

بررسی نسبت مولی اسید سیتریک بر خواص ساختاری، مغناطیسی و دی‌الکتریکی نانو ساختارهای $\text{SrNi}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$

سیدابراهیم موسوی قهفرخی*، نرگس حیدری، مرتضی زرگروشتری

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

چکیده

در این مقاله، نانو ساختارهای هگزافریت استرانسیوم نوع-W با ترکیب $\text{SrNi}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ با نسبت مولی اسید سیتریک به نیترات‌های فلزی ۱، ۱/۵ و ۲ به روش سل-ژل خود احتراقی تهیه گردید. ابتدا از نمونه‌ها ژلی در دمای 300°C احتراق داده شد، و در نهایت در دماهای ۹۰۰، ۱۰۰۰ و 1100°C بازپخت شد. نانو ساختارهای ساخته شده با استفاده از دستگاه‌های الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، اسپکتروفتومتری تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) و مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) مشخصه‌یابی شدند. الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌ها نشان داد که در نسبت مولی ۱ فاز خالص در دمای 1000°C تشکیل می‌شود و هرچه نسبت مولی اسید سیتریک به نیترات‌های فلزی افزایش یابد دمای لازم برای تشکیل فاز $\text{SrNi}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ افزایش می‌یابد. نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نشان داد که در نسبت‌های مولی مختلف ریخت‌شناسی‌های مختلفی به دست آمد و با افزایش نسبت مولی اسید سیتریک اندازه ذرات افزایش می‌یابد. وجود قله‌های جذبی FT-IR در گستره 470cm^{-1} - 30cm^{-1} و 590cm^{-1} - 550cm^{-1} در همه نمونه‌ها، به ترتیب بیانگر تشکیل خوشه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی اکسیدهای فلزی در فریت‌ها هستند. منحنی پسماند مغناطیسی نمونه‌ها نشان داد که با افزایش نسبت مولی اسید سیتریک به نیترات‌های فلزی مغناطش اشباع ویژه افزایش و همچنین میدان وادارندگی کاهش می‌یابد.

کلیدواژگان: نسبت مولی، اسید سیتریک، سل-ژل احتراقی، هگزافریت نوع-W

مقدمه

اصلی‌ترین ویژگی فریت‌ها به‌شمار می‌رود [۲]. فریت‌های مغناطیسی به سه دسته با تقارن‌های بلوری متفاوت، تقسیم‌بندی می‌شوند: (۱) فریت‌های مکعبی [اسپینلی (S) یا نرم]، (۲) فریت‌های هگزاگونال (سخت) و (۳) گارنت‌ها. همچنین فریت‌های هگزاگونال، به ۶ دسته فریت‌های هگزاگونال نوع M, Y, W, X, U و Z تقسیم‌بندی می‌شوند [۳]. از آنجایی که فریت مورد بررسی از نوع W می‌باشد در ادامه به بررسی این نوع فریت پرداخته شد. فریت‌های هگزاگونال نوع W با فرمول شیمیایی $\text{AMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ می‌باشند که در آن A عناصر Pb , Ba یا Sr است و Me یک یون دو ظرفیتی

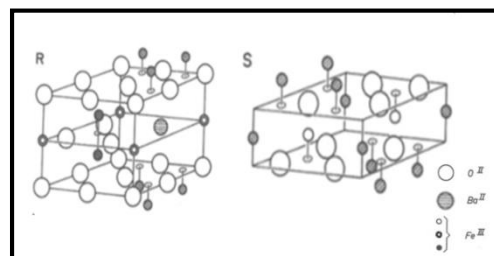
فریت به دسته‌ای از سرامیک‌های اکسیدی با رفتار فری مغناطیس گفته می‌شود که بخش اصلی تشکیل‌دهنده آن‌ها، اکسید آهن باشد. فریت‌ها، علاوه بر مغناطش اشباع نسبتاً بزرگ‌شان، دارای مقاومت ویژه (حدود $10^4 \Omega \cdot \text{m}$) الکتریکی بالایی نیز می‌باشند. بدین جهت کاربردهای بسیار وسیعی را در زمینه برق، الکترونیک، مخابرات و کامپیوتر به خود اختصاص داده‌اند [۱]. پارامترهای مغناطیسی نظیر نفوذپذیری مغناطیسی و مقاومت ویژه الکتریکی بالا از جمله

نسبت مولی سوخت آلی به نیترات‌های فلزی می‌باشد. نوع سوخت آلی نیز حائز اهمیت است. معمولاً از اسید سیتریک بیشتر استفاده می‌شود، زیرا این ماده نه تنها به‌عنوان عامل احیاءکننده (سوخت) عمل می‌کند بلکه نقش کی‌لیت‌کننده نیز دارد [۶ و ۷]. لذا در این پروژه سعی شده که با تغییر نسبت مولی اسید سیتریک به نیترات‌های فلزی، تأثیر این پارامتر بر اندازه و شکل نانوساختارها، خواص ساختاری، مغناطیسی و دی‌الکتریکی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گیرد.

کارهای آزمایشگاهی

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش، نیترات آهن ۹ آب، نیترات استرانسیوم، نیترات نیکل ۶ آب، اسید سیتریک و آمونیاک انتخاب گردیدند که ساخت شرکت مرک آلمان و دارای درجه خلوص ۹۹٫۹ درصد می‌باشند. برای ساخت نانوساختارهای $\text{SrNi}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ به‌روش سل-ژل خود احتراقی، ابتدا نیترات آهن، نیترات استرانسیوم و نیترات نیکل در ۱۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل گردید. برای ساخت ۵ گرم محصول، مواد خام اولیه با جرم‌هایی که در جدول ۱ آمده، توزین شده و مورد استفاده قرار گرفت. سپس اسید سیتریک با نسبت مولی ۱، ۱/۵ و ۲ برابر مجموع مول‌های نیترات‌های فلزی به محلول اضافه گردید. محلول به‌طور یکنواخت به‌وسیله همزن مغناطیسی در دمای 100°C هم زده شد. با اضافه کردن تدریجی آمونیاک، pH محلول به ۷ رسانیده شد. فرآیند هم زدن در دمای 100°C تا تبدیل محلول به ژل ادامه یافت. سپس ژل حاصله را در دمای 300°C درون کوره خشک کرده که حین خشک شدن، احتراق صورت گرفته و خاکستری مطابق شکل ۲ به‌دست می‌آید. پودر حاصل از احتراق را آسیا نموده و در دماهای ۹۰۰، ۱۰۰۰ و 1100°C به‌مدت ۴ ساعت کلسینه گردید. آنالیز پراش پرتو ایکس به‌منظور شناسایی فاز، به‌وسیله دستگاه پراش پرتوی

از قبیل Ni، Fe یا Co می‌باشد. اولین فریت هگزاگونال نوع W با ترکیب $\text{BaFe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ در سال ۱۹۵۲ توسط ونت و در ابتدا تنها به‌صورت یک فاز ترکیب شده با فریت‌های نوع M و X ساخته شده بود. فاز Fe_2W دارای مغناطیدگی در جهت محور c است. در ساختار بلوری این نوع فریت، واحد مولکولی از دو بلوک S و یک بلوک R ساخته شده است و بلوک R شبیه به یک صفحه آینه‌ای عمل می‌کند، زیرا بلوک‌های قبل و بعد از R نسبت به هم 180° درجه چرخیده‌اند، به‌همین دلیل شبیه ساختار فریت نوع M می‌باشد. سلول واحد این فریت از دو واحد مولکولی تشکیل شده است، هر سلول واحد از این فریت دارای ساختمان بلوکی $\text{SSRS}^*\text{S}^*\text{R}^*$ می‌باشد [۴]. بلوک S شامل دو واحد اسپینل است و دارای فرمول واحد $\text{Me}_2\text{Fe}_4\text{O}_8$ می‌باشد. هر بلوک S دارای دو لایه اکسیژنی به‌همراه ۶ یون Fe^{3+} می‌باشد. بلوک R شامل سه لایه اکسیژنی به‌همراه یک یون دو ظرفیتی می‌باشند که یون دو ظرفیتی در لایه میانی جانشین یک یون اکسیژن شده است و فرمول واحد $\text{SrFe}_6\text{O}_{11}$ تشکیل می‌دهند. شکل ۱ بلوک‌های S و R را نشان می‌دهد [۵]. روش‌های متعددی برای ساخت هگزاگونال نوع-W وجود دارد که در این مقاله از روش سل-ژل احتراقی برای ساخت این نوع هگزاگونال استفاده شده است.



شکل ۱. بلوک‌های S و R [۵].

عواملی مختلفی بر کیفیت محصول تولیدی به‌روش سل-ژل احتراقی تأثیرگذار است یکی از این عوامل



شکل ۲. خاکستر حاصل از احتراق.

نتایج و بحث

عامل کی‌لیت‌کننده و غلظت نسبی آن، نقش مهمی بر فرآیند ژل‌سازی دارد زیرا بر سرعت واکنش هیدرولیز مؤثر است. تحت این شرایط، اندازه و ریخت نانوذرات تولیدی و همچنین درجه بلوری بودن آن، به نوع و غلظت کی‌لیت‌کننده بستگی مستقیم دارد. شکل ۳ الگوی پراش پرتوی ایکس ژل احتراقی با نسبت مولی اسید سیتریک ۱ را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود قبل از پخت فازهای $\text{SrNi}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ که فاز اصلی می‌باشد و فاز هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) در نمونه وجود دارند، ولی پس از پخت فاز هماتیت حذف شده است. فاز $\text{SrNi}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ در دماهای بالا تشکیل می‌شود به این دلیل پس از پخت فاز هماتیت حذف شده است [۹]. در نسبت مولی ۱ با توجه به الگوی پراش پرتوی ایکس شکل ۴ مشاهده می‌شود که در دمای 1000°C درصد فاز $\text{SrNi}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ بیشتر می‌باشد. درصد فازهای موجود در نمونه از رابطه ۴ محاسبه گردید [۱۰].

$$\text{SrNi}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}(\%) \approx \frac{\sum I(\text{SrNi}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27})}{A} \times 100$$

$$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}(\%) \approx \frac{\sum I(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})}{A} \times 10 \quad ۴$$

که در آن I شدت فازهای موجود در نمونه و A برابر است با:

$$A \equiv \sum I(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}) + \sum I(\text{SrNi}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27})$$

ایکس (XRD) با لامپ $\text{Cu-K}\alpha$ انجام گردید. بررسی ریزساختار، ریخت‌شناسی و اندازه متوسط نانوساختارها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) انجام گرفت. برای بررسی گروه‌های عاملی از طیف (FT-IR) استفاده شد. منحنی پسماند مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از مغناطوسنج نمونه ارتعاشی (VSM) تهیه و خواص مغناطیسی از قبیل مغناطش اشباع (M_s)، پسماند مغناطیسی (M_r)، وادارندگی مغناطیسی (H_c) و نسبت چهارگوشی با استفاده از منحنی پسماند مغناطیسی محاسبه گردید. بررسی خواص دی‌الکتریکی نمونه‌ها توسط دستگاه LCR-meter انجام شد، برای این منظور قرصی از نمونه‌ها تهیه شد و سپس با چسب نقره پوشش داده شد و توسط دستگاه LCR-meter ظرفیت و مقاومت اندازه‌گیری شد و طبق رابطه ۱ و ۲ ثابت دی‌الکتریک نسبی و اتلاف دی‌الکتریک نمونه‌ها محاسبه گردید.

$$\epsilon' = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad ۱$$

$$\epsilon'' = \epsilon' \tan \delta \quad ۲$$

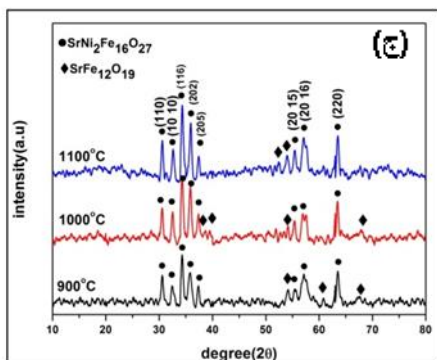
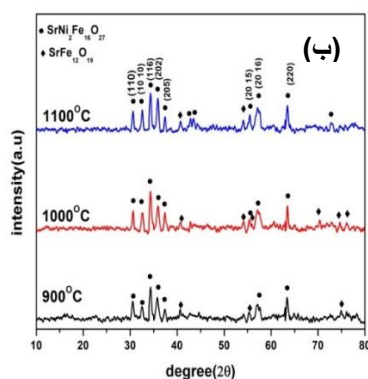
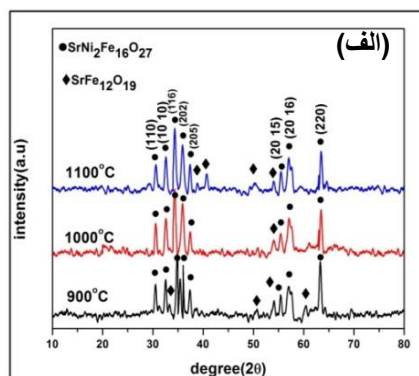
در رابطه ۱، C ظرفیت قرص برحسب فاراد، d ضخامت قرص برحسب متر، A سطح مقطع قرص برحسب مترمربع ($A = \pi r^2$) و ϵ_0 ثابت دی‌الکتریک خلأ می‌باشد. در رابطه ۲، $\tan \delta$ از رابطه ۳ به دست می‌آید [۸].

$$\tan \delta = \frac{1}{2\pi fRC} \quad ۳$$

در رابطه ۳، R مقاومت الکتریکی می‌باشد.

جدول ۱. جرم مواد اولیه به کار رفته برای تولید ۵ گرم $\text{SrNi}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$.

ماده اولیه	نیترات آهن ۹آبه	نیترات استرانسیوم	نیترات نیکل ۶آبه
جرم (g)	۴٫۴۵۳۴	۰٫۱۴۵۸	۰٫۴۰۰۷

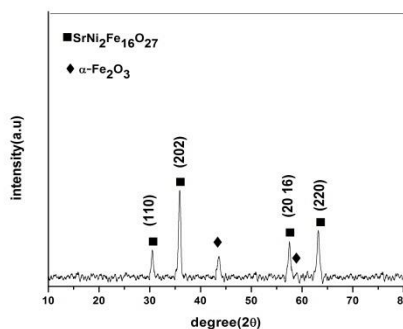


شکل ۴. الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های پخت شده با نسبت مولی اسید سیتریک (الف): ۱، (ب): ۱/۵ و (ج): ۲.

وقتی آمونیاک به محلول اضافه می‌شود آمونیاک به هیدروکسید آمونیوم (NH_4OH) تبدیل شده و با اسید سیتریک (HA) مطابق رابطه ۵ واکنش می‌دهد و تولید نمک NH_4 می‌نماید.



در رابطه ۵، HA اسید سیتریک می‌باشد. در طی این فرآیند تعداد یون‌های NO_3^- در محلول بیشتر می‌شود. علت این افزایش آن است که مقدار اسید محلول کمتر شده و در نتیجه پیوند COO^- اسید سیتریک با کاتیون‌های فلزی به مقدار کمتری بسته خواهد شد. به عبارت دیگر وقتی آمونیاک به تدریج به محلول اضافه می‌شود به دلیل واکنش با اسید سیتریک، تعدادی از یون‌های فلزی آزاد می‌شوند و با هم واکنش داده و نهایتاً منجر به تشکیل بیشتر هگزافریت نوع- W می‌شود [۱۱]. با افزایش نسبت مولی به ۱/۵ و ۲ واکنش سوختن آرام‌تر صورت می‌گیرد و گرمای حاصل از احتراق دیرتر از سیستم خارج می‌شود به این دلیل در این دو نسبت، دمای 1100°C دمایی می‌باشد که فاز هگزافریت نوع- W کامل‌تر تشکیل می‌شود. در جدول ۲ درصد فازهای موجود در نمونه‌ها و متوسط اندازه نانو ساختارها آورده شده است.

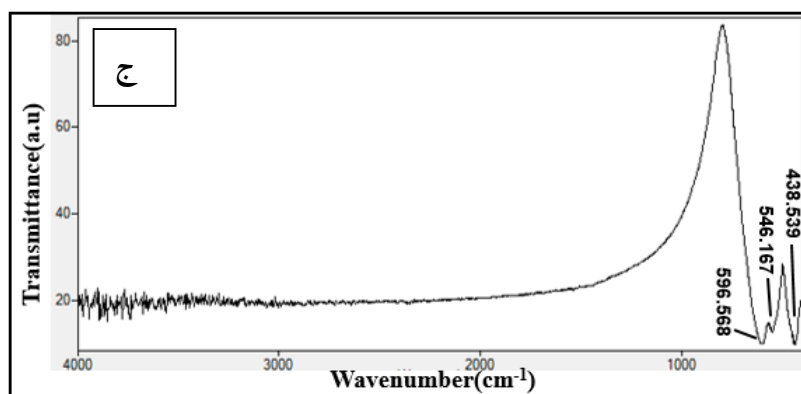
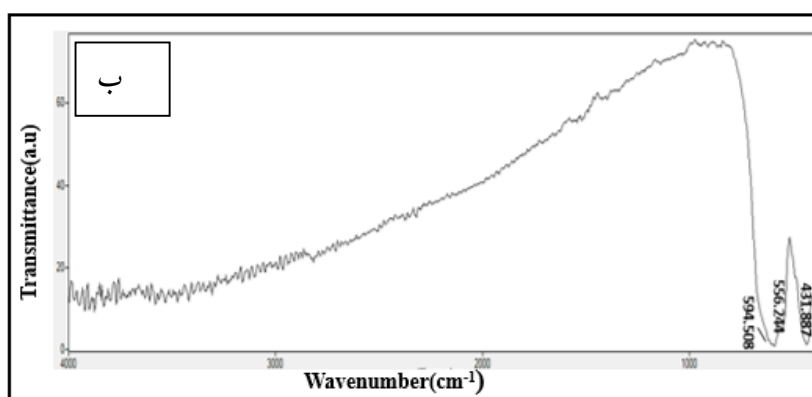
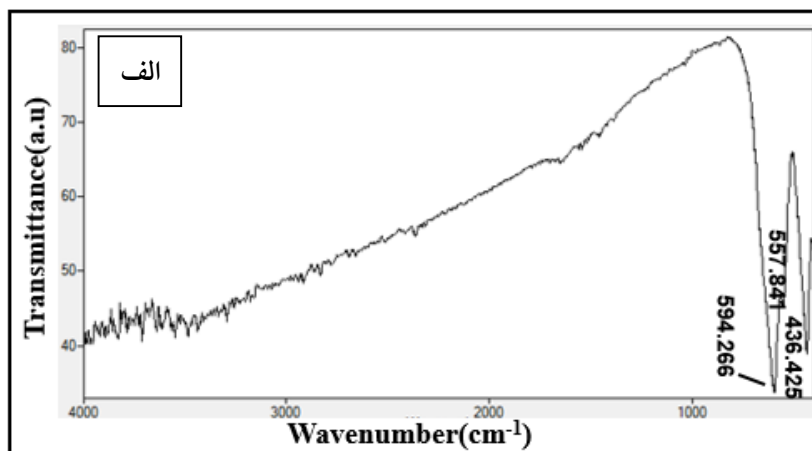


شکل ۳. الگوی پراش پرتو ایکس ذل احتراقی با نسبت مولی اسید سیتریک ۱.

جدول ۲. درصد فازها و متوسط اندازه نانوساختارها نمونه‌های ساخته شده در نسبت‌های اسید سیتریک و دماهای پخت مختلف.

اسید سیتریک ۱	۹۰۰°C	۱۰۰۰°C	۱۱۰۰°C
فازهای موجود در نمونه	SrNi ₂ Fe ₁₆ O ₂₇ ۷۳,۱۵% و SrFe ₁₂ O ₁₉ ۲۶,۸۵%	SrNi ₂ Fe ₁₆ O ₂₇ ۹۱,۸۷% و SrFe ₁₂ O ₁₉ ۸,۱۳%	SrNi ₂ Fe ₁₆ O ₂₇ ۸۵,۴۸% و SrFe ₁₂ O ₁₉ ۱۴,۵۲%
متوسط اندازه نانوساختارها (nm)	۷۸	۷۰	۹۴
اسید سیتریک ۱,۵	۹۰۰°C	۱۰۰۰°C	۱۱۰۰°C
درصد فازهای موجود در نمونه	SrNi ₂ Fe ₁₆ O ₂₇ ۶۸,۸۴% و SrFe ₁₂ O ₁₉ ۳۱,۱۶%	SrNi ₂ Fe ₁₆ O ₂₇ ۶۶,۴۸% و SrFe ₁₂ O ₁₉ ۳۳,۵۲%	SrNi ₂ Fe ₁₆ O ₂₇ ۹۳,۵۷% و SrFe ₁₂ O ₁₉ ۶,۴۳%
متوسط اندازه نانوساختارها (nm)	۴۵	۷۳	۸۰
اسید سیتریک ۲	۹۰۰°C	۱۰۰۰°C	۱۱۰۰°C
درصد فازهای موجود در نمونه	SrNi ₂ Fe ₁₆ O ₂₇ ۶۴,۰۷% و SrFe ₁₂ O ₁₉ ۳۵,۹۳%	SrNi ₂ Fe ₁₆ O ₂₇ ۶۱,۳۱% و SrFe ₁₂ O ₁₉ ۳۲,۶۹%	SrNi ₂ Fe ₁₆ O ₂₇ ۹۰,۶۲% و SrFe ₁₂ O ₁₉ ۹,۳۸%
متوسط اندازه نانوساختارها (nm)	۶۰	۱۰۳	۱۰۵

شکل‌های ۵، طیف FT-IR نانوساختارهای SrNi₂Fe₁₆O₂₇ را در دمای ۱۰۰۰ °C در نسبت مولی اسید سیتریک مختلف در محدوده عدد موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد. در این سه شکل سه پیوند جذبی مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای فلز-اکسیژن دیده می‌شود. این پیوندها که در محدوده $550-590 \text{ cm}^{-1}$ و $430-470 \text{ cm}^{-1}$ قرار دارند متناظر با تشکیل خوشه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی می‌باشند که خود حضور پیوند کششی فلز-اکسیژن را در هگزاfrیت تأیید می‌نمایند. به عبارت دیگر این قله‌ها به ترتیب مربوط به پیوندهای Fe-O و M-O می‌باشند. با توجه به طیف FT-IR نمونه‌های تهیه شده در نسبت مولی اسید سیتریک متفاوت، مشاهده می‌شود که تغییر قابل ملاحظه‌ای در پیوندهای مربوط به هگزاfrیت SrNi₂Fe₁₆O₂₇ مشاهده نمی‌شود [۱۲].



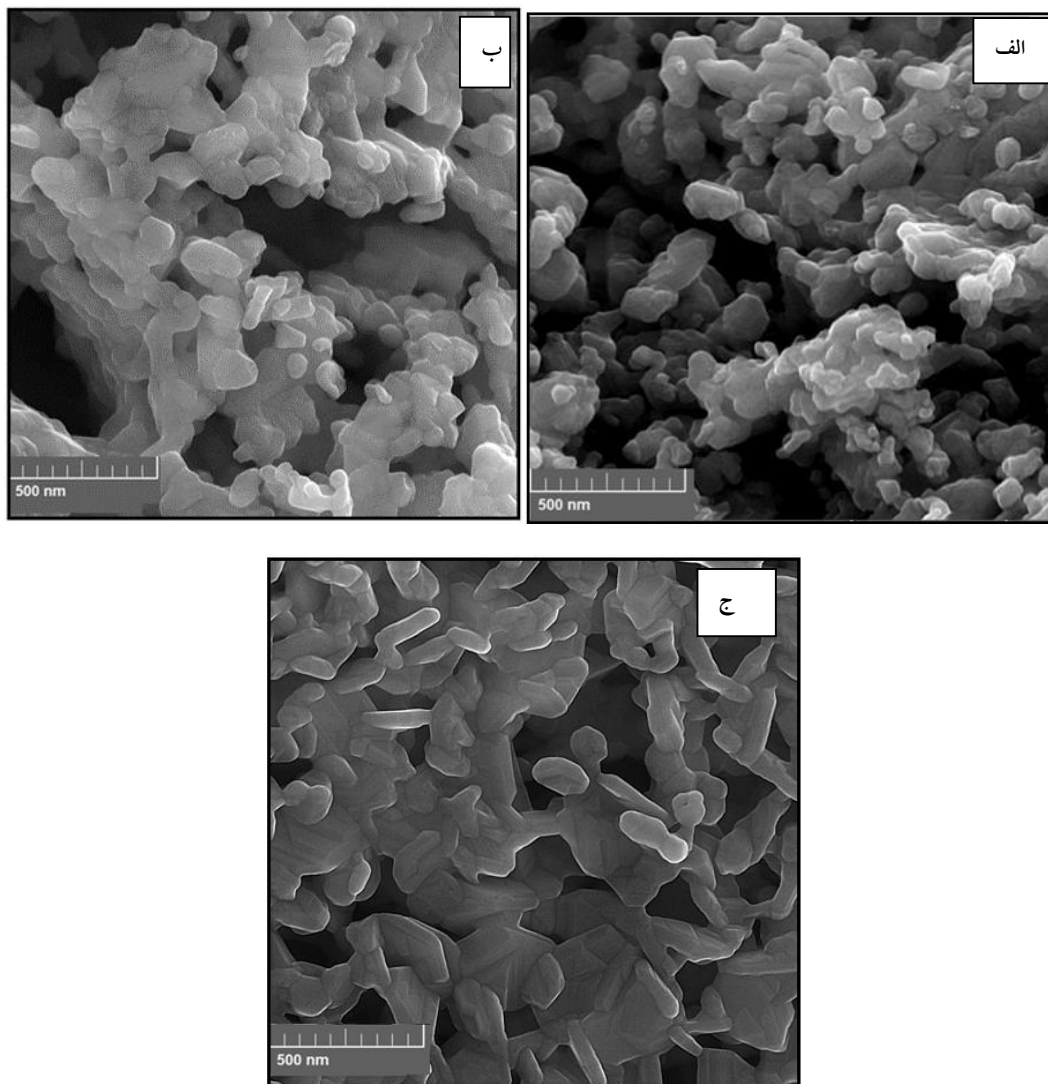
شکل ۵. طیف‌های FT-IR نانوساختارهای SrNi₂Fe₁₆O₂₇ در دمای ۱۰۰۰°C با نسبت مولی اسیدسیتریک الف) ۱، ب) ۱/۵ و ج) ۲.

که در دیگر مقالات نیز گزارش شده است [۱۳-۱۵]. در نسبت مولی ۱ سرعت واکنش بیشتر بود و خاکستر حاصل از احتراق متخلخل‌تر با انباشتگی کمتر می‌باشد. در نسبت مولی ۲ گرمای آزاد شده بیشتر است.

کاهش یا افزایش سرعت واکنش با تغییر بر روی روند رشد نانوذرات، باعث تغییر در اندازه و شکل آن‌ها می‌شود [۷]. با افزایش نسبت مولی اسید سیتریک به نیترات‌های فلزی، اندازه نانوساختارها افزایش می‌یابد.

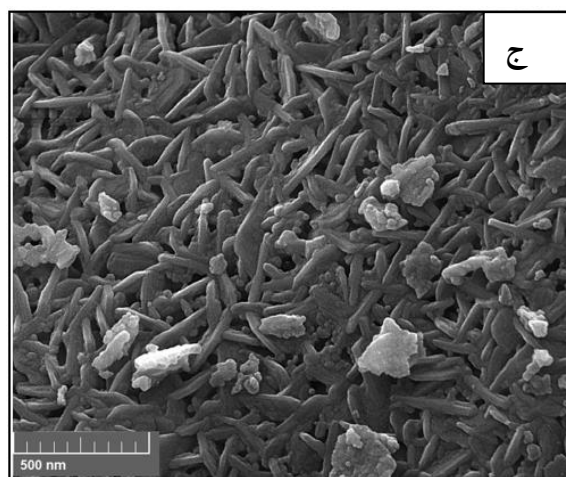
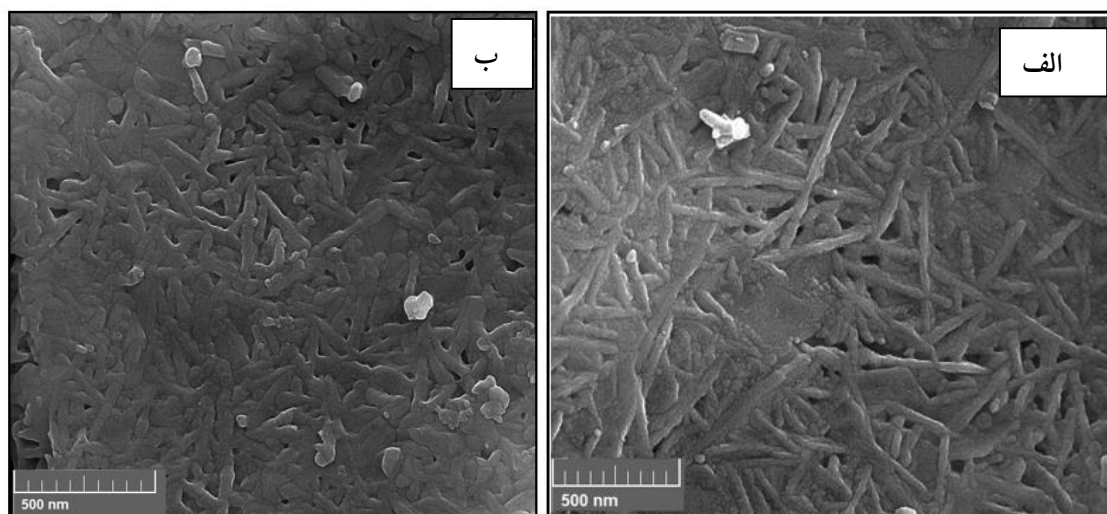
مولی ۱/۵ به صورت میله (شکل ۷) و در نسبت مولی ۲ به شکل صفحه می‌باشند (شکل ۸).

همان طوری که در شکل ۶ مشاهده می‌شود در نسبت مولی ۱ نانوساختارها تقریباً به صورت کروی، در نسبت



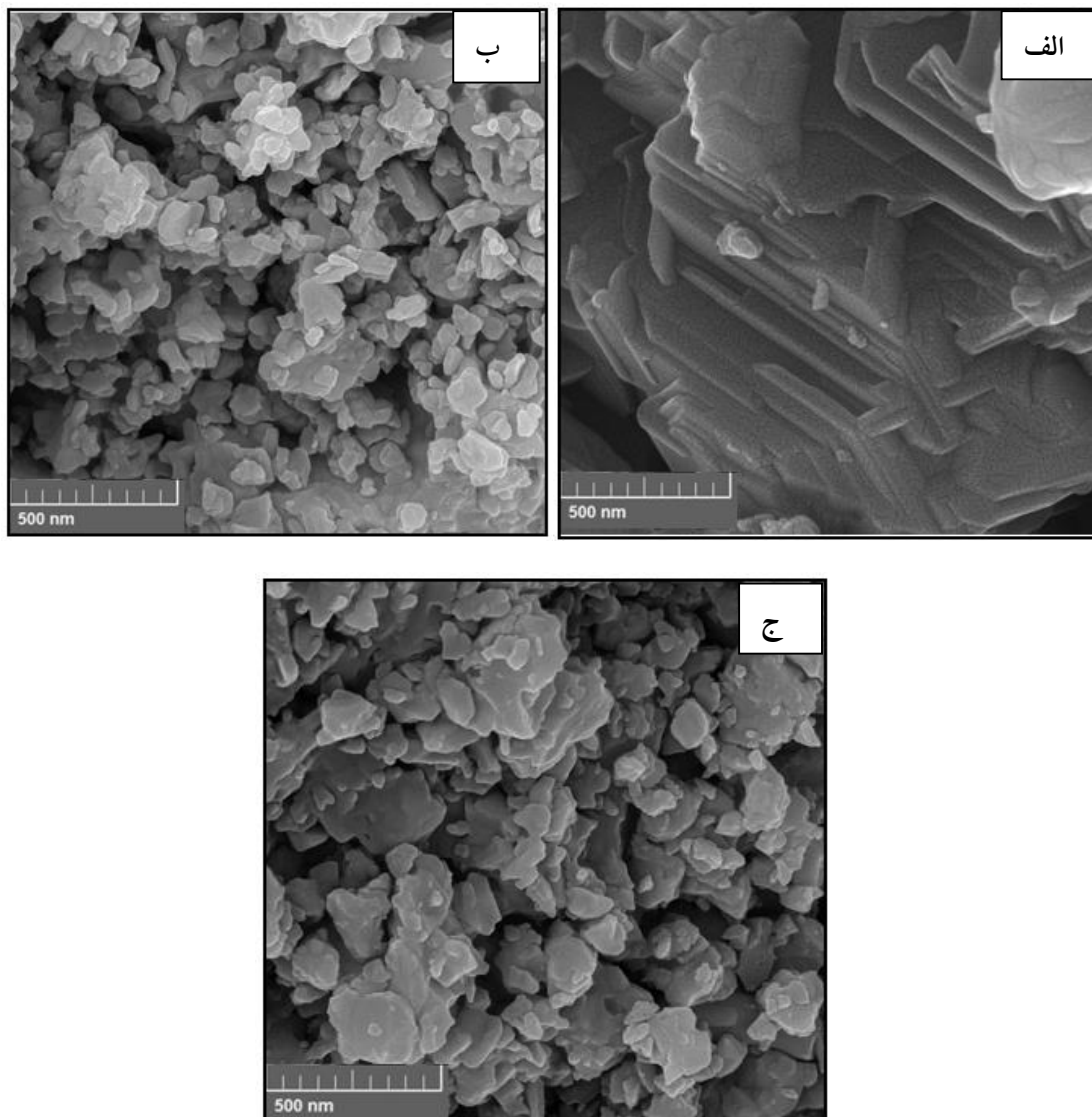
شکل ۶. تصاویرهای FESEM نانوساختارهای $\text{SrNi}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ با نسبت مولی ۱

در دمای الف) ۹۰۰، ب) ۱۰۰۰ و ج) 1100°C .



شکل ۷. تصویبرهای FESEM نانوساختارهای $\text{SrNi}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ با نسبت مولی ۱٫۵

در دمای الف) ۹۰۰، ب) ۱۰۰۰ (و ج) 1100°C .

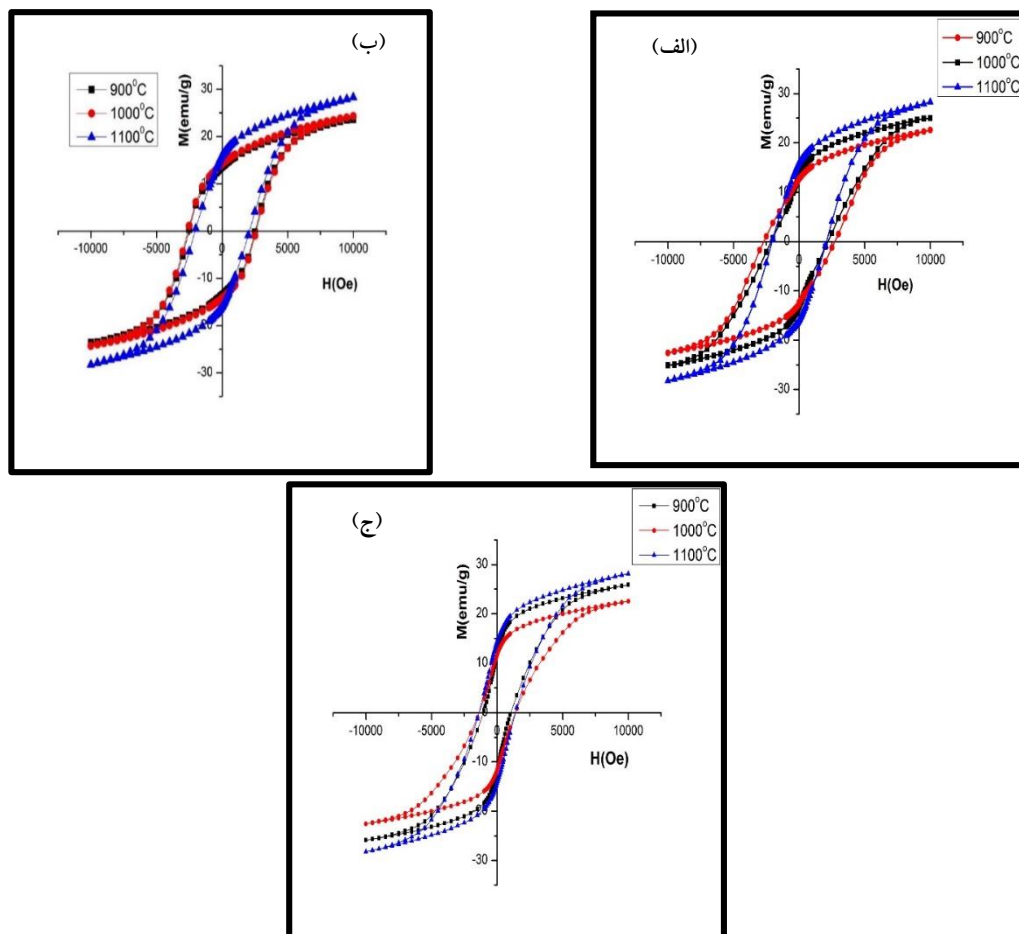


شکل ۸. تصویرهای FESEM نانوساختارهای $\text{SrNi}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ با نسبت مولی ۲

در دمای الف) ۹۰۰، ب) ۱۰۰۰ و ج) ۱۱۰۰°C.

خواص مغناطیسی مختلف از قبیل وادارندگی مغناطیسی (H_c)، مغناطش اشباع (M_s) و مغناطش پسماند مغناطیسی (M_r)، با استفاده از حلقه پسماند مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده با نسبت‌های مولی اسید سیتریک به نیترات‌های فلزی مختلف محاسبه گردید. شکل ۹ منحنی‌های پسماند مغناطیسی نانوساختارهای

$\text{SrNi}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ را با مقادیر مختلف اسید سیتریک نشان می‌دهد. با استفاده از حلقه‌های پسماند مغناطیسی شکل ۹ پارامترهای مغناطیسی نمونه‌ها اندازه‌گیری گردید و نتایج در جدول ۳ آورده شده است.



شکل ۹. منحنی‌های پسماند مغناطیسی نانوساختارهای $\text{SrNi}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ با نسبت مولی اسیدسیتریک الف) ۱، ب) ۱/۵ و ج) ۲.

افزایش اندازه ذرات و ادارندگی کاهش می‌یابد.

$$H_c = P_c \frac{\sqrt{AK}}{M_s D} \quad 6$$

در رابطه ۶، A و P_c مقادیر ثابتی هستند. K ثابت ناهمسانگردی مغناطیبولوری، M_s مغناطش اشباع و D اندازه ذرات می‌باشد [۱۷]. نسبت چهارگوشی منحنی پسماند مغناطیسی ($\frac{M_r}{M_s}$) همه نمونه‌ها بزرگ‌تر از ۰/۵ می‌باشد (به جز دمای 900°C در نسبت اسید سیتریک ۲)، بنابراین در تحقیق حاضر، همه نمونه‌ها بزرگ‌تر از ۰/۵ می‌باشد. بنابراین می‌توان گفت که همه نمونه‌ها تک‌حوزه‌ای می‌باشد [۱۸، ۱۹].

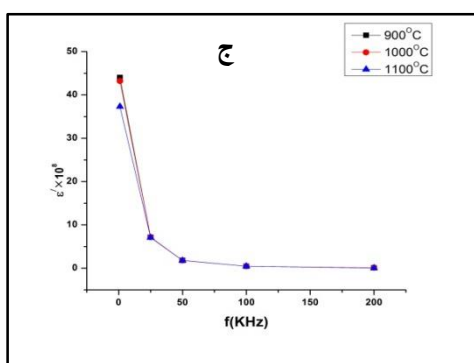
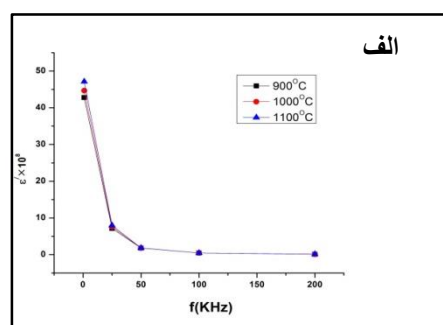
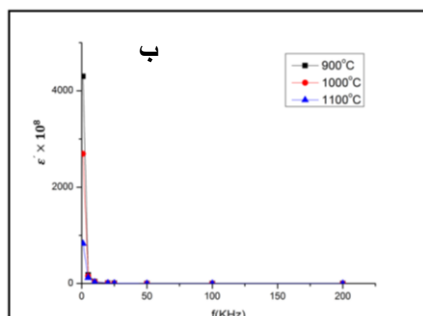
همان‌طور که از جدول ۳ مشاهده می‌شود که با افزایش نسبت مولی اسید سیتریک مغناطش اشباع و مغناطش پسماند مغناطیسی افزایش ولی میدان و ادارندگی کاهش می‌یابد. این افزایش مغناطش اشباع و مغناطش پسماند مغناطیسی در مقالات نیز گزارش شده است [۱۶]. یکی از عوامل تأثیرگذار بر خواص مغناطیسی اندازه ذرات می‌باشد. روند رشد نانوساختارها و به دنبال آن تغییر شکل آن‌ها با افزایش نسبت مولی اسید سیتریک دلیلی برای تغییر مغناطش اشباع است [۱۱]. طبق رابطه ۶ با

جدول ۳. خواص مغناطیسی نانوساختارهای $\text{SrNi}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ در نسبت‌های اسید سیتریک مختلف.

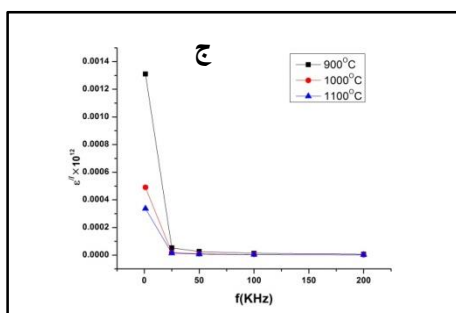
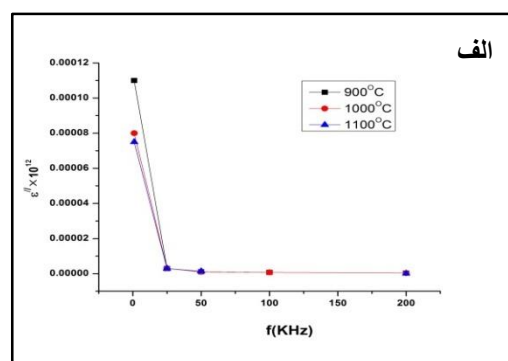
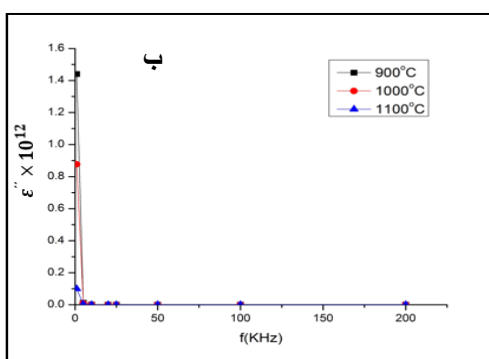
اسید سیتریک ۱	$M_s(\frac{\text{emu}}{\text{g}})$	$M_r(\frac{\text{emu}}{\text{g}})$	$H_c(\text{Oe})$	$\frac{M_r}{M_s}$
۹۰۰°C	۲۵,۰۱	۱۳,۲۱	۲۷۰۰	۰,۵۲
۱۰۰۰°C	۲۲,۵۷	۱۲,۶۱	۲۰۰۰	۰,۵۵
۱۱۰۰°C	۲۸,۲۷	۱۵,۹۸	۱۹۰۰	۰,۵۶
اسید سیتریک ۱,۵	$M_s(\frac{\text{emu}}{\text{g}})$	$M_r(\frac{\text{emu}}{\text{g}})$	$H_c(\text{Oe})$	$\frac{M_r}{M_s}$
۹۰۰°C	۲۳,۶۲	۱۳,۵۶	۲۵۰۰	۰,۵۷
۱۰۰۰°C	۲۴,۲۹	۱۴,۱۸	۲۶۶۶	۰,۵۸
۱۱۰۰°C	۲۸,۲۷	۱۵,۹۸	۲۰۰۰	۰,۵۶
اسید سیتریک ۲	$M_s(\frac{\text{emu}}{\text{g}})$	$M_r(\frac{\text{emu}}{\text{g}})$	$H_c(\text{Oe})$	$\frac{M_r}{M_s}$
۹۰۰°C	۲۵,۸۶	۱۱,۹۸	۱۰۰۰	۰,۴۶
۱۰۰۰°C	۲۲,۵۵	۱۱,۶۶	۱۵۰۰	۰,۵۱
۱۱۰۰°C	۲۸,۱۴	۱۴,۳۷	۱۰۰۰	۰,۵۱

عبور از میان مرزدانه‌ها کاهش یافته و یک قطبش بار فضایی در مرزدانه‌ها ایجاد می‌کند. قطبش بار فضایی، توسط بارهای آزاد موجود در مرزدانه‌ها و رسانندگی الکتریکی نمونه‌ها کنترل می‌شود [۲۱]. بنا بر نظریه کوپ، ثابت دی‌الکتریک در فرکانس‌های پایین، از مرزدانه‌ها ناشی می‌شود که به علت مقاومت الکتریکی بالا در مرزدانه‌ها، ثابت دی‌الکتریک در فرکانس‌های پایین دارای مقادیر بالایی می‌باشد و ثابت دی‌الکتریک در فرکانس‌های بالا، از دانه‌ها ناشی می‌شود که به علت مقاومت الکتریکی پایین در دانه‌ها، ثابت دی‌الکتریک در فرکانس‌های بالا دارای مقادیر پایینی می‌باشد. بنابراین، هر دو کمیت ثابت دی‌الکتریک، فاکتور اتلاف دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک نمونه، کاهش می‌یابند. ملاحظه می‌شود که در فرکانس‌های نسبتاً پایین، مقادیر دو کمیت نام‌برده افزایش می‌یابند. علت این افزایش، تهی‌جاها، دررفتگی‌ها، ناخالصی‌ها و عیوب ساختاری می‌باشد [۲۲،۲۳].

شکل‌های ۱۰ و ۱۱ به ترتیب تغییر ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی‌الکتریک را برحسب فرکانس نشان می‌دهند. مطابق این شکل، برای همه نمونه‌های فریتی، هر سه کمیت ϵ' و ϵ'' با افزایش فرکانس به سرعت کاهش می‌یابد و زیر یک فرکانس معین، به یک مقدار ثابت می‌رسد (کاهش در مقادیر ϵ' و ϵ'' در فرکانس‌های پایین سریع است اما در فرکانس‌های بالا آهسته صورت می‌گیرد)، که این کاهش، نشان‌گر رفتار دی‌الکتریکی طبیعی فریت‌ها می‌باشد. بنابراین برای فریت‌ها فرکانس‌های بالا مهم‌تر از فرکانس‌های پایین می‌باشند و می‌توان دلیل آن را با استفاده از مدل دولایه‌ای ماکسول-ویگنر و نظریه کوپ شرح داد [۲۰]. بنابر مدل ماکسول-ویگنر، مواد دی‌الکتریک با ساختار ناهمگن را می‌توان این‌گونه تصور کرد که شامل دانه‌هایی با رسانش الکتریکی خوب می‌باشند که توسط لایه‌های نازک مقاومتی (مرزدانه‌ها) زیادی از هم جدا شده‌اند. در این مورد، ولتاژ اعمالی بر نمونه، به‌طور عمده در



شکل ۱۰. نمودار ثابت دی الکتریک نسبی نانوساختارهای $SrNi_2Fe_{16}O_{27}$ برحسب فرکانس الف) نسبت مولی اسیدسیتریک ۱، ب) نسبت مولی اسیدسیتریک ۱/۵ و ج) نسبت مولی اسیدسیتریک ۲.



شکل ۱۱. نمودار اتلاف دی الکتریک نانوساختارهای $SrNi_2Fe_{16}O_{27}$ برحسب فرکانس الف) نسبت مولی اسیدسیتریک ۱، ب) نسبت مولی اسیدسیتریک ۱/۵ و ج) نسبت مولی اسیدسیتریک ۲.

hexaferrite ceramics, *Journal of Progress in Materials Science* 57 (2012) 1191-1334.

[5] R.C. Pullar, Multiferroic and Magnetoelectric Hexagonal Ferrites, *Mesoscopic Phenomena in Multifunctional Materials*. Springer Berlin Heidelberg (2014) 159-200.

[۶] م. صلواتی، ز. فرشته، نانوشیمی، انتشارات علم و دانش، (۱۳۸۸).

[۷] ع. سیم چی، آشنایی با نانوذرات: خواص، روش‌های تولید و کاربرد، انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف، تهران، (۱۳۹۲).

[8] M.J. Iqbal, M.N. Ashiq, I.H. Gul, Physical, electrical and dielectric properties of Ca-substitute dstrontium hexaferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) nanoparticles synthesized by co-precipitation method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010) 1720-1726.

[9] Sh. Akbara, S.K. Hasanaina, N. Azmatb, M. Nadeemc, Synthesis of Fe_2O_3 nanoparticles by new Sol-Gel method and their structural and magnetic characterizations, *arXiv preprint cond-mat* 0408480 (2004).

[10] S.E. MousaviGhahfarokhi, M. ZargarShoushtari, Structural and physical properties of Cd-doped $\text{Bi}_{1.64}\text{Pb}_{0.36}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ superconductor, *Physica B* 405 (2010) 4643-4649.

[۱۱] ه. عربی، ح. شیرین زاده، ن. خلیلی مقدم، مطالعه تأثیر مقدار pH برخواص ساختاری و مغناطیسی فریت منیزیم، *مجله پژوهش سیستم‌های بس‌ذره‌ای*، (۱۳۹۰) ۹-۲۰.

[12] F. Aen, A. Mukhtar, M.U. Rana, The role of Ga substitution on magnetic and electromagnetic properties of nano-sized W-type hexagonal ferrites, *Current Applied Physics* 13 (2013) 41-46.

[13] A.B. Salunkhe, Combustion synthesis of cobalt ferrite nanoparticles—Influence of fuel to oxidizer ratio, *Journal of Alloys and Compounds*, 514 (2012) 91-96.

نتیجه‌گیری

با کاهش نسبت مولی اسید سیتریک به نیترات‌ها مشاهده می‌شود که اندازه نانوساختارها کاهش می‌یابد و فاز هگزافریت $\text{SrNi}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ در دمای پایین‌تری تشکیل می‌شود. از تصاویر FESEM نمونه‌ها مربوط به نسبت مولی اسید سیتریک به نیترات‌های فلزی، با تغییر نسبت مولی اسید سیتریک ریخت‌شناسی نمونه‌ها هم تغییر کرده است. با توجه به طیف FT-IR نمونه‌ها، مشاهده می‌شود که با تغییر نسبت مولی اسید سیتریک به نیترات‌های فلزی تغییری در قله‌های $\text{SrNi}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ حاصل نمی‌شود. با افزایش نسبت مولی اسید سیتریک مغناطش اشباع افزایش ولی وادارندگی مغناطیسی کاهش یافته است که این به علت افزایش اندازه نانوساختارها می‌باشد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های دی‌الکتریک نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش فرکانس، ϵ' و ϵ'' ، به‌سرعت کاهش می‌یابد و زیر یک فرکانس معین، به یک مقدار ثابت می‌رسد که این کاهش، نشان‌گر رفتار طبیعی فریت‌ها می‌باشد.

مراجع

[1] M. Anis-ur-Rehman, G. Asghar, Variation in structural and dielectric properties of co-precipitated nanoparticles strontium ferrites due to value of pH, *Journal of Alloys and Compound* 509 (2011) 435-439.

[2] T. Nakamura, Complex permeability of polycrystalline hexagonal ferrites, *IEEE Transactions on Magnetics* 36 (2000) 3415-3417.

[3] R. Valenzuela, *Magnetic Ceramics*, Cambridge University Press, (1994).

[4] R.C. Pullar, Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of

خواص ساختاری و مغناطیسی آن، دومین همایش بین‌المللی و هشتمین همایش مشترک انجمن مهندسی متالورژی ایران و انجمن علمی ریخته‌گیری ایران، ۱۳۹۲.

[20] M.N. Ashiq, M.J. Iqbal, Synthesis, magnetic and dielectric properties of Er-Ni doped Sr-hexaferrite nanomaterials for applications in High density recording media and microwave devices, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324 (2012), 15-19.

[21] C.C. Chauhan, R.B. Jotania, Microstructural, thermal, magnetic and dielectric properties of cobalt doped barium calcium hexaferrite prepared by a sol-gel route, *International Journal of Advanced Engineering Technology* 3 (2012) 135-139.

[22] A. majeed, M. Inaam, Dielectric Behavior of Nickel-Zinc Doped Hexagonal W-type Barium Ferrite, *Journal of Al-Nahrain University* 15 (2012) 102-105.

[23] E. Ata, A. Abo, Dielectric and magnetic permeability behavior of $BaCo_{2-x}Ni_xFe_{16}O_{27}$ W-type hexaferrites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 204 (1999) 36-44.

[14] K. Takatori, T. Tani, N. Watanbe, N. Kamiya, Preparation and Characterization of Nano- Structured Ceramic Powders Synthesized by Emulsion Combustion Method, *Journal of Nanoparticle Research* 1 (1999) 197-204.

[15] Y. Li, L. Xue, L. Fan, Y. Yan, The effect of citric acid to metal nitrates molar ratio on sol-gel combustion synthesis of nanocrystalline $LaMnO_3$ powders, *Journal of Alloys and Compounds* 478 (2009) 493-497.

[16] L. Junliang, Z. Wei, G. Cuijing, Z. Yanwei, Synthesis and magnetic properties of quasi single domain M-type barium hexaferrite powders via sol-gel auto-combustion: Effects of pH and the ratio of citric acid to metal ions (CA/M), *Journal of Alloys and Compounds* 479 (2009) 863-869.

[17] G. Herzer, Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnet, *IEEE Transactions Magnetics* 36 (1990) 1397-1402.

[18] I. Khan, I. Sadiq, M.N. Ashiq, Role of Ce-Mn substitution on structural, electrical and magnetic properties of W-type strontium hexaferrites, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 8042-8046.

[۱۹] م. صالح زاده، ع. قاسمی، غ. گردانی، ساخت نانوذرات هگزاferیت استرانسیوم نوع-W به روش هم‌رسوبی و تأثیر دما بر

Investigating molar ratio of citric acid on the structural, magnetic and dielectric properties of $\text{SrNi}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ nanostructures

Seyed Ebrahim Mousavi Ghahfarokhi*, Narges Heidary, Morteza Zargar Shoushtari

Department of Physics, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Abstract

In this paper, W-type hexaferrites nanostructures with $\text{SrNi}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ composition with molar ratios of citric acid 1, 1.5 and 2 were prepared using sol-gel auto combustion method. First, a sample gel was ignited at 300°C and powders were annealed at 900, 1000 and 1100°C temperatures. The prepared Nanostructures were characterized by X-ray diffraction pattern devices (XRD), Field emission scanning electron microscope (FESEM), Fourier transform infrared spectrophotometer (FT-IR) and vibrating sample magnetometer (VSM). The X-ray diffraction pattern of samples showed that in mole ratio of 1, the pure phase was formed at 1000°C and by increasing the molar ratio the temperature for formed $\text{SrNi}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ phase increased. The results of field emission scanning electron microscope showed that in different molar ratios, various morphologies are obtained and by increasing the molar ratio of citric acid, the size of the particles increases. The peaks of FT-IR absorption samples within the range of $430\text{-}590\text{ cm}^{-1}$ and $550\text{-}590\text{ cm}^{-1}$ correspond to tetrahedral and octahedral sites in the ferrites. Hysteresis curve of the samples showed that by increasing the molar ratio of citric acid, the specific saturation magnetization increases and the coercivity decreases.

Keywords: W-type hexaferrite, Nanoparticles, Auto combustion sol-gel technique, Molar ratio, Acid citric

*Corresponding Author: musavi_ebrahim@yahoo.co.uk