به مدت یک ساعت پخت داده شدند. به منظور بررسی ویژگی‌ها و تاثیرات این جای‌نشانی‌ها بر ساختار فریت شش‌گوشی استرانسیوم اندازه‌گیری‌های XRD، FTIR و FESEM انجام شدند. در ادامه اندازه‌گیری‌های مغناطیسی و اپتیکی انجام شدند و تاثیر این جای‌نشانی‌ها و اثرات ساختاری آن‌ها بر ویژگی‌های مغناطیسی و اپتیکی فریت شش‌گوشی استرانسیوم مورد بررسی قرار گرفت.

۴-۵-۱- اندازه‌گیری‌های پراش پرتو ایکس

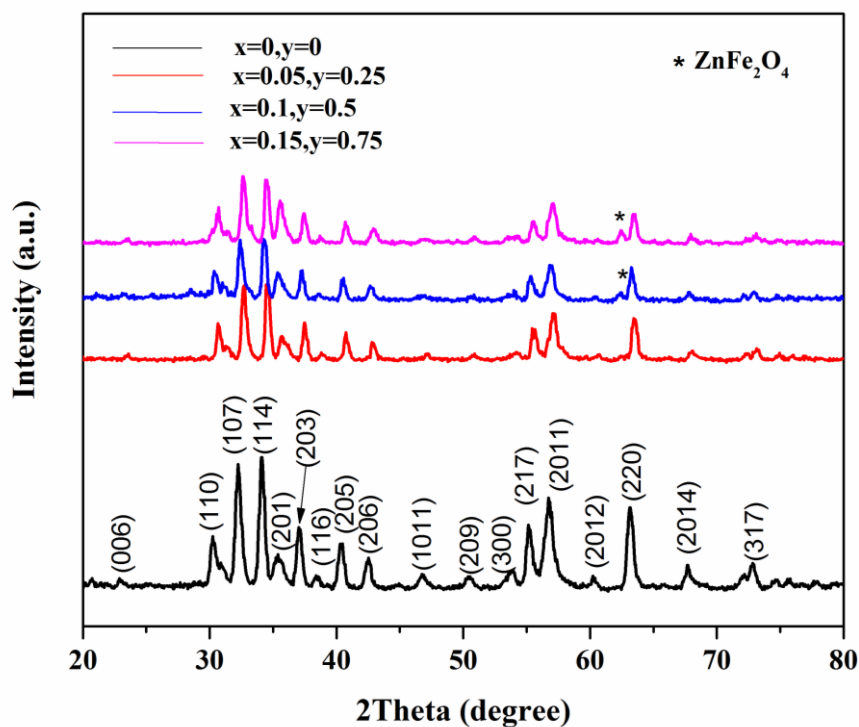
الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5$ ؛ $y = 0/0, 0/2.5, 0/5.0, 0/7.5$) $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ تهیه شده به روش سل ژل خود احتراقی و پخت داده شده در دمای 900°C در شکل ۴-۳۷ نشان داده شده است. بررسی الگوهای پراش نشان داد که برای تمام نمونه‌ها ساختار فریت شش‌گوشی تشکیل شده است و قله‌های پراش پرتو ایکس مطابق با کارت شماره ۱۳۴۰-۰۳۳-

۰۰ برای فریت شش‌گوشی استرانسیوم می‌باشند. نمونه‌های فریت شش‌گوشی استرانسیوم (بدون آلایش) و آلاییده شده با $y=0/25$ (روی)؛ $x=0/05$ (کلسیم) تکفاز هستند، در حالی که الگوهای پراش دو نمونه‌ی بعدی آلایش یافته با کلسیم و روی فاز ثانویه $ZnFe_2O_4$ با شماره کارت ۰۸۲-۱۰۴۹-۰۱ را نیز نشان می‌دهند. ثابت‌های شبکه‌ی a و c ، مقدار کرنش در نمونه‌ها و همچنین مقدار فاز ثانویه برای نمونه‌هایی که ناخالصی دارند، از طریق روش بهسازی ریتولد با استفاده از نرم افزار MAUD محاسبه شدند. مقادیر R و σ که به ترتیب بیان‌کننده‌ی کیفیت برازش انجام شد می‌باشند، در جدول ۴-۱۰ نشان داده شده‌اند و نشان می‌دهند که برازش‌های انجام شده قابل قبول می‌باشند. مقایسه‌ای هم بین داده‌های تجربی پراش پرتو ایکس و الگوهای پراش پرتو ایکس محاسبه شده از طریق بهسازی ریتولد در شکل ۴-۳۸ برای تمام نمونه‌ها نشان شده است. همان طور که دیده می‌شود بهسازی انجام شده مطلوب و قابل قبول می‌باشد. بهسازی‌های انجام شده نشان دادند که نمونه‌های $(y = 0/0; x = 0/05)$ و $(x = 0/05; y = 0/25)$ تکفاز هستند و نمونه‌های $(Sr_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{11.5}Zn_{0.5}O_{19})$ و $(Sr_{0.85}Ca_{0.15}Fe_{11.25}Zn_{0.75}O_{19})$ به ترتیب دارای مقدار ۶٪ و ۱۱٪ فاز ثانویه‌ی فریت روی $(ZnFe_2O_4)$ می‌باشند. در برخی پژوهش‌ها مشاهده شده است که افزایش مقدار آلایش x و یا y منجر به ایجاد فاز ثانویه در نمونه‌ها به همراه فاز اصلی فریت شش‌گوشی شده است. بنی اسدی^۱ و همکاران فریت شش-گوشی $SrFe_{12-x}Ti_{x/2}Zn_{x/2}O_{19}$ ($x = 0/0, 0/5, 1/0, 1/5, 2/0, 2/5$) را با روش هم رسوبی تهیه کردند و مشاهده کردند برای مقادیر $x \geq 2/0$ فاز اضافی اکسید آهن ($\alpha-Fe_2O_3$) در نمونه‌ها وجود دارد [۱۳۵]. اقبال^۲ و همکاران در نانوذرات $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12}O_{19}$ ($x = 0/0, 0/2, 0/4, 0/6$) به ازاء مقادیر $x \geq 0/2$ فاز ثانویه‌ی اکسید آهن ($\alpha-Fe_2O_3$) مشاهده کردند [۹۶]. ایجاد فاز ثانویه در نمونه‌ها و افزایش آن با افزایش میزان آلایش می‌تواند ناشی از دشواری ایجاد ساختار بلورین مگنتوپولمبیت $CaFe_{12}O_{19}$ در مقایسه با فریت‌های شش‌گوشی Sr و Ba باشد [۱۳۶] که منجر به ایجاد فاز ثانویه اکسید آهن ($\alpha-Fe_2O_3$) در برخی فریت‌های شش‌گوشی آلاییده شده با کلسیم شده است [۹۶، ۱۳۷-۱۳۷].

¹ Baniasadi

² Iqbal

۱۳۹]. همچنین دلیل دیگر می‌تواند الزام تعادل بار در جای‌نشانی کاتیون Zn^{2+} به جای کاتیون Fe^{3+} باشد که منجر به ایجاد تهی‌جاهای اکسیژنی^۱ یا افزایش تعداد تهی‌جاهای کاتیونی در ساختار می‌شود [۱۴۰، ۱۳۵].

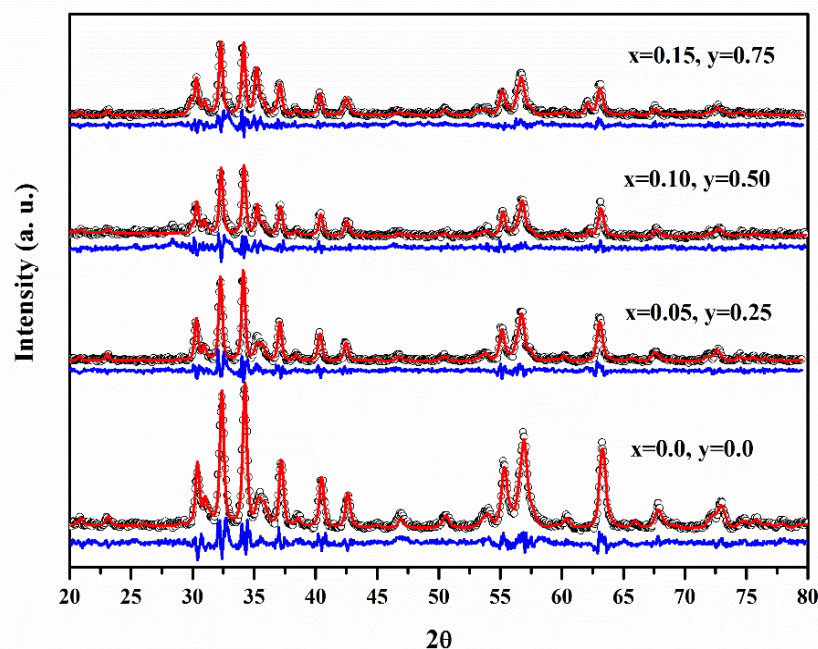


شکل ۴-۳۷ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های $(x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5; y = 0/0, 0/2.5, 0/5.0, 0/7.5)$ $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$ پخت داده شده در دمای $900^\circ C$ به مدت یک ساعت.

جدول ۴-۱۰ مقادیر R و خوبی برازش σ برای بهسازی‌های ریتولد انجام شده برای نمونه‌های $(0/2.5, 0/5.0, 0/7.5)$ $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5; y = 0/0$)

نمونه	σ	R_w	R_{exp}	R_b
$x=0/0, y=0/0$	۲/۵۲	۱۳/۶۴	۵/۴۱	۱۰/۶۲
$x=0/0.5, y=0/2.5$	۲/۳۰	۱۸/۴۴	۷/۹۸	۱۴/۲۶
$x=0/1, y=0/5$	۲/۲۹	۱۷/۲۶	۷/۵۰	۱۳/۴۵
$x=0/1.5, y=0/7.5$	۲/۲۶	۱۸/۳۶	۸/۱۰	۱۴/۱۲

¹ Oxygen vacancies



شکل ۳۸-۴ بهسازی ریتولد الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های (۰/۷۵، ۰/۵۰، ۰/۲۵، ۰/۰؛ y=۰/۰، ۰/۱۵، ۰/۱، ۰/۰۵، ۰/۰) $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ ($x = ۰/۰$)

جدول ۱۱-۴ ثابت‌های شبکه، اندازه متوسط بلورک‌ها، کرنش برای نمونه‌های (۰/۷۵، ۰/۵۰، ۰/۲۵، ۰/۰؛ y=۰/۰، ۰/۱۵) $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ ($x = ۰/۰، ۰/۰۵، ۰/۱$)

کرنش ($\times 10^{-4}$)	اندازه متوسط بلورک‌ها (nm)	c/a	c (Å)	a (Å)	y و x
۲۰/۳۹	۴۱/۳۴	۳/۹۲۰	۲۳/۰۳۰	۵/۸۷۵	x=۰/۰، y=۰/۰
۱۹/۳۰	۵۶/۲۲	۳/۹۱۹	۲۳/۱۰۲	۵/۸۹۴	x=۰/۰۵، y=۰/۲۵
۱۵/۵۱	۴۸/۸۲	۳/۹۲۰	۲۳/۰۷۱	۵/۸۸۶	x=۰/۱، y=۰/۵
۱۹/۵۱	۵۰/۵۱	۳/۹۱۸	۲۳/۰۸۷	۵/۸۹۲	x=۰/۱۵، y=۰/۷۵

همان طور که از جدول ۱۱-۴ دیده می‌شود ثابت‌های شبکه a و c با افزایش مقدار جای‌نشانی یون-های Ca^{2+} و Zn^{2+} به جای یون‌های Sr^{2+} و Fe^{3+} افزایش می‌یابد که این افزایش یکنواخت نیست. این افزایش می‌تواند مربوط به بزرگتر بودن شعاع کاتیون Zn^{2+} (۰/۷۴ Å) در مقایسه با شعاع کاتیون Fe^{3+} (۰/۶۴ Å) باشد. همچنین با وجود اینکه شعاع کاتیون Ca^{2+} (۰/۹۹ Å) در مقایسه با Sr^{2+} (۱/۱۲) کمتر است ولی چون مقدار جای‌نشانی کاتیون Zn^{2+} خیلی بیشتر از کاتیون Ca^{2+} است، در نتیجه انتظار افزایش مقدار ثابت‌های شبکه معقول است. دلایل دیگر که برای افزایش ثابت‌های شبکه

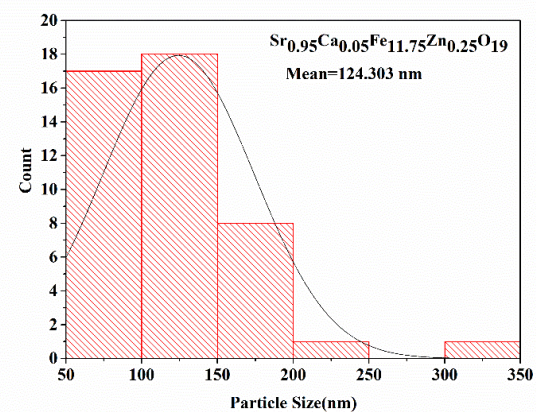
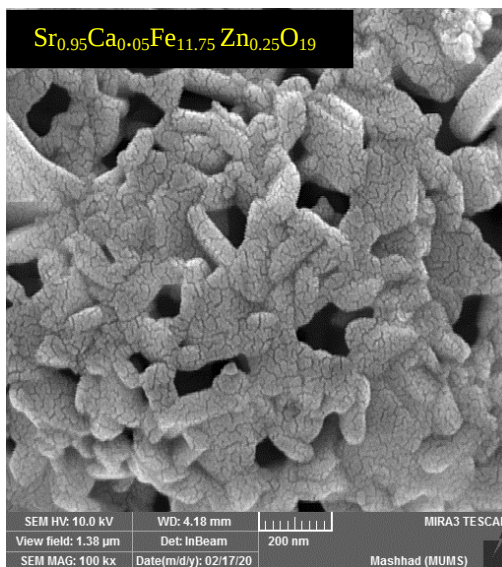
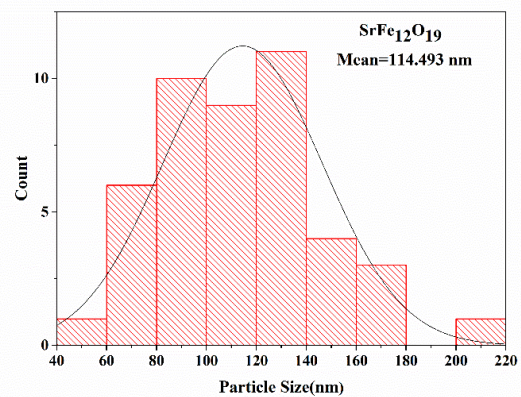
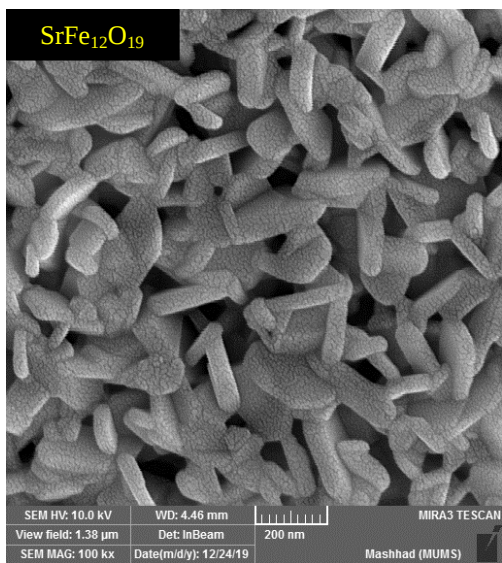
و تغییر غیر یکنواخت آن‌ها می‌توان بیان کرد شامل تغییر انرژی تبادل [۱۴۱] و ایجاد تهی‌جاها ی اکسیژنی^۱ به منظور جبران بار^۲ [۱۴۰] یا افزایش در تعداد تهی‌جاها ی کاتیونی و آنیونی به واسطه ی تشکیل فاز ثانویه در نمونه‌ها می‌باشد [۱۳۵]. در همه نمونه‌ها نسبت c/a کمتر از ۳/۹۸ است که نشان دهنده ی تشکیل ساختار مگنتوپلومبیت می‌باشد [۱۴۲]. اندازه متوسط بلورک‌ها برای نمونه‌ها در محدوده ی ۴۱/۳۴-۵۶/۲۲ nm تغییر می‌کند و با افزایش مقدار Ca و Zn به طور غیر یکنواخت افزایش می‌یابد. کرنش برای همه ی نمونه‌های جای‌نشانی شده باز هم به طور غیر یکنواخت کاهش می‌یابد [۱۴۲] و کمترین کرنش برای نمونه ی $\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{11.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{19}$ می‌باشد. به طور کلی تغییرات غیر یکنواخت اشاره شده در ویژگی های ساختاری نمونه‌ها با افزایش مقدار آلاش می‌تواند ناشی از اشغال جایگاه‌های متفاوت (۴f₂، ۴f₁، ۲b، ۲a، ۱۲k) به وسیله ی کاتیون‌های Zn^{2+} باشد.

۴-۵-۲- تصویرهای FESEM

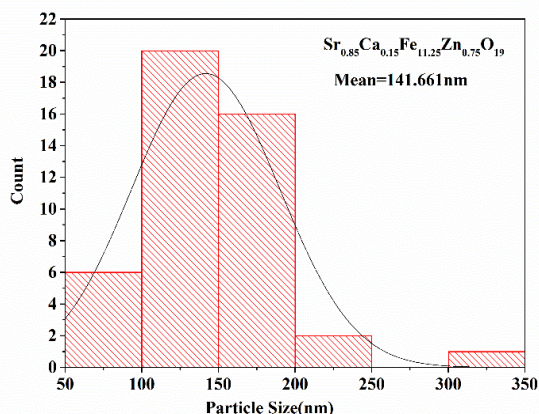
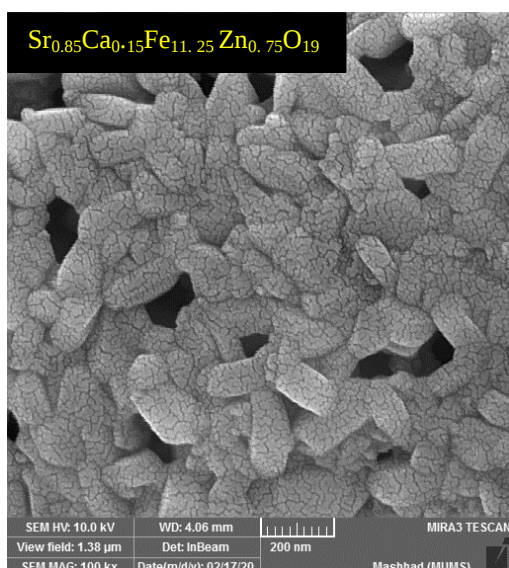
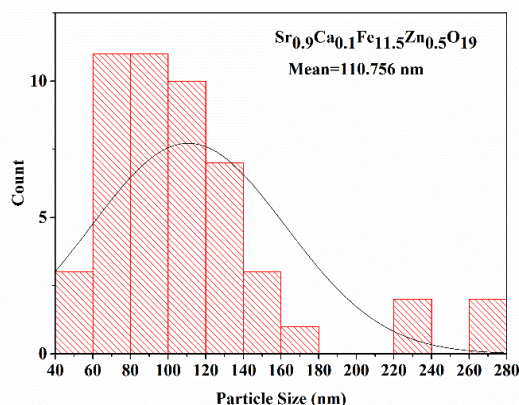
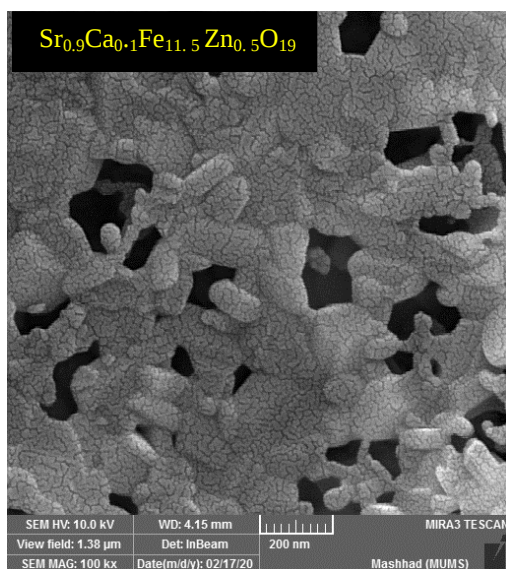
تصویرهای FESEM از نمونه‌ها و منحنی‌های توزیع ذرات برای نمونه‌های فریت شش گوشه استرانسیوم ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) و نمونه ی شامل $x=0/05$ ، $y=0/25$ ($\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{11.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{19}$) در شکل ۴-۳۹ و دو نمونه ی جاننشانی شده ی دیگر شامل $\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{11.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{19}$ و $\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{11.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}_{19}$ در شکل ۴-۴۰ نشان داده شده‌اند. تصاویر نشان دهنده ی ذرات میله مانندی است که میانگین اندازه ی ذرات بین حدود ۱۱۰ تا ۱۴۲ نانومتر در تغییر است. مقایسه ی اندازه متوسط بلورک‌ها در جدول ۴-۱۱ با مقدار میانگین اندازه ی ذرات نشان می‌دهد که هر ذره از چندین بلورک تشکیل شده است. ذرات بزرگ در تصویرها ناشی از کلوخه شدن ذرات ریز مغناطیسی می‌باشند.

¹ Oxygen Vacancy

² Charge Compensation



شکل ۴-۳۹ تصاویرهای FESEM نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0.05$; $y = 0, 0.25$) پخت داده شده در دمای 900°C برای ۱h.



شکل ۴-۵: تصاویر FESEM برای نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ ($x = 0/1, 0/15$; $y = 0/5, 0/75$) پخت داده شده در دمای 900°C برای ۱ h.

۴-۵-۳- بررسی‌های طیف‌های FTIR

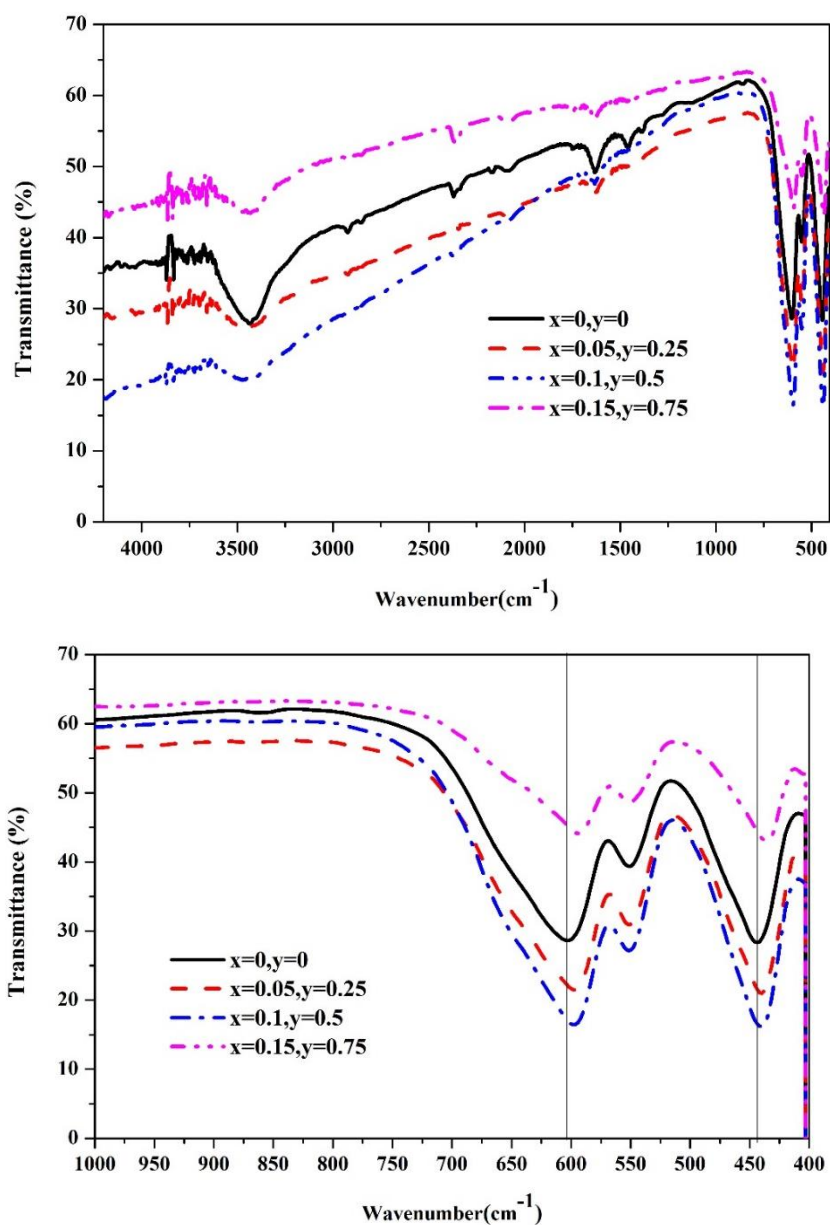
طیف‌های FTIR برای نمونه‌های مورد بررسی در این بخش در شکل ۴-۴۱ نشان داده شده است. مشابه با نمونه‌های مورد بررسی در بخش‌های قبل، نوارهای ارتعاشی در محدوده $440-600\text{ cm}^{-1}$ برای نمونه‌های پخت داده شده در دمای 900°C به پیوندهای ارتعاشی بین آنیون‌های اکسیژن و کاتیون‌های آهن در جایگاه‌های هشت وجهی نسبت داده می‌شوند. همچنین نوارهای ارتعاشی در محدوده $564-604\text{ cm}^{-1}$ به پیوند Fe-O در جایگاه‌های چهاروجهی مربوط می‌شوند.

این نوارهای ارتعاشی تشکیل ساختار فریت شش‌گوشی را تایید می‌کنند [۲۸، ۹۹]. جابه جایی‌های کوچک مشاهده شده در مکان‌های قله‌های مشاهده شده در طیف نمونه‌های جانمایی شده نسبت به فریت استرانسیوم می‌تواند به تغییر در طول پیوند Fe-O برای جایگاه‌های چهاروجهی و هشت وجهی به علت جانمایی یون‌های Sr^{2+} با یون‌های Ca^{2+} و یون‌های Fe^{3+} با یون‌های Zn^{2+} و شعاع‌های کاتیونی متفاوت آن‌ها مربوط باشد. این جانمایی‌ها منجر به تغییر و انحراف در شبکه به عنوان مثال تغییر در ثابت‌های شبکه، تنش‌ها و ایجاد تپی‌جا در نمونه‌ها می‌شوند که منجر به تغییر در طول پیوندهای Fe-O می‌گردند.

همانند موارد مشاهده شده برای نمونه‌های تهیه شده در بخش قبل، قله‌ی جذب پهن در عدد موج بین $3437\text{--}3442\text{ cm}^{-1}$ و بعضی قله‌های ضعیف در محدوده‌ی عدد موج $1462\text{--}2374\text{ cm}^{-1}$ برای نمونه‌های مختلف در شکل ۴-۴۱ مربوط به پیوند O-H ناشی از رطوبت جذب شده در نمونه‌ها می‌باشد [۹۹، ۱۲۸].

۴-۵-۴- اندازه گیری‌های مغناطیسی

حلقه‌های پسماند اندازه گیری شده در دمای اتاق برای نمونه‌های فریت شش‌گوشی استرانسیوم جانمایی شده با روی و کلسیم در شکل ۴-۴۲ نشان داده شده‌اند. مقادیر به دست آمده برای مغناطش اشباع (Ms)، میدان وادارندگی (Hc)، مغناطش باقیمانده (Mr) و نسبت Mr/Ms در جدول ۴-۱۲ بیان شده‌اند. از آنجا که نمونه‌ها تا میدان اعمالی ۸ kOe اشباع نشده‌اند، مقادیر Ms از برون یابی منحنی-های M بر حسب $1/H^2$ محاسبه شده‌اند [۶۴]. مقدار Ms با افزایش مقدار جانمایی Ca و Zn به طور پیوسته کاهش می‌یابد و به مقدار 21.02 emu/g برای نمونه‌ی $x = 0.15$; $y = 0.75$ (Sr_{0.85}Ca_{0.15}Fe_{11.25}Zn_{0.75}O₁₉) افت می‌کند. کاهش مغناطش اشباع با جای‌نشانی کاتیون دو ظرفیتی مانند Ni^{2+} ، Co^{2+} [۱۴۰، ۱۴۳] و Zn^{2+} [۱۴۴] به جای کاتیون‌های Fe^{3+} در فریت‌های شش‌گوشی استرانسیوم و باریوم هم گزارش شده است.



شکل ۴-۱۱ (بالا) طیف‌های FTIR برای نمونه‌های $(x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.15; y = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75)$ $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ پخت داده شده در دماهای ۹۰۰ درجه سانتی گراد برای یک ساعت. (پایین) بزرگنمایی بازه‌ی $400-1000\text{ cm}^{-1}$ مربوط به جایگاه‌های هشت وجهی و چهاروجهی.

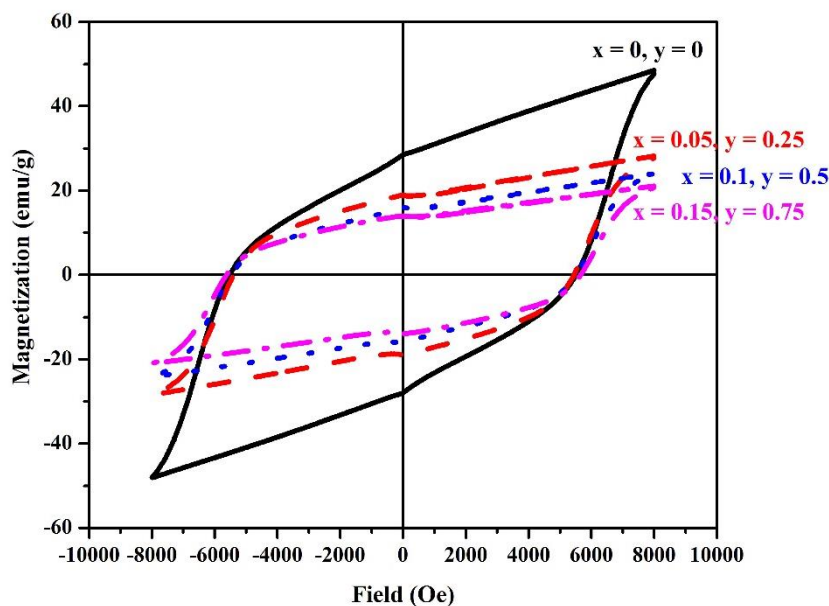
فریت شش‌گوشی استرانسیوم خالص ویژگی‌های فری مغناطیسی دارد که در ساختار آن یون‌های آهن در پنج جایگاه زیرشبکه‌ی متفاوت که با ۱۲ کاتیون Fe^{3+} اشغال می‌کند. سه جایگاه ۲a، ۲b و ۱۲k با کاتیون‌های Fe^{3+} جهت اسپینی بالا دارند. در حالی که دو جایگاه $4f_1$ و $4f_2$ کاتیون‌های Fe^{3+} با جهت اسپینی پایین دارند. برای نمونه‌های $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ، اگر همه‌ی جایگاه‌های زیرشبکه با کاتیون-

های Fe^{3+} اشغال شده باشد، گشتاور مغناطیسی آن برابر با $20 \mu_B$ خواهد بود. پژوهش‌های مختلف گزارش کرده‌اند که کاتیون‌های Zn^{2+} در جایگاه‌های $4f_1$ [۱۴۵-۱۴۸]، $2b$ [۱۴۴]، $4f_7$ و $12k$ [۱۴۹] می‌توانند جایگزین کاتیون‌های Fe^{3+} شوند. بنابراین کاهش مقدار M_s با افزایش جای‌نشانی Ca و Zn ناشی از این حقیقت است که بیشتر یون‌های غیر مغناطیسی Zn^{2+} در جایگاه‌هایی که اسپین‌شان در جهت بالاست (۲b و ۱۲k) قرار گرفته‌اند. بنی اسدی^۱ و همکاران کاهش مغناطش اشباع را با افزایش جای‌نشانی کاتیون‌های غیرمغناطیسی Ti^{4+} و Zn^{2+} در نمونه‌های $\text{SrFe}_{12-x}\text{Ti}_{x/2}\text{Zn}_{x/2}\text{O}_{19}$ گزارش کرده‌اند و این افزایش را به اشغال جایگاه‌های با جهت اسپینی بالا توسط کاتیون غیر مغناطیسی مرتبط دانسته‌اند [۱۳۵]. همچنین توپکایا^۲ تغییر مغناطش اشباع را در نمونه‌های $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ($0/0 \leq x \leq 0/3$) را به اشغال کاتیون‌های Zn^{2+} در جایگاه‌های با اسپین بالا نسبت داده است [۱۵۰]. عامل دیگر در کاهش مغناطش اشباع، می‌تواند اندازه‌ی بزرگتر شعاع یون‌های Zn^{2+} در مقایسه با یون‌های Fe^{3+} باشد که منجر به کاهش جفت شدگی تبادلی^۳ می‌شود. جاننشانی یون‌های دیامغناطیس Ca^{2+} و Zn^{2+} مغناطش خالص ماده را تغییر می‌دهد، بنابراین حضور بیشتر روی با افزایش مقدار جا-نشانی Zn^{2+} در ساختار فریت شش‌گوشی برهمکنش ابرتبادلی را در $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ کاهش می‌دهد. این می‌تواند منجر به کج شدگی اسپینی شود که از طریق کاهش عدد مگنتون (n_B) قابل تایید است [۱۳۸، ۱۵۱، ۱۵۲]. عدد مگنتون از رابطه‌ی (۴-۱) محاسبه شده و در جدول ۴-۱۲ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود عدد مگنتون با افزایش مقدار جای‌نشانی Ca و Zn کاهش می‌یابد.

¹ Baniasadi

² Topkaya

³ Exchange coupling



شکل ۴-۲۲ حلقه‌های پسماند برای نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5$ ؛ $y = 0/0, 0/0.25, 0/0.5, 0/0.75$) پخت شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت.

جدول ۴-۱۲ پارامترهای مغناطیسی به دست آمده از حلقه‌های پسماند برای نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/1.5$ ؛ $y = 0/0, 0/0.25, 0/0.5, 0/0.75$) پخت شده در دماهای ۹۰۰ درجه سانتی گراد.

Hc (Oe)	$n_B(\mu_B)$	Mr/Ms	Mr (emu/g)	Ms (emu/g)	نمونه
۵۵۲۰	۸/۹۷	۰/۶۰۸	۲۸/۶۵۹	۴۷/۱۴	$x=0/0, y=0/0$
۵۴۳۰	۵/۳۷	۰/۶۶۹	۱۸/۸۹۸	۲۸/۲۵	$x=0/0.5, y=0/0.25$
۵۵۰۵	۴/۵۹	۰/۶۶۷	۱۶/۰۹۰	۲۴/۱۳	$x=0/1, y=0/0.5$
۵۶۴۵	۳/۹۹	۰/۶۶۰	۱۳/۸۷۳	۲۱/۰۲	$x=0/1.5, y=0/0.75$

ساختار مغناطیسی از لحاظ تک حوزه مغناطیسی بودن یا چند حوزه مغناطیسی بودن می‌تواند از طریق نسبت M_r/M_s بررسی شود. اگر $M_r/M_s \geq 0.5$ باشد، رفتار تک حوزه مغناطیسی داریم، در حالی که اگر $M_r/M_s \leq 0.5$ با رفتار چند حوزه‌ی مغناطیسی مواجه هستیم [۲۵، ۱۱۵]. نسبت‌های M_r/M_s نشان داده شده در جدول ۴-۱۲ در بر دارنده‌ی این حقیقت هستند که نمونه‌ها به صورت ساختارهایی با تک حوزه‌ی مغناطیسی رفتار می‌کنند. همچنین مقادیر گزارش شده برای قطر بحرانی D_m برای رفتار تک حوزه‌ی مغناطیسی در فریت شش گوشه‌ی استرانسیوم ۳۶۷ nm [۲۷، ۱۰۷]، ۶۵۰ [۶۶] و ۷۴۰ nm [۱۱۶] می‌باشد. با توجه به توزیع اندازه‌ی ذرات نشان داده شده در شکل

۳۹-۴ و شکل ۴-۴۰، اندازه‌ی ذرات کمتر از ۳۵۰ nm می‌باشد که می‌تواند تاییدی بر رفتار تک حوزه‌ی مغناطیسی ذرات نمونه‌ها باشد. بنابراین نمونه‌های فریت شش‌گوشی استرانسیوم جانشانی شده با روی و کلسیم برای کاربردهایی مانند ذخیره سازی داده با چگالی بالا^۱ و آهنرباهای دائمی مناسب می‌باشند [۶۶].

همان طور که در جدول ۴-۱۲ دیده می‌شود با افزایش در مقدار جانشانی، در ابتدا وادارندگی از مقدار Oe ۵۵۲۰ برای $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ به مقدار Oe ۵۴۳۰ برای $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{11.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{19}$ در حدود ۱/۶۳٪ کاهش می‌یابد و سپس به مقدار Oe ۵۶۴۵ برای $\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{11.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}_{19}$ در حدود ۲/۲۶٪ افزایش می‌یابد. این تغییرات به اثرات اندازه‌ی ذره، فاز اضافی در نمونه‌ها [۱۵۳] و توزیع کاتیونی نسبت داده می‌شود [۱۵۴، ۱۵۵]. کاهش در وادارندگی برای نمونه‌ی $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{11.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{19}$ ناشی از جای‌نشانی کاتیون‌های Fe^{3+} با کاتیون‌های Zn^{2+} در جایگاه‌های هشت وجهی ۲b می‌باشد. نشان داده شده است که جایگاه‌های ۲b بیشترین سهم در وادارندگی را دارند [۱۳۷]. مندوزا^۲ و همکاران در پژوهش‌هایشان در فریت‌های شش‌گوشی باریوم جای‌نشانی شده با Zn-Sn [۱۵۵] و مظفری^۳ و همکاران برای فریت شش‌گوشی استرانسیوم جای‌نشانی شده با Mn-Ni-Ti [۱۵۴] بیان کرده‌اند که جای‌نشانی Fe^{3+} به ترتیب با Sn^{4+} و Ni^{2+} در جایگاه‌های ۲b منجر به کاهش وادارندگی می‌شود. افزایش در وادارندگی برای نمونه‌ی $\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{11.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}_{19}$ ناشی از افزایش در میانگین اندازه‌ی ذرات (شکل ۴-۴۰) می‌باشد. از آنجا که این ذرات تک حوزه‌ی مغناطیسی هستند افزایش در اندازه‌ی ذرات باعث افزایش وادارندگی می‌شود [۱۵۶]. همچنین وجود فاز ثانویه‌ی غیر مغناطیسی ZnFe_2O_4 باعث افزایش وادارندگی می‌شود [۱۵۷، ۱۹]. هنگامی که دانه‌های فریت شش-گوشی به وسیله‌ی فاز غیر مغناطیسی یا ضعیف از لحاظ مغناطیسی از هم جدا می‌شوند، امکان پیوستگی شار مغناطیسی کاهش پیدا می‌کند و دانه‌های تنها به رفتاری تک حوزه میل می‌کنند که

¹ Magnetic Storage media of high density

² Mendoza

³ Mozaffari

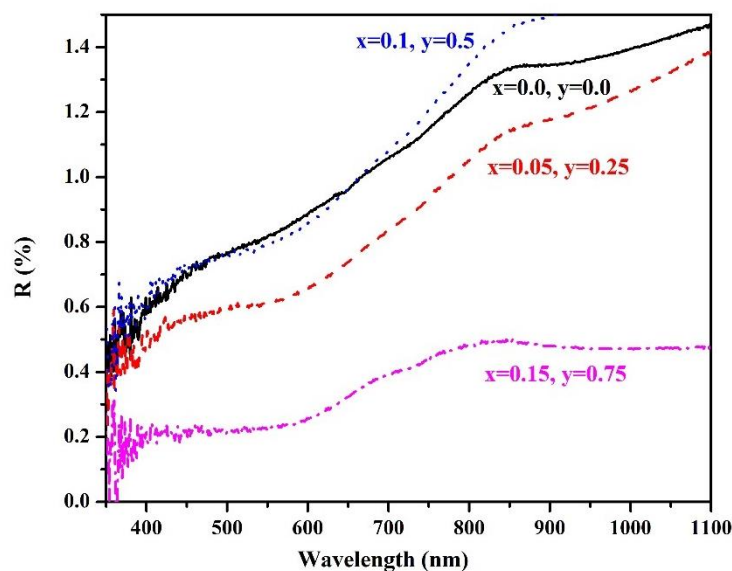
باعث افزایش وادارندگی می‌شود [۱۲۳]. این اثر در مواد کامپوزیتی فریت-تیتانات^۱ (فریت کبالت و تیتانات باریوم) هم مشاهده شده است که فریت کبالت میدان وادارندگی بزرگتری در مقایسه با هنگامی که تک فاز هست نشان می‌دهد [۱۲۳، ۱۲۴]. همچنین فاز غیر مغناطیسی می‌تواند به صورت یک مرکز قفل شدگی برای حرکت دیواره حوزه‌ها عمل کند [۷۴].

۴-۵-۵- ویژگی‌های اپتیکی

طیف‌های بازتابی فریت‌های شش‌گوشی استرانسیوم آلائیده شده با کلسیم و روی در شکل ۴-۴۳ نشان داده شده است. همان طور که دیده می‌شود آرایش Ca و Zn بازتاب را برای نمونه‌های $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{11.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{19}$ و $\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{11.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}_{19}$ در کل محدوده‌ی طول موجی اندازه‌گیری شده (۱۱۰۰-۳۰۰ nm) کاهش می‌دهد. بیشینه کاهش بازتاب برای نمونه‌ی $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{11.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{19}$ ، $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ می‌باشد. برای سه نمونه‌ی $\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{11.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}_{19}$ و $\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{11.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{19}$ ، با افزایش طول موج، بازتاب به طور پیوسته افزایش می‌یابد. ولی بازتاب برای نمونه‌ی $\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{11.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}_{19}$ در محدوده‌های طول موجی کمتر از ۶۰۰ nm و بیشتر از ۸۵۰ nm به ترتیب دارای مقادیر ثابت ۰/۲٪ و ۰/۴٪ می‌باشد و در محدوده‌ی طول موجی بین آن‌ها (۶۰۰-۸۵۰ nm) به طور پیوسته از ۰/۲٪ به ۰/۴٪ افزایش می‌یابد. مقادیر گاف نواری (Eg) برای نمونه‌های تهیه شده با استفاده از طیف‌های بازتابی و محاسبه تابع کوبلکا-مانک (رابطه ۲-۱۵) و سپس رسم منحنی‌های $(F(R)h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برون یابی قسمت خطی منحنی‌ها به صورتی که در شکل ۴-۴۴ نشان داده شده است، به دست آمدند. مقادیر گاف‌های نواری نمونه‌ها در جدول ۴-۱۳ بیان شده‌اند. مقادیر به دست آمده نشان می‌دهند که گاف‌های نواری به دست آمده برای نمونه‌ها با افزایش مقدار Ca/Zn از مقدار ۱/۵۹ eV تا ۱/۷۲ eV (۸/۲٪ افزایش) تغییر می‌کنند. این مقادیر نزدیک به مقادیر گزارش شده برای فریت شش‌گوشی استرانسیوم می‌باشند [۲۸، ۱۵۸، ۱۵۹]. افزایش

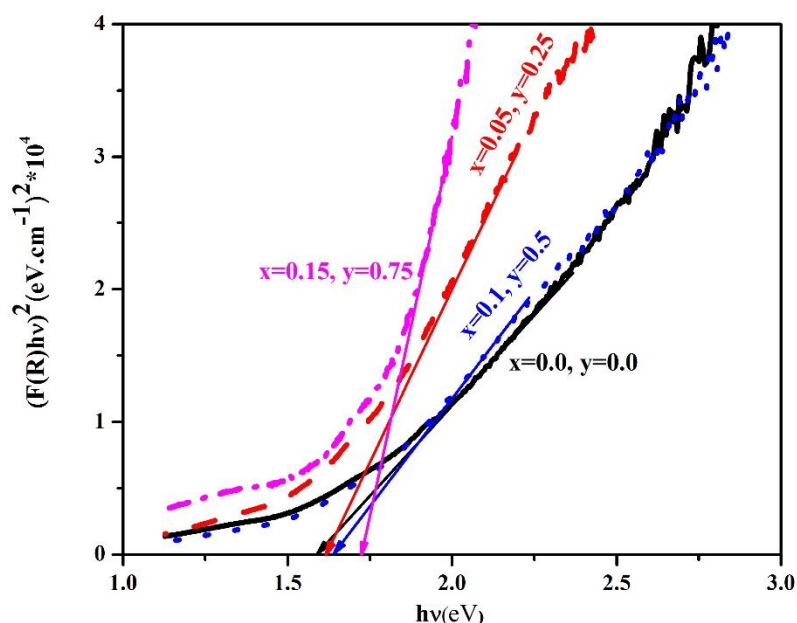
¹ Composite ferrite-titanate materials

گاف نواری می‌تواند ناشی از کاهش کرنش در نمونه‌ها و به تبع آن کاهش نقص در نمونه‌ها و همچنین افزایش در ثابت شبکه (جدول ۴-۱۱) و بازآرایی اربیتال‌های مولکولی و انحراف القا شده در جایگاه‌های ساختار فریت شش‌گوشی به خاطر جانشانی کاتیون‌های Ca و Zn باشد که به علت شعاع کاتیونی متفاوت با کاتیون‌های Sr و Fe ایجاد می‌شوند [۱۶۰، ۱۶۱]. راگهورام^۱ و همکاران افزایش گاف نواری از مقدار $3/502 \text{ eV}$ به $3/714 \text{ eV}$ با جانشانی کاتیون‌های La^{3+} در نمونه‌های $(y = 0/2 - 0/8)$ $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8-y}\text{La}_y\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ را ناشی از تغییر فاصله‌ی پیوندی بین اتم‌های اکسیژن و فلز دانسته‌اند [۱۶۲]. همچنین افزایش بیشتر گاف نواری برای نمونه‌ی $\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{11.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}_{19}$ در مقایسه با نمونه‌های دیگر می‌تواند ناشی از فاز ثانویه‌ی ZnFe_2O_4 در این نمونه باشد. چون گاف نواری برای ZnFe_2O_4 برابر با $2/15 \text{ eV}$ [۱۶۳] و $2/13 \text{ eV}$ [۱۶۴] گزارش شده است، فاز ثانویه‌ی موجود در نمونه‌های $\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{11.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{19}$ و $\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{11.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}_{19}$ باعث افزایش بیشتر در مقدار گاف نواری در مقایسه با نمونه‌های خالص می‌شود.



شکل ۴-۳ طیف‌های بازتاب بر حسب طول موج برای نمونه‌های $(y = 0/0, 0/25, 0/50, 0/75)$ ؛ $x = 0/1, 0/05$
 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/05$)

¹ Raghuram



شکل ۴-۴ منحنی های $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv برای نمونه های $(x=0.0, 0.1, 0.15; y=0.0, 0.25, 0.5, 0.75)$ $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$ پخت داده شده در دماهای ۹۰۰ درجه سانتی گراد.

جدول ۴-۱۳ گاف نواری اپتیکی نمونه های $(x=0.0, 0.05, 0.1, 0.15; y=0.0, 0.25, 0.5, 0.75)$ $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$

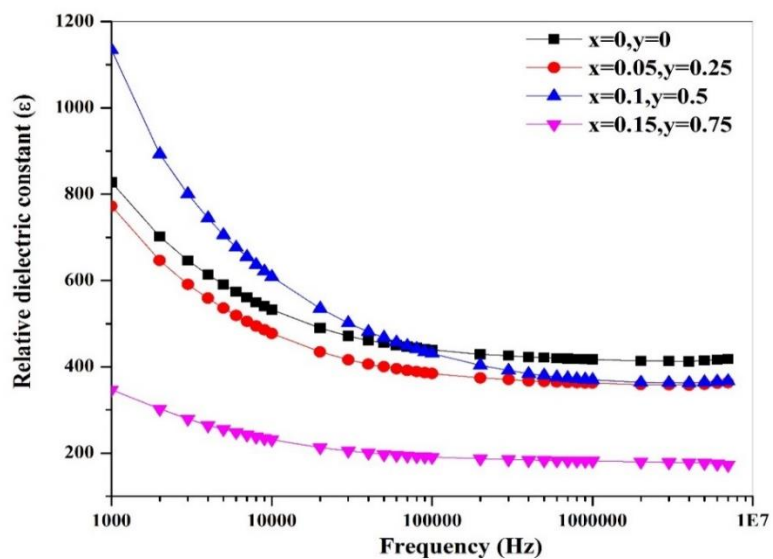
نمونه	$x=0.0, y=0.0$	$x=0.05, y=0.25$	$x=0.1, y=0.5$	$x=0.15, y=0.75$
گاف نواری (eV)	۱/۵۹	۱/۶۱	۱/۶۴	۱/۷۲

۴-۵-۶ ویژگی های دی الکتریک

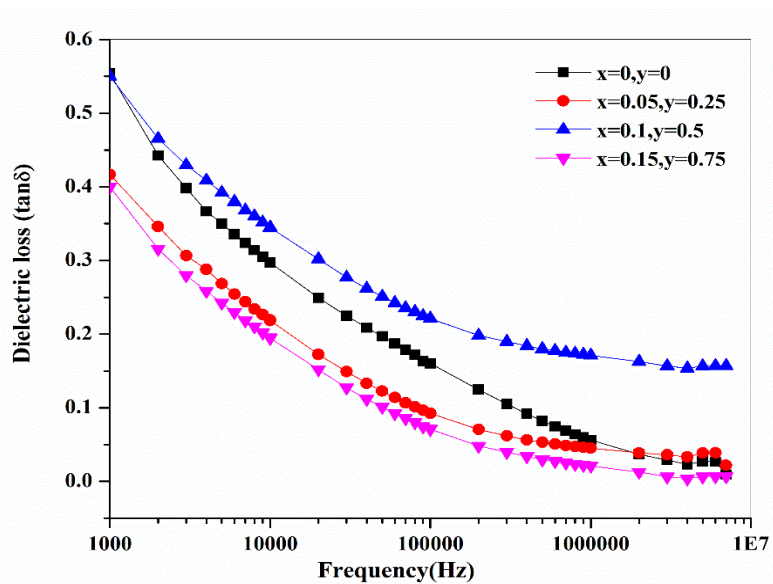
در شکل ۴-۴۵ و شکل ۴-۴۶ تغییر ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک را بر حسب فرکانس نشان داده شده است. همان طور که دیده می شود در همه نمونه ها، ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک در بسامدهای کم، بیشترین مقدار را دارند و با افزایش بسامد، مقدار آنها کاهش یافته و در بسامدهای بالا ثابت باقی می ماند. بنا به نظریه ماکسول - ویگنر، به علت نقش دانه ها و مرزدانه ها در فرکانس های مختلف، ثابت دی الکتریک و اتلاف دی الکتریک با افزایش فرکانس، به سرعت کاهش می یابند. با توجه به مقاومت بالا در مرزدانه ها و تفاوت رسانندگی در دانه ها و مرزدانه ها، در طول تبادل الکترون بین یون های Fe^{2+} و Fe^{3+} ، الکترون ها از میان دانه ها عبور کرده و به مرزدانه ها می رسند، ولی به علت مقاومت بالای مرزدانه ها، الکترون ها در مرزدانه ها انباشته شده که

سبب قطبش سطحی در اثر انباشت بار و ایجاد ساختار دو لایه ای می‌شوند و در نتیجه منجر به مقدار بالایی از ثابت دی‌الکتریک در بسامدهای پایین می‌شود. 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 یون Fe^{+2} و Fe^{+3} نمی‌تواند از میدان متناوب اعمالی پیروی کند و در بسامدهای بالاتر ثابت دی‌الکتریک مقداری ثابت خواهد داشت. کاهش اتلاف دی‌الکتریک با افزایش فرکانس نیز از رفتارهای طبیعی در فریت‌هاست و بر این اساس توضیح داده می‌شود که در گستره بسامدهای پایین به دلیل انباشت الکترون‌ها در مرزدانه‌ها و مقاومت بالای مرزدانه‌ها باعث می‌شود که انرژی زیادی برای انتقال الکترون بین یون‌های Fe^{3+} و Fe^{2+} نیاز باشد که منجر به اتلاف بسیار در ماده‌ی دی‌الکتریک می‌شود. در گستره 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 صرف می‌شود، از این رو اتلاف کاهش می‌یابد. علاوه بر این مقدار اتلاف دی‌الکتریک فریت‌ها به عوامل دیگری مانند چگالی، تخلخل، اندازه‌ی دانه‌ها، غلظت یون‌های Fe^{+2} و همگنی ساختار که به نوبه‌ی خود به ترکیب و شرایط ساخت وابسته است، بستگی دارد [۴۲].

دیده می‌شود که نمونه‌هایی با اندازه دانه (ذرات) بزرگتر که منجر به مرز دانه‌های کمتری می‌شود یعنی نمونه $Sr_{0.85}Ca_{0.15}Fe_{11.25}Zn_{0.75}O_{19}$ کمترین ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک را دارد و نمونه $Sr_{0.9}Ca_{0.19}Fe_{11.5}Zn_{0.5}O_{19}$ که از دانه‌های کوچک‌تری تشکیل شده است، بیشترین ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک را دارد [۶۷، ۱۶۵]. به جز نمونه $Sr_{0.9}Ca_{0.19}Fe_{11.5}Zn_{0.5}O_{19}$ که در اثر آلاینش مقدار ثابت دی‌الکتریک و اتلاف آن افزایش یافته است در بقیه نمونه‌ها آلاینش کلسیم و روی باعث کاهش مقدار ثابت دی‌الکتریک و اتلاف نسبت به نمونه بدون آلاینش شده است.



شکل ۴-۵ تغییرات ثابت دی الکتریک بر حسب فرکانس برای نمونه‌های ($y = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75$ ؛ $x = 0.15$)، $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$ ($x = 0.0, 0.05, 0.1$)



شکل ۴-۶ تغییرات اتلاف دی الکتریک بر حسب فرکانس برای نمونه‌های ($y = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75$ ؛ $x = 0.15$)، $Sr_{1-x}Ca_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$ ($x = 0.0, 0.05, 0.1$)

۴-۶- مطالعه تاثیر جای‌نشانی منیزیم به جای استرانسیوم و روی به

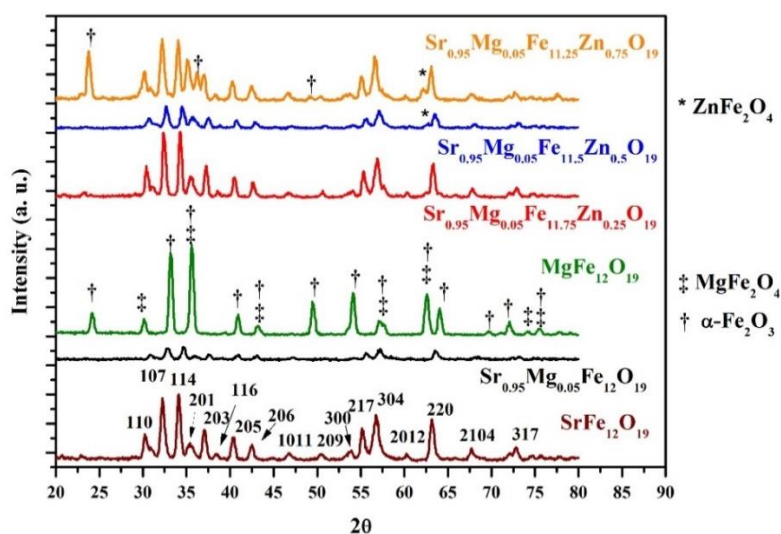
جای آهن در $Sr_{1-x}Mg_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$

در این بخش به بررسی اثر جای‌نشانی منیزیم به جای استرانسیوم و روی به جای آهن در فریت

شش‌گوشی استرانسیوم ($\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 1/0$ ؛ $y = 0/0, 0/2.5, 0/5, 0/7.5$) می‌پردازیم. نمونه‌های مورد بررسی به روش سل ژل خود احتراقی تهیه شدند و در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت پخت داده شدند. تصاویر FESEM هم نانوذره بودن نمونه‌ها را تایید کردند. در ادامه اندازه‌گیری‌های مغناطیسی و اپتیکی به منظور بررسی اثر این جانشانی‌ها بر ویژگی‌های فریت شش‌گوشی استرانسیوم انجام شد.

۴-۶-۱- اندازه‌گیری‌های پراش پرتو ایکس

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های فریت شش‌گوشی جانشانی شده با منیزیم و روی در شکل ۴-۴۷ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود برای نمونه‌ی $\text{MgFe}_{12}\text{O}_{19}$ ساختار فریت شش‌گوشی تشکیل نشده و کل نمونه فازهای اکسید آهن هماتایت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) و فریت منیزیم (MgFe_2O_4) با ساختار اسپینل می‌باشد. الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های دیگر منطبق با ساختار فریت شش‌گوشی استرانسیوم با شماره مرجع ۱۳۴۰-۰۳۳-۰۰ می‌باشند. نمونه‌های $\text{Sr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ و $\text{Sr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{11.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{19}$ تکفاز بوده ولی نمونه‌ی $\text{Sr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{11.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{19}$ دارای فاز ثانویه‌ی فریت روی (ZnFe_2O_4) به مقدار ۶٪ و $\text{Sr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{11.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}_{19}$ دارای فازهای ثانویه‌ی فریت روی (ZnFe_2O_4) و اکسید آهن هماتایت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) به ترتیب به مقدار ۹٪ و ۱۰٪ می‌باشد. طیف‌های XRD نمونه‌ها به منظور به دست آوردن پارامترهای ساختاری ثابت شبکه (a و c)، اندازه بلورک و کرنش با استفاده از بهسازی ریتولد مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. کمیت‌های σ و R مربوط به کیفیت بهسازی ریتولد در جدول ۴-۱۴ بیان شده‌اند و مقایسه‌ای به طیف‌های XRD تجربی و شبیه‌سازی شده با روش ریتولد در شکل ۴-۴۸ نشان داده شده است که نشان دهنده‌ی برازشی قابل قبول از داده می‌باشند.

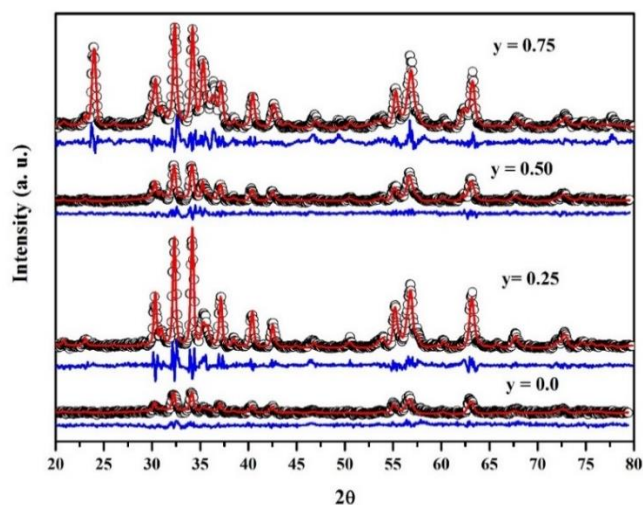


شکل ۴-۷ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های فریت شش‌گوشی ($x = 0/0, 0/0.5, 1/0; y = 0/0, 0/25, 0/5, 0/75$) $Sr_{1-x}Mg_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$

جدول ۴-۱۴ مقادیر σ و R بهسازی ریتولد الگوهای پراش پرتو ایکس فریت‌های شش‌گوشی ($0/25, 0/5, 0/75$)

$$Sr_{1-x}Mg_xFe_{12-y}Zn_yO_{19} \quad (x = 0/0, 0/0.5; y = 0/0)$$

نمونه	σ	R_w	R_{exp}	R_b
$x = 0/0, y = 0/0$	۲/۴۹	۱۳/۵۴	۵/۴۲	۱۰/۱۵
$x = 0/0.5, y = 0/0$	۲/۰۸	۱۷/۵۷	۸/۴۱	۱۳/۴۰
$x = 0/0.5, y = 0/25$	۲/۶۹	۱۷/۸۱	۶/۶۱	۱۳/۶۹
$x = 0/0.5, y = 0/5$	۲/۳۳	۲۱/۳۳	۹/۱۵	۱۵/۲۰
$x = 0/0.5, y = 0/75$	۲/۹۹	۱۶/۸۹	۵/۶۳	۱۲/۶۴



شکل ۴-۸ بهسازی ریتولد برای نمونه‌های ($y = 0/0, 0/25, 0/50, 0/75$) $Sr_{0.95}Mg_{0.05}Fe_{12-y}Zn_yO_{19}$

جدول ۴-۱۵ پارامترهای ساختاری نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_{12}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/2.5, 0/5, 0/7.5$) به دست آمده از بهسازی ریتولد الگوهای پراش پرتو ایکس. Zn_yO_{19}

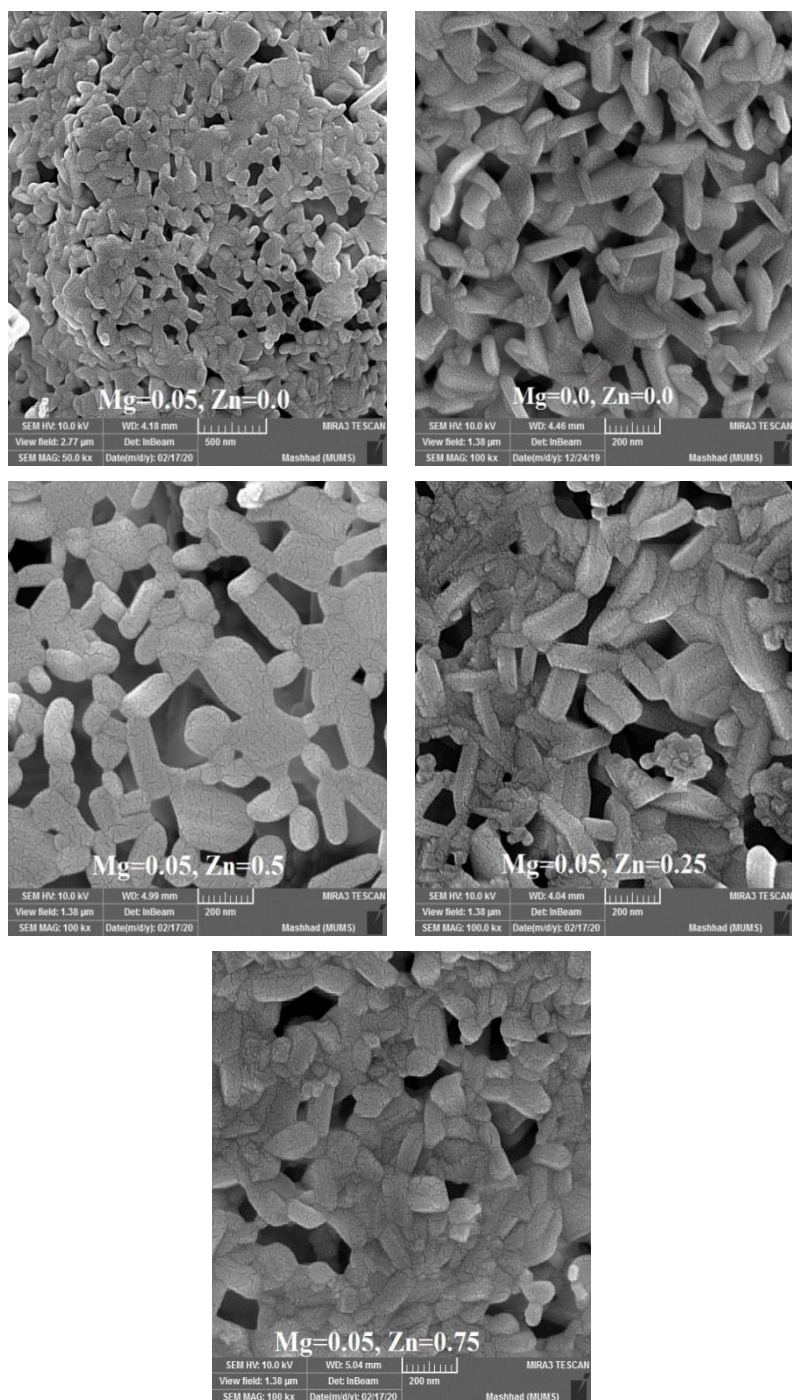
نمونه	a (Å)	c (Å)	c/a	اندازه متوسط بلورکها (nm)	کرش ($\times 10^{-3}$)
$x = 0/0, y = 0/0$	۵/۸۷۴	۲۳/۰۲۳	۳/۹۲	۳۷/۰۲	۱/۸۹۷
$x = 0/0.5, y = 0/0$	۵/۸۷۲	۲۳/۰۲	۳/۹۲	۶۰/۲۲	۱,۹۹۲
$x = 0/0.5, y = 0/2.5$	۵/۸۸۶	۲۳/۰۷	۳/۹۲	۵۹/۹۱	۱/۷۷۳
$x = 0/0.5, y = 0/5$	۵/۸۹۱	۲۳/۰۸۹	۳/۹۲	۷۸/۰۴	۱/۸۶۷
$x = 0/0.5, y = 0/7.5$	۵/۸۹۰	۲۳/۰۹۰	۳/۹۲	۸۰/۷۷	۱/۸۸۳

مقادیر پارامترهای شبکه به دست آمده از بهسازی ریتولد در جدول ۴-۱۵ نشان داده شده‌اند. همان طور که دیده می‌شود با جای‌نشانی کاتیون‌های Mg^{2+} به جای کاتیون‌های Sr^{2+} در فریت شش‌گوشی استرانسیوم ثابت‌های شبکه a و c به علت کوچکتر بودن شعاع یونی کاتیون منیزیم نسبت به استرانسیوم، کاهش می‌یابند. همچنین با جانشانی کاتیون Zn^{2+} به جای Fe^{3+} در همه نمونه‌ها افزایش در ثابت‌های شبکه‌ای a و c دیده می‌شود که این امر ناشی از بزرگتر بودن شعاع یونی Zn^{2+} نسبت به Fe^{3+} می‌باشد. علت دیگر این تغییرات در پارامترهای شبکه تهی‌جا‌های اکسیژن ایجاد شده در ساختار فریت شش‌گوشی می‌باشد [۱۶۶].

۴-۶-۲- تصویرهای FESEM

تصویرهای FESEM از نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_{12}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1, 0/2.5, 0/5, 0/7.5$) پخت داده شده در دمای 900°C در شکل ۴-۴۹ نشان داده شده‌اند. نمونه‌ها دارای ذراتی میل‌های شکل با طولی در حدود ۲۰۰ nm و قطر متغیر از حدود ۵۰ nm تا ۱۰۰ nm هستند. با توجه به مورفولوژی و اندازه ذرات در شکل ۴-۴۹ تغییرات منظمی در اندازه و شکل ذرات با جانشینی روی و منیزیم دیده نمی‌شود. نمونه‌ها دارای توزیعی از ذرات کوچکتر از ۱۰۰ nm تا ذرات بزرگ هستند و همان طور که دیده می‌شود ذرات بزرگ از کلوخه شدن ذرات کوچک‌تر بر اثر ویژگی‌های مغناطیسی

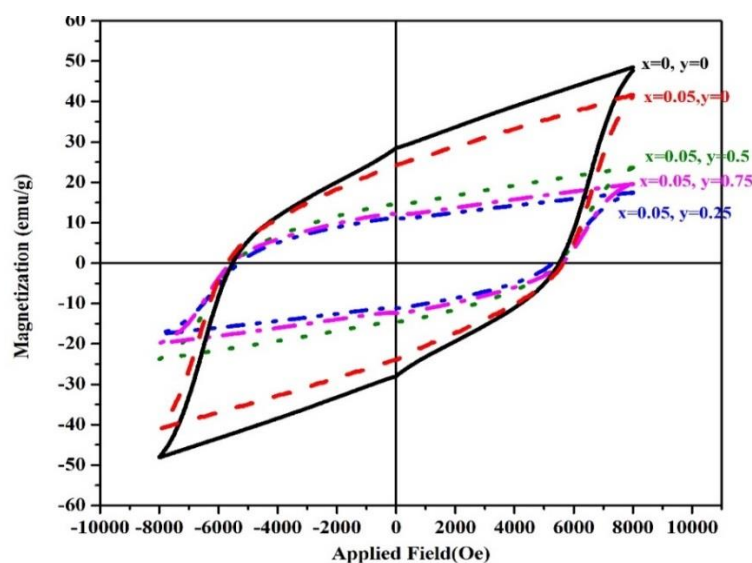
ایجاد شده‌اند. همچنین به نظر می‌رسد که آرایش کاتیون Zn باعث ایجاد تخلخل در نانوذرات شده است. افزایش تخلخل در اثر آرایش کاتیون Zn توسط سایرین نیز مشاهده شده است [۱۶۷, ۱۶۸].



شکل ۴-۴۹ تصاویر FESEM برای نمونه‌های ($x = 0/0, 0/0.5$; $y = 0/0, 0/0.25, 0/0.5, 0/0.75$) $\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$.

۴-۶-۳- اندازه گیری های مغناطیسی

حلقه های پسماند اندازه گیری شده برای نمونه های فریت شش گوشه استرانسیوم جانشانی شده با منیزیم و روی در شکل ۴-۵۰ نشان داده شده اند. مقادیر به دست آمده برای مغناطش اشباع (M_s)، میدان وادارندگی (H_c)، مغناطش باقیمانده (M_r)، عدد مگنتون (n_B) و نسبت M_r/M_s در جدول ۴-۱۶ نشان داده شده اند. مقدار M_s و n_B با افزایش مقدار جای نشانی Mg و Zn کاهش می یابد و کمترین مقدار M_s برای نمونه ی $x = 0.5$; $y = 0.25$ ($Sr_{0.95}Mg_{0.05}Fe_{11.75}Zn_{0.25}O_{19}$) برابر با $20/16 \text{ emu/g}$ به دست آمد. کاهش مغناطش اشباع با جای نشانی کاتیون دو ظرفیتی کلسیم و روی هم در بخش قبل مشاهده شد. از آنجا که کاتیون های Zn^{2+} در جایگاه های $4f_1$ [۱۴۵-۱۴۸]، $2b$ [۱۴۴]، $4f_2$ و $12k$ [۱۴۹] می توانند جایگزین کاتیون های Fe^{3+} شوند. بنابراین تغییر در مغناطش اشباع را می توان با جایگزینی کاتیون های روی در جایگاه های متفاوت ساختار فریت شش گوشه استرانسیوم توضیح داد. بنابراین کاهش مقدار M_s با افزایش جانشانی Zn ناشی از این حقیقت است که بیشتر یون های غیر مغناطیسی Zn^{2+} در جایگاه هایی که اسپین شان در جهت بالاست ($2b$ و $12k$) قرار گرفته اند.



شکل ۴-۵۰ حلقه های پسماند مغناطیسی نمونه های ($x = 0, 0.05$; $y = 0, 0.25, 0.5, 0.75$) $Sr_{1-x}Mg_xFe_{12-y}Zn_yO_{19}$

جدول ۴-۱۶ پارامترهای مغناطیسی نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_{12}$ ($x = 0/0, 0/0.5, 0/1$; $y = 0/0, 0/0.25, 0/0.5, 0/0.75$) به دست آمده از اندازه گیری‌های حلقه‌های پسماند.

نمونه	$M_s(\text{emu/g})$	$M_r(\text{emu/g})$	M_r/M_s	$H_c(\text{Oe})$	$n_B(\mu_B)$
$x = 0/0, y = 0/0$	۴۷/۱۴	۲۸/۶۳	۰/۶۰۷	۵۵۲۰	۸/۹۶
$x = 0/0.5, y = 0/0$	۴۱/۸	۲۴/۲۹	۰/۵۸۱	۵۷۱۸/۲	۷/۹۲
$x = 0/0.5, y = 0/0.25$	۲۰/۱۶	۱۱/۱۴	۰/۵۵۳	۵۳۳۹/۷۲	۳/۸۲
$x = 0/0.5, y = 0/0.5$	۲۷/۴۷	۱۴/۶۹	۰/۵۳۵	۵۴۸۵/۶۳	۵/۲۲
$x = 0/0.5, y = 0/0.75$	۲۲/۷۶	۱۲/۱۱	۰/۵۳۲	۵۵۹۰/۵۲	۴/۳۴

افزایش مغناطش اشباع برای دو نمونه‌ی با مقادیر $y = 0/5$ و $y = 0/75$ نسبت به نمونه‌ی $y = 0/25$ می‌تواند ناشی از افزایش اندازه بلورک باشد. این افزایش را می‌توان بر طبق مدل هسته پوسته توضیح داد. براساس این مدل هر ذره مغناطیسی دارای یک هسته و یک پوسته می‌باشد که هسته آن از یک نظم مغناطیسی برخوردار و پوسته آن بدون نظم مغناطیسی است و به لایه مرده معروف است. در این مدل هرچه اندازه ذرات بزرگتر باشد اثرات سطح نسبت به حجم کمتر می‌شود در نتیجه مغناطش افزایش می‌یابد [۱۳۵, ۱۵۰, ۱۶۹, ۱۷۰].

ساختار مغناطیسی از لحاظ تک حوزه مغناطیسی بودن یا چند حوزه مغناطیسی بودن می‌تواند از طریق نسبت M_r/M_s بررسی شود. اگر $M_r/M_s \geq 0/5$ باشد، رفتار تک حوزه مغناطیسی داریم، در حالی که اگر $M_r/M_s \leq 0/5$ با رفتار چند حوزه‌ی مغناطیسی مواجه هستیم [۲۵, ۱۱۵]. نسبت‌های M_r/M_s نشان داده شده در جدول ۴-۱۶ نشان می‌دهد که نمونه‌ها به صورت ساختارهایی با تک حوزه‌ی مغناطیسی رفتار می‌کنند. همچنین مقادیر گزارش شده برای قطر بحرانی D_m برای رفتار تک حوزه‌ی مغناطیسی در فریت شش‌گوشی استرانسیوم ۳۶۷ nm [۲۷, ۱۰۷]، ۶۵۰ nm [۶۶] و ۷۴۰ nm [۱۱۶] می‌باشد. با توجه به اینکه توزیع اندازه‌ی ذرات نشان داده شده در شکل ۴-۴۹ کمتر از موارد فوق می‌باشد، می‌تواند تاییدی بر رفتار تک حوزه‌ی مغناطیسی ذرات نمونه‌ها باشد. بنابراین نمونه‌های فریت شش‌گوشی استرانسیوم جانشانی شده با منیزیم و روی هم مانند نانوذرات فریت

شش‌گوشی استرانسیوم جانشانی شده با روی و کلسیم برای کاربردهایی مانند ذخیره سازی مغناطیسی اطلاعات با چگالی بالا و آهنرباهای دائمی مناسب می‌باشند [۶۶].

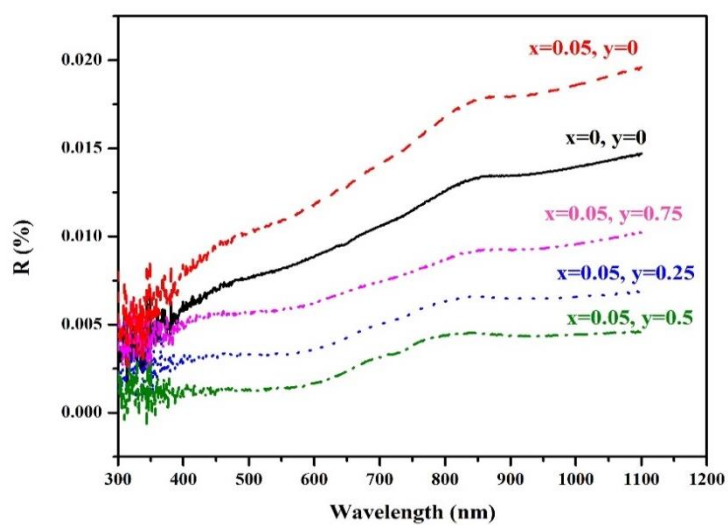
همان طور که در جدول ۴-۱۶ دیده می‌شود با جای‌نشانی کاتیون Mg، در ابتدا وادارندگی از مقدار ۵۵۲۰ Oe برای $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ به مقدار ۵۷۱۸/۲ Oe برای $\text{Sr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ در حدود ۳/۶٪ افزایش می‌یابد که می‌تواند ناشی از افزایش تنش‌ها و نقص‌ها در شبکه به علت جانشانی کاتیون کوچکتر Mg^{2+} به جای Sr^{2+} در ساختار شبکه شش‌گوشی باشد که منجر به افزایش ناهمسانگری ناشی از تنش می‌شود. علت دیگر این افزایش، کاهش اندازه پارامترهای شبکه است که باعث می‌شود اتم‌های مغناطیسی به یکدیگر نزدیک‌تر شوند و سهم ناهمسانگردی مگنتوالاستیک به علت افزایش جفت شدگی بین اسپین‌ها و شبکه افزایش یابد [۱۷۰].

با جانشانی کاتیون Zn وادارندگی نسبت به نمونه $\text{Sr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ کاهش می‌یابد و بیشترین کاهش مربوط به نمونه $\text{Sr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{11.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{19}$ که با ۶/۶٪ کاهش به مقدار ۵۳۳۹/۷۲ Oe می‌رسد. این تغییرات به اثرات اندازه‌ی ذره، فاز اضافی در نمونه‌ها [۱۵۳] و توزیع کاتیونی نسبت داده می‌شود [۱۵۴، ۱۵۵]. کاهش در وادارندگی برای نمونه $\text{Sr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{11.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{19}$ همانند نمونه $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{11.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{19}$ در بخش قبل ناشی از جای‌نشانی کاتیون‌های Fe^{3+} با کاتیون-های Zn^{2+} در جایگاه‌های هشت وجهی ۲b می‌باشد. همان طور که در بخش قبل بیان شد، نشان داده شده است که جایگاه‌های ۲b بیشترین سهم در وادارندگی را دارند [۱۳۷، ۱۵۴، ۱۵۵]. افزایش در وادارندگی برای نمونه $\text{Sr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{11.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}_{19}$ همانند نمونه $\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{11.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{19}$ در بخش قبل، ناشی از افزایش در میانگین اندازه‌ی ذرات (جدول ۴-۱۵ و شکل ۴-۴۹) می‌باشد. از آنجا که این ذرات تک حوزه‌ی مغناطیسی هستند افزایش در اندازه‌ی ذرات باعث افزایش وادارندگی می‌شود. همچنین وجود فاز ثانویه‌ی غیر مغناطیسی ZnFe_2O_4 باعث افزایش وادارندگی می‌شود. فاز غیر مغناطیسی یا ضعیف از لحاظ مغناطیسی، دانه‌های فریت شش‌گوشی را از هم جدا می‌کند در نتیجه امکان پیوستگی شار مغناطیسی کاهش پیدا می‌کند و دانه‌های تنها به رفتاری تک حوزه میل

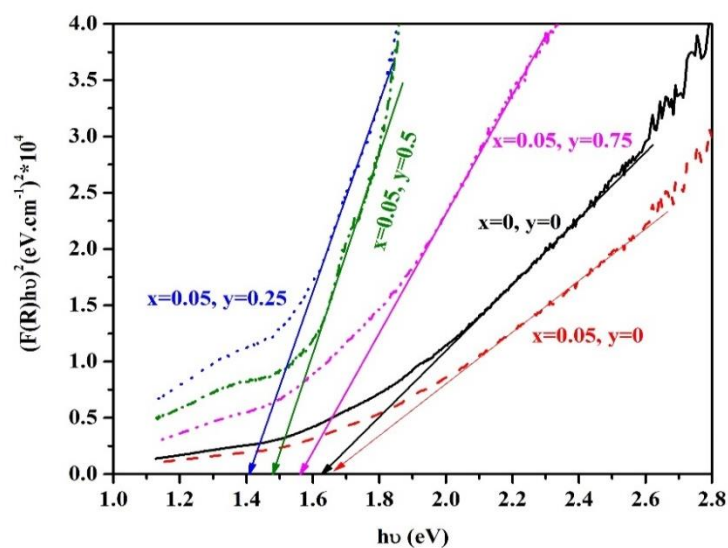
می‌کنند که باعث افزایش وادارندگی می‌شود [۱۲۳، ۱۲۴]. همچنین فاز غیر مغناطیسی می‌تواند به صورت یک مرکز قفل شدگی برای حرکت دیواره حوزه‌ها عمل کند [۷۴].

۴-۶-۴- اندازه گیری‌های اپتیکی

طیف‌های بازتابی فریت‌های شش‌گوشی استرانسیوم آلائیده شده با منیزیم و روی در شکل ۴-۵۱ نشان داده شده است. همان طور که دیده می‌شود آرایش Mg مقدار بازتاب را افزایش می‌دهد. ولی با جانشانی Zn بازتاب کاهش می‌یابد و برای نمونه $\text{Sr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{11.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{19}$ بیشترین کاهش بازتاب اتفاق می‌افتد. برای سه نمونه $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ، $\text{Sr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ و $\text{Sr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{11.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}_{19}$ ، با افزایش طول موج، بازتاب به طور پیوسته افزایش می‌یابد. مقادیر گاف نوار انرژی اپتیکی (Eg) برای نمونه‌های تهیه شده با استفاده از طیف‌های بازتابی مرئی UV و تابع کوپلکا-مونک (رابطه (۲-۱۵)) از منحنی‌های $(F(R)h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برون یابی قسمت خطی منحنی‌ها به صورتی که در شکل ۴-۵۲ نشان داده شده است، به دست آمدند. مقادیر گاف نواری در جدول ۴-۱۷ نشان داده شده‌اند. این مقادیر نزدیک به مقادیر گزارش شده برای فریت شش‌گوشی استرانسیوم می‌باشند [۲۸، ۱۵۸، ۱۵۹]. افزایش گاف نواری برای نمونه $\text{Sr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ می‌تواند بازآرایی اربیتال‌های مولکولی و انحراف القا شده در جایگاه‌های ساختار فریت شش‌گوشی به خاطر جای‌نشانی کاتیون‌های Mg باشد که به علت شعاع کاتیونی متفاوت با کاتیون‌های Sr ایجاد می‌شوند [۱۶۰، ۱۶۱]. همچنین افزایش گاف نواری برای نمونه‌های $\text{Sr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{11.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{19}$ و $\text{Sr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{11.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}_{19}$ در مقایسه با نمونه $\text{Sr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{11.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{19}$ می‌تواند ناشی از فاز ثانویه ZnFe_2O_4 در این نمونه‌ها باشد. چون گاف نواری برای ZnFe_2O_4 برابر با ۲/۱۵ eV [۱۶۳] و ۲/۱۳ eV [۱۶۴] گزارش شده است، که باعث افزایش در مقدار گاف نواری در مقایسه با نمونه $\text{Sr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{11.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{19}$ می‌شود.



شکل ۵۱-۴ طیف‌های بازتاب نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0.05$; $y = 0, 0.25, 0.5, 0.75$)



شکل ۵۲-۴ منحنی‌های تغییرات $(F(R)hv)^2$ بر حسب hv برای نمونه‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0.05$; $y = 0, 0.25, 0.5, 0.75$)

$\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ ($x =$

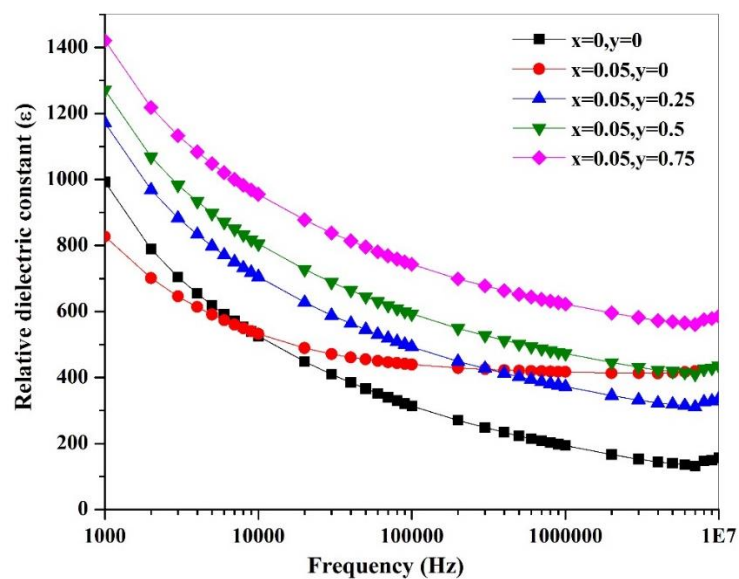
Sr_{1-x} ($x = 0, 0.05$; $y = 0, 0.25, 0.5, 0.75$) برای نمونه‌های

$\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$

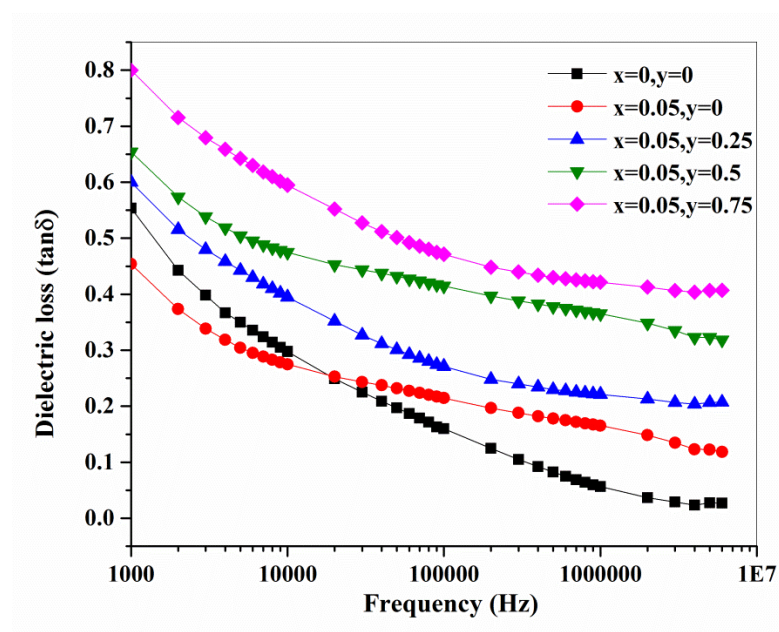
نمونه	$x=0, y=0$	$x=0.05, y=0$	$x=0.05, y=0.25$	$x=0.05, y=0.5$	$x=0.05, y=0.75$
گاف نواری (eV)	۱/۵۹	۱/۶۶	۱/۴۰	۱/۴۷	۱/۵۶

۴-۶-۵- ویژگی‌های دی‌الکتریک

تغییرات ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک بر حسب فرکانس برای نمونه‌های فریت شش گوشه استرانسیوم آلاینده شده با منیزیم و روی در شکل ۴-۵۳ و شکل ۴-۵۴ نشان داده شده‌اند. همان طور که دیده می‌شود همانند نمونه‌های بررسی شده در بخش‌های قبل، ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌ها به فرکانس بستگی دارد و با افزایش فرکانس کاهش می‌یابند. این تغییرات براساس مدل لایه‌ای ماکسول-ویگنر قابل توجیه است. کاهش رسانندگی در فرکانس‌های پایین به دلیل نقش مرزخانه‌های مقاومتی که رسانندگی کمی دارند، می‌باشد. در فرکانس‌های بالا، انتقال الکترون بین Fe^{2+} و Fe^{3+} نمی‌تواند از میدان متناوب اعمالی پیروی کند و در بسامدهای بالاتر ثابت دی‌الکتریک به مقداری ثابت میل می‌کند [۴۲]. برای نمونه آلاینده شده با منیزیم، ثابت دی‌الکتریک و اتلاف نسبت به نمونه بدون آلاینش برای فرکانس‌های کمتر از 10^4 Hz کاهش یافته است. در حالی که برای فرکانس‌های بالاتر از 10^4 Hz و همچنین با آلاینش همزمان منیزیم و روی ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌ها افزایش یافته است. این کاهش می‌تواند ناشی از کمتر بودن قطبش پذیری یون Mg^{2+} نسبت به یون Sr^{2+} باشد (جدول ۲-۲ را ببینید). افزایش در ثابت دی‌الکتریک و اتلاف با افزایش مقدار آلاینش را می‌توان به افزایش تبادل بار بین کاتیون‌های Fe^{3+} و Fe^{2+} مرتبط دانست که می‌تواند ناشی از افزایش تعداد کاتیون‌های دو ظرفیتی بر اثر جانشانی Fe^{3+} با کاتیون‌های Zn^{2+} باشد و در نتیجه با افزایش میزان آلاینش کاتیون Zn، ثابت دی‌الکتریک و اتلاف افزایش یافته است.



شکل ۵۳-۴ تغییرات ثابت دی الکتریک بر حسب فرکانس برای نمونه‌های $(x=0, y=0, 0.25, 0.5, 0.75)$ ؛ $y=0.05$ ، $x=0.05$ ؛ $\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$



شکل ۵۴-۴ تغییرات اتلاف دی الکتریک بر حسب فرکانس برای نمونه‌های $(x=0, y=0, 0.25, 0.5, 0.75)$ ؛ $y=0.05$ ، $x=0.05$ ؛ $\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ ($x=$

فصل ۵- نتیجه گیری و پیشنهادها

۵-۱- نتیجه گیری کلی

در این پژوهش ساخت، ارزیابی و تحلیل اثر روش سنتز، دمای پخت و آلایش‌های مختلف بر ویژگی‌های متفاوت ساختاری، مغناطیسی، اپتیکی و دی‌الکتریکی فریت شش‌گوشی استرانسیوم مورد بررسی قرار گرفته است. فریت‌های شش‌گوشی به دو روش گرما آبی و سل ژل خود احتراقی تهیه شدند. آنالیزهای پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف سنجی مادون قرمز، مغناطیس سنج نمونه‌ی ارتعاشی، اندازه‌گیری طیف بازتاب بر حسب طول موج و اندازه‌گیری ظرفیت خازن ایجاد شده از نانوذرات بر حسب فرکانس به منظور بررسی ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی، اپتیکی و دی‌الکتریک نمونه‌ها به کار گرفته شدند.

۵-۱-۱- تهیه فریت شش‌گوشی استرانسیوم

نتایج حاصل از ساخت فریت شش‌گوشی بدون آلایش ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) با دو روش گرما آبی و سل ژل خود احتراقی:

- نمونه فریت شش‌گوشی استرانسیوم به روش گرما آبی در نسبت عنصری $\text{Fe/Sr}=4$ ، ۱۳ pH= و در دمای پخت 1100°C در مدت زمان یک ساعت تکفاز شد.
- نمونه فریت شش‌گوشی استرانسیوم به روش سل ژل در نسبت عنصری $\text{Fe/Sr}=9$ ، $\text{pH}=7$ و در دمای پخت 900°C در مدت زمان یک ساعت تکفاز شد.
- بهسازی ریتولد الگوهای پراش پرتو ایکس با استفاده از نرم افزار MAUD نشان داد که نمونه‌ی تهیه شده به روش گرما آبی دارای ثابت‌های شبکه (a و c) و اندازه بلورک بیشتر و کرنش کمتری نسبت به نمونه‌های تهیه شده به روش سل ژل هستند.
- در روش تهیه‌ی سل ژل، نمونه‌های پخت داده شده در دمای بالاتر (1100°C) دارای ثابت شبکه و اندازه بلورک بیشتر ولی کرنش کمتری نسبت به نمونه‌ی سل ژل پخته شده در دمای پایین‌تر (900°C) بودند.

- نمونه‌های تهیه شده به روش سل ژل در دمای پخت پایین‌تری خالص شدند و مغناطش اشباع، وادارندگی و مغناطش باقیمانده بیشتری نسبت به نمونه ساخته شده با روش گرما آبی داشتند.

۵-۱-۲- آرایش کاتیون‌های مختلف در فریت شش‌گوشی استرانسیوم

- در مرحله دوم از این پژوهش کاتیون‌های مختلف سربیم، کلسیم و منیزیم به جای استرانسیوم و روی به جای آهن در فریت شش‌گوشی استرانسیوم جای‌نشانی شدند.
- برای تمام نمونه‌ها اندازه‌گیری‌های XRD و FTIR تشکیل ساختار فریت شش‌گوشی را تایید کردند.
- تصویرهای FESEM تشکیل نانو ذرات فریت‌های شش‌گوشی را تایید کردند. همچنین نشان دادند که برای تمام نمونه‌ها نانوذرات کلوخه شده و تشکیل ذرات بزرگتر می‌دهند. برای نمونه‌های تهیه شده به روش گرما آبی، ذرات بزرگتر، صفحه‌مانند و با نسبت قطر به ضخامت زیاد بودند.
- حلقه‌های پسماند برای نمونه‌های تهیه شده به روش گرما آبی دارای شکل وسپ-وایز بودند در حالی که برای نمونه‌های تهیه شده به روش سل ژل خود احتراقی این چنین نبودند.
- مغناطش اشباع برای نمونه‌های تهیه شده به روش گرما آبی نزدیک به مقادیر به دست آمده برای نمونه‌های تهیه شده به روش سل ژل خود احتراقی و در محدوده مقادیر گزارش شده در مقالات به دست آمدند.
- وادارندگی برای نمونه‌های تهیه شده به روش گرما آبی کمتر از یک سوم وادارندگی برای نمونه‌های تهیه شده به روش سل ژل خود احتراقی بودند.
- آرایش کاتیونی در فریت شش‌گوشی استرانسیوم باعث تغییری کم در مغناطش اشباع، مغناطش باقیمانده و وادارندگی نمونه شد.

- بررسی‌های نسبت Mr/Ms و نتایج حاصل از تصویر برداری‌های FESEM و اندازه بلورک‌ها نشان می‌دادند که تمام نمونه‌های تهیه شده به هر دو روش گرما آبی و سل ژل خود احتراقی دارای رفتار مغناطیسی ذرات تک حوزه مغناطیسی هستند.
- گاف نواری اپتیکی در تمام نمونه‌های تهیه شده با روش‌های گرما آبی و سل ژل خود احتراقی در محدوده‌ی ۱ تا ۲ الکترون ولت به دست آمد که برای کاربردهای فوتوولتاییک مناسب هستند. آلایش کاتیون در ساختار فریت شش‌گوشی استرانسیوم هم باعث افزایش و هم کاهش گاف نواری فریت شش‌گوشی استرانسیوم شد.
- آلایش کاتیون سریم به جای استرانسیوم باعث کاهش گاف نواری اپتیکی در $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ شد در حالی که آلایش کاتیون کلسیم و منیزیم (هر کدام به صورت مجزا) به جای استرانسیوم باعث افزایش گاف نواری اپتیکی گردید.
- آلایش کاتیون‌های کلسیم به جای استرانسیوم و روی به جای آهن (به طور همزمان) باعث افزایش گاف نواری شد. ولی آلایش کاتیون‌های منیزیم به جای استرانسیوم و روی به جای آهن (به طور همزمان) باعث کاهش گاف نواری اپتیکی شد.
- ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک برای تمام نمونه‌ها با افزایش فرکانس کاهش یافتند. این کاهش بر حسب مدل ماکسول-واگنر و تئوری کوپس توضیح داده شد.
- سرعت کاهش ثابت دی‌الکتریک برای نمونه‌های تهیه شده با روش گرما آبی کمتر از نمونه‌های تهیه شده با روش سل ژل خود احتراقی بود.
- نمونه‌های ساخته شده به روش گرما آبی دارای اتلاف دی‌الکتریک بسیار پایین‌تری نسبت به نمونه‌های ساخته شده به روش سل ژل خود احتراقی بودند در حالیکه نمونه ساخته شده به روش سل ژل و پخت داده شده در دمای 1100°C دارای ثابت دی‌الکتریک بالاتری نسبت به نمونه ساخته شده به روش هیدروترمال بود.

- در روش سل ژل خود احتراقی افزایش دمای پخت باعث افزایش ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک شد.
- آلایش کاتیون سریم به جای استرانسیوم در فریت شش‌گوشی استرانسیوم باعث افزایش ثابت دی‌الکتریک برای آلایش $x = 0.1$ و کاهش در بقیه نمونه‌ها شد در حالی که اتلاف دی‌الکتریک را برای تمام مقادیر آلایش‌ها افزایش داد.
- آلایش کاتیون کلسیم به جای استرانسیوم در فریت شش‌گوشی استرانسیوم باعث کاهش ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک شد.
- آلایش کاتیون‌های کلسیم و روی در فریت استرانسیوم باعث تغییر غیر یکنواخت ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک بر حسب اندازه ذرات در نمونه‌های آلاییده شده گردید.
- آلایش کاتیون‌های منیزیم و روی در فریت استرانسیوم باعث افزایش یکنواخت در ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک در نمونه‌ها شد.
- در بین آلایش‌ها، آلایش کلسیم سبب افزایش اتلاف دی‌الکتریک نسبت به بقیه آلایش‌ها شد. آلایش همزمان کلسیم و روی باعث افزایش ثابت دی‌الکتریک و کاهش اتلاف دی‌الکتریک نسبت به نمونه‌های آلایش شده با کلسیم شدند. همچنین نمونه‌های آلایش شده با منیزیم و روی بیشترین مقدار ثابت دی‌الکتریک را دارا بودند.

۵-۲- پیشنهادها

- با توجه به تجربیات کسب شده در این پژوهش برخی پیشنهادات جهت توسعه و تکمیل بررسی‌های انجام شده بر روی مواد ساخته شده و همچنین تولید ترکیبات کامپوزیتی از مواد ساخته شده برای ساخت مواد با ویژگی‌های خاص پیشنهاد می‌گردد:
۱. ساخت نانوپودرهای فریت شش‌گوشی استرانسیوم با روش‌های دیگر مانند هم رسوبی و مقایسه نتایج با نتایج حاصل از این پژوهش

۲. تعیین توزیع کاتیونی دقیق در نمونه‌ها (با استفاده از موزبائر) و همچنین بار دقیق کاتیون‌ها (به روش XPS) به منظور مطالعه تاثیر دقیق روش تهیه، دمای پخت و جانمایی کاتیون‌های فلزی به جای آهن و یا استرانسیوم بر ویژگی‌های مختلف نمونه‌ها
۳. اندازه گیری و بررسی ویژگی‌های جذب الکترومغناطیسی مانند جذب میکروویو در نانوذرات فریت شش‌گوشی تهیه شده
۴. ساخت لایه‌ی نازک بر روی زیرلایه‌های متفاوت و بررسی ویژگی‌های مختلف آن‌ها در حالت لایه‌ی نازک و مقایسه با نتایج حاصل از این پژوهش
۵. بررسی امکان تولید مواد سوپرپارامغناطیس
۶. ساخت ترکیبات کامپوزیتی از نانوپودرهای ساخته شده در این پژوهش و نانولوله های کربنی و گرافن و بررسی ویژگی‌های مختلف آن ترکیبات کامپوزیتی
۷. انجام اندازه گیری‌های حلقه‌های پسماند الکتریکی و سایر ویژگی‌های الکتریکی نمونه‌های تهیه شده.

- [1] Pullar R C (2012) Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics *Progress in Materials Science* **57** 1191.
- [2] Harris V G (2011) Modern microwave ferrites *IEEE Transactions on Magnetism* **48** 1075.
- [3] Harris V G, Geiler A, Chen Y, Yoon S D, Wu M, Yang A, Chen Z, He P, Parimi P V and Zuo X (2009) Recent advances in processing and applications of microwave ferrites *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321** 2035.
- [4] Smit J and Wijn H P (1965) *Ferrites—Physical Properties of Ferrimagnetic Oxides in Relation to Their Technical Applications* N. V. Philip's Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland
- [5] Perekalina T, Vinnik M, Zvereva R and Shchurova A (1971) Magnetic properties of hexagonal ferrites with weak exchange coupling between sublattices *Sov Phys JETP* **32** 813.
- [6] Callister W D (2000) *Fundamentals of materials science and engineering* vol 471660817: Wiley London.
- [7] Tran L K (2006) *Superconductivity, magnetism and magnets*: Nova Publishers.
- [8] Tarling D and Hrouda F (1993) *Magnetic anisotropy of rocks*: Springer Science & Business Media.
- [9] Goldman A (2006) *MODERN FERRITE TECHNOLOGY* vol 2 Springer Science + Business Media, Inc
- [10] Akbarzadeh A, Samiei M and Davaran S (2012) Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine *Nanoscale research letters* **7** 144.
- [11] Coey J M (2010) *Magnetism and magnetic materials*: Cambridge university press.
- [12] Rosenberg H M (1978) *The solid state: an introduction to the physics of crystals for students of physics, materials science and engineering*
- [13] قاسمی ع (۱۳۹۰) تئوری مغناطیس ها: دانشگاه صنعتی مالک اشتر.
- [14] Cullity B D and Graham C D (2011) *Introduction to magnetic materials*: John Wiley & Sons.
- [15] Kasap S O (2006) *Principles of electronic materials and devices*: McGraw-hill.
- [16] Maurya D, Thota H, Nalwa K S and Garg A (2009) BiFeO₃ ceramics synthesized by mechanical activation assisted versus conventional solid-state-reaction process: A comparative study *Journal of alloys and compounds* **477** 780.
- [17] Eerenstein W, Mathur N and Scott J F (2006) Multiferroic and magnetoelectric materials *nature* **442** 759.

- [18] Schaefer H-E (2010) *Nanoscience: the science of the small in physics, engineering, chemistry, biology and medicine*: Springer Science & Business Media.
- [19] Gubin S P (2009) *Magnetic nanoparticles*: John Wiley & Sons.
- [20] Lu A H, Salabas E e L and Schüth F (2007) Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application *Angewandte Chemie International Edition* **46** 1222.
- [21] Sun C, Lee J S and Zhang M (2008) Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery *Advanced drug delivery reviews* **60** 1252.
- [22] Respaud M, Broto J, Rakoto H, Fert A, Thomas L, Barbara B, Verelst M, Snoeck E, Lecante P and Mosset A (1998) Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles *Physical Review B* **57** 2925.
- [23] Bødker F, Mørup S and Linderøth S (1994) Surface effects in metallic iron nanoparticles *Physical Review Letters* **72** 282.
- [24] Lin X-M and Samia A C (2006) Synthesis, assembly and physical properties of magnetic nanoparticles *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **305** 100.
- [25] Jotania R B and Virk H S (2013) *Ferrites and ceramic composites*: Trans Tech Publ.
- [26] Pereira F and Sombra A 2013 A review on $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ hexagonal ferrites for use in electronic devices. In: *Solid State Phenomena*: Trans Tech Publ pp 1.
- [27] Gonzalez F T, Miró A B, De Jesús F S, Escobedo C C and Ammar S (2016) Mechanism and microstructural evolution of polyol mediated synthesis of nanostructured M-type $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **407** 188.
- [28] Auwal I, Güngüneş H, Baykal A, Güner S, Shirsath S E and Sertkol M (2016) Structural, morphological, optical, cation distribution and Mössbauer analysis of Bi^{3+} substituted strontium hexaferrite *Ceramics International* **42** 8627.
- [29] Von Hippel A (1954) Dielectric materials and applications (Vol. 2) *Artech House on Demand*
- [30] Maex K, Baklanov M, Shamiryan D, Lacopi F, Brongersma S and Yanovitskaya Z S (2003) Low dielectric constant materials for microelectronics *Journal of Applied Physics* **93** 8793.
- [31] Coker H (1976) Empirical free-ion polarizabilities of the alkali metal, alkaline earth metal, and halide ions *The Journal of Physical Chemistry* **80** 2078.
- [32] Wang G, Zhang D, Huang X, Rao Y, Yang Y, Gan G, Lai Y, Xu F, Li J and Liao Y (2020) Crystal structure and enhanced microwave dielectric properties of Ta^{5+} substituted $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ ceramics *Journal of the American Ceramic Society* **103** 214.
- [33] Shannon R D and Fischer R X (2016) Empirical electronic polarizabilities of ions for the prediction and interpretation of refractive indices: Oxides and oxysalts *American Mineralogist* **101** 2288.
- [34] Borhan N, Gheisari K and Shoushtari M Z (2016) Dielectric properties of nanocrystalline Zn-doped lithium ferrites synthesized by microwave-induced glycine–nitrate process *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **29** 145.

- [35] Ravinder D and Reddy P V B (2003) High-frequency dielectric behaviour of Li–Mg ferrites *Materials Letters* **57** 4344.
- [36] Koops C (1951) On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies *Physical Review* **83** 121.
- [37] Van Uitert L G (1956) Dielectric properties of and conductivity in ferrites *Proceedings of the IRE* **44** 1294.
- [38] Parker R, Griffiths B and Elwell D (1966) The effect of cobalt substitution on electrical conduction in nickel ferrite *British Journal of Applied Physics* **17** 1269.
- [39] Sadiq I, Naseem S, Ashiq M N, Khan M, Niaz S and Rana M (2015) Structural and dielectric properties of doped ferrite nanomaterials suitable for microwave and biomedical applications *Progress in Natural Science: Materials International* **25** 419.
- [40] Maxwell J C (1881) *A treatise on electricity and magnetism* vol 1: Clarendon press.
- [41] Jacob B P, Thankachan S, Xavier S and Mohammed E (2012) Dielectric behavior and AC conductivity of Tb³⁺ doped Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe₂O₄ nanoparticles *Journal of Alloys and Compounds* **541** 29.
- [42] Tan M, Köseoğlu Y, Alan F and Şentürk E (2011) 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** 9399.
- [43] Rezlescu N and Rezlescu E (1974) Dielectric properties of copper containing ferrites *physica status solidi (a)* **23** 575.
- [44] Bao J, Zhou J, Yue Z, Li L and Gui Z (2002) Dielectric behavior of Mn-substituted Co₂Z hexaferrites *Journal of magnetism and magnetic materials* **250** 131.
- [45] Purushotham Y and Reddy P V (1996) Charge transport and conduction mechanism of some substituted strontium W-type hexagonal ferrites *International Journal of Modern Physics B* **10** 319.
- [46] Bañuelos-Frías A, Martínez-Guajardo G, Alvarado-Perea L, Canizalez-Dávalos L, Ruiz F and Valero-Luna C (2019) Light absorption properties of mesoporous barium hexaferrite, BaFe₁₂O₁₉ *Materials Letters* **252** 239.
- [47] Würfel P and Würfel U (2016) *Physics of solar cells: from basic principles to advanced concepts*: John Wiley & Sons.
- [48] Sangiorgi N, Aversa L, Tatti R, Verucchi R and Sanson A (2017) Spectrophotometric method for optical band gap and electronic transitions determination of semiconductor materials *Optical Materials* **64** 18.
- [49] Ghobadi N (2013) Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure *International Nano Letters* **3** 2.
- [50] Gamernyk R, Gnatenko Y P, Bukivskij P, Skubenko P and Slivka V Y (2006) Optical and photoelectric spectroscopy of photorefractive Sn₂P₂S₆ crystals *Journal of Physics: Condensed Matter* **18** 5323.
- [51] Srikant V and Clarke D R (1998) On the optical band gap of zinc oxide *Journal of Applied Physics* **83** 5447.
- [52] Mohanta O, Singhababu Y, Giri S, Dadhich D, Das N and Sahu R K (2013) Degradation of Congo red pollutants using microwave derived SrFe₁₂O₁₉: An efficient magnetic photocatalyst under visible light *Journal of alloys and compounds* **564** 78.

- [53] Sharma R, Bansal S and Singhal S (2015) Tailoring the photo-Fenton activity of spinel ferrites (MFe_2O_4) by incorporating different cations ($M = Cu, Zn, Ni$ and Co) in the structure *Rsc Advances* **5** 6006.
- [54] Fefer E, Shapira Y and Balberg I (1995) Direct determination of the band-gap states in hydrogenated amorphous silicon using surface photovoltage spectroscopy *Applied physics letters* **67** 371.
- [55] López R and Gómez R (2012) Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO_2 : a comparative study *Journal of sol-gel science and technology* **61** 1.
- [56] Ashraf G A, Zhang L, Abbas W and Murtaza G (2019) Magnetic and optical properties of Gd-Tl substituted M-type barium hexaferrites synthesized by co-precipitation technique *Current Applied Physics* **19** 506.
- [57] Schiavello M (1997) *Heterogeneous photocatalysis*: Wiley.
- [58] Mishra D D and Tan G (2018) Visible photocatalytic degradation of methylene blue on magnetic $SrFe_{12}O_{19}$ *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **123** 157.
- [59] Alamolhoda S, Ebrahimi S S and Badiei A (2006) Optimization of the Fe/Sr ratio in processing of ultrafine strontium hexaferrite powders by a sol-gel autocombustion method *The Physics of Metals and Metallography* **102** S71.
- [60] Xia A, Hu X, Li D, Chen L, Jin C, Zuo C and Su S (2014) Hydrothermal hexagonal $SrFe_{12}O_{19}$ ferrite powders: Phase composition, microstructure and acid washing *Electronic Materials Letters* **10** 423.
- [61] Ashiq M N, Iqbal M J, Najam-ul-Haq M, Gomez P H and Qureshi A M (2012) 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** 15.
- [62] Onreabroy W, Papato K, Rujijanagul G, Pengpat K and Tunkasiri T (2012) Study of strontium ferrites substituted by lanthanum on the structural and magnetic properties *Ceramics International* **38** S415.
- [63] Meng X, Gao J and Lu Y (2012) Nanocrystalline $SrCe_xFe_{12-x}O_{19}$ ($x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) microfibers by sol-gel method *Journal of sol-gel science and technology* **64** 86.
- [64] Almessiere M, Slimani Y and Baykal A (2018) Structural and magnetic properties of Ce-doped strontium hexaferrite *Ceramics International* **44** 9000.
- [65] Yasmin N, Iqbal M Z, Zahid M, Gillani S F, Ashiq M N, Inam I, Abdulsatar S, Safdar M and Mirza M (2019) Structural and magnetic studies of Ce-Zn doped M-type $SrFe_{12}O_{19}$ hexagonal ferrite synthesized by sol-gel auto-combustion method *Ceramics International* **45** 462.
- [66] Zi Z, Sun Y, Zhu X, Yang Z and Song W (2008) Structural and magnetic properties of $SrFe_{12}O_{19}$ hexaferrite synthesized by a modified chemical co-precipitation method *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **320** 2746.
- [67] Iqbal M J, Ashiq M N, Hernandez-Gomez P and Munoz J M (2008) Synthesis, physical, magnetic and electrical properties of Al-Ga substituted co-precipitated nanocrystalline strontium hexaferrite *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **320** 881.

- [68] Xia A, Zuo C, Chen L, Jin C and Lv Y (2013) Hexagonal $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrites: hydrothermal synthesis and their sintering properties *Journal of magnetism and magnetic materials* **332** 186.
- [69] Mosleh Z, Kameli P, Poorbaferani A, Ranjbar M and Salamati H (2016) Structural, magnetic and microwave absorption properties of Ce-doped barium hexaferrite *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **397** 101.
- [70] Zhang Z, Liu X, Wang X, Wu Y and Li R (2012) Effect of Nd–Co substitution on magnetic and microwave absorption properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrites *Journal of Alloys and Compounds* **525** 114.
- [71] Xu J, Ji G, Zou H, Song Y and Gan S (2011) Influence of Sm-substitution on structure and electromagnetic properties of $\text{Ba}_{3-x}\text{Sm}_x\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ powders *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **323** 156.
- [72] Yang Y, Liu X, Jin D and Ma Y (2014) Structural and magnetic properties of La–Co substituted Sr–Ca hexaferrites synthesized by the solid state reaction method *Materials Research Bulletin* **59** 37.
- [73] Byrappa K and Adschiri T (2007) Hydrothermal technology for nanotechnology *Progress in crystal growth and characterization of materials* **53** 117.
- [74] Katlakunta S, Meena S S, Srinath S, Bououdina M, Sandhya R and Praveena K (2015) Improved magnetic properties of Cr^{3+} doped $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ synthesized via microwave hydrothermal route *Materials Research Bulletin* **63** 58.
- [75] Primc D, Makovec D, Lisjak D and Drofenik M (2009) Hydrothermal synthesis of ultrafine barium hexaferrite nanoparticles and the preparation of their stable suspensions *Nanotechnology* **20** 315605.
- [76] Wang J, Wu Y, Zhu Y and Wang P (2007) Formation of rod-shaped $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoparticles with well magnetic properties *Materials Letters* **61** 1522.
- [77] Lee J-H, Byeon T-B, Lee H-J, Kim C-G and Kim T-O (1997) Preparation of Single Crystallites of Barium Ferrite by Hydrothermal Synthesis *J. Phys. IV France* **07** C1.
- [78] Klein L, Aparicio M and Jitianu A (2016) *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*: Springer.
- [79] Shirsath S E, Wang D, Jadhav S, Mane M and Li S 2018 *Handbook of sol-gel science and technology*: Springer Cham pp 695.
- [80] Sürig C, Bonnenberg D, Hempel K, Karduck P, Klaar H and Sauer C (1997) Effects of variations in stoichiometry on M-type hexaferrites *Le Journal de Physique IV* **7** C1.
- [81] Sürig C, Hempel K and Sauer C (1996) Influence of stoichiometry on hexaferrite structure *Journal of magnetism and magnetic materials* **157** 268.
- [82] Cullity B and Stock S (1978) *Elements of X-ray Diffraction Reading: Addition-Wesley*
- [83] <http://maud.radiographema.eu/>.
- [84] Rietveld H M (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures *Journal of applied Crystallography* **2** 65.
- [85] Z. Kargar, S. M. Asgarian and Mozaffari M (2016) Positron annihilation and magnetic properties studies of copper substituted nickel ferrite nanoparticles *Nucl. Instr. and Meth. B* **375** 71.

- [86] Simões A Z, Cavalcante L S, Moura F, Longo E and Varela J A (2011) Structure, ferroelectric/magnetoelectric properties and leakage current density of $(\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15})\text{FeO}_3$ thin films *Journal of Alloys and Compounds* **509** 5326.
- [87] McCusker L, Von Dreele R, Cox D, Louer D and Scardi P (1999) Rietveld refinement guidelines *Journal of Applied Crystallography* **32** 36.
- [88] Young R (1996) *The Rietveld Method* Oxford: Oxford University Press.
- [89] Berthomieu C and Hienerwadel R (2009) Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy *Photosynthesis research* **101** 157.
- [90] El-Alaily T, El-Nimr M, Saafan S, Kamel M, Meaz T and Assar S (2015) Construction and calibration of a low cost and fully automated vibrating sample magnetometer *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **386** 25.
- [91] Kumar S, Supriya S, Pandey R, Pradhan L K, Singh R K and Kar M (2018) Effect of lattice strain on structural and magnetic properties of Ca substituted barium hexaferrite *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **458** 30.
- [92] Mahmood S H, Aloqaily A N, Maswadeh Y, Awadallah A, Bsoul I, Awawdeh M and Juwhari H 2015 Effects of heat treatment on the phase evolution, structural, and magnetic properties of Mo-Zn doped M-type hexaferrites. In: *Solid State Phenomena*: Trans Tech Publ pp 65.
- [93] Wood B and Strens R (1979) Diffuse reflectance spectra and optical properties of some sulphides and related minerals *Mineralogical Magazine* **43** 509.
- [94] Ullah Z, Atiq S and Naseem S (2013) Influence of Pb doping on structural, electrical and magnetic properties of Sr-hexaferrites *Journal of Alloys and Compounds* **555** 263.
- [95] Banihashemi V, Ghazi M and Izadifard M (2019) Structural, optical, dielectric and magnetic properties of Ce-doped strontium hexaferrite synthesized by a hydrothermal process *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **30** 17374.
- [96] Iqbal M J, Ashiq M N and Gul I H (2010) Physical, electrical and dielectric properties of Ca-substituted strontium hexaferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) nanoparticles synthesized by co-precipitation method *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **322** 1720.
- [97] Rumble J R, Lide D R and Bruno T J (2017) *CRC handbook of chemistry and physics*
- [98] Tan G, Huang Y and Sheng H (2016) Magnetoelectric Response in Multiferroic $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Ceramics *PLOS ONE* **11** e0167084.
- [99] Kaur T, Kaur B, Bhat B H, Kumar S and Srivastava A (2015) Effect of calcination temperature on microstructure, dielectric, magnetic and optical properties of $\text{Ba}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ hexaferrites *Physica B: Condensed Matter* **456** 206.
- [100] Javidan A, Rafizadeh S and Hosseinpour-Mashkani S M (2014) Strontium ferrite nanoparticle study: thermal decomposition synthesis, characterization, and optical and magnetic properties *Materials Science in Semiconductor Processing* **27** 468.
- [101] Singh J P, Dixit G, Srivastava R, Agrawal H and Asokan K (2011) Looking for the possibility of multiferroism in $\text{NiGd}_{0.04}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_4$ nanoparticle system *Journal of Physics D: Applied Physics* **44** 435306.

- [102] Thakur A, Singh R and Barman P (2013) Synthesis and characterizations of Nd³⁺ doped SrFe₁₂O₁₉ nanoparticles *Materials Chemistry and Physics* **141** 562.
- [103] Huang K, Yu J, Zhang L, Xu J, Yang Z, Liu C, Wang W and Kan X (2019) Structural and magnetic properties of Gd–Zn substituted M-type Ba–Sr hexaferrites by sol-gel auto-combustion method *Journal of Alloys and Compounds* **803** 971.
- [104] Wang L, Zhang J, Zhang Q, Xu N and Song J (2015) XAFS and XPS studies on site occupation of Sm³⁺ ions in Sm doped M-type BaFe₁₂O₁₉ *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **377** 362.
- [105] Liu C, Kan X, Hu F, Liu X, Feng S, Hu J, Wang W, Rehman K M U, Shezad M and Zhang C (2019) Characterizations of magnetic transition behavior and electromagnetic properties of Co-Ti co-substituted SrM-based hexaferrites SrCo_xTi_xFe_{12-2x}O₁₉ compounds *Journal of Alloys and Compounds* **784** 1175.
- [106] Wang Y, Ding J, Yi J, Liu B, Yu T and Shen Z (2004) High-coercivity Co-ferrite thin films on (100)-SiO₂ substrate *Applied Physics Letters* **84** 2596.
- [107] Rai B, Mishra S, Nguyen V and Liu J (2013) Influence of RE³⁺ co-substitution on the structure and magnetic properties of Sr_{0.82}RE_{0.18}Fe₁₂O₁₉ (RE: La_{0.18-x}Pr_x) ferrites *Journal of alloys and compounds* **581** 275.
- [108] Jotania R B and Mahmood S H 2018 Magnetic Oxides and Composites. Materials Research Forum LLC
- [109] Christy A A, Liang Y-Z, Hui C, Kvalheim O M and Velapoldi R A (1993) Effect of particle size on diffuse reflectance infrared spectra of polystyrene spheres *Vibrational spectroscopy* **5** 233.
- [110] Ansari S A, Khan M M, Ansari M O, Kalathil S, Lee J and Cho M H (2014) Band gap engineering of CeO₂ nanostructure using an electrochemically active biofilm for visible light applications *RSC Advances* **4** 16782.
- [111] Rao B P and Rao K (1997) Effect of sintering conditions on resistivity and dielectric properties of Ni-Zn ferrites *Journal of materials science* **32** 6049.
- [112] Silva W, Ferreira N, Soares J, Da Silva R and Macêdo M (2015) Investigation of structural and magnetic properties of nanocrystalline Mn-doped SrFe₁₂O₁₉ prepared by proteic sol–gel process *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **395** 263.
- [113] Almessiere M, Slimani Y, Güngüneş H, El Sayed H and Baykal A (2018) AC susceptibility and Mossbauer study of Ce³⁺ ion substituted SrFe₁₂O₁₉ nanohexaferrites *Ceramics International* **44** 10470.
- [114] Durmus Z (2014) A comparative study on magnetostructural properties of barium hexaferrite powders prepared by polyethylene glycol *Journal of Nanomaterials* **2014** 212.
- [115] Abraime B, Tamerd M A, Mahmoud A, Boschini F, Benyoussef A, Hamedoun M, Xiao Y, El Kenz A and Mounkachi O (2017) Experimental and theoretical investigation of SrFe₁₂O₁₉ nanopowder for permanent magnet application *Ceramics International* **43** 15999.
- [116] Park J, Hong Y-K, Lee W, An S-Y, Seo J-W and Hur K-H (2015) Coercivity of SrFe₁₂O₁₉ hexaferrite platelets near single domain size *IEEE Magnetics Letters* **6** 1.
- [117] Slimani Y, Güngüneş H, Nawaz M, Manikandan A, El Sayed H, Almessiere M A, Sözeri H, Shirsath S E, Ercan I and Baykal A (2018) Magneto-optical

- and microstructural properties of spinel cubic copper ferrites with Li-Al co-substitution *Ceramics International* **44** 14242.
- [118] Stoner E and Wohlfarth E (1991) A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys *IEEE Transactions on Magnetism* **27** 3475.
 - [119] Rashid A U, Southern P, Darr J A, Awan S and Manzoor S (2013) Strontium hexaferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) based composites for hyperthermia applications *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **344** 134.
 - [120] Shakoor S, Ashiq M N, Malana M A, Mahmood A, Warsi M F, Najam-ul-Haq M and Karamat N (2014) Electrical, dielectric and magnetic characterization of Bi–Cr substituted M-type strontium hexaferrite nanomaterials *Journal of magnetism and magnetic materials* **362** 110.
 - [121] Kreisel J, Vincent H, Tasset F, Pate M and Ganne J (2001) An investigation of the magnetic anisotropy change in $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_{19}$ single crystals *Journal of magnetism and magnetic materials* **224** 17.
 - [122] Grindi B, Beji Z, Viau G and BenAli A (2018) Microwave-assisted synthesis and magnetic properties of M-SrFe₁₂O₁₉ nanoparticles *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **449** 119.
 - [123] Sánchez-De Jesús F, Bolarín-Miró A, Cortes-Escobedo C A, Valenzuela R and Ammar S (2014) Mechano-synthesis, crystal structure and magnetic characterization of M-type SrFe₁₂O₁₉ *Ceramics International* **40** 4033.
 - [124] Acevedo U, Gaudisson T, Ortega-Zempoalteca R, Nowak S, Ammar S and Valenzuela R (2013) Magnetic properties of ferrite-titanate nanostructured composites synthesized by the polyol method and consolidated by spark plasma sintering *Journal of Applied Physics* **113** 17B519.
 - [125] Li H, Wang G, Zhang F, Cai Y, Wang Y and Djerdj I (2012) Surfactant-assisted synthesis of CeO₂ nanoparticles and their application in wastewater treatment *Rsc Advances* **2** 12413.
 - [126] Tholkappiyan R and Vishista K (2015) Tuning the composition and magnetostructure of dysprosium iron garnets by Co-substitution: An XRD, FT-IR, XPS and VSM study *Applied Surface Science* **351** 1016.
 - [127] Patil S, Mahajan V, Ghatage A and Lotke S (1998) Structure and magnetic properties of Cd and Ti/Si substituted cobalt ferrites *Materials chemistry and physics* **57** 86.
 - [128] Aziz A A, Yau Y H, Puma G L, Fischer C, Ibrahim S and Pichiah S (2014) Highly efficient magnetically separable TiO₂–graphene oxide supported SrFe₁₂O₁₉ for direct sunlight-driven photoactivity *Chemical Engineering Journal* **235** 264.
 - [129] Hojjati Najafabadi A, Ghasemi A and Mozaffarinia R (2016) Synthesis and evaluation of microstructural and magnetic properties of Cr³⁺ substitution barium hexaferrite nanoparticles ($\text{BaFe}_{10.5-x}\text{Al}_{1.5}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$) *Journal of Cluster Science* **27** 965.
 - [130] Hojjati Najafabadi A, Mozaffarinia R and Ghasemi A (2015) Microstructural characteristics and magnetic properties of Al-substituted barium hexaferrite nanoparticles synthesized by auto-combustion sol–gel processing *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **28** 2821.
 - [131] Sati P C, Arora M, Chauhan S, Kumar M and Chhoker S (2014) Effect of Dy substitution on structural, magnetic and optical properties of BiFeO₃ ceramics *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **75** 105.

- [132] Bhushan B, Basumallick A, Vasanthacharya N, Kumar S and Das D (2010) Sr induced modification of structural, optical and magnetic properties in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x= 0, 0.01, 0.03, 0.05$ and 0.07) multiferroic nanoparticles *Solid State Sciences* **12** 1063.
- [133] Gilbert B, Frandsen C, Maxey E and Sherman D (2009) Band-gap measurements of bulk and nanoscale hematite by soft x-ray spectroscopy *Physical Review B* **79** 035108.
- [134] Yu C, Zeng Y, Yang B, Wylde R, Donnan R, Wu J, Xu J, Gao F, Abrahams I and Reece M (2018) $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ based ceramics with ultra-low dielectric loss in the millimetre-wave band *Applied Physics Letters* **112** 143501.
- [135] Baniasadi A, Ghasemi A, Nemati A, Ghadikolaei M A and Paimozd E (2014) Effect of Ti–Zn substitution on structural, magnetic and microwave absorption characteristics of strontium hexaferrite *Journal of alloys and compounds* **583** 325.
- [136] Ram S, Bahadur D and Chakravorty D (1988) Magnetic and microstructural studies of Ca-hexaferrite based glass-ceramics *Journal of non-crystalline solids* **101** 227.
- [137] Trusov L A, Gorbachev E A, Lebedev V A, Sleptsova A E, Roslyakov I V, Kozlyakova E S, Vasiliev A V, Dinnebier R E, Jansen M and Kazin P E (2018) Ca–Al double-substituted strontium hexaferrites with giant coercivity *Chemical Communications* **54** 479.
- [138] Sanghi S and Agarwal A (2012) Rietveld refinement, electrical properties and magnetic characteristics of Ca–Sr substituted barium hexaferrites *Journal of alloys and compounds* **513** 436.
- [139] Yang Y, Wang F, Shao J, Huang D, Trukhanov A and Trukhanov S (2018) Preparation of Al^{3+} - Co^{2+} co-substituted M-type SrCaNd hexaferrites and their controlled magnetic properties *AIP Advances* **8** 075212.
- [140] Vinnik D, Zharebtsov D, Mashkovtseva L, Nemrava S, Semisalova A, Galimov D, Gudkova S, Chumanov I, Isaenko L and Niewa R (2015) Growth, structural and magnetic characterization of Co-and Ni-substituted barium hexaferrite single crystals *Journal of Alloys and Compounds* **628** 480.
- [141] Fang Q, Cheng H, Huang K, Wang J, Li R and Jiao Y (2005) Doping effect on crystal structure and magnetic properties of chromium-substituted strontium hexaferrite nanoparticles *Journal of magnetism and magnetic materials* **294** 281.
- [142] Baykal A, Auwal I, Güner S and Sözeri H (2017) Magnetic and optical properties of Zn^{2+} ion substituted barium hexaferrites *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **430** 29.
- [143] Teh G B, Nagalingam S and Jefferson D A (2007) Preparation and studies of Co (II) and Co (III)-substituted barium ferrite prepared by sol–gel method *Materials Chemistry and Physics* **101** 158.
- [144] Vinnik D, Semisalova A, Mashkovtseva L, Yakushechkina A, Nemrava S, Gudkova S, Zharebtsov D, Perov N, Isaenko L and Niewa R (2015) Growth, structural and magnetic characterization of Zn-substituted barium hexaferrite single crystals *Materials Chemistry and Physics* **163** 416.
- [145] Fang H, Yang Z, Ong C, Li Y and Wang C (1998) Preparation and magnetic properties of (Zn–Sn) substituted barium hexaferrite nanoparticles for magnetic recording *Journal of magnetism and magnetic materials* **187** 129.

- [146] Gonzalez-Angeles A, Mendoza-Suarez G, Gruskova A, Papanova M and Slama J (2005) Magnetic studies of Zn–Ti-substituted barium hexaferrites prepared by mechanical milling *Materials letters* **59** 26.
- [147] Wartewig P, Krause M, Esquinazi P, Rösler S and Sonntag R (1999) Magnetic properties of Zn-and Ti-substituted barium hexaferrite *Journal of magnetism and magnetic materials* **192** 83.
- [148] Yang Z, Wang C, Li X and Zeng H (2002) (Zn, Ni, Ti) substituted barium ferrite particles with improved temperature coefficient of coercivity *Materials Science and Engineering: B* **90** 142.
- [149] Baykal A, Sözeri H, Güngüneş H, Auwal I, Shirsath S E, Sertkol M and Amir M (2017) Synthesis and Structural and Magnetic Characterization of $\text{BaZn}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ Hexaferrite: Hyperfine Interactions *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **30** 1585.
- [150] Topkaya R (2017) Effect of Zn substitution on temperature dependent magnetic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrites *Journal of Alloys and Compounds* **725** 1230.
- [151] Luo H, Rai B, Mishra S, Nguyen V and Liu J (2012) Physical and magnetic properties of highly aluminum doped strontium ferrite nanoparticles prepared by auto-combustion route *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **324** 2602.
- [152] Najafabadi A H, Ghasemi A and Mozaffarinia R (2016) Synthesis and evaluation of microstructural and magnetic properties of Cr^{3+} substitution barium hexaferrite nanoparticles ($\text{BaFe}_{10.5-x}\text{Al}_{1.5}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$) *Journal of Cluster Science* **27** 965.
- [153] Mousavinia M, Ghasemi A and Paimozd E (2013) Structural, magnetic, and microwave properties of $\text{SrFe}_{12-x}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sn})_{x/2}\text{O}_{19}$ particles synthesized by sol–gel combustion method *Journal of electronic materials* **42** 2784.
- [154] Mozaffari M, Arab A, Yousefi M and Amighian J (2010) Preparation and investigation of magnetic properties of MnNiTi-substituted strontium hexaferrite nanoparticles *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **322** 2670.
- [155] Mendoza-Suarez G, Johal K, Mancha-Molinar H, Escalante-García J and Cisneros-Guerrero M (2001) Magnetic properties of Zn–Sn-substituted Ba-ferrite powders prepared by ball milling *Materials research bulletin* **36** 2597.
- [156] Spaldin N A (2010) *Magnetic materials: fundamentals and applications*: Cambridge university press.
- [157] Chinnasamy C, Jeyadevan B, Shinoda K, Tohji K, Djayaprawira D, Takahashi M, Joseyphus R J and Narayanasamy A (2003) Unusually high coercivity and critical single-domain size of nearly monodispersed CoFe_2O_4 nanoparticles *Applied Physics Letters* **83** 2862.
- [158] Almessiere M, Slimani Y, Korkmaz A, Gungunes H, Nawaz M, Shirsath S E, Baykal A and Ercan I (2019) $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ co-substituted strontium nanohexaferrites: magnetic investigation and Mossbauer analysis *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **92** 239.
- [159] Almessiere M, Slimani Y, Tashkandi N, Güngüneş H, Sertkol M, Nawaz M, Ali S, Baykal A and Ercan I (2019) Tailored microstructures, optical and magnetic qualities of strontium hexaferrites: Consequence of Tm^{3+} and Tb^{3+} ions Co-substitution *Ceramics International* **45** 21385.

- [160] Tehrani F S, Daadmehr V, Rezakhani A T, Akbarnejad R H and Gholipour S (2012) Structural, magnetic, and optical properties of zinc-and copper-substituted nickel ferrite nanocrystals *Journal of superconductivity and novel magnetism* **25** 2443.
- [161] Chavan P and Naik L (2017) Investigation of energy band gap and conduction mechanism of magnesium substituted nickel ferrite nanoparticles *physica status solidi (a)* **214** 1700077.
- [162] Raghuram N, Rao T S, Kumar N S, Naidu K C B, Manjunatha H, Rao B R, Khan A and Asiri A M (2020) BaSrLaFe₁₂O₁₉ nanorods: optical and magnetic properties *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **1**.
- [163] Manikandan A, Vijaya J J, Sundararajan M, Meganathan C, Kennedy L J and Bououdina M (2013) Optical and magnetic properties of Mg-doped ZnFe₂O₄ nanoparticles prepared by rapid microwave combustion method *Superlattices and Microstructures* **64** 118.
- [164] Lemine O, Bououdina M, Sajieddine M, Al-Saie A, Shafi M, Khatab A, Al-Hilali M and Henini M (2011) Synthesis, structural, magnetic and optical properties of nanocrystalline ZnFe₂O₄ *Physica B: Condensed Matter* **406** 1989.
- [165] Sindhu S, Anantharaman M, Thampi B P, Malini K and Kurian P (2002) Evaluation of ac conductivity of rubber ferrite composites from dielectric measurements *Bulletin of Materials Science* **25** 599.
- [166] Chandel M, Singh V P, Jasrotia R, Singha K and Kumar R (2020) A review on structural, electrical and magnetic properties of Y-type hexaferrites synthesized by different techniques for antenna applications and microwave absorbing characteristic materials *AIMS Materials Science* **7** 244.
- [167] Maria K H, Choudhury S and Hakim M A (2013) Structural phase transformation and hysteresis behavior of Cu-Zn ferrites *International Nano Letters* **3** 42.
- [168] Ridha S M A (2015) X-ray studies and electrical properties of the zinc-substituted copper nanoferrite synthesized by sol-gel method *Int. J. Compos. Mater* **6** 195.
- [169] Jamalain M and Ghasemi A (2015) A Study of the Effect of Annealing Temperature on Structural, Magnetic, and Microwave Properties of Barium Hexaferrite Nanoparticles With and Without Substitutions *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **28** 3293.
- [170] Amini M and Gholizadeh A (2020) Shape control and associated magnetic and dielectric properties of MFe₁₂O₁₉ (M= Ba, Pb, Sr) hexaferrites *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **147** 109660.

Abstract

In recent years, there was a huge interest in strontium hexaferrite nanoparticles as magnetic nanoparticles with many applications in various areas of physics, chemistry, biosensing, and nanomedicine due to unique magnetic, dielectric and optical properties of these nanoparticles. In this research, we report different properties of un- and doped hexagonal strontium ferrite synthesized by hydrothermal and sol-gel autocombustion methods. Different series of strontium hexaferrite nanoparticle were prepared by nominal composition of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0.0, 0.05, 0.1, \text{ and } 0.15$) by hydrothermal process. Also $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.15, \text{ and } 0.2$), $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15; y = 0, 0.25, 0.5, 0.75$), and $\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0.05; y = 0, 0.25, 0.5, 0.75$) were synthesized by sol-gel autocombustion method. Finally, their structural, magnetic, optical and dielectric properties were investigated.

The X-ray diffraction patterns (XRD) and the Rietveld refinement analyses of the $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ series prepared by hydrothermal method confirmed the formation of the pure nano-crystalline phase of the M-type hexaferrite for all samples (a small CeO_2 phase, for the $x = 0.15$ sample). Fourier transform-infrared (FTIR) spectroscopy measurements confirmed the formation of the M-type hexaferrite. Field emission-scanning electron microscopy (FESEM) revealed that the prepared samples are nanoparticles that agglomerated in irregular platelets. The hysteresis loops measured at room temperature indicated a decrease in the saturation magnetization with an increase in the Ce content. The band gap dependency on the Ce content using the UV-Vis spectra showed that the band gap energies were in the range of 1.37–1.56 eV. The results obtained from dielectric constant and dielectric loss measurements indicated both have high values in low frequencies and low values in the high frequencies.

In the next step, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.15, \text{ and } 0.2$) samples were synthesized by the sol-gel autocombustion method and sintered at the two temperatures of 900 and 1100 °C. XRD, Rietveld refinement analysis and FT-IR measurements confirmed the formation of M-type hexaferrite phase for all samples. The FESEM images indicated all the prepared hexaferrite samples consist of agglomerated nanoparticles and plate shape morphology for samples sintered at 1100 °C. The results of magnetic hysteresis loops measurements revealed saturation magnetization decreases with increase in Ca content. The coercivities for the samples sintered at 900 °C increased with increase in Ca content, whereas for the samples sintered at 1100 °C, the value decreased. Also, the optical band gaps which were in the range of 1.34-1.65 eV, increased with the increase in Ca content. Dielectric constant (ϵ) and dielectric loss ($\tan\delta$) values for the samples sintered at 900 °C were less than those for the samples sintered at 1100 °C.

Then, Ca/Zn-doped strontium hexaferrites $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15; y = 0, 0.25, 0.5, 0.75$) were prepared by autocombustion sol-gel method sintered at 900 °C. Here, except for $\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{11.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{19}$ and $\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{11.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}_{19}$ samples which had

6% and 11% of the zinc ferrite (ZnFe_2O_4) secondary phase respectively, the other samples were single phase. The saturation and residual magnetization decreased with the increase in doping concentration. The coercivity values showed irregular changes with the increase in the amount of calcium and zinc. The band gap values for the samples increased with the increase in the Ca/Zn contents from 1.59 eV to 1.72 eV. Dielectric constant (ϵ) and loss $\tan\delta$ for all samples showed an irregular variations with the substitution of Ca-Zn cations due to the size of grains and grain boundary effect.

Finally $\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Zn}_y\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0.05; y = 0, 0.25, 0.5, 0.75$) samples were prepared by autocombustion sol-gel method sintered at 900 °C. X-ray diffraction and the Rietveld refinement method confirmed the formation of the phase of the M-type hexaferrite. FESEM images showed that the samples consist of particles larger than 100 nm formed by the agglomeration of nanoparticles. The amount of M_s decreased with an increase in the amount of Mg and Zn substitution. Also, the lowest value of M_s was obtained for $\text{Sr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{11.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{19}$ sample. Coercivity variations with Mg and Zn content were not uniform and the lowest coercivity value was obtained for the $\text{Sr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{11.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{19}$ sample. The band gap also showed non-uniform changes in terms of the amount of substitution from 1.40 eV for $\text{Sr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{11.75}\text{Zn}_{0.25}\text{O}_{19}$ to 1.66 eV for $\text{Sr}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$. The dielectric constant (ϵ) and loss $\tan\delta$ also dropped with Mg cation substitution but it increased with Mg-Zn substitution.

Keywords: Strontium hexaferrite, Doped strontium hexaferrite, Hydrothermal process, Sol-gel combustion method, Structural property, Magnetic property, Optical property, Dielectric property



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics

Ph.D. Thesis in Solid State Physics

Growth and characterization of Hexagonal Multi-ferroic $\text{AFe}_{12-x}\text{B}_x\text{O}_{19}$

By: Vajihe Banihashemi

Supervisor:

Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

Advisor:

Dr. Morteza Izadifard

November 2020