

بررسی ویژگی‌های مغناطیسی و ریزساختاری نانوذرات کامپوزیتی هگزا فريت استرانسیوم جانشانی شده با کاتیون‌های مس / لانتانیم به روش سل - ژل خوداحتراقی

مریم قربانی* و حمید خرسند

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۱۱/۱۴ - دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۴/۱)

چکیده- نانوذرات هگزا فريت استرانسیوم گونه M جانشانی شده با لانتانیم و مس ($Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Cu_xO_{19}-SrFe_{12-x}Cu_xO_{19}$) با نسبت‌های مولی ($x=0/1-0/2-0/3-0/4-0/5$) به روش سل - ژل خوداحتراقی تهیه شدند. نخست ژلی از نترات‌های فلزی با نسبت‌های مولی بالا تهیه و پودر حاصل در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد پخت شد. ویژگی‌های ساختاری و ریخت نمونه‌ها با پراش سنج پرتوی ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شدند. همچنین، از دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی برای بررسی ویژگی‌های مغناطیسی بهره گرفته شد. تصاویر میکروسکوپی نشان داد که نانوذرات میانگین اندازه‌ای حدود ۱۰۰ نانومتر داشتند. نتایج حاصل از آزمون پراش سنجی پرتوی ایکس نشان داد نمونه $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Cu_xO_{19}$ تک‌فاز بوده و به نظر می‌رسد یون‌های Cu^{2+} در جایگاه‌های بلوری ساختار $SrFe_{12}O_{19}$ جانشین یون‌های Fe^{3+} شده‌اند. نتایج نشان دادند ثابت شبکه (a) با افزایش مقدار آرایش مس، تقریباً ثابت مانده است؛ در حالی که مقدار ثابت شبکه (c) با افزایش x، کاهش می‌یابد. منحنی پسماند مغناطیسی نشان داد با افزودن لانتانیم، مغناطش اشباع و همچنین نیروی وادارندگی افزایش می‌یابد که این به علت تغییر توزیع یون‌ها و ناهمسانگردی شکلی نانوذرات است. این تغییرات چشمگیر در ویژگی‌های مغناطیسی نمونه در اثر جایگزینی یون‌ها دیده شد. بیشترین میزان مغناطش اشباع (۷۳/۵۲ emu/g) و کمترین نیروی پسماندزدا (۱۲۳۰ Oe) مربوط به نمونه با ترکیب‌های $Sr_{0.9}La_{0.1}Fe_{11.9}Cu_{0.1}O_{19}$ و $SrFe_{11.5}Cu_{0.5}O_{19}$ به ترتیب برای xهای ۰/۱ و ۰/۵ بود.

واژه‌های کلیدی: هگزا فريت استرانسیوم، سل - ژل، ویژگی‌های مغناطیسی، آرایش.

۱- مقدمه

موتورهای DC، جداکننده‌های مغناطیسی، حسگر اتومبیل‌ها، پوشش‌های رادارگریز و مصارف پزشکی دارویی کاربرد دارند. مهم‌ترین ویژگی این ترکیب، انرژی ناهمسانگردی مغناطیسی بالای آن است که این ماده را در دسته مهم‌ترین مواد مغناطیسی سخت قرار می‌دهد. فريت‌های شش‌گوشی^۱ گونه M، با فرمول

یکی از گونه‌های فريت‌های شش‌گوشی گونه M، هگزا فريت استرانسیم با فرمول شیمیایی $SrFe_{12}O_{19}$ است. این ترکیب به‌عنوان آهنرباهای دائم، در صنایع لوازم خانگی، برق و الکترونیک، ماشین‌آلات و دستگاه‌های صنعتی، ذخیره‌سازی اطلاعات،

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: gh.ghorbanisepideh@gmail.com

عمومی $MO_6Fe_2O_3$ بوده و $M = (Ba Sr Pb)$ است. این فریت‌ها، به گروه فضایی $(P6_3)$ وابسته و دارای ساختار مغناطوسرپی^۲ هستند. ساختار فریت‌های شش‌گوشی گونه M ، همتای ساختار بلوری سنگ معدنی مغناطوسرپی $PbFe_{7.5}Mn_{3.5}Al_{0.5}Ti_{0.5}O_{19}$ است. هگزافریت استرانسیوم^۳ خالص دارای ساختار بلوری شش-گوشی است که ثابت‌های شبکه آن $a=5/88$ و $c=23/05$ آنگستروم و حجم یاخته یکه آن 707 آنگستروم مکعب است [۱]. از جمله دلایل بهره‌گیری از این ترکیب به‌عنوان آهنرباهای دائمی و دستگاه‌های ذخیره اطلاعات، داشتن نیروی وادارندگی^۴ و مغناطش باقیمانده بالا افزون بر پایداری شیمیایی، دمای کوری^۵ بالا و هزینه تولید پایین است [۱]. از دیگر برتری‌های این ترکیب می‌توان به امکان کوک کردن ویژگی‌های فیزیکی با جانشینی^۶ یون‌های گوناگون در ساختار بلوری آن اشاره کرد. ساختار بلوری هگزافریت استرانسیوم 64 یون در هر یاخته یکه دارد. یکی از این یون‌ها کاتیون دوظرفیتی Pb^{2+} یا Sr^{2+} یا Ba^{2+} است [۲]، 38 یون آنیون‌های O^{2-} و 24 کاتیون Fe^{3+} بوده که یون‌های آهن در جایگاه‌های هشت‌وجهی^۷ $(4f_2 2a. 12k)$ ، چهاروجهی^۸ $4f_1$ و بای پیرامید^۹ $2b$ توزیع شده‌اند. اصلاح ویژگی‌های مغناطیسی هگزافریت استرانسیوم با جانشینی کاتیون‌های گوناگون با یون‌های آهن تغییرات بزرگی در مشخصه‌های فیزیکی و شیمیایی این ترکیب از جمله ناهمسانگردی^{۱۰} مغناطیسی-بلوری، نیروی پسماندزدا و دمای کوری ایجاد می‌کند. ویژگی‌های مغناطیسی هگزافریت استرانسیوم جانشین شده به‌شدت تابع شرایط سنتز، دما و زمان تف‌جوشی^{۱۱}، ترکیب شیمیایی و یون‌های جانشین شونده است. در برخی پژوهش‌های انجام شده فرایند آلییدن با کاهش همزمان مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی همراه بوده است اما این موضوع بسته به گونه کاتیون به‌کار رفته و روش تولید پودر اصلاح‌شدنی و بهبودیافتنی است. روش‌های گوناگونی برای سنتز و جانشینی کاتیون‌های گوناگون در ساختار هگزافریت استرانسیوم همچون سل-ژل^{۱۲} [۳]، هیدروترمال، هم‌رسوبی [۴]، میکروامولسیون، آلیازسازی مکانیکی [۵] به کار گرفته شده است. پژوهش‌های اخیر برای اصلاح ویژگی‌های مغناطیسی و الکتریکی

هگزافریت استرانسیوم از یون‌های دو ظرفیتی و سه ظرفیتی همچون مس، Ce، روی و آلومینیوم [۳ و ۴] یا ترکیب مناسبی از یون‌های دوظرفیتی و سه ظرفیتی همچون La-Co و La-Ni بهره‌گیری کرده‌اند [۲ و ۶]. ویژگی‌های مغناطیسی هگزافریت باریم [۶] و استرانسیوم [۷] با جانشینی یون‌های دوظرفیتی در گستره وسیعی تغییر می‌کند و کارایی این ترکیب را برای بهره‌گیری در دستگاه‌ها و وسایل الکتریکی و صنعتی افزایش می‌دهد [۱۰-۸]. در مطالعه‌ای، مانهاس و سینگ [۱۱] نشان دادند که از مهم‌ترین عوامل در جانشینی، اندازه نسبی یون در مقایسه با جایگاه شبکه است. شعاع یون‌های دو ظرفیتی بزرگ‌تر از یون‌های سه ظرفیتی است و جایگاه‌های هشت وجهی بزرگ‌تر از جایگاه‌های چهار وجهی هستند از این‌رو یون‌های سه ظرفیتی مثل Fe^{3+} به‌طور ترجیحی در جایگاه‌های چهاروجهی و یون‌های دو ظرفیتی مثل Zn^{2+} در جایگاه‌های هشت وجهی قرار می‌گیرند. بدین ترتیب نشان دادند که نیروی وادارندگی کاهش چشمگیری پیدا کرده درحالی که مغناطش اشباع افزایش یافته است. این گروه در این مطالعه دریافتند که بهره‌گیری همزمان از یون‌های مس و روی منجر به تشکیل ماده با خاصیت نرم مغناطیس شد که دلیل آن را به جایگزینی یون‌های فلزی در مکان‌های گوناگون نسبت دادند. در بررسی‌های لچوالیر و همکاران [۱۲] برای مطالعه اشغال ترجیحی مکان‌های کریستالوگرافی با یون‌ها در ساختار هگزافریت استرانسیوم که دقیقاً ساختار مشابه هگزافریت باریم است، از آنالیز موس‌باور در دمای اتاق بهره گرفته شد. پارامترهای این آنالیز تأیید کننده حضور یون‌های Fe^{3+} در پنج جایگاه کریستالوگرافی شبکه شش‌گوشی بود. بررسی‌های آنها نشان داد افزایش میزان دوپ منجر به پیچیده‌تر شدن ترکیب و عدم انحلال اجزای مرتبط با مکان‌های $2a$ و $4f_1$ شده است. گولر و همکاران [۵] با بررسی هگزافریت باریم که به‌روش آلیازسازی مکانیکی سنتز کردند، نشان دادند با افزایش دمای تف‌جوشی به‌علت افزایش اندازه بلورها، نیروی وادارندگی کاهش و مغناطش اشباع افزایش پیدا می‌کند. هسین و همکاران

پراش سنج پرتوی ایکس^{۱۷} (X'pert MPD) ساخت کشور هلند در محدوده ۸۰-۱۰ درجه تحت تابش $\text{CuK}\alpha$ با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم صورت گرفت. برای بررسی ریخت پودرها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۱۸} (SEM-TECAMIRA3 LM) ساخت جمهوری چک بهره گرفته شد. اندازه ذرات نمونه‌ها از روی تصاویر میکروسکوپی تعیین شد. حلقه‌های پسماند و منحنی مغناطش اولیه نمونه‌های پودری تهیه شده در دمای ۲۹۸ کلون با بهره‌گیری از یک دستگاه مغناطیس سنج نمونه مرتعش (Magnet Physik C) در دمای اتاق با بیشینه میدان ۱۰ kOe ساخت کشور آلمان اندازه‌گیری شد. میدان پسماندزدا و مغناطش باقیمانده به‌طور مستقیم از حلقه‌های پسماند^{۱۹} به‌دست آمد. جدول (۱) نشان‌دهنده اندازه ترکیبات مربوط به نمونه‌های آلیش شده^{۲۰} است.

نیتراهای آهن و استرانسیوم با استوکیومتری مناسب و با نسبت مولی ۱۲ به یک در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب با همزن مغناطیسی به مدت زمان ۱۵ دقیقه به‌طور کامل حل شدند تا محلول شفاف به‌دست آید. برای ساخت سل، اسید سیتریک با نسبت مولی برابر با مجموع یون‌های فلزی اضافه شد و با افزودن تدریجی آمونیاک pH محلول به شش رسانیده شد. در ادامه برای تبخیر محلول، سل در حمام آب به‌آرامی در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد گرما داده شد تا زمانی که ژل حاصل شود. در طول گرمادهی غیرمستقیم، کیت^{۲۱} شدن میان یون‌های فلزی و اسید سیتریک، به عنوان عامل کمپلکس‌ساز، افزایش می‌یابد، و این مرحله کمک می‌کند تا بی‌نیاز به یک اتمسفر خاص، اندازه ذرات کنترل شده و استوکیومتری مناسبی حاصل شود. افزون بر آن، این مرحله یکنواختی توزیع کاتیون‌ها را بهبود می‌بخشد. پس از انحلال کامل اسید سیتریک، pH محلول حاصل حدود دو بود. برای تنظیم pH بر شش، محلول آمونیاک به صورت قطره قطره اضافه شد تا pH مورد نظر حاصل شود. با تنظیم دما در ۶۰ درجه سانتی‌گراد و یکنواخت‌سازی محلول، پس از ۴۰ دقیقه محلول شفاف تغییر رنگ داد و ژل سیاه رنگی حاصل شد.

[۸] در مطالعه ویژگی‌های مغناطیسی هگزافریت استرانسیوم به‌روش سل-ژل، با افزودن لانتانیم با نسبت مولی ۲x/۳ نشان دادند که در $x=0/1$ ، مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی افزایش پیدا کرد. آنها همچنین دریافتند که با افزایش دمای بازپخت، مقدار مغناطش اشباع افزایش می‌یابد که این پدیده با بهبود بلورینگی فریت و همگن بودن فازی توجیه شد.

موضوعی که در پژوهش‌های دیگر دیده نشد، بهره‌گیری همزمان از دو یون آلایشگر مس و لانتانیم به‌روش سل-ژل با تغییر پارامتر دما و اندازه ترکیب‌ها برای دستیابی به ماده سخت مغناطیس و بررسی ویژگی‌های ریزساختاری و مغناطیسی آن است. در این پژوهش به مطالعه هگزافریت استرانسیوم با ترکیب‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ ، $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ ، Cu_xO_{19} سنتز شده به‌روش سل-ژل پرداخته شد. هدف از این کار یک بررسی مقایسه‌ای با رویکرد صنعتی در تأثیر آلیش دوتایی کاتیون‌های لانتانیم و مس با طبیعت‌های گوناگون مغناطیسی به‌جای یون‌های آهن و استرانسیوم و ویژگی‌های فیزیکی و مغناطیسی نمونه‌های سنتز شده بود.

۲- مواد و روش تحقیق

برای تهیه نانوذرات هگزافریت استرانسیوم به‌روش سل-ژل، ترکیب مواد اولیه بر مبنای فرمول $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ در حالت خالص و سپس با هدف دستیابی به دو ترکیب آلییده با فرمول $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ و Cu_xO_{19} با معلوم بودن مقادیر جرم مولی و نسبت‌های مولی اولیه، تعیین شدند. مواد اولیه مورد نیاز در این تحقیق، دارای درجه خلوص $>99\%$ بیشتر و ساخت شرکت مرک آلمان و دایجونگ کره بودند. برای تهیه این نانوذرات از نیتراهای آهن^{۱۳} نیترا استرانسیوم^{۱۴}، اسیدسیتریک^{۱۵}، آمونیاک ۲۵ درصد و آب دیونیزه^{۱۶} بهره گرفته شد. در این روش از نیتراهای آهن و استرانسیوم به‌عنوان واکنش‌دهنده‌های معدنی، از اسید سیتریک به‌عنوان عامل ژل‌ساز در محلول، از آب دیونیزه به‌عنوان حلال و نیز از آمونیاک برای تنظیم pH محلول بهره گرفته شد.

بررسی فازی پودرهای سنتز شده با بهره‌گیری از دستگاه

جدول ۱- وزن استوکیومتری مواد به کار رفته در سنتز نمونه‌ها

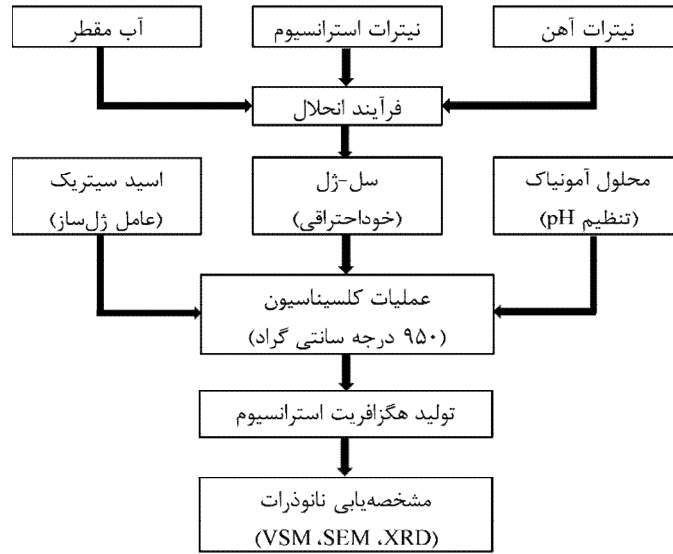
				وزن/گرم
Cu(NO ₃) ₂	Fe(NO ₃) ₂	La(NO ₃) ₂	Sr(NO ₃) ₂	ترکیبات
۰	۴/۵۶	۰	۰/۲۰	SrFe ₁₂ O ₁₉
SrFe _{1-x} Cu _x O ₁₉				
۰/۰۲	۴/۵۲	۰	۰/۲۰	x = ۰/۱
۰/۰۴	۴/۴۸	۰	۰/۲۰	x = ۰/۲
۰/۰۶	۴/۴۴	۰	۰/۲۰	x = ۰/۳
۰/۰۸	۴/۴۰	۰	۰/۲۰	x = ۰/۴
۰/۱۱	۴/۳۶	۰	۰/۲۰	x = ۰/۵
Sr _{1-x} La _x Fe _{12-x} Cu _x O ₁₉				
۰/۰۲	۴/۵۰	۰/۰۴	۰/۱۷	x = ۰/۱
۰/۰۴	۴/۴۴	۰/۰۸	۰/۱۵	x = ۰/۲
۰/۰۶	۴/۳۸	۰/۱۲	۰/۱۳	x = ۰/۳
۰/۰۸	۴/۳۱	۰/۱۶	۰/۱۱	x = ۰/۴
۰/۱۱	۴/۲۵	۰/۱۹	۰/۰۹	x = ۰/۵

پراش با مقادیر ۲θ برابر با ۳۴/۱۸، ۳۲/۳۵، ۵۶/۸۵، ۳۷/۱۲، ۶۳/۱۳، ۳۰/۳۲ درجه، که به ترتیب به صفحات پراش (۱۱۴)، (۱۰۷)، (۲۰۱۱)، (۲۰۳)، (۲۲۰)، (۱۱۰) مربوط می‌شوند، همخوانی دارند. در نمونه بدون آلیش تمامی قله‌های الگوهای پراش پرتوی ایکس می‌تواند به ساختار مغناطوسربی مربوط بوده و نشان‌دهنده حضور تک‌فاز هگزا فريت استرانسیوم منطبق با الگوی استاندارد باشد. الگوهای پراش پرتوی ایکس نمونه‌های آلییده نشان‌دهنده پهن‌شدگی و جابه‌جایی جزئی موقعیت قله‌ها به سمت مقادیر زوایای کمتر است که نمونه x= ۰/۵ دارای بیشترین جابه‌جایی قله‌ها هست. توزیع یکنواخت آهن و استرانسیوم در پی عدم حضور فاز دوم، نفوذ عنصر مس و لاتانیوم را به درون شبکه بلورین فريت استرانسیوم به‌خاطر پایین بودن یون‌های آزاد تأیید می‌کند. با توجه به شکل (۲) هیچ فاز ثانویه مشاهده نشد، درحالی که برای xهای بزرگ‌تر از ۰/۴ فاز LaFeO₃ شروع به افزایش کرد اگرچه قله‌های ضعیف این فاز برای x های کوچک‌تر از ۰/۴ مشاهده شد.

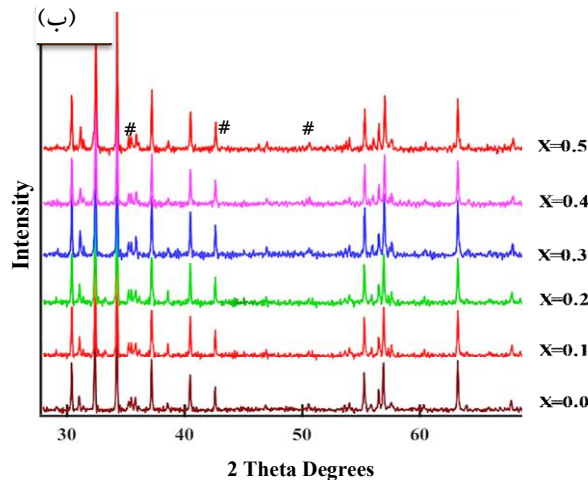
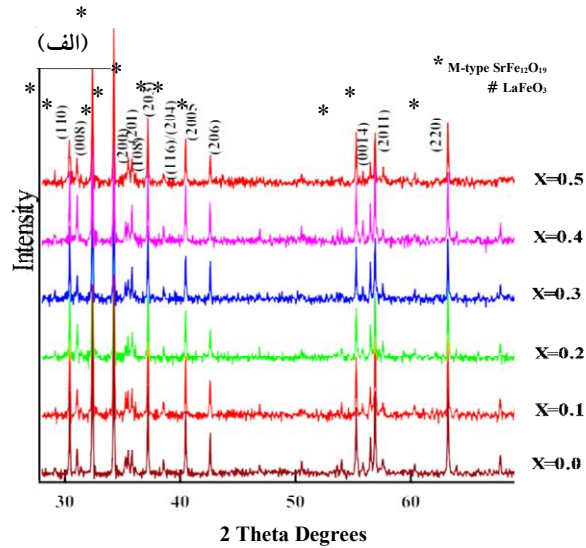
ژل تر به دست آمده به مدت ۳۰ ساعت در یک کوره با دمای ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا خشک شود. ژل خشک به دست آمده به مدت پنج ساعت در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد پخت شد. برای پیدا کردن دید بهتر نسبت به فرایند ساخت، روندنمای آن تهیه و در شکل (۱) نمایش داده شده است. درباره نمونه‌های آلییده نیز تمام مراحل بالا تکرار شد با این تفاوت که ذرات مس و لاتانیوم نیز بر پایه ترکیبات جدول (۱) به داخل مخلوط اضافه شدند.

۳- نتایج و بحث

شکل (۲) الگوهای پراش پرتوی ایکس به ترتیب پودرهای SrFe_{12-x}Cu_xO₁₉ و Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Cu_xO₁₉ (۰/۳-۰/۴-۰/۵) را نشان می‌دهد. همه این الگوها با کارت استاندارد (JCPDS#333-1340) SrFe₁₂O₁₉، با گروه فضایی P6₃/mmc، پارامترهای شبکه شش‌گوشی c= ۲۳/۰۵ و a= ۵/۸۸ آنگستروم و حجم یاخته یک ۷۰۷ آنگستروم، قله‌های



شکل ۱- روند نمای تهیه هگزافریت استرانسیوم به روش سل-ژل خوداحتراقی و ارزیابی‌های مربوطه



شکل ۲- الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌های تهیه شده با: الف) آلیش مس و ب) آلیش مس / لانتانوم

پارامترهای شبکه شش‌گوشی (c, a) نسبت c/a، میانگین اندازه بلورک‌ها (D) طبق معادله (۲) برای هر یک از نمونه‌ها محاسبه و در جدول (۲) آورده شده است:

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

$$D_{(hkl)} = \left(\frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \right) \quad (2)$$

رابطه (۱) بیانگر پارامترهای شبکه (a, c) و در رابطه (۲) (دبای شرر)، D میانگین اندازه بلورک‌ها، \square پهنای قله‌ها در نصف بیشینه شدت، λ طول موج پرتوی ایکس، θ زاویه براگ و K عدد ثابتی (۰/۸۹) است [۲]. هر دو پارامتر شبکه a و c با استفاده از دو پیک اصلی (۱۰۷) و (۱۱۴) در روابط محاسبه شد.

بر پایه نتایج به‌دست آمده در جدول (۲)، بنابر نظریه ورستگن و استیولس، با بررسی نسبت پارامترها (c/a) می‌توان گونه ساختار را تعیین کرد. بنابراین نظریه، اگر مقدار c/a کمتر از ۳/۹۸ باشد آنگاه ساختار مورد نظر یک ساختار شش‌گوشی گونه M است [۸]. از آنجا که مقادیر c/a برای همه نمونه‌های ساخته شده در این پژوهش کمتر از ۳/۹۸ به‌دست آمده‌اند، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که ساختار همه نمونه‌ها، شش‌گوشی از گونه M هستند. مقدار ثابت شبکه a با افزایش مقدار آرایش مس (x)، تقریباً ثابت باقی مانده است (جدول ۲). درحالی که مقدار ثابت شبکه c با افزایش x، کاهش یافته است. علت آن است که با افزایش جانشینی یون Cu^{2+} و La^{3+} ، به‌دلیل افت ناهمسانگردی مغناطیسی-بلوری و تغییر جهت آسان مغناطش از محور c در ساختمان بلوری شش‌وجهی هگزافریت استرانسیوم ناهمسانگردی صفحه‌ای به‌وجود می‌آید. که تغییر اندازه محور اصلی بیشتر از محور دیگر (محور a) است. به‌طور کلی در این گونه جانشینی‌ها، چگونگی تغییر مقدار ثابت شبکه c با افزایش x را می‌توان با دلایل زیر توجیه کرد [۹ و ۱۵]: الف) بر پایه اختلاف میان چگالی بار یون‌های مهمان و میزبان، ب) برپایه ماهیت و اختلاف میان شعاع‌های یونی مهمان و میزبان. با توجه به موارد بالا، می‌توان برای نمونه‌های تهیه شده به‌صورت زیر بیان کرد:

با توجه به فرایند تولید به‌طور بسیار جزئی ممکن است، فازهای $\text{SrFe}_{10}\text{O}_{22}$ و Fe_3O_4 Fe_2O_3 ، FeO به‌عنوان ناخالصی‌های تشکیل شده در نمونه‌های تهیه شده حضور یابند [۱۴-۱۳]. با این‌حال، قله‌ای مربوط به فاز Fe_2O_3 و سایر ناخالصی‌ها در نمونه‌های به‌دست آمده برای xهای کمتر از ۰/۴ مشاهده نشد. با توجه به تصویر با افزایش مقدار x تا ۰/۵، قله پراش مربوط به فاز غیرمغناطیسی هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) با مقادیر ۲۳، ۳۳/۴۸ و ۶۲/۱۱ ظاهر شده است، اما در بقیه ترکیبات فازی نمونه‌های جانشینی شده تنها هگزافریت استرانسیوم نوع M به‌عنوان فاز غالب مشاهده شد. درحالی که هیچ اثری از قله‌های وابسته به مس یا ترکیب‌های مس‌دار وجود ندارد. همه این نمونه‌ها دارای ساختار بلوری شش‌گوشی گونه M بوده و قله‌های پراش آنها، با هگزافریت خالص منطبق هستند و تنها در شدت با یکدیگر تفاوت دارند. قله بیشینه پراش (۱۱۴) با افزایش x نسبت به نمونه خالص بزرگ‌تر شده که به‌خاطر کاهش ثابت شبکه بود در نتیجه، یون‌های مهمان Cu^{2+} می‌تواند به‌طور کامل و به‌راحتی درون جایگاه‌های شبکه بلوری شش‌گوشی مغناطوسربنی $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ قرار گیرد و هیچ فاز میانی همانند مونوفریت^۲، اورتوفریت^۳ و دیگر نیز در آن تشکیل نشوند [۱۵]. بنابراین آرایش عناصر منجر به افزایش کمیت‌های شبکه هگزافریت استرانسیوم می‌شود. این اثر با در نظر گرفتن شعاع یونی کاتیون‌های جانشین شونده این مشاهدات را تأیید می‌کند. زیرا جایگاه‌های خالی دارای کمبود جزئی Sr^{2+} ، Fe^{3+} ، O^{2-} موجود در شبکه شش‌گوشی می‌توانند با یون‌های مهمان Cu^{2+} و La^{3+} پر شوند. شعاع یونی کاتیون‌های مس معادل ۰/۷۳ نانومتر برآورد می‌شود این در حالی است که شعاع یون‌های آهن ۰/۰۶ نانومتر است. اختلاف شعاع یون‌های مهمان و یون‌های میزبان منجر به انحراف پیک‌ها به سمت زاویه‌های کمتر شد [۱۶]. که این امر احتمالاً باعث بهبود ویژگی‌های مغناطیسی خواهد شد. همچنین، تغییر در شدت نسبی الگوها را می‌توان به چگونگی اشغال جایگاه‌های بلورنگاری شبکه بلوری با یون‌های Cu^{2+} و La^{3+} نسبت داد [۴ و ۷].

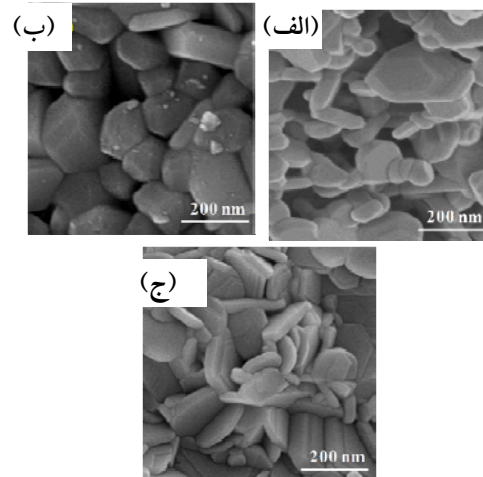
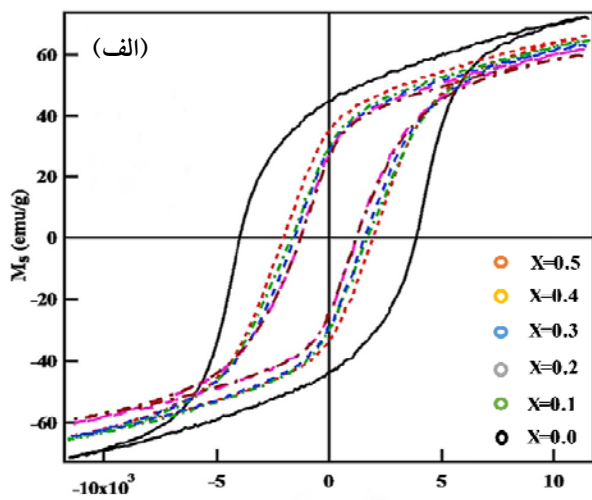
جدول ۲- پارامترهای شبکه شش‌گوشی مستخرج از نتایج آزمون پراش پرتوی ایکس

اندازه بلورکها (نانومتر)	واحد حجم سلول (Å ³)	c/a	c (درجه آنگستروم)	a (درجه آنگستروم)	کسر مولی
۸۱	۶۸۶/۴۲	۳/۹۳	۲۳/۰۶	۵/۸۶	SrFe ₁₁ O ₁₉
SrFe _{1-x} Cu _x O ₁₉					
۸۳	۶۸۴/۹۶	۳/۹۳	۲۳/۰۶	۵/۸۵	x = ۰/۱
۸۳	۶۸۵/۳۴	۳/۹۳	۲۳/۰۶	۵/۸۵	x = ۰/۲
۸۵	۶۸۴/۹۶	۳/۹۳	۲۳/۰۶	۵/۸۵	x = ۰/۳
۸۸	۶۸۶/۰۶	۳/۹۳	۲۳/۰۵	۵/۸۶	x = ۰/۴
۸۸	۶۸۶/۰۶	۳/۹۳	۲۳/۰۵	۵/۸۶	x = ۰/۵
Sr _{1-x} La _x Fe _{12-x} Cu _x O ₁₉					
۷۳	۶۸۷/۹۶	۳/۹۱	۲۳/۰۱	۵/۸۷	x = ۰/۱
۷۶	۶۸۶/۷۳	۳/۹۱	۲۲/۹۹	۵/۸۷	x = ۰/۲
۷۵	۶۸۶/۸۷	۳/۹۱	۲۲/۹۸	۵/۸۷	x = ۰/۳
۷۴	۶۸۶/۷۳	۳/۹۱	۲۲/۹۸	۵/۸۷	x = ۰/۴
۷۴	۶۸۶/۳۷	۳/۹۱	۲۲/۹۷	۵/۸۷	x = ۰/۵

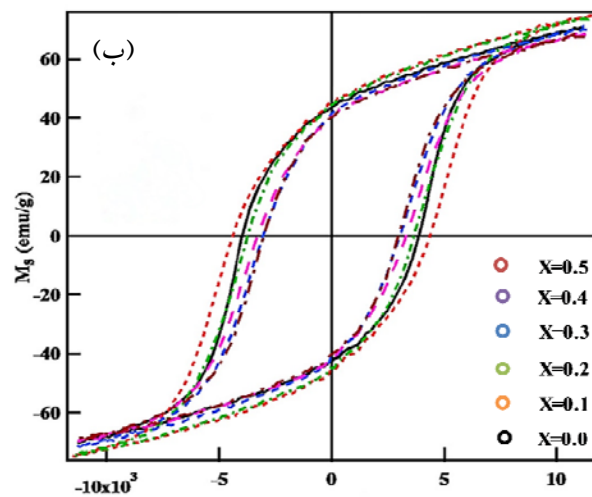
تصاویر میکروسکوپی شکل (۳)، نشان‌دهنده تغییر ریخت از حالت کروی به سمت شش‌وجهی و صفحات مسطح است. دیده شد که اندازه ذرات پودر با افزایش یون‌های La و Cu کاهش می‌یابد. از آنجا که در اثر آرایش یون مس با نمونه خالص ساختار بلوری تغییر نمی‌کند، طبق مطالعات قبلی [۱۲] علت تغییر ریخت نمونه‌ها در اثر آرایش مس به رشد بلور نسبت داده شد. با توجه به تصاویر، مرزخانه‌ها و تعداد دانه‌ها به همراه شکل شش‌گوشی کاملاً مشخص است. بر پایه پژوهش‌های گورتر و همکاران [۱۸] صفحات مسطح دانه تأیید کننده این واقعیت است که حضور افزودنی‌ها در ساختار هگزا فیریت استرانسیوم منجر به تغییر ناهمسانگردی محوری از جهت c به ab و ایجاد یک ریخت صفحه‌ای شده است. با توجه به شکل (۳-ب) به علت درشت‌تر بودن ذرات و تبدیل آنها به حالت چندحوزه‌ای، انرژی لازم برای تغییر گشتاورهای مغناطیسی ماده به علت تغییر سازوکار این فرایند کاهش یافته و این گشتاورها راحت‌تر در جهت میدان قرار گرفته و سرانجام به کاهش نیروی وادارندگی می‌انجامد.

ب- ۱) از آنجا که شعاع یونی La³⁺ نسبت به یون Sr²⁺ کمتر است؛ بنابراین، فاصله میان لایه‌های مجاور در راستای محور c یاخته یک‌کاهش می‌یابد و به کاهش در کمیت c شبکه می‌انجامد [۱۰ و ۱۵]، ب- ۲) کاهش مقدار ثابت شبکه c با افزایش x، قرار گرفتن یون‌های La³⁺ و Cu²⁺ در جایگاه‌های شبکه بلوری را تأیید می‌کند [۱۱].

میانگین اندازه بلورک‌ها را می‌توان از معادله (۲) برآورد کرد. با توجه به جدول (۲) اندازه بلورک‌های ذرات برای نمونه SrFe₁₂O₁₉ خالص ۸۰ نانومتر بود در حالی که با افزودن یون Cu²⁺ اندازه کریستالی SrM برای x=۰/۵ تا ۸۸ نانومتر افزایش پیدا کرد. اگرچه در نمونه‌های آلائیده با یون Cu²⁺ و La³⁺ کاهش اندازه بلور تا ۷۴ نانومتر رخ داد. در بیشتر پژوهش‌های پیشین [۱۱ و ۱۲] اصلاح اندازه دانه با اکسیدهای نادر خاکی دیده شده بود. این کاهش اندازه بلورها ناشی از: ۱) افزایش فشار و نقص تراکم‌های ساختاری در اثر جایگزینی و ۲) نفوذ عنصر آلیشگر بر مرزخانه‌ها بود که این جابه‌جایی‌ها مانع از رشد اندازه دانه‌ها شده است.



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ذرات سنتز شده با مقادیر x بهینه و بزرگنمایی ۲۰۰ نانومتر: الف) $SrFe_{12}O_{19}$ ، ب) $Sr_{1-x}La_xFe_{1-x}Cu_xO_{19}$ و ج) $SrFe_{1-x}Cu_xO_{19}$



شکل ۴- حلقه پسماند نمونه هگزافریت استرانسیوم: الف) $SrFe_{1-x}Cu_xO_{19}$ و ب) $Sr_{1-x}La_xFe_{1-x}Cu_xO_{19}$

گشتاورهای مغناطیسی در سه زیرشبکه (۲a، ۲b و ۲k) موازی و با گشتاورهای مغناطیسی موازی در دو زیر شبکه (4f1, 4f2) به صورت پاد موازی قرار می‌گیرند که به واسطه برهم‌کنش‌های^{۲۵} تبدلی با یون‌های O^{2-} ساختار فری مغناطیس را تشکیل می‌دهند [۱۹]. به‌طور کلی اگر Ms کاهش یافت، یون آلاییده در موقعیت‌های اسپینی بالا قرار گرفته است و اگر افزایش یافت یون آلاییده در موقعیت با اسپین پایین قرار گرفته است. یون‌های بزرگ‌تر در مکان‌های هشت‌وجهی و یون‌های کوچک‌تر در مکان‌های چهاروجهی وارد می‌شوند.

شکل (۴) نمودارهای پسماند نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد؛ Ms مغناطش اشباع نمونه‌های هگزافریت استرانسیوم آلاییده است. طبق بررسی‌های صورت گرفته توسط ویسینگر و همکاران [۱۹] روند روشنی که در مغناطش اشباع برای نمونه‌های آلاییده با Cu^{2+} ، $Cu^{2+}-La^{3+}$ دیده شد، بیانگر تأثیر مثبت آرایش یون La^{3+} در ویژگی‌های مغناطیسی به‌منظور بهبود خواص به‌عنوان آهنربای دائم این نمونه بود. در نمونه‌های آلایش شده با یون Cu^{2+} کاهش ثابت مغناطش اشباع تا emu/g ۶۹/۴ دیده شد. احتمالاً این نرخ کاهشی در مغناطش اشباع با افزایش x به‌علت: (۱) تأثیر رقیق شدن مغناطیسی ناشی از کاهش گشتاور مغناطیسی که به‌علت جابه‌جایی Fe^{3+} با Cu^{2+} است، (۲) تبدیل یون Fe^{3+} به Fe^{2+} برای خنثی نگه‌داشتن بار که باعث ناپایداری پیوند $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ می‌شود و (۳) تمایل الکترون‌های یون Cu^{2+} برای جای‌نشانی در موضع‌های با گشتاور مثبت. به‌طور کلی همان‌گونه که بالاتر گفته شد پدیده کج‌شدگی اسپینی به کاهش نیروی وادارندگی هم می‌انجامد.

از ۱۲ یون Fe^{3+} در ساختار هگزافریت استرانسیوم گونه M، هشت یون در جایگاه‌های شبکه ۲a، ۲b و ۲k با اسپین^{۲۴} بالا و چهار یون دیگر Fe^{3+} در جایگاه‌های 4f1, 4f2 با اسپین پایین قرار می‌گیرند.

جدول ۳- پارامترهای حاصل از آزمون مغناطیسی برای نمونه‌ها

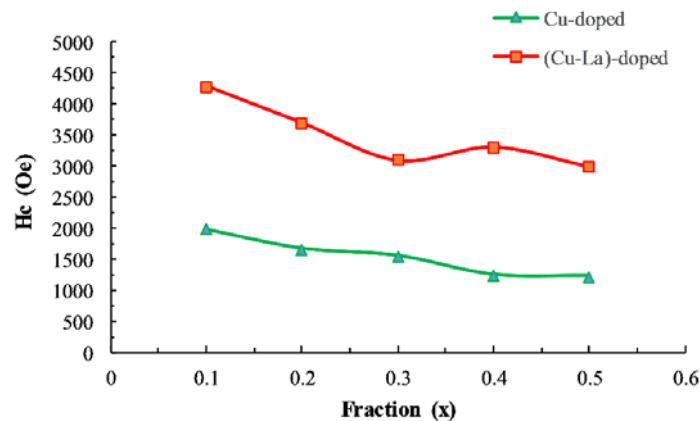
وزن/گرم ترکیبات	مغناطش اشباع Ms (emu/g)	مغناطس باقیمانده Mr (emu/g)	نیروی وادارندگی Hc (Oe)
${}_{19}\text{O}_{12}\text{SrFe}$	۷۲/۶۱	۴۳/۶۲	۳۹۲۰
${}_{19-x}\text{Cu}_x\text{O}_{12}\text{SrFe}$			
x = ۰/۱	۶۶/۷۱	۰/۵۱	۱۹۹۱
x = ۰/۲	۶۵/۳۴	۰/۴۵	۱۶۸۰
x = ۰/۳	۶۴/۰۲	۰/۴۳	۱۵۶۰
x = ۰/۴	۶۲/۱۰	۰/۴۱	۱۲۴۹
x = ۰/۵	۶۰/۰۰	۰/۴۱	۱۲۳۰
${}_{19-x}\text{Cu}_x\text{O}_{12-x}\text{La}_x\text{Fe}_1\text{Sr}$			
x = ۰/۱	۷۳/۵۲	۴۵/۰۰	۴۲۸۹
x = ۰/۲	۷۳/۲۴	۴۴/۳۲	۳۷۰۲
x = ۰/۳	۷۰/۰۹	۴۰/۹۸	۳۱۰۴
x = ۰/۴	۶۸/۱۷	۴۰/۵۳	۳۳۱۴
x = ۰/۵	۶۷/۴۴	۴۰/۰۷	۳۰۰۲

با توجه به قانون پائولی اختلاف در اندازه اتمی اولویت یون Cu^{2+} را به جای نشانی در جایگاه‌های گوناگون تأیید می‌کند. برای نمونه شعاع یونی Fe^{3+} در جایگاه‌های هشت‌وجهی و بای پیرامید و چهاروجهی به ترتیب ۰/۶۵، ۰/۵۱ و ۰/۴۹ آنگستروم است [۱۵ و ۱۸]. درحالی که شعاع یونی Cu^{2+} در جایگاه‌های هشت‌وجهی و چهاروجهی به ترتیب ۰/۷۳، ۰/۵۷ آنگستروم است [۴، ۱۰ و ۱۱]. پس مقایسه شعاع یونی Cu^{2+} به O^{2-} در سطح هشت‌وجهی ۰/۵۷ و در سطح چهاروجهی ۰/۴۱ آنگستروم است. بنابراین، بر پایه قانون پائولی Cu^{2+} مکان‌های هشت‌وجهی $12k-2a-4f_2$ را برای جای نشانی انتخاب می‌کند [۲۰] و به دلیل وجود احتمالی بیشتر گشتاورهای مثبت مکان ۱۲ k جابه‌جایی Cu^{2+} با Fe^{3+} در مکان ۱۲ k صورت می‌گیرد که در ادامه باعث کاهش مغناطش شبکه خواهد شد. با توجه به جدول (۳) در نمونه آلیاژ با $\text{La}^{3+}-\text{Cu}^{2+}$ بیشترین مغناطش اشباع $\text{Ms}=74/74 \text{ emu/gr}$ مربوط به $x=0/1$ که با روند کاهشی در $x=0/5$ به $68/53 \text{ emu/g}$ رسید و در نمونه آلیاژ با Cu^{2+} بیشترین مغناطش اشباع در $x=0$ ،

Ms=72/3 emu/g بود. به طور کلی با مقایسه این دو نمونه، برای تمامی xها مغناطش بالاتری نسبت به نمونه $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ نشان داد که می‌تواند در نتیجه عوامل زیر باشد:

(۱) حضور La^{3+} مانع از تبدیل یون Fe^{3+} به Fe^{2+} شده، به بیانی دیگر La^{3+} بار ذره را خنثی نگه می‌دارد [۱۹]. (۲) تراکم و فشار ناشی از افزایش x در مکان ۱۲k سبب مقاومت و استحکام $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ می‌شود [۲۰].

همان‌گونه که پژوهشگران در مطالعات طیف‌سنجی موسبائر^{۲۶} مشاهده کردند [۱۲]، با توجه به شکل (۵) Hc در $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ به‌طور یکنواخت از $x=0$ با $\text{Hc}=3922 \text{ Oe}$ به $x=0/5$ با $\text{Hc}=1240 \text{ Oe}$ کاهش پیدا کرد که این کاهش شدید در نیروی وادارندگی را می‌توان با افزایش اندازه کریستال‌ها توجیه کرد. چون فرایند مغناطیسی شدن تحت تأثیر حرکت دیواره‌ها و چرخش محورهای مغناطیسی قرار می‌گیرد. همچنین با افزایش x در نمونه آلیاژ با هر دو عنصر آلیاژگر نخست افزایش Hc تا 4291 Oe در $x=0/1$ و سپس کاهش در بقیه مقادیر x دیده شد.



شکل ۵- نمودار Hc برای نمونه‌های دوپ شده با نسبت‌های x مختلف

اما همچنان Hc بیشتر از نمونه‌های آلائیده با Cu^{2+} بود. در نتیجه افزایش واحد شبکه در طول محور c در میزان Hc برای نمونه $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ ($x=0/1$) به عنوان ذره اصلاحی کمک کرد تا نیروی وادارندگی تقویت شده و افزایش یابد.

در این مطالعه به بررسی ریزساختاری و مغناطیسی $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ و $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0/5$) تهیه شده به روش سل-ژل پرداخته شد. تصاویر ریخت پودرها نشان داد نانوذرات شش ضلعی بوده و هر دو یون La^{3+} و Cu^{2+} به طور یکنواخت در ساختار مگنتوپلمبیت حل شده‌اند. افزایش عناصر آلائیشر موجب رشد ذرات در جهت a و افزایش ناهمسان‌گردی در راستای صفحه c شد. طبق معادله دبای شرر با افزایش مقدار x اندازه بلورک‌ها از ۸۳ نانومتر تا ۸۸ نانومتر برای ترکیب $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ افزایش یافت؛ این درحالی بود که با افزودن یون La^{3+} اندازه بلورک‌ها نخست روند افزایشی و سپس کاهش پیدا کرد. مطالعات مغناطیسی نشان داد به‌طور پیوسته با افزایش x مغناطش اشباع از $67/44 \text{ emu/g}$ با نسبت $x=0/1$ به $73/52 \text{ emu/g}$ با نسبت

و نیروی وادارندگی از 3002 Oe تا 4289 Oe به ترتیب کاهش می‌یابد و با افزایش همزمان La^{3+} - Cu^{2+} لایه ظرفیت در موضع ۱۲k تقویت شد و در نتیجه موجب افزایش مغناطیس اشباع نسبت به نمونه آلائیده با Cu^{2+} شد. حضور یون La^{3+} مانع از تبدیل Fe^{3+} به Fe^{2+} شد که این امر مزیت افزودن یون خاکی سه ظرفیتی به همراه فلز واسطه دو ظرفیتی را نشان داد. در نهایت از پژوهش حاضر آشکار است دست‌یابی به این ماده سخت مغناطیس با اضافه کردن مس و لانتانیم به ترکیب هگزافریت نه تنها ویژگی‌های مغناطیسی مطلوبی را فراهم می‌آورد بلکه به بهره‌گیری کمتر از استرانسیوم به عنوان یک ماده گران‌قیمت از مس کمک می‌کند. از این نمونه مگنت‌ها می‌توان در صنعت آهنرباهای دائمی فریتی در خودروسازی و سایر صنایع بهره برد.

۴- نتیجه‌گیری

تشکر و سپاسگزاری

از خانم مهندس شکبیا رئیسینان، دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، برای کمک در این طرح پژوهشی صمیمانه تشکر و قدردانی می‌شود.

واژه‌نامه

1. hexagonal
2. magnetoplumbite
3. hexaferrite strontium
4. lattice parameter

5. coercive force
6. substitution
7. octagonal
8. tetragonal
9. bipyramid
10. anisotropy
11. sintering
12. sol-gel
13. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
14. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
15. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

16. deionized
17. energy-dispersive X-ray spectroscopy
18. scanning electron microscope
19. hysteresis
20. doped
21. chelate
22. MFe_2O_4
23. RFe_2O_3
24. spin
25. interactions
26. Mössbauer

مراجع

1. Neupane, D., Adhikari, H., Sapkota, B., Candler, J., Gupta, R., and Mishra, S. R., "Surfactant Assisted Synthesis of $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$: Magnetic and Supercapacitor Ferrite", *MRS Advances*, Vol. 1, No. 45, pp. 3099-3106, 2016.
2. Peng, L., Li, L., Wang, R., Hu, Y., Tu, X., and Zhong, X., "Effect of La-CO Substitution on the Crystal Structure and Magnetic Properties of Low Temperature Sintered $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x=0-0.5$) Ferrites", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 393, No. 22, pp. 399-403, 2015.
3. Yasmin, N., Iqbal, M. Z., Zahid, M., Gillani, S. F., Ashiq, M. N., Inam, I., Abdolsatar, S., and Mirza, M., "Structural and Magnetic Studies of Ce-Zn Doped M-Type $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Hexagonal Ferrite Synthesized by Sol-Gel Auto-Combustion Method", *Ceramics International*, Vol. 45, No. 1, pp. 462-467, 2019.
4. Peng, L., Li, L., Zhong, X., Wang, R., and Tu, X., "Crystal Structure and Physical Properties of Microwave Sintered $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ ($x=0-0.5$) Ferrites for LTCC Applications", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 411, No. 15, pp. 62-67, 2016.
5. Güler, P., Ertuğ, B., Işıkcı, N. İ., and Kara, A., "Effect of Rare-Earth Co-Doping on the Microstructural and Magnetic Properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ", *Advances in Materials Science*, Vol. 20, No. 3, pp. 23-35, 2020.
6. Seyyed Afghahi, S., Jafarian M., and Salehi M., "Investigating the Effect of Co-Cr-Sn Ions Substitution on Microstructure and Magnetic Properties of M-Type Barium Hexaferrites", *Journal of Advanced Materials in Engineering*, Vol. 3, No. 3, pp. 69-80, 2016.
7. Ebrahimi, F., Ashrafzade F., and Bakhshi S. R., "Preparation and Optimization of Alumina Templates for Synthesis of Strontium Ferrite Nanowires and Comparing them with Strontium Ferrite Nanopowders Synthesized with Sol-Gel Method", *Journal of Advanced Materials in Engineering*, Vol. 3, No. 1, pp. 11-22, 2017.
8. Hessian, M. M., El-Bagoury, N., Mahmoud, M. H. H., Alsawat, M., Alanazi, A. K., and Rashad, M. M., "Implementation of La^{3+} Ion Substituted M-Type Strontium Hexaferrite Powders for Enhancement of Magnetic Properties", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 498, No. 6, p. 166187, 2020.
9. Mozaffari, M., Taheri, M., and Amighian, J., "Preparation of Barium Hexaferrite Nanopowders by the Sol-Gel Method, using Goethite", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 321, No. 9, pp. 1285-1289, 2009.
10. Kumar, S., Guha, S., Supriya, S., Pradhan, L. K., and Kar, M., "Correlation Between Crystal Structure Parameters with Magnetic and Dielectric Parameters of Cu-Doped Barium Hexaferrite", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 499, No. 7, p. 166213, 2020.
11. Manhas, A., and Singh, M., "Remarkable Room Temperature Magnetic Behaviour of Ferroplana Sr-Cu-Zn Doped Z-type Hexaferrites", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 503, No. 11, p. 166640, 2020.
12. Lechevallier, L., Le Breton, J. M., Teillet, J., Morel, A., Kools, F., and Tenaud, P., "Mössbauer Investigation of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ Ferrites", *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 327, No. 2-4, pp. 135-139, 2003.
13. Qiao, L., You, L., Zheng, J., Jiang, L. and Sheng, J., "The Magnetic Properties of Strontium Hexaferrites with La-Cu Substitution Prepared by SHS Method", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 318, No. 1-2, pp.74-78, 2007.
14. Karimian, A., and Kalantar, M., "Structural, Magnetic and Acetone Sensing Properties of Barium-Calcium Hexaferrite Synthesized by Sol-Gel Auto Combustion Method", *Journal of Advanced Materials in Engineering*, Vol. 39, No. 1, pp. 13-27, 2020.
15. Küpferling, M., Grössinger, R., Pieper, M. W., Wiesinger, G., Michor, H., Ritter, C., and Kubel, F., "Structural Phase Transition and Magnetic

- Anisotropy of La-Substituted M-Type Sr Hexaferrite”, *Physical Review B*, Vol. 73, No. 10, pp. 635-645, 2017.
16. Manafi, S., Salehi, M., and Badie, H., “Comparative Assessment the Magnetic Properties of Barium Hexaferrite Doped with Paramagnetic and Diamagnetic Cations”, *Advanced Processes in Materials Engineering*, Vol. 11, No. 2. pp. 57-64, 2017.
 17. Shannon, R. D., “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides”, *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, Vol. 32, No. 5, pp. 751-767, 1976.
 18. Kaur, P., Chawla, S. K., Narang, S. B., and Pubby, K., “Effect of Cu-Co-Zr Doping on the Properties of Strontium Hexaferrites Synthesized by Sol-Gel Auto-Combustion Method”, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 30, No. 10, pp. 635-645, 2017.
 19. Teh, G. B., Wong, Y. C., and Tilley, R. D., “Effect of Annealing Temperature on the Structural, Photoluminescence and Magnetic Properties of Sol-Gel Derived Magnetoplumbite-type (M-type) Hexagonal Strontium Ferrite”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 323, No. 14, p. 144408, 2006.
 20. Neupane, D., Wang, L., Adhikari, H., Alam, J., and Mishra, S. R., “Synthesis and Characterization of Co-Doped SrFe_{12-x}(DyAl)_xO₁₉ Hexaferrite”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 701, No. 12, pp. 138-146, 2017.
 21. Wu, X., Ding, Z., Song, N., Li, L., and Wang, W., “Effect of the Rare-Earth Substitution on the Structural, Magnetic and Adsorption Properties in Cobalt Ferrite Nanoparticles”, *Ceramics International*, Vol. 42, No. 3, pp. 4246-4255, 2016.
 22. Sözeri, H., Küçük, İ., and Özkan, H., “Improvement in Magnetic Properties of La substituted BaFe 12O19 Particles Prepared with an Unusually Low Fe/Ba Molar Ratio”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 323, No. 13, pp. 1799-1804, 2011.
 23. Gorter, E. W. “Ionic Distribution Deduced from the G-factor of a Ferrimagnetic Spinel: Ti⁴⁺ in Fourfold Co-Ordination”, *Nature*, Vol. 173, No. 1, pp. 123-124, 1954.

INVESTING MICRODSTRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF Sr HEXAFERRITE COMPOSITES DOPPED WITH Cu/La BY SELF-COMBUSTION METHOD

M. Ghorbani* and H. Khorsand

Faculty of Material Science and Engineering K. N. Toosi University of Technology

(Received: 2 February 2021; Accepted: 22 June 2021)

ABSTRACT

Strontium hexaferrite M-type nanoparticles doped with La and Cu ($\text{SrFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}\text{-Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$) with different mole fractions ($x=0.1-0.2-0.3-0.4-0.5$) synthesized by self-combustion sol-gel technique. Firstly, a gel of metal nitrates with the above-mentioned mole fractions were fabricated and the obtained powder was cured at 950°C . Microstructural properties and the morphology of the compounds were investigated by employing X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Also, in order to investigate the magnetic properties, Vibrating Sample Magnetometer (VSM) was used. SEM images revealed that the particles had an average size of about 100 nm. Cu^{2+} ions were substituted with Fe^{3+} ions within the crystalline sites of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ structure. It was shown that the lattice parameter (a) remained approximately unchanged with an increase in Cu-doped while the lattice parameter (c) decreased with increasing the mole fraction (x). By using VSM hysteresis diagrams, it was observed that the saturated magnetization and coercive force increased with the addition of La; this was attributed to the variation in the distribution of ions and the shape anisotropy of the nanoparticles. These significant changes in the magnetic properties were for the sample with the composition of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$, for the $x=0.1$ and $x=0.5$, respectively.

Keywords: Strontium Hexaferrite, Sol-gel, Magnetic Properties, Doped elements

1. INTRODUCTION

Strontium hexaferrite is considered as a material with promising scientific and technological applications in the fields of telecommunication, data recording, microwave devices, etc. Also, it has relatively high values of magnetic anisotropy, electrical resistivity, and Curie temperature in addition to possessing excellent chemical stability and corrosion resistivity [1]. To reach magnetic materials with appropriate remanence and coercivity, adding or doping some elements have been used widely. Substitution of Sr^{2+} by rare earth La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} and Sm^{3+} , and substitution of Fe^{3+} by Co^{2+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} , Al^{3+} and Cr^{3+} have been investigated. On the other hand, hexagonal ferrites with combined substitution such as La-Co, La-Zn, La-Cu and Co-Ti, have been reported [2]. Several methods have been developed to synthesize nanoparticles of strontium hexaferrite, such as co-precipitation, hydrothermal, glass crystallization,

self-propagating high temperature synthesis and sol-gel methods [3].

In the present article, the magnetic properties such as saturation magnetization, coercive force and microstructure of La/Cu substituted M-type strontium hexaferrites by sol-gel method are discussed. The morphological feature of hexaferrites is also reported.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Sample preparation

Samples of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ nanoparticles with $x=0.1-0.5$ were prepared by a sol-gel method. In the first step of experiment, the stoichiometric amounts of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ were dissolved in deionized water. Then, the entire mixture was stirred in water bath at 80°C to let the materials be completely dissolved. In the next step, the citric acid was added to the solution with molar ratio of 1:1. The pH value of the solution was adjusted to 6 with $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

*: gh.ghorbanisepideh@gmail.com

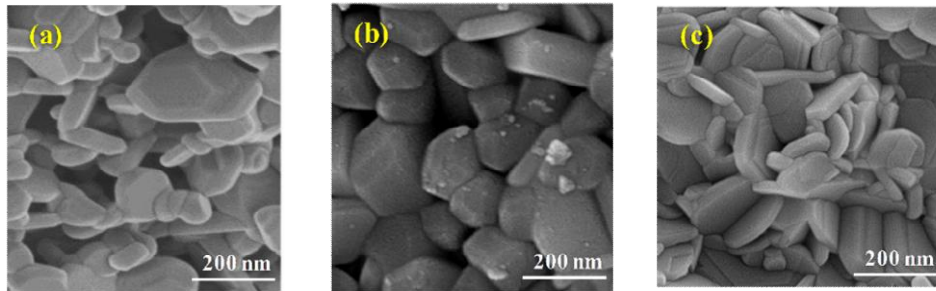


Figure 1. SEM images of nanoparticles synthesized with optimum x : a) pure sample, b) Cu-doped, and c) Cu/La-doped at the same magnification (500 nm scale).

Table 1. Lattice parameters obtained from XRD.

Doping (x)	a (Å)	c (Å)	c/a	Cell volume (Å ³)	Crystallite size (nm)
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	5.86	23.06	3.93	686.42	80.77
$\text{SrFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$					
$x = 0.1$	5.85	23.06	3.93	684.96	82.98
$x = 0.2$	5.85	23.06	3.93	685.34	83.31
$x = 0.3$	5.85	23.06	3.93	684.96	84.86
$x = 0.4$	5.86	23.05	3.93	686.06	87.98
$x = 0.5$	5.86	23.05	3.93	686.06	88.18
$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$					
$x = 0.1$	5.87	23.01	3.91	687.96	72.54
$x = 0.2$	5.87	22.99	3.91	686.73	75.60
$x = 0.3$	5.87	22.98	3.91	686.78	74.90
$x = 0.4$	5.87	22.98	3.91	686.73	74.48
$x = 0.5$	5.87	22.97	3.91	686.37	73.92

After wards, this solution was evaporated until the gel was formed. The gel was dried at 90°C. The dried gel was calcined in a furnace in air atmosphere at 950°C for 5h.

Phase identification and determination of lattice parameters were carried out by powder X-ray diffraction (XRD) (X'pert MPD), using $\text{Cu-K}\alpha$ radiation. Scanning Electron Microscope (SEM) (SEM-TESCAMIRA3 LM) was utilized to investigate the microstructure of the crystalline hexaferrites. Magnetic properties (the saturation magnetization M_S and the coercive force H_c) were discussed by magnetization measurements at room temperature using a vibrating sample magnetometer (VSM) (Magnet Physik C).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Table 1 shows the lattice parameters obtained from X-ray diffraction patterns of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ magnetic powders with different La/Cu substitutions (x) from 0.1- 0.5. It is shown that all the dopant ions diffuse into the lattice during the sintering process which activates lattice diffusion.

This is further confirmed by an increase in both the lattice constants a and c with doping as explained earlier. The increase in lattice constants causes an increase in the diffusion path which in turn increases the rate of inter diffusion of cations in the solid solution. In case of hexaferrites, c -axis is easy axis to rotate and it is easier to rotate the spins around this axis [4].

Figure 1. represents the SEM micrographs of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ magnets with a La/Cu substitution (x) of (a) pure sample, (b) Cu-doped, and (c) Cu/La-doped. It is clear that the magnets consist of the hexagonal shaped crystals and the particles are distributed homogeneously. Moreover, it was found that the average particle size was not changed with increasing x .

Figure 2. illustrates the effects of La/Cu substitution (x) on the intrinsic coercivity (H_c) of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ magnets. It can be seen from the figure 2. that H_c of the magnets decreases linearly with the increase of x from 4289 (Oe) to 3002 (Oe) and 1991 (Oe) to 1230 (Oe), respectively. The reduction of H_c with

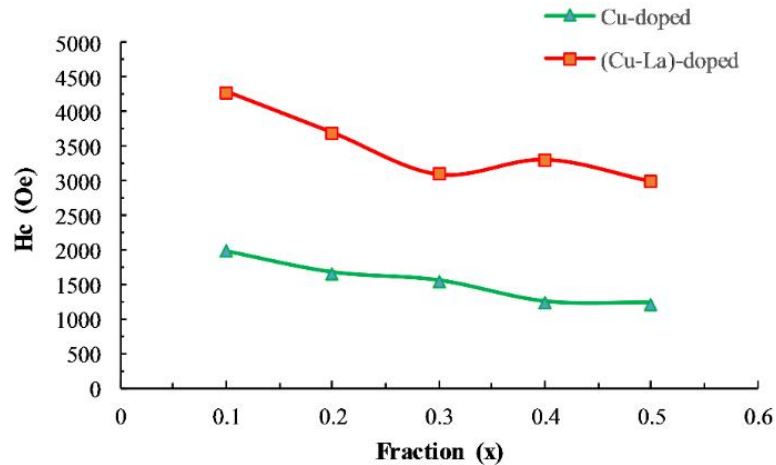


Figure 2. Hc of the samples with different x values.

increasing x can be mainly attributed to the reduction in magneto crystalline anisotropy. In the M-type hexaferrites, the magneto crystalline anisotropy is mainly from the single ion anisotropy of the Fe^{3+} ions on the $4f_2$ and $2b$ sites [5]. As mentioned above, Cu^{2+} ions occupy the $4f_2$ sites and have a negative influence on the magneto crystalline anisotropy. This causes Hc of the magnets to be decreased.

4. CONCLUSION

The role of La/Cu in the synthesis of nano-metric M-type hexagonal ferrites $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ with $x=0.1-0.5$ was investigated. The nanoparticles were prepared by the sol-gel method. The results of XRD measurement revealed that crystallite size of samples $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ increased from 82.98 nm to 88.18 nm with increasing in x, whereas this trend was increased and then decreased for the samples with La/Cu. Also, it can be concluded that achieving this hard magnetic material by adding copper and lanthanum to the hexaferrite compound not only provides desirable magnetic properties, but also helps use less strontium as a more expensive material than copper. These magnets can be used in the ferrite permanent magnet industry in the automotive and other industries. It is concluded that two effects contribute to the significant increase of coercivity. One, is the increase in the crystalline anisotropy field (intrinsic effect) attributed to the substitution of La and Cu. The other, is the decrease in the shape demagnetization factor (extrinsic effect) produced from La/Cu substitution which restrains the grain growth of hexaferrite particles along the

c-plane. The maximum value of coercive force achieved in this study was 4289 (Oe).

ACKNOWLEDGMENT

The authors are grateful to Miss Shakiba Raeisian for her cooperation in this project.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

REFERENCES

1. Ebrahimi F., Ashrafzade F., and Bakhshi S. R., "Preparation and Optimization of Alumina Templates for Synthesis of Strontium Ferrite Nanowires and Comparing them with Strontium Ferrite Nanopowders Synthesized with Sol Gel Method", *Journal of Advanced Materials in Engineering*, Vol. 3, No. pp. 11-22, 2017.
2. Iqbal, M. J., and Farooq, S., "Enhancement of Electrical Resistivity of $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ Nanomaterials by Doping with Lanthanum and Nickel", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 118, No. 2-3, pp. 308-313, 2009.
3. Peng, L., Li, L., Zhong, X., Wang, R., and Tu, X., "Crystal Structure and Physical Properties of Microwave Sintered $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ ($x=0-0.5$) Ferrites for LTCC Applications", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 411, No. 15, pp. 62-67, 2016.
4. Wu, X., Ding, Z., Song, N., Li, L., and Wang,

W., "Effect of the Rare-earth Substitution on the Structural, Magnetic and Adsorption Properties in Cobalt Ferrite Nanoparticles", *Ceramics International*, Vol. 42, No. 3, pp. 4246-4255, 2016.

5. Manhas, A., and Singh, M., "Remarkable Room Temperature Magnetic Behaviour of Ferroplana Sr-Cu-Zn Doped Z-type Hexaferrites", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 503, No. 11, pp. 166640, 2020.