

خواص ساختاری و مغناطیسی نانوذرات هگزافریت استرانسیم جانشانی شده با کروم

عربی، هادی^{۱،۲*}؛ شعبانی، آمنه^۱؛ محمدنژاد، علیرضا^۱

^۱ آزمایشگاه مغناطیس و ابررسانایی، گروه فیزیک دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند، بیرجند

^۲ گروه فیزیک دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

*arabi_h@Birjand.ac.ir

چکیده

نانوذرات هگزافریت استرانسیم جانشانی شده با کروم به روش شیمیایی سل-ژل سنتز شده و ساختار کریستالی، اندازه و خواص مغناطیسی ذرات توسط دستگاه پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی عبوری و مغناطیس سنج نمونه نوسانی مورد بررسی قرار گرفته است. آنالیز ساختاری نشان می‌دهد که با افزایش آلایش ساختار همچنان هگزگونال می‌ماند و فاز اضافی $FeCr_2O_4$ دیده می‌شود، به دلیل یکسان بودن شعاع یون‌های آهن و کروم پارامترهای شبکه a و c با افزایش آلایش تقریباً ثابت می‌مانند. مغناطش اشباع، مغناطش پسماند و وادارندگی با افزایش جانشانی روندی کاهشی دارند، برای مقادیر کم جانشانی یک افزایش در مغناطش اشباع دیده می‌شود. جانشانی کروم به دلیل پایین بودن وادارندگی و مغناطش نسبتاً خوب برای وسایل ضبط پرچگال مناسب می‌باشد.

structure and magnetic properties of chromium-substituted strontium hexaferrite nanoparticles

Hadi Arabi^{1,2}, Amene Sha'bani¹, A.Reza Mohamadnejad¹

¹ magnetism and superconducting research lab, Department of Physics, University of birjand, birjand

² Department of Physics, ferdowsi University of mashhad, mashhad

Abstract

Chromium doped strontium hexaferrite nanoparticles was synthesized by the chemical sol-gel route, The crystalline structure, size and magnetic property of the particles were investigated by means of X-ray diffraction, transmission electron microscopy and vibrating sample magnetometry. Structural analysis has shown that the samples remain a hexagonal magnetoplumbite phase and $FeCr_2O_4$ appears, The lattice parameter a and c remains almost constant with the increase in the Cr content, because the radius of Cr^{3+} is similar to that of Fe^{3+} ion. The saturation magnetization, remanence and coercivity decrease with the increase substitution. for low substituted is an increase in saturation magnetization. This substituted due to low coercivity and good magnetization is suitable for high-density magnetic recording device.

PACS No.

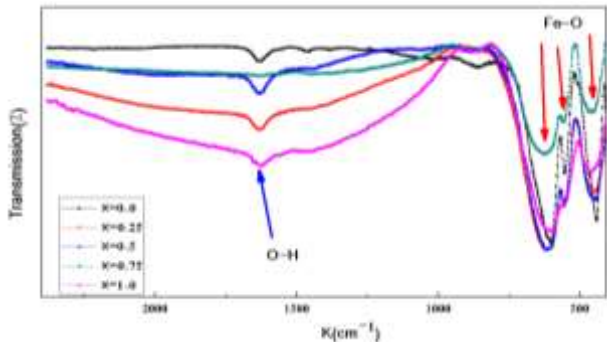
مقدمه

در هر واحد فرمولی ۱۲ یون آهن داریم که یون‌های Fe^{3+} در سه مکان هشت وجهی یا اوکتاهدرال؛ $(12k, 2a, 4f_2)$ ، یک مکان چهار وجهی یا تتراهدرال $(4f_1)$ و یک مکان دوهرمی با قاعده مثلثی یا تری گونال بی پیرامید $(2b)$ ، قرار می‌گیرند. یون‌های آهن موجود در این مکان‌ها بوسیله‌ی برهم کنش ابرتبادلی با یون‌های O^{2-} جفت شده و یک ساختار فری مغناطیس تشکیل می‌دهند.

هگزافریت استرانسیم یکی از فریت‌های مگنتوپلامبیت با ساختار کلی $MO_6Fe_2O_3$ ، از جمله اکسیدهای فری مغناطیس سخت به شمار می‌آید، هگزافریت‌های نوع M (مگنتوپلامبیت‌ها) شامل دو واحد فرمولی در هر واحد سلول هستند و ۶۴ یون در هر واحد سلول دارند که این ۶۴ یون روی ۱۱ مکان متقارن مختلف و ۲۴ یون آهن نیز در پنج مکان زیرشبکه‌ای متفاوت توزیع شده‌اند.

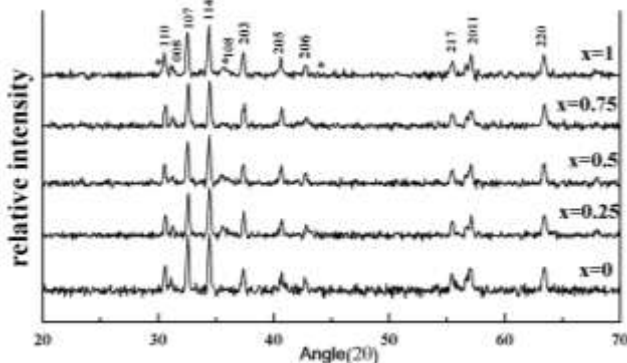
نتایج و بحث

طبق نتایج بدست آمده از آنالیز FTIR بر روی نمونه‌ها، سه پیک جذب قوی در محدوده فرکانسی ۴۰۰ تا 650 cm^{-1} مربوط به پیوندهای فلز-اکسیژن و نشان‌دهنده تشکیل فاز بلوری و یک پیک جذب در محدوده 1600 cm^{-1} مربوط به پیوندهای O-H وجود دارد.



شکل ۱: پیک‌های جذبی بدست آمده از طیف FTIR با افزایش آرایش کروم

الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه‌های $SrFe_{12-x}Cr_xO_{19}$ با $x=0$ و $0/25$ و $0/5$ و $0/75$ و 1 تشکیل فاز هگزاگونال را نشان می‌دهد. در شکل ۲ پیک‌های اصلی مربوط به فاز هگزافریت استرانسیم نشان داده شده و چنانچه مشاهده می‌شود، پیک‌هایی مربوط به فاز کرومیت $FeCr_2O_4$ ظاهر شده است.



شکل ۲: الگوی پراش نمونه‌های $SrFe_{12-x}Cr_xO_{19}$ با $x=0-1$ (علامت * مربوط به فاز ناخالصی کرومیت است)

اندازه کریستال‌های مربوط به میانگین دو پیک اصلی در جدول ۱ آورده شده است. با افزایش آرایش پیک‌ها کم شده و مکان پیک‌ها ثابت مانده است، در نتیجه اندازه ذرات طبق رابطه شرر

حضور کاتیونهای مغناطیسی Fe^{3+} در این مکانها منشأ ویژگی‌های مغناطیسی و ناهمسانگردی مغناطوبلوری در هگزافریت‌های نوع M است. از آنجا که هر یون آهن در صفر مطلق ممان مغناطیسی $5\mu_B$ را دارد و در $MFe_{12}O_{19}$ از دوازده یون آهن، هشت یون اسپین بالا و چهار یون اسپین پایین دارند، مغناطش کل به ازای هر واحد فرمولی $20\mu_B$ است [۲۰].

در چند دهه اخیر مطالعات روی کاهش وادارندگی فریت‌های هگزاگونال با جانشانی کاتیون‌ها متمرکز شده است. روشهای مختلفی برای ساخت هگزافریت‌ها وجود دارد که می‌توان به روش هم‌رسوبی، هیدروترمال، میکرومولسیون، سل ژل، روش استفاده از حمام نمک، روش شیمیایی پلاسمای مایکروویو و روش آلیاژسازی مکانیکی اشاره کرد [۲]، در اینجا ما از روش شیمیایی سل ژل احتراقی برای ساخت نانو ذرات هگزافریت استرانسیم استفاده کرده‌ایم.

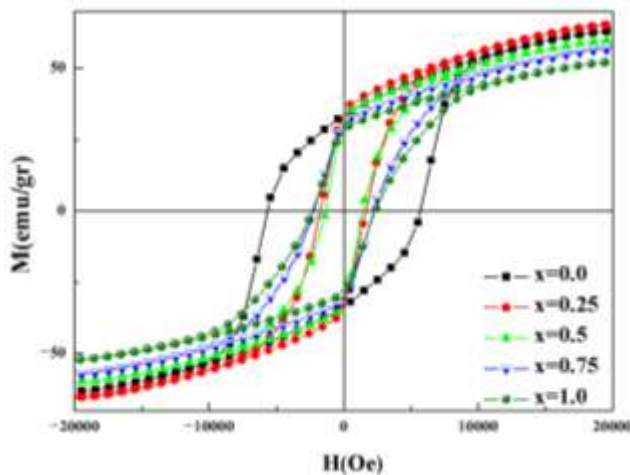
روش ساخت

برای ساخت نانوذرات هگزافریت استرانسیم با ناخالصی کروم $SrFe_{12-x}Cr_xO_{19}$ که $x=0$ و $0/25$ و $0/5$ و $0/75$ و 1 پیش ماده‌های نیترات آهن نه آبه، نیترات استرانسیم، نیترات کروم نه آبه اسیدسیتریک و محلول آمونیا با نسبت نیترات فلزی به اسیدسیتریک: آبه ۱، در کمترین مقدار آب مقطر حل می‌شوند تا یک سل قهوه‌ای رنگ بدست آید. با حرارت دهی بیشتر ژل چسبناکی بدست می‌آید و این ژل را به منظور احتراق در آن با دمای $250^\circ C$ قرار می‌دهیم، در نهایت پودرهای بدست آمده را به مدت ۵ ساعت در کوره‌ای با دمای $1000^\circ C$ و آهنگ حرارت دهی $5^\circ C/min$ قرار می‌دهیم.

نمونه‌های ساخته شده تحت مشخصه‌یابی پیوندی FTIR، پراش اشعه ایکس تیوب مس با طول موج $1/5406\text{ \AA}$ ، میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM و دستگاه مغناطیس-سنج با نمونه نوسانی (VSM, Lake Shore 7400) قرار گرفته‌اند.

با یون کروم که ممان مغناطیسی کمتری دارد، برهم کنش ابرتبادلی ضعیف شده و در نتیجه مغناطش اشباع کاهش می یابد [5].

هگزافریت ها وادارندگی ذاتی بالایی دارند که با جانشانی کاتیونها کم می شود. در اینجا با افزایش مقدار کروم ناهمسانگردی مغناطوبلوری تغییر می کند و این تغییرات منجر به تغییر وادارندگی می شوند [6].



شکل ۴: حلقه های پسماند نمونه های $SrFe_{12-x}Cr_xO_{19}$ با $x=0-1$

مقادیر مغناطش اشباع، پسماند و وادارندگی نانوذرات هگزافریت استرانسیم آرایش شده با کروم در جدول زیر آورده شده است.

جدول ۲: خصوصیات مغناطیسی نمونه های $SrFe_{12-x}Cr_xO_{19}$ با $x=0-1$

X	H_c (Oe)	M_s (emu/gr)	M_r (emu/gr)
0	5531	63/091	33/54
0/25	1757	65/243	32/707
0/5	1377	59/83	29/36
0/75	2254/4	56/96	29/83
1	2353/5	52/08	27/39

چنانچه در شکل ۵ دیده می شود؛ به ازای $x=0/25$ مغناطش اشباع افزایش می یابد، احتمالاً تعداد یون های کرومی که وارد مکان $4f_2$ با اسپین پایین می شوند بیشتر از یون هایی است که وارد

افزایش می یابد. چنین رفتاری در مقالات مشابه نیز گزارش شده است [3].

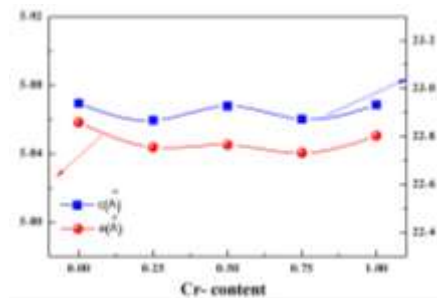
$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

λ طول موج اشعه ایکس بر حسب آنگستروم، θ زاویه پراش بر حسب درجه و β پهنای پیک در نصف ارتفاع (FWHM) است.

جدول ۱: اندازه بلورک های محاسبه شده توسط داده های XRD با افزایش آرایش

X	0	0/25	0/5	0/75	1/0
\bar{D} (nm)	28/25	28/81	29/852	29/73	31/867

به دلیل نزدیکی شعاع یون های Cr^{3+} ($0/63 \text{ \AA}$) و Fe^{3+} ($0/64 \text{ \AA}$) یون Cr^{3+} به راحتی وارد شبکه فریت می شود و ساختار همچنان هگزگونال می ماند علاوه بر این ثابت های شبکه نیز مانند شکل ۳ تقریباً بدون تغییر می ماند.



شکل ۳: تغییرات ثابت های شبکه نمونه های آرایش شده با کروم بر حسب مقادیر مختلف X

تغییرات خواص مغناطیسی نانوذرات هگزافریت استرانسیم آرایش شده با کروم در شکل ۴ آورده شده است. کاهش مغناطش احتمالاً به دلیل کم بودن ممان مغناطیسی کروم ($3 \mu_B$) در مقایسه با آهن ($5 \mu_B$) است. یون کروم با ممان مغناطیسی کمتر جانشین یون آهن در ساختار هگزافریت استرانسیم می شود و از آنجا که ممان مغناطیسی و مغناطش رابطه مستقیمی دارند [4]، مغناطش اشباع نیز کاهش می یابد. از طرفی کروم مکان های اوکتاهدرال $2a$, $4f_2$ را اشغال می کند [4]، به دلیل جایگزین شدن یون آهن

با مقایسه این دو تصویر می بینیم که با آرایش نانوذرات هگزا فریت استرانسیم با کروم ذرات تاحدودی آگومره و بزرگتر شده اند. اندازه دانه ها برای $x=0$ و $x=0.5$ ، به ترتیب حدود ۶۴ و ۷۱ نانومتر است.

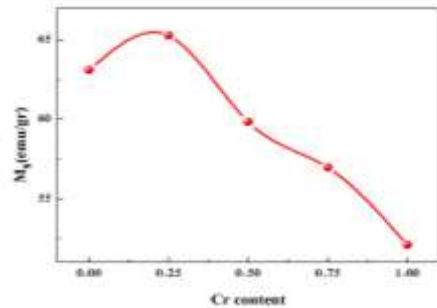
نتیجه گیری

طبق نتایج بدست آمده از آنالیز ساختاری، کروم بطور کامل وارد ساختار فریت نشده و پیک هایی مربوط به فاز ناخالصی کرومیت مشاهده شده است، به دلیل نزدیکی شعاع یون های کروم و آهن ثابت های شبکه تقریباً ثابت می ماند و اندازه دانه های بدست آمده از TEM برای $x=0$ و $x=0.5$ ، به ترتیب حدود ۶۴ و ۷۱ نانومتر است. با افزایش آرایش مغناطش و وادارندگی کاهش یافته است و برای نمونه $x=0.25$ یک افزایش نسبی در مغناطش اشباع دیده می شود که ناشی از مکان های قرارگیری یون کروم است.

مرجع ها

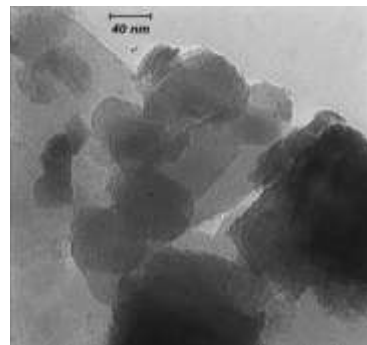
- [1] G. Asghar, M. Anis-ur-Rehman, " Structural, dielectric and magnetic properties of Cr-Zn doped strontium hexa-ferrites for high frequency applications", Journal of Alloys and Compounds 526 (2012) 85–90.
- [2] Robert C. Pullar, " Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics", Progress in Materials Science 57 (2012) 1191–1334.
- [3] Sheenu Jauhar, Jagdish Singh, Kailash Chandra, S. Bansal, Sonal Singhal, " Structural, morphological, magnetic and optical properties of chromium substituted strontium ferrites, $SrCr_xFe_{12-x}O_{19}$ ($x=0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ and 2.5) annealed with potassium halides", Powder Technology 212 (2011) 193–197.
- [4] Qingqing Fang, Hui Cheng, Kai Huang, Jinzhi Wang, Rui Li, Yongfang Jiao, "Doping effect on crystal structure and magnetic properties of chromium-substituted strontium hexaferrite nanoparticles", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 294 (2005) 281–286
- [5] S. Uunnunkad, P. Winotai, "Properties of Cr-substituted M-type barium ferrites prepared by nitrate-citrate gel autocombustion process", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 301 (2006) 292–300
- [6] Jianxun Qiu, Yi Wang, Mingyuan Gu, " Effect of Cr substitution on microwave absorption of $BaFe_{12}O_{19}$ ", Materials Letters 60 (2006) 2728 – 2732

مکان های 2a و 12k با اسپین بالا می شوند و از آنجا که ممان مغناطیسی کروم کمتر از آهن است ممان مغناطیسی ذاتی کل افزایش می یابد [۴].



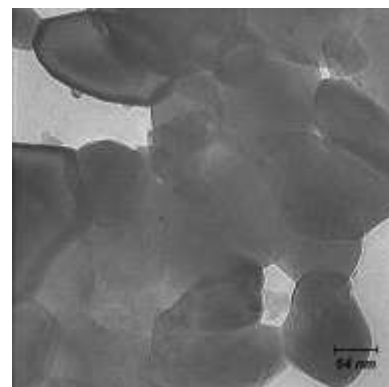
شکل ۵: تغییرات مغناطش اشباع با افزایش میزان آرایش کروم

با توجه به اینکه اندازه بلورک های بدست آمده از رابطه ی شرر تقریبی است لذا برای اندازه گیری دقیق اندازه نانوذرات و بررسی شکل، مورفولوژی و توزیع اندازه ذرات از نمونه های با مقادیر آرایش ۰/۵ و $x=0$ تصویر TEM گرفته شده است.



شکل ۶: تصویر TEM مربوط به نانوذرات هگزا فریت استرانسیم بدون

ناخالصی



شکل ۷: تصویر TEM مربوط به نمونه $SrCr_{0.5}Fe_{11.5}O_{19}$