

توزیع کاتیونی، شاخصه‌های ساختاری و گشتاور مغناطیسی در ساختار کریستالی اسپینل فریت

لیتیم - روی تولید شده به روش احتراقی گلیسین - نیترات

نرگس برهان^۱، خلیل ا. قیصری^۲ و حسین محسنی^۳

چکیده

در این پژوهش، پودر فریت نانو ساختار Li-Zn با ترکیب شیمیایی $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_4$ (به ازای مقادیر گوناگون x از ۰ تا ۰/۵) با استفاده از فرایند احتراقی گلیسین- نیترات تولید شد. در این فرایند، از گلیسین به عنوان سوخت و از نیترات به عنوان اکسنده استفاده شد. پارامتر موقعیت شبکه‌ای اکسیژن، پارامتر شبکه و اندازه بلورک پودرهای تولیدی به کمک روش آنالیز تحلیل طیفی ریتولد از الگوهای پراش پرتو ایکس بدست آمد. فاصله‌های بین یونی و زاویه پیوندها با استفاده از پارامتر شبکه و پارامتر موقعیت شبکه‌ای اکسیژن محاسبه شد. گشتاور مغناطیسی برآیند نیز به ازای واحد فرمول در ساختار کریستالی اسپینل به کمک نتایج مغناطش سنج نمونه مرتعش^۴ (VSM) محاسبه شد. نتایج ساختاری بیانگر تولید موفقیت آمیز فریت‌های نانوساختار لیتیم-روی با اندازه بلورک‌هایی در محدوده ۲۹ تا ۵۹ نانومتر است. مغناطش اشباع و گشتاور مغناطیسی تا غلظت روی معادل با ۰/۲ روند صعودی را طی کرده و در مقادیر بیش‌تر روی، روند کاهشی را نشان می‌دهد. این رفتار در ویژگی‌های مغناطیسی یاد شده، تبعیت ساختار مغناطیسی فریت‌های تولیدی را تا غلظت روی ۰/۲ از "مدل نیل" و در مقادیر بیش‌تر از ۰/۲ از "مدل یافت-کیتل" نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: فریت لیتیم-روی، فرایند گلیسین- نیترات، توزیع کاتیونی، روش تحلیل طیفی ریتولد.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد رشته شناسایی و انتخاب مواد، دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی مواد.

۲- استادیار مهندسی مواد، دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی مواد Khalil.ghesari@yahoo.com

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد رشته شناسایی و انتخاب مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی مواد.

۴ -Vibrating Sample Magnetometer

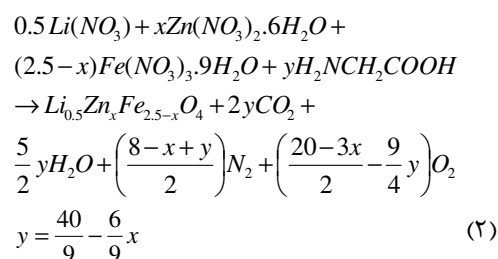
پیشگفتار

خواص مغناطیسی بهینه فریت‌های تولید شده به روش احتراقی گلیسین- نیترات در مقایسه با سایر روش‌های نوین تولید فریت‌ها و هم‌چنین، عدم تولید فریت لیتیم- روی به این روش تا کنون، پژوهشگران کنونی را بر آن داشت که این فریت را با ترکیب $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_4$ ($x=0,0.1,0.2,0.3,0.4,0.5$) با استفاده از فرایند گلیسین- نیترات تولید نمایند. شاخصه‌های ساختاری، توزیع کاتیونی و رفتار مغناطیسی فریت‌های تولیدی به صورت تابعی از غلظت یون‌های روی در این مقاله ارایه می‌گردد.

روش آزمایش

فریت‌های لیتیم- روی با ترکیب $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_4$ در مقادیر گوناگون x از ۰ تا ۰/۵ و با فاصل‌های ۰/۱ به روش سنتز احتراقی GNP تولید شد. به این منظور، نیترات‌های $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Li}(\text{NO}_3)$ و گلیسین ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$) با نسبت مناسب در آب مقطر حل شد تا محلول اولیه بدست آید. محلول در یک ظرف شیشه‌ای ریخته شد و سپس در مایکروویو آشپزخانه قرار گرفت تا آب اضافی محلول تبخیر شده و محلول آتش بگیرد. معادله استوکیومتری برای این واکنش احتراقی به صورت زیر است:

(۱)



محصولات فرایند احتراق خاکستر تیره پر حجم و مقدار زیادی گاز حاصل از احتراق بود.

بمنظور برآورد شاخصه‌های ساختاری ساختار بلوری اسپینل، از روش تحلیل طیفی ریتولد به کمک نرم افزار Material Studio-V6 بخش Reflex استفاده شد. به کمک این نرم افزار دو شاخصه پارامتر شبکه (a) و پارامتر موقعیت یونی اکسیژن (u) برآورد شد. توزیع کاتیونی نیز بر مبنای پیش فرض‌های ارایه شده در مراجع صورت

خانواده فریت‌های لیتیم دارای دمای کوری بالا، مغناطش اشباع بالا و خواص مغناطیسی مطلوبی هستند؛ از این رو، در ابزارهای مایکروویو مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. هنگامی که ناخالصی‌های مغناطیسی یا دیامغناطیسی به فریت لیتیم ($\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$) اضافه می‌شوند، خواص مغناطیسی این فریت بهبود می‌یابد [۲]. تا کنون شمار زیادی از این جانشین‌ها مانند: Mn [۳]، Cu [۴]، Cr [۵]، Co [۶]، Cd [۷] و Zn [۸] به وسیله دیگر پژوهشگران بررسی شده‌اند. از میان این جانشین‌ها، Zn عنصری کم هزینه است که می‌تواند خواص مغناطیسی فریت لیتیم را بهبود بخشد [۹-۱۱].

تعیین توزیع کاتیونی بین فضا‌های تتراهدرال و اکتاهدرال برای فریت‌هایی با ساختار اسپینل موضوع پژوهش‌های بسیاری بوده است. توجیه خواص شیمیایی و فیزیکی (مانند مغناطیسی، نیمه‌رسانایی و...) این ترکیبات وابسته به اشغال مکان‌های تتراهدرال و اکتاهدرال با کاتیون‌هاست [۱۲].

فریت‌های مغناطیس نرم معمولاً با روش‌های حالت جامد، به دلیل آسانی فرایند، تولید می‌گردند [۱۳]، ولی این روش‌ها محدودیت‌های جدی در تهیه پودرهای ریزدانه در حد نانو دارند [۱۴]. ذرات نانومتری به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردی که در این ابعاد از خود بروز می‌دهند، مورد توجه پژوهشگران بسیاری قرار گرفته و در سال‌های اخیر تلاش‌هایی گسترده در تولید نانوذرات مواد گوناگون انجام شده است [۱۵]. روش‌های جدیدی نظیر سنتز خود احتراقی برای غلبه بر این محدودیت‌ها توسعه یافته است. فرایند گلیسین- نیترات^۱ (GNP) یکی از انواع روش‌های تولید خود احتراقی است که دارای مزایای شایان توجهی از قبیل تجهیزات ساده و فرآیندهای همگن در مقیاس نانو است [۱۶]. از این روش برای تولید انواع فریت‌ها مانند: Ni-Zn [۱۴]، Mg-Zn [۱۷]، Mn-Zn [۱۸] و Mg-Mn-Zn [۱۹] با موفقیت مورد استفاده قرار گرفته است. با این وجود، پژوهش‌ها نشان می‌دهند که فریت لیتیم- روی تا کنون به این روش تولید نشده است.

¹ - Glycine Nitrate Process

الگوی پراش واقعی و شبیه‌سازی شده از معیار R_{wp} استفاده شد که مقدار آن از رابطه زیر بدست می‌آید [۲۰].

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (I_0 - I_c)^2}{\sum_i w_i I_0^2} \right]^{1/2} \quad (2)$$

که I_0 شدت کل خط پراش مربوط به الگوی پراش واقعی، I_c شدت کل همان خط پراش مربوط به الگوی پراش شبیه‌سازی شده و $w_i = I/I_0$ است. شاخصه‌های ساختاری یاد شده به همراه چگالی و معیار اعتمادپذیری R_{wp} در جدول ۱ آمده است. با توجه به نتایج، معیار R_{wp} در محدوده تقریبی ۷ تا ۱۰ درصد قرار گرفته است؛ بنابراین، اعتماد ما را به داده‌های خروجی نرم افزار جلب می‌کند. گفتنی است که مقدار پارامتر u برای شروع مراحل انطباق سازی ۰/۳۷۵ در نظر گرفته شد. این مقدار با فرض این که یک موقعیت تتراهدرال پر در گوشه سلول واحد اسپینل قرار دارد، انتخاب شده است. ۰/۳۷۵ معرف موقعیت یون اکسیژن در امتداد بردار $\langle 111 \rangle$ نسبت به گوشه سلول واحد است؛ یعنی مختصات (۰/۳۷۵، ۰/۳۷۵، ۰/۳۷۵). u بدون بعد است و به معنای آن است که در موقعیت ۰/۳۷۵ قطر اصلی (مستقل از اندازه آن) یون اکسیژن قرار دارد. مقدار ۰/۳۷۵ در شرایط ایده‌آل در نظر گرفته شده است. قرارگیری یون‌هایی با شعاع یونی بزرگ‌تر از فضاهای خالی تتراهدرال، به رانش یون‌های اکسیژنی که فضای تتراهدرال را در بر گرفته، می‌انجامد. بر اساس شکل ۴، رانش یونی، به انتقال اکسیژن در امتداد بردار $\langle 111 \rangle$ انجامیده که افزایش پارامتر u در پی دارد. در کنار شاخصه‌های ساختاری، چگالی سلول واحد اسپینل نیز آمده است. این چگالی از روی داده‌های پراش سنجی و به کمک رابطه زیر محاسبه شده است:

$$\rho = \frac{8M}{Na^3} \quad (3)$$

که در این رابطه، a پارامتر شبکه، M عدد جرمی و N عدد آووگادرو می‌باشد و ضریب ۸ نشانگر آن است که هر سلول واحد اسپینل ۸ برابر واحد فرمول شیمیایی خود حاوی کاتیون‌ها و اکسیژن است. نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد که هم پارامتر شبکه و هم چگالی کم و بیش روندی صعودی را با افزایش غلظت روی نشان می‌دهند. در توجیه روند صعودی چگالی بایستی به این نکته توجه کرد

گرفت. گشتاور مغناطیسی برآیند ساختار نیز با استفاده از نتایج مغناطش‌سنج نمونه مرتعش (VSM) محاسبه گردید.

نتایج و بحث

الف: ریزساختار

شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) پودر تولیدی مربوط به ترکیب $Li_{0.5}Zn_{0.4}Fe_{2.1}O_4$ را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، ذرات به صورت کلوخه‌های درشت ایجاد شده است که مملو از تخلخل‌های فراوانی است. تخلخل ایجاد شده به سبب گازهایی است که در حین واکنش احتراقی آزاد شده است. گفتنی است که پژوهشگران دیگری که این روش را برای تولید فریت‌ها بکار برده‌اند، با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی $FESEM^1$ نشان داده‌اند که هر یک از این کلوخه‌ها از به هم پیوستگی ذراتی در مقیاس نانومتر تشکیل شده اند [۱۹].

ب: ساختار و پارامترهای ساختاری

شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس پودرهای تولید شده را نشان می‌دهد. الگوی پراش بدست آمده نشان می‌دهد که ساختار تک فاز اسپینل بدون هیچ‌گونه ناخالصی قابل تشخیصی شکل یافته است. بمنظور بدست آوردن شاخصه‌های ساختاری به کمک روش تحلیل طیفی ریتولد، ابتدا با استفاده از مدل‌های پیشنهادی برای توزیع کاتیونی و قابلیت‌های نرم افزار $Material\ Studio-V5$ ، الگوهای پراش شبیه‌سازی شده (فایل CIF^2) ساخته شده و در مرحله بعدی با انطباق الگوی پراش شبیه‌سازی شده با الگوی پراش واقعی، دو پارامتر ساختاری a و u به همراه اندازه بلورک برآورد شد. نمونه‌ای از چگونگی انطباق الگوی پراش مشاهده شده و شبیه‌سازی شده در شکل ۳ آمده است. با توجه به شکل، انطباق مطلوبی بین دو الگو مشاهده می‌شود که بیانگر اعتمادپذیری بالای شاخصه‌های ساختاری است. بمنظور قضاوت کمی در مورد انطباق

¹ - Field Emission Scanning Electron Microscopy

² - crystallographic Information File

پارامتر شبکه که در جدول ۴ آمده است، این درستی نسبی را به دلیل نزدیکی بسیار زیاد پارامتر شبکه‌ها تایید می‌کند.

ج: توزیع کاتیونی و گشتاور مغناطیسی تئوری

بمنظور برآورد توزیع کاتیونی، از پیش فرض تمایل فرارگیری یون‌ها در فضاهای تتراهدرال و اکتاهدرال استفاده شده است. بر این مبنا، یون‌های روی تمایل به فرارگیری در مکان تتراهدرال و یون‌های لیتیم تمایل به فرارگیری در مکان اکتاهدرال دارند. یون آهن نیز بین دو مکان تقسیم می‌شود. بر اساس این پیش فرض، توزیع کاتیونی به صورت زیر در می‌آید [۲۱]:

$(Zn_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+})_A [Li_{0.5}^+Fe_{1.5}^{3+}]_B O_4^{2-}$
توزیع کاتیونی برای ترکیب‌های گوناگون فریت لیتیم-روی در جدول ۵ آمده است.

مغناطش در فریت‌ها تحت تأثیر چگونگی توزیع کاتیونی در ساختار اسپینل آن‌هاست. بر اساس تئوری نیل (Neel's theory)، مغناطش ساختار اسپینل از برآیند برهمکنش مغناطیسی بین گشتاورهای مغناطیسی دو مکان تتراهدرال و اکتاهدرال بدست می‌آید [۲۲]. این گشتاور مغناطیسی برآیند که به صورت تعداد یکای گشتاور مغناطیسی ($\mu_B = \text{Bohr magneton}$) به ازای یک واحد ترکیب شیمیایی فریت بیان می‌شود، از رابطه زیر محاسبه می‌گردد.

$$n_B^N(x) = M_B(x) - M_A(x) \quad (16)$$

که M_A و M_B برابر است با تعداد یکای گشتاور مغناطیسی به ترتیب در فضاهای اکتاهدرال و تتراهدرال به ازای یک واحد ترکیب شیمیایی فریت است. بر اساس اصل نیل گشتاور مغناطیسی مکان‌های تتراهدرال و اکتاهدرال به موازات یک‌دیگر، اما در خلاف جهت هم قرار دارند [۲۲]. با توجه به این‌که گشتاور مغناطیسی برای هر یون Fe^{3+} برابر با $5 \mu_B$ و برای یون‌های لیتیم و روی برابر با صفر است، مقدار $n_B^N(x)$ برای هر ترکیب برابر است با:

$$n_B^N(x) = 5[1.5 - (1-x)]\mu_B \quad (17)$$

که یکای گشتاور مغناطیسی (μ_B) برابر است با: $Am^2 \times 10^{-24} \times 9.27$. با توجه به رابطه ۱۷ انتظار می‌رود که

که با افزایش غلظت روی، هم پارامتر شبکه و هم میانگین عدد جرمی افزایش یافته است که تأثیر افزایش میانگین عدد جرمی بیش‌تر بوده است.

به کمک دو پارامتر a و u تمامی شاخصه‌های ابعادی ساختار اسپینل و هم‌چنین فاصله‌های بین یونی ساختار کریستالی اسپینل که در شکل ۵ مشخص شده است، به کمک روابط ۴ تا ۱۲ قابل محاسبه است [۱۲].
در جدول ۲ فاصله‌های بین یونی و در جدول ۳ زاویه پیوندها برای ترکیب‌های گوناگون آمده است.

$$b = (a/4)\sqrt{2} \quad (4)$$

$$c = (a/8)\sqrt{11} \quad (5)$$

$$d = (a/4)\sqrt{3} \quad (6)$$

$$e = (3a/8)\sqrt{3} \quad (7)$$

$$f = (a/4)\sqrt{6} \quad (8)$$

$$p = a(5/8 - u) \quad (9)$$

$$q = a\sqrt{3}(u - 1/4) \quad (10)$$

$$r = a\sqrt{11}(u - 1/4) \quad (11)$$

$$s = a\sqrt{3}(u/3 + 1/8) \quad (12)$$

با داشتن مقدار پارامتر شبکه و پارامتر u می‌توان شعاع فضای تتراهدرال (r_A) و شعاع فضای اکتاهدرال (r_B) را نیز به کمک روابط زیر برآورد کرد [۱۲]:

$$(13)$$

$$r_A = a\sqrt{3}(u - \frac{1}{4}) - R_0 \quad (14)$$

در تمامی محاسبات شعاع یون اکسیژن 0.14 nm نانومتر در نظر گرفته شده است. شعاع فضاهای تتراهدرال و اکتاهدرال در جدول ۳ آمده است.

در جدول‌های ۲ و ۳ فهرستی از شاخصه‌های ابعادی فریت لیتیم-روی آمده است، اما به راستی این مقادیر تا چه حد به واقعیت نزدیک است؟ بر اساس تئوری، رابطه‌ای بین پارامتر شبکه و شعاع فضاهای تتراهدرال و اکتاهدرال به صورت زیر ارائه شده است [۱۲].

$$a_m = \frac{8}{3\sqrt{3}} [(r_A + R_0) + \sqrt{3}(r_B + R_0)] \quad (15)$$

با مقایسه مقدار پارامتر شبکه‌ای که از رابطه ۱۵ بدست می‌آید، با پارامتر شبکه‌ای که به گونه مستقیم از روی الگوی پراش بدست آمده، می‌توان برآوردی در مورد درستی نسبی پارامترهای ابعادی داشت. مقایسه این دو

است، به کاهش گشتاور مغناطیسی برآیند می‌انجامد. در شرایطی که گشتاور مغناطیسی مکان‌های A و B در امتداد یک‌دیگر نیستند، مدل نیل و رابطه ۱۶ در محاسبه گشتاور مغناطیسی برآیند درست نیست. در این شرایط از مدل یافت-کیتل (Yafet-Kittel model) برای توجیه مقدار مغناطش برآیند استفاده می‌شود [۲۳]. بر مبنای تئوری یافت-کیتل، گشتاور مغناطیسی مکان B از دو جزء گشتاور مغناطیسی B_1 و B_2 تشکیل شده که هر دو مقدار یکسان داشته و زاویه α_{Y-K} با راستای مغناطش برآیند می‌سازد (شکل ۷). افزایش زاویه یافت-کیتل به معنای تضعیف برهمکنش A-B است. در شرایطی که مغناطش از مدل یافت-کیتل تبعیت می‌کند، رابطه گشتاور مغناطیسی برآیند با گشتاور مغناطیسی مکان‌های A و B از رابطه زیر بدست می‌آید [۲۳]:

$$n_B = M_B(x) \cos \alpha_{Y-K} - M_A(x) \quad (19)$$

که n_B گشتاور مغناطیسی اندازه‌گیری شده است. با محاسبه n_B از رابطه ۱۸ و پیش فرض‌های توزیع کاتیونی، می‌توان زاویه یافت-کیتل را اندازه‌گیری کرد. با این وجود، به نظر می‌رسد که به دلیل پاره‌ای از خطاها که ممکن است در اندازه‌گیری مغناطش اشباع رخ داده باشد، مقادیر زاویه‌ای برآورد شده چندان مطابق با واقعیت نباشد به همین دلیل از گزارش کمی آن در این مقاله صرف‌نظر شد.

نتیجه‌گیری

فریت نانوساختار و تک فاز $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_4$ (به ازای مقادیر گوناگون x از ۰ تا ۰/۵) با اندازه بلورک‌هایی در محدوده ۲۹ تا ۵۹ نانومتر با موفقیت به روش سنتز احتراقی گلیسین-نیترات تهیه گردید. با استفاده از روش تحلیل طیفی ریتولد الگوهای پراش، پارامتر شبکه و پارامتر موقعیت شبکه‌ای اکسیژن و تمامی پارامترهای ابعادی برآورد شد. مقایسه مقادیر پارامتر شبکه تئوری و محاسباتی نشان داد که برآورد پارامترهای ابعادی با دقت قابل قبولی صورت گرفته است.

توزیع کاتیونی که بر مبنای فرضیه‌های ارائه شده در مورد تمایل قرارگیری کاتیون روی در فضای تتراهدرال و کاتیون لیتیم در فضای اکتاهدرال صورت گرفت، به خوبی تبعیت گشتاور مغناطیسی را از مدل نیل تا محدوده

با افزایش غلظت روی، گشتاور مغناطیسی برآیند افزایش یابد، اما در ادامه دیده می‌شود که در اثر پدیده‌ای به نام کج شدن اسپینی، این روند در عمل مشاهده نمی‌گردد.

د: گشتاور مغناطیسی تجربی

بمنظور اندازه‌گیری گشتاور مغناطیسی واقعی فریت‌های تولیدی، از روش مغناطش سنج نمونه مرتعش استفاده شد. گشتاور مغناطیسی بر مبنای تعداد یکای گشتاور مغناطیسی در هر واحد ترکیب شیمیایی به کمک رابطه ۱۸ از مغناطش اشباع قابل محاسبه است:

$$n_B = \frac{M_s \times A}{\mu_B \times N} \quad (18)$$

که A جرم سلول واحد بر حسب کیلوگرم، M_s مغناطش اشباع بر حسب emu/g و N عدد آووگادرو است. در جدول ۵ گشتاور مغناطیسی بدست آمده از تئوری نیل و مقدار اندازه‌گیری شده آمده است. گشتاور مغناطیسی تئوری و اندازه‌گیری شده دو روند کاملاً متفاوت را به نمایش می‌گذارند که در شکل ۶ به خوبی قابل مشاهده است. اگر گشتاور مغناطیسی تئوری روند کاملاً صعودی داشته باشد، گشتاور مغناطیسی اندازه‌گیری شده تا غلظت روی ۰/۲ روند صعودی و در غلظت‌های بیش‌تر روند نزولی داشته است. در واقع تا غلظت ۰/۲، گشتاور مغناطیسی از تئوری نیل تبعیت می‌کند، اما در غلظت‌های بیش‌تر، به دلیل پدیده کج شدن اسپینی، گشتاور مغناطیسی برآیند کاهش می‌یابد.

افزایش گشتاور مغناطیسی با مقدار روی تا ۰/۲ به رقت مغناطیسی مکان A به وسیله یون‌های غیرمغناطیسی Zn^{2+} نسبت داده می‌شود. یون‌های Zn^{2+} با گشتاور مغناطیسی صفر جایگزین یون‌های مغناطیسی Fe^{3+} در مکان A می‌شوند؛ بنابراین، گشتاور مکان A ضعیف می‌شود. با توجه به رابطه ۱۶، تضعیف مغناطش مکان A، به افزایش مغناطش برآیند می‌انجامد، اما در مقادیر روی بیش از ۰/۲، تضعیف مغناطیسی مکان A به حدی است که دیگر نمی‌تواند گشتاور مغناطیسی اسپینی مکان B را در امتداد خود، اما در خلاف جهتش نگاه دارد (state non-collinear). این پدیده که کج شدن اسپینی (Spin canting) نام دارد و در شکل ۷ نشان داده شده

منظر مغناطش اشباع بهترین نمونه، پودر فریت لیتیم-روی با غلظت روی ۰/۲، مغناطش اشباع ۶۵/۶۲ emu/g و گشتاور مغناطیسی $2/46 \mu B$ می‌باشد.

غلظتی روی ۰/۲ نشان داد. افزایش بیش‌تر روی بر خلاف پیش‌بینی مدل نیل، کاهش گشتاور مغناطیسی را به همراه داشت. در محدوده غلظتی روی بیش از ۰/۲ تا ۰/۵، گشتاور مغناطیسی از مدل یافت-کیتل تبعیت کرد. از

References

- 1- P.P. Hankare, R.P.Patil, U.B.Sankpal, K.M.Garadkar, R.Sasikala, A.K.Tripathi, and I.S.Mulla, "Magnetic, Dielectric and Complex Impedance Spectroscopic Studies of Nanocrystalline Cr Substituted Li-ferrite", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 322, pp. 2629–2633, 2010.
- 2- S.A. Mazen, and H.A. Dawoud, "Temperature and Composition Dependence of Dielectric Properties in Li-Cu Ferrite", Materials Chemistry and Physics, Vol. 82, pp. 557–566, 2003.
- 3- Yen-Pei. Fu, and Chin-Shang. Hsu, "Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Mn_xO₄ Ferrite Sintered from Microwave-Induced Combustion", Solid State Communications, Vol. 134, pp. 201–206, 2005.
- 4- S. Manjura Hoque, M. Samir Ullah, F.A. Khan, M.A. Hakim, and D.K. Saha, "Structural and Magnetic Properties of Li-Cu mixed Spinel Ferrites", Physica B, Vol. 406, pp. 1799–1804, 2011.
- 5- Yen-Pei. Fu, "Microwave-Induced Combustion Synthesis of Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Cr_xO₄ Powder and Their Characterization", Materials Research Bulletin, Vol. 41, pp. 809–816, 2006.
- 6- S.C. Watawe, B.D. Sarwade, S.S. Bellad, B.D. Sutar, B.K. Chougule, "Microstructure, Frequency and Temperature-Dependent Dielectric Properties of Cobalt-Substituted Lithium Ferrites", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 214, pp. 55–60, 2000.
- 7- S. Akhter, and M.A. Hakim, "Magnetic Properties of Cadmium Substituted Lithium Ferrites", Materials Chemistry and Physics, Vol. 120, pp. 399–403, 2010.
- 8- I. Soibam, S. Phanjoubam, H.B. Sharma, H.N.K. Sarma, and C. Prakash, "Magnetic Studies of Li-Zn Ferrites Prepared by Citrate Precursor Method", Physica B, Vol. 404, pp. 3839–3841, 2009.
- 9- D. Ravinder, "Far-Infrared Spectral Studies of Mixed Lithium-Zinc Ferrites", Materials Letters, Vol. 40, pp. 205–208, 1999.
- 10- P. Vijaya Bhasker Reddy, V. Raghavendra Reddy, A. Gupta, R. Gopalan, and Ch. Gopal Reddy, "Mossbauer Study of Nano-Crystalline Li-Zn Ferrites", journal Hyperfine Interactions, Vol. 183, pp. 253–258, 2008.
- 11- X.N. Jiang, Z.W. Lan, Z. Yu, P.Y. Liu, D.Z. Chen, and C.Y. Liu, "Sintering Characteristics of Li-Zn Ferrites Fabricated by a Sol-Gel Process", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 321, pp. 52–55, 2009.
- ۱۲- ح. محسنی و م. زندی خواجه و خ. قیصری، "تخمین توزیع کاتیونی و پارامترهای ساختاری پودر نانوکریستال فریت منگنز-روی تولیدی به روش سنتز احتراقی به کمک انرژی مایکروویو"، مقاله نامه‌ی اولین کارگاه تخصصی نانومغناطیس، ص ۱۳۶-۱۳۳، ۵۴ اردیبهشت ۱۳۹۲، دانشگاه صنعتی اصفهان.
- 13- D. S. Mathew, and Ruey-Shin Juang, "An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions", Chemical Engineering Journal, Vol. 129, pp. 51–65, 2007.
- 14- K. C. Patil, M. S. Hegde, "Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials", World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., London, 2008.
- ۱۵- م. محمدی و ح. خرسند، "سنتز نانو سیلیکا به روش رسوب‌گذاری با کاربرد عوامل فعال‌کننده‌ی سطحی"، مجله علمی- پژوهشی مواد نوین، ص ۶۳-۷۳، شماره ۳، بهار ۱۳۹۰.
- 16- L. A. Chick, L.R. Pederson, G. D. Maupin, J. L. Bates, L. E. Thomas and G. J. Exarhos, "Glycine-Nitrate Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders", Material Letters, Vol. 10, 1990.
- 17- P. Priyadharsini, A. Pradeep, P. Sambasiva Rao, and G. Chandrasekaran, "Structural, Spectroscopic and Magnetic study of Nanocrystalline Ni-Zn Ferrites", Materials Chemistry and Physics, Vol. 116, pp. 207–213, 2009.
- 18- G. R. Mirshekari, S. Daei, H. Mohseni, S. Torkian, M. Ghasemi, M. Ameriannejad, M. Hoseinizade, M. Pirnia, D. Pourjafar, M.

Pourmahdavi, and Kh. Gheisari, "Structure and Magnetic Properties of Mn-Zn Ferrite Synthesized by Glycine-Nitrate Auto-Combustion Process", *Advanced Materials Research*, Vol. 409, pp. 520-525, 2012.

19- H. Mohseni, H. Shokrollahi, I. Sharifi, and Kh.Gheisari, "Magnetic and Structural Studies of the Mn-Doped Mg-Zn Ferrite Nanoparticles Synthesized by the Glycine Nitrate Process", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 324, pp. 3741-3747, 2012.

20- S. Bid, and S.K. Pradhan, "Characterization of Crystalline Structure of

Ball-Milled Nano-Ni-Zn-Ferrite by Rietveld Method", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 84, pp. 291-301, 2004.

21- A. Goldman, *Modern Ferrite Technology*, Second ed., Springer, New York, 2006.

22- R. Valenzuela, *Magnetic Ceramics*, Cambridge University Press, New York, 1994.

23- M. Manjurul Haque, M. Huq, and M.A. Hakim, "Effect of Zn²⁺ Substitution on the Magnetic Properties of Mg_{1-x}Zn_xFe₂O₄ ferrite", *Physica B*, Vol. 404, pp. 3915-3921, 2009.

پیوست‌ها

جدول ۱- ویژگی‌های ساختاری برآورد شده از روی الگوهای پراش به روش تحلیل طیفی ریتولد.

نمونه	پارامتر شبکه (nm)	پارامتر u^{43m}	اندازه بلورک (nm)	چگالی (g/cm ³)	R _{wp} (%)
Li _{0.5} Fe _{2.5} O ₄	۰/۸۳۵۲۶	۰/۳۷۶	۴۶/۹۹	۴/۶۹۶	۷/۸۱
Li _{0.5} Zn _{0.1} Fe _{2.4} O ₄	۰/۸۳۶۵۹	۰/۳۷۶	۵۴/۶۲	۴/۷۴۸	۷/۲۷
Li _{0.5} Zn _{0.2} Fe _{2.3} O ₄	۰/۸۳۸۲۰	۰/۳۷۶	۳۴/۷۲	۴/۷۳۲	۹/۶۶
Li _{0.5} Zn _{0.3} Fe _{2.2} O ₄	۰/۸۳۸۹۲	۰/۳۷۶	۵۸/۹۲	۴/۷۵۲	۸/۲۱
Li _{0.5} Zn _{0.4} Fe _{2.1} O ₄	۰/۸۳۹۸۹	۰/۳۷۷	۲۹/۱۶	۴/۷۵۰	۹/۱۹
Li _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	۰/۸۴۰۰۶	۰/۳۷۷	۴۳/۰۱	۴/۷۵۰	۱۰/۳۷

جدول ۲- فاصله‌های بین یونی در فریت لیتیم-روی تولید شده به روش سنتز احتراقی.

فاصله کاتیون-آنیون (nm)				فاصله کاتیون-کاتیون (nm)						نمونه
s	r	q	p	f	e	d	c	b		
۰/۳۶۲۵	۰/۳۵۰۸	۰/۱۸۳۲	۰/۲۰۷۵	۰/۵۱۱۵	۰/۵۴۲۵	۰/۳۶۱۷	۰/۳۴۶۳	۰/۲۹۸۳	Li _{0.5} Fe _{2.5} O ₄	
۰/۳۶۲۸	۰/۳۵۰۱	۰/۱۸۲۸	۰/۲۰۸۲	۰/۵۱۲۳	۰/۵۴۳۴	۰/۳۶۲۳	۰/۳۴۶۸	۰/۲۹۵۸	Li _{0.5} Zn _{0.1} Fe _{2.4} O ₄	
۰/۳۶۳۷	۰/۳۵۱۶	۰/۱۸۳۶	۰/۲۰۸۳	۰/۵۱۳۳	۰/۵۴۴۴	۰/۳۶۲۹	۰/۳۴۷۵	۰/۲۹۶۳	Li _{0.5} Zn _{0.2} Fe _{2.3} O ₄	
۰/۳۶۴۰	۰/۳۵۲۳	۰/۱۸۴۰	۰/۲۰۸۴	۰/۵۱۳۷	۰/۵۴۴۹	۰/۳۶۳۳	۰/۳۴۷۸	۰/۲۹۶۶	Li _{0.5} Zn _{0.3} Fe _{2.2} O ₄	
۰/۳۶۴۹	۰/۳۵۵۲	۰/۱۸۵۵	۰/۲۰۷۸	۰/۵۱۴۳	۰/۵۴۵۵	۰/۳۶۳۷	۰/۳۴۸۲	۰/۲۹۶۹	Li _{0.5} Zn _{0.4} Fe _{2.1} O ₄	
۰/۳۶۴۹	۰/۳۵۴۶	۰/۱۸۵۲	۰/۲۰۸۱	۰/۵۱۴۴	۰/۵۴۵۶	۰/۳۶۳۸	۰/۳۴۸۳	۰/۲۹۷۰	Li _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	

جدول ۳- زوایای بین پیوندها و شعاع فضاها در فریت لیتیم - روی تولید شده به روش سنتز احتراقی.

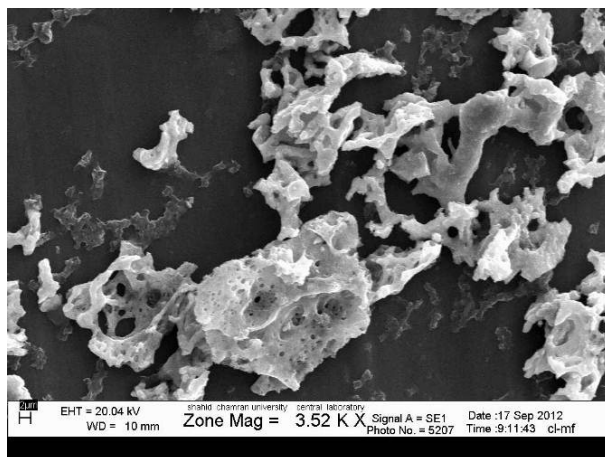
شعاع فضاها (nm)		زوایای بین پیوندها (°)					نمونه
R _B	R _A	θ ₅	θ ₄	θ ₃	θ ₂	θ ₁	
۰/۰۶۷۵	۰/۰۴۳۲	۷۸/۴	۱۲۵/۴	۹۰/۷	۱۵۱/۷	۱۲۴/۷	Li _{0.5} Fe _{2.5} O ₄
۰/۰۶۸۲	۰/۰۴۲۸	۷۸/۸	۱۲۵/۳	۹۰/۵	۱۵۲/۵	۱۲۴/۸	Li _{0.5} Zn _{0.1} Fe _{2.4} O ₄
۰/۰۶۸۳	۰/۰۴۳۶	۷۸/۵	۱۲۵/۴	۹۰/۶	۱۵۲/۰	۱۲۴/۷	Li _{0.5} Zn _{0.2} Fe _{2.3} O ₄
۰/۰۶۸۴	۰/۰۴۴	۷۸/۴	۱۲۵/۴	۹۰/۷	۱۵۱/۷	۱۲۴/۷	Li _{0.5} Zn _{0.3} Fe _{2.2} O ₄
۰/۰۶۷۹	۰/۰۴۵۵	۷۷/۵	۱۲۵/۵	۹۱/۱	۱۵۰/۲	۱۲۴/۴	Li _{0.5} Zn _{0.4} Fe _{2.1} O ₄
۰/۰۶۸۱	۰/۰۴۵۲	۷۷/۸	۱۲۵/۵	۹۱/۰	۱۵۰/۶	۱۲۴/۵	Li _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄

جدول ۴- مقایسه پارامتر شبکه بدست آمده از روش پراش سنجی (a_{cal}) و مقدار بدست آمده از پارامترهای ابعادی (a_{th}).

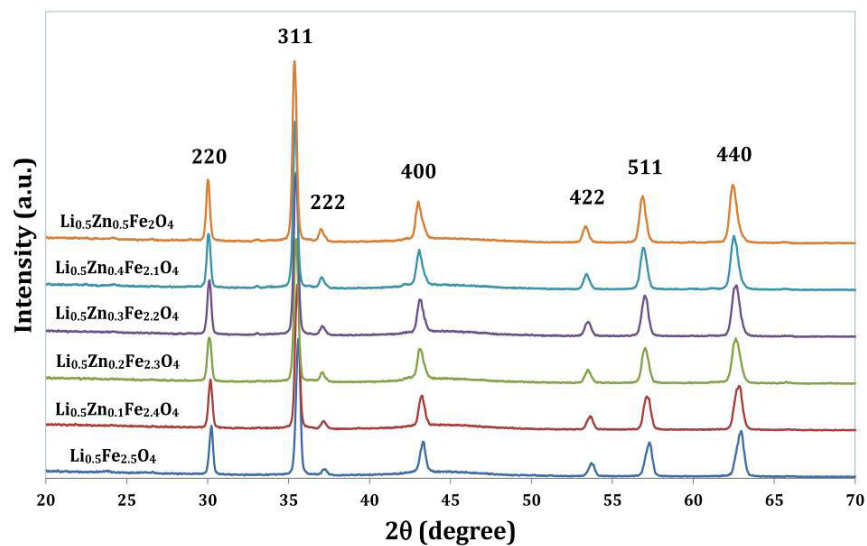
نمونه	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$Li_{0.5}Zn_{0.1}Fe_{2.4}O_4$	$Li_{0.5}Zn_{0.2}Fe_{2.3}O_4$	$Li_{0.5}Zn_{0.3}Fe_{2.2}O_4$	$Li_{0.5}Zn_{0.4}Fe_{2.1}O_4$	$Li_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$
a_{cal} (nm)	۰/۸۳۵۲۶	۰/۸۳۶۵۹	۰/۸۳۸۲۰	۰/۸۳۸۹۲	۰/۸۳۹۸۹	۰/۸۴۰۰۶
a_{th} (nm)	۰/۸۳۵۲۹	۰/۸۳۶۶۱	۰/۸۳۸۲۲	۰/۸۳۸۹۵	۰/۸۳۹۹۵	۰/۸۴۰۱۰

جدول ۵- خواص مغناطیسی، توزیع کاتیونی و زاویه یافت-کیتل در فریت لیتیم-روی.

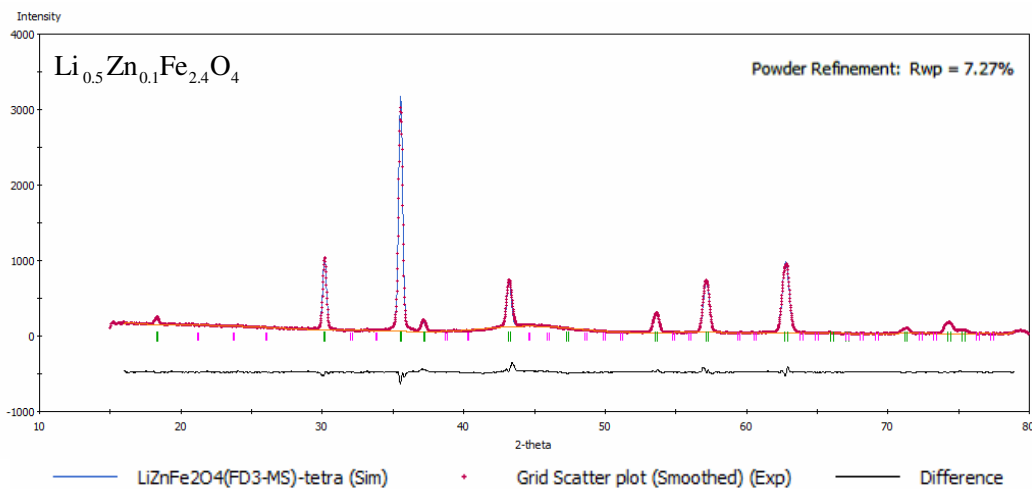
نمونه	توزیع کاتیونی در فضای اکتاهدرا	توزیع کاتیونی در فضای تتراهدرال	گشتاور مغناطیسی تئوری (μ_B)	مغناطش اشباع (emu/g)	گشتاور مغناطیسی اندازه‌گیری شده (μ_B)
$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	$Li_{0.5}Fe_{1.5}$	Fe_1	۲/۵	۵۶/۸۶	۲/۱۰۹
$Li_{0.5}Zn_{0.1}Fe_{2.4}O_4$	$Li_{0.5}Fe_{1.5}$	$Zn_{0.1}Fe_{0.9}$	۳	۶۲/۴۴	۲/۳۲۶۵
$Li_{0.5}Zn_{0.2}Fe_{2.3}O_4$	$Li_{0.5}Fe_{1.5}$	$Zn_{0.2}Fe_{0.8}$	۳/۵	۶۵/۶۲	۲/۴۵۶۵
$Li_{0.5}Zn_{0.3}Fe_{2.2}O_4$	$Li_{0.5}Fe_{1.5}$	$Zn_{0.3}Fe_{0.7}$	۴	۶۵/۰۸	۲/۴۴۷۲
$Li_{0.5}Zn_{0.4}Fe_{2.1}O_4$	$Li_{0.5}Fe_{1.5}$	$Zn_{0.4}Fe_{0.6}$	۴/۵	۵۷/۶۲	۲/۱۷۶۴
$Li_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	$Li_{0.5}Fe_{1.5}$	$Zn_{0.5}Fe_{0.5}$	۵	۵۵/۶۴	۲/۱۱۱۴



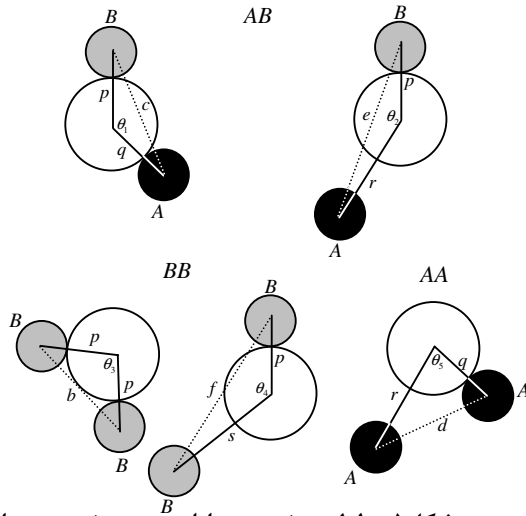
شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه $Li_{0.5}Zn_{0.4}Fe_{2.1}O_4$.



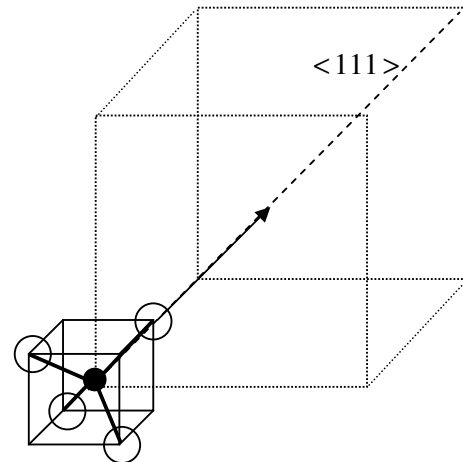
شکل ۲- الگوهای پراش پرتوی ایکس نمونه‌های پودر فریت لیتیم- روی.



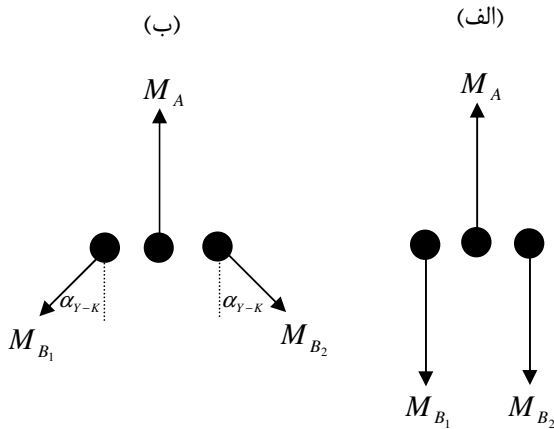
شکل ۳- الگوی پراش فریت $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ که به کمک روش تحلیل طیفی ریتولد آنالیز گردیده است. با توجه به شکل، الگوی پراش شبیه سازی شده به خوبی با الگوی پراش واقعی منطبق گردیده است.



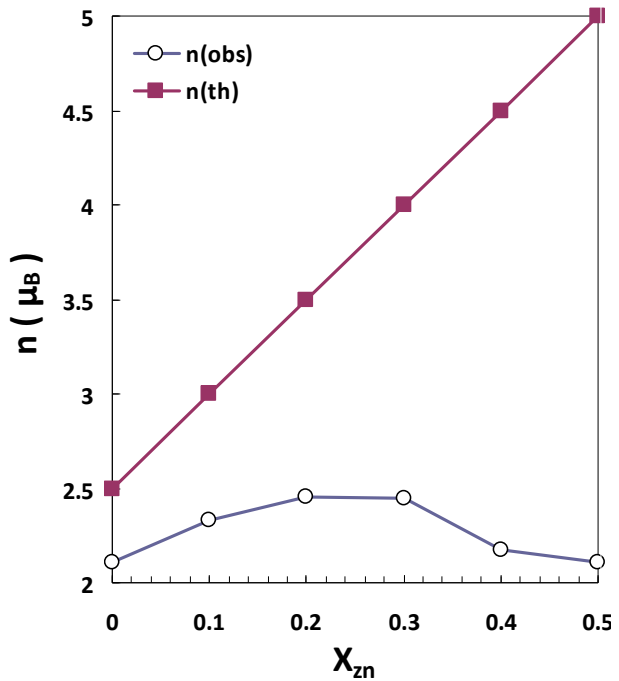
شکل ۵- طول پیوندی و زوایای بین پیوندی در ساختار کریستالی اسپینل فریت‌ها.



شکل ۴- حضور کاتیون‌ها در فضای تتراهدرال منجر به رانش یون‌های اکسیژن در راستای قطر اصلی و افزایش می‌گردد. μ پارامتر



شکل ۷- جهت‌گیری گشتاور مغناطیسی اسپینلی مکان‌های A و B. الف) مدل خطی (تئوری نیل). ب) مدل غیر خطی (تئوری یافت-کیتل)



شکل ۶- مقایسه گشتاور مغناطیسی واقعی و تئوری.

