

بررسی ساختار، ریزساختار، خواص مغناطیسی و الکتریکی فریت نانوساختار

لیتیم تولید شده به روش سل-ژل

رویا بلدی، خلیل‌الله قیصری*

گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز

* khalil.ghesari@yahoo.com

چکیده:

در این پژوهش، فریت لیتیم ($Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$) به کمک روش سل-ژل تهیه و اثر عملیات حرارتی در دمای $1000^{\circ}C$ بر روی ساختار و ویژگی‌های آن ارزیابی شد. بر مبنای آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)، ساختار کریستالی مکعبی با گروه فضایی $P4_332$ برای فریت لیتیم قبل و پس از عملیات حرارتی شناسایی شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روشی نشر میدان (FESEM) ریزساختار پودرهای تولید بررسی شد. قبل از عملیات حرارتی، در کلوخه‌های صفحه‌ای شکل اولیه، ذراتی با اندازه متوسطی در حدود 75 nm مشاهده شد که پس از عملیات حرارتی، رشدی حدودی 10 برابر را نشان داد. بررسی رفتار مغناطیسی نشان داد که قبل از عملیات حرارتی، مغناطش اشباعی معادل با $52/54\text{ emu/g}$ به دست آمد که پس از عملیات حرارتی، تغییر چندانی از خود نشان نداد. نفوذپذیری مغناطیسی به عنوان مهم‌ترین شاخص مغناطیسی در تمامی بسامدهای اندازه‌گیری شده بهبود قابل توجهی را نسبت به نمونه قبل از عملیات حرارتی نشان داد. چنین بهبودی در شاخص ثابت دی‌الکتریک نیز در تمامی بسامدهای اندازه‌گیری شده مشاهده شد. با توجه به بررسی نحوه تغییرات نفوذپذیری مغناطیسی و ثابت دی‌الکتریک با دما، دمای کوری مغناطیسی و دی‌الکتریک فریت لیتیم تولید شده پس از عملیات حرارتی به ترتیب در محدوده $130-900\text{ K}$ و $590-610\text{ K}$ اندازه‌گیری شد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۹ دی ۱۳۹۵

پذیرش: ۲۲ مرداد ۱۳۹۶

کلید واژه:

سل-ژل، فریت لیتیم، مغناطش اشباع، دمای کوری، نفوذپذیری مغناطیسی، ثابت دی‌الکتریک

۱- مقدمه

عنوان یکی از معروف‌ترین فریت‌های مغناطیسی نرم به دلیل مقاومت الکتریکی بالا، تلفات جریان گردابی اندک، دمای کوری بالا و مغناطش اشباع مناسب در مقایسه با فریت‌های معروف دیگر نظیر فریت‌های نیکل-روی، منیزیم-روی و منگنز-روی، از جایگاه خاصی در کاربردهای ماکروویو خصوصاً در دماهای بالا که عملاً فریت‌های دیگر

توسعه سریع و چشمگیر فناوری به کمک انتقال حجم بالای اطلاعات بر هیچ کس پوشیده نیست. مواد فری مغناطیسی یا فریت‌ها یکی از راه‌های بهره‌مندی از اطلاعات و ذخیره‌سازی داده‌ها را فراهم آورده است. فریت لیتیم به



روش‌های هم‌رسوبی [۱۱ و ۱۲]، آبی-حرارتی [۱۳]، سنتز خود احتراقی [۱۴ و ۱۵] و آلیاژسازی مکانیکی [۱۶ و ۱۷] استفاده شده است. در میان روش‌های نام برده، روش سل-ژل به منظور تولید سرامیک‌ها مورد توجه بسیار زیادی قرار گرفته است. در این روش، محصول تولید شده از واکنش‌های شیمیایی برگشت‌ناپذیری حاصل شده است؛ در اثر این واکنش‌ها مولکول‌های محلول اولیه به عنوان سل به یک مولکول نامحدود، سنگین و سه بعدی پلیمری به نام ژل تبدیل می‌شود [۱۸ و ۱۹]. از جمله مزایای این روش می‌توان به ساده بودن روش انجام آن، تولید در دمای پایین، هزینه کم، خلوص بالا، همگنی شیمیایی، امکان ایجاد ساختارهای آمورف، قابلیت تولید لایه‌های نازک و امکان ایجاد نانوذرات اشاره کرد [۲۰ و ۲۱].

با توجه به پژوهش‌های پیشین، فریت لیتیم نانوذره تا کنون به روش‌های مختلفی تولید شده است. برهان و همکاران این فریت را به روش سنتز خوداحتراقی تهیه نمودند و رفتار مغناطیسی و ساختار آن را مورد بررسی قرار دادند. مغناطش اشباع به دست آمده در پژوهش آنها برابر با 56.9 emu/g و اندازه متوسط ذرات در محدوده $20-40 \text{ nm}$ گزارش شده است [۲۲ و ۲۳]. مازن و همکاران این فریت را به روش آسیاکاری و عملیات حرارتی تهیه نمودند و شاخصه‌های ساختاری، مغناطیسی و الکتریکی آن را مورد بررسی قرار دادند. مغناطش اشباع به دست آمده در پژوهش آنها در محدوده $20-80 \text{ emu/g}$ و اندازه متوسط ذرات در محدوده $70-26 \text{ nm}$ گزارش شده است. همچنین ثابت دی‌الکتریک و تلفات آن با توجه به دمای عملیات حرارتی رفتار متفاوتی نشان داده است [۲۴]. یی-پی فو و همکاران [۲۵] با استفاده

قابل استفاده نیستند برخوردار است [۳-۱]. از جمله کاربردهای این فریت می‌توان به انتقال دهنده فاز سیگنال^۱ مدارها، ژیراتورها^۲، گرداننده‌ها^۳ و جداکننده‌های^۴ جهت دهنده امواج رادیویی و ماکروویو [۴] و همچنین به عنوان کاتد در باتری‌های لیتیومی اشاره کرد [۳].

فریت لیتیم با ترکیب شیمیایی $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ دارای ساختار کریستالی اسپینل معکوس است که در آن تمامی یون‌های Li^+ و $1/6$ یون‌های Fe^{3+} در فضاهای اکتاهدرال و مابقی یون‌های Fe^{3+} در فضای تتراهدرال قرار می‌گیرد [۵]. تفاوت کمی یون‌های Fe^{3+} در دو فضای اکتاهدرال و تتراهدرال، منشاء مغناطش در فریت لیتیم می‌گردد که با جایگزینی یون‌های دیگر خواص مغناطیسی آن قابل تغییر و کنترل است [۶]. ویژگی‌های الکتریکی این فریت مثر عواملی نظیر روش تولید، اندازه دانه ترکیب شیمیایی و دمای تف جوشی آن است [۷].

روش سنتی تولید فریت‌ها، روش واکنش حالت جامد است. این روش دارای مضراتی است که از جمله آن می‌توان به غیرهمگنی شیمیایی، ایجاد ناخالصی به دلیل فرآیند آسیاکاری، ایجاد فازهای ناخواسته در اثر دمای بالای فرآیند تولید آن و ایجاد ذرات درشت پودر نهایی اشاره کرد [۶]. در سال‌های اخیر، تولید فریت‌های نانوذره به روش‌های جدید جهت دستیابی به خواص مغناطیسی مطلوب‌تر، خصوصاً میدان پسماندزدای مغناطیسی پایین، و غلبه بر مشکلات یاد شده در بالا مورد توجه گسترده محققین قرار گرفته است [۸-۱۰]. به این منظور از روش‌های متفاوتی از جمله

¹ Phase-shifter

² Gytrators

³ Circulators

⁴ Isolators



می‌باشد. ابتدا محلول ۱ مولار پودرهای نیترات آهن و لیتیم به‌طور جداگانه و متناسب با درصد مولی آنها در ترکیب نهایی در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در حلال آب تهیه شدند. محلول ادتا به عنوان محلول پایه در نظر گرفته شد. به دلیل حل نشدن ادتا در آب، جهت تهیه محلول ۱ مولار ادتا، ابتدا در درون آمونیاک غلیظ در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و $\text{pH}=8$ حل گردید، به آن آب اضافه شد و به وسیله همزن مغناطیسی هم زده شد تا سل یکنواختی به دست آید. سپس محلول همگن شامل نیترات آهن، نیترات لیتیم به آن اضافه گردید. نسبت ادتا به یون‌های فلزی ۲ به ۱ در نظر گرفته شد. در مرحله بعد، محلول اتیلن گلیکول با هدف تشکیل یک شبکه سه بعدی به مخلوط اضافه گردید. نسبت اتیلن گلیکول به یون‌های فلزی ۳/۵ به ۱ در نظر گرفته شد و pH در محدوده ۹-۸ نگه داشته شد. همگن سازی توسط همزن مغناطیسی صورت گرفت.

۲-۲- تهیه ژل و محصول پودر نهایی

در مرحله بعدی حلال تبخیر گردید و ژل حاصل شد. سپس به منظور پیرسازی ژل، سل به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق نگهداری شد. در گام بعدی جهت خشک کردن ژل ابتدا به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد با هدف تبخیر کامل حلال و تولید پودر اولیه درون کوره نگهداری شد و سپس با هدف تقویت خاصیت مغناطیسی و خلوص پودر در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفته شد و سپس در کوره سرد گردید. پس از بررسی نتایج مربوط به آزمون پراش پرتو ایکس نمونه پودری، یک مرحله فرآیند عملیات حرارتی در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۱۲۰ دقیقه بر روی پودر صورت پذیرفت.

از روش مرسوم تولید سرامیک‌ها، فریت لیتیم را تولید و خواص الکترومغناطیس آن را مورد بررسی قرار دادند. عبدالله دار و همکاران [۲۶] فریت لیتیم را به روش خود احتراقی سیترات ژل با متوسط اندازه دانه ۳۸-۴۱ نانومتر و مغناطش اشباع ۵۲ emu/g تهیه نمودند. ورما و همکاران [۲۷] فریت لیتیم را به روش واکنش حالت جامد تولید نمودند که مغناطش اشباع در فریت تولیدی توسط آنها برابر با ۵۸/۸ emu/g گزارش گردید. جرج و همکاران [۷] این فریت را به کمک روش سل-ژل تهیه نمودند و با توجه به اندازه دانه مختلف بین ۳۲-۱۲ nm، به مغناطش اشباعی در محدوده ۴۱-۷۵ emu/g دست یافتند.

با توجه به پیشینه تحقیقات [۲، ۴-۶ و ۲۸]، پژوهش‌های صورت گرفته بر روی فریت لیتیم تولیدی به روش سل-ژل همواره بیشتر در حضور یک یا چند عنصر افزودنی به این ترکیب بوده است. در این پژوهش، نانوذرات فریت لیتیم با ترکیب $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ به روش سل-ژل تهیه شده و مشخصات متنوع ساختاری، ریزساختاری، مغناطیسی و دی‌الکتریک آنها به صورت تابع دما و بسامد مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته است.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- روش تهیه سل

مواد اولیه به منظور تهیه پودر فریت لیتیم با فرمول شیمیایی $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ به روش سل-ژل، پودر نیترات آهن ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)، پودر نیترات لیتیم (LiNO_3)، آمونیاک (NH_3)، اتیلن گلیکول (EG: Ethylene Glycol) و ادتا (EDTA: Ethylen Dinitrilo Tetraacetic)



۲-۳- بررسی خواص

به منظور آنالیز فازی از روش پراش پرتوی ایکس (XRD) با پرتو $\text{CuK}\alpha_1$ استفاده شد. ارزیابی الگوهای پراش به منظور فازشناسی و تخمین شاخصه‌های ساختاری به کمک نرم‌افزار X-Pert صورت پذیرفت. اندازه بلورک به کمک رابطه شرر تعیین گردید [۲۹].

$$D_{\text{XRD}} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

که در این رابطه k ثابت معادل با 0.89 ، λ طول موج مشخصه پرتو ایکس مورد استفاده (1.5404 آنگستروم)، θ زاویه براگ و β پهنای خط پراش در نیمه ارتفاع بیشینه خطوط پراش مورد نظر برحسب درجه رادیان است. به منظور تخمین اندازه بلورک از شدیدترین خط پراش که در محدوده 30 تا 50 (خط پراش (311)) درجه قرار گرفته استفاده شد. پارامتر شبکه به کمک رابطه زیر تعیین گردید [۲۹]:

$$\alpha = \frac{\lambda}{2} \frac{[h^2 + k^2 + l^2]^{\frac{1}{2}}}{\sin \theta} \quad (2)$$

که h ، k و l معرف اندیس میلر مربوط به آخرین خط پراش و θ زاویه خط پراش مربوطه است. چگالی پودرهای تولید شده نیز به کمک داده‌های پراش سنجی و با استفاده از رابطه زیر تعیین گردید [۲۳]:

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

که در این رابطه M معرف وزن مولکولی فریت با توجه به ترکیب شیمیایی $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ ، 8 معرف تعداد واحد مولکولی موجود به ازای یک سلول واحد فریت، N عدد

آووگادرو و a پارامتر شبکه به دست آمده از رابطه ۲ است. بررسی‌های ریزساختاری با استفاده میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (FESEM) صورت گرفت. خواص مغناطیسی پودرهای تولیدی به کمک مغناطش سنج نمونه مرتعش (VSM) اندازه‌گیری شد. برای سنجش جزء حقیقی نفوذپذیری (تراوایی) اولیه مغناطیسی که از این پس با نام اختصاری نفوذپذیری مغناطیسی خوانده می‌شود و همچنین فاکتور تلفات مغناطیسی از دستگاه القاء، ظرفیت و مقاومت سنج (LCR-meter) استفاده شد. بدین منظور پودرها با قالبی به شعاع خارجی $20/4$ میلی‌متر و داخلی $9/9$ میلی‌متر تحت فشار 300 مگاپاسکال، به صورت حلقه درآمدند و سپس با سیم مسی روکش دار با قطر سطح مقطع $0/25$ میلی‌متر، به تعداد 10 دور سیم پیچی شدند. برای اندازه‌گیری دمای کوری، نمونه‌های سیم‌پیچی شده در کوره قرار داده شد و تغییرات نفوذپذیری مغناطیسی در فرکانس 1 کیلوهرتز نسبت به دما ثبت گردید. نفوذپذیری مغناطیسی در هر دمایی با توجه به رابطه زیر اندازه‌گیری گردید:

$$\mu = \frac{L}{L_0} \quad (4)$$

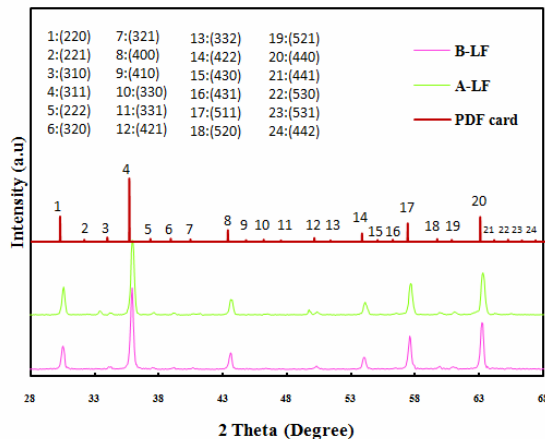
که L میزان ضریب القای اندازه‌گیری شده از نمونه‌های سیم پیچی شده به کمک دستگاه دستگاه القاء، ظرفیت و مقاومت‌سنج و L_0 میزان ضریب القای مغناطیسی سیم پیچ عاری از هسته است که به کمک رابطه زیر محاسبه گردید [۳۰-۳۲].

$$L_0 = \frac{\mu_0 N^2 h}{2\pi} \ln \frac{b}{a} \quad (5)$$

که N تعداد دور سیم‌ها به دور حلقه (در اینجا 10)، h ، b و a به ترتیب ارتفاع، قطر بیرونی و قطر درونی حلقه‌های تولید



۰۶۷۱-۰۸۸-۰۱۰۱ مطابقت کامل دارد. تنها فاز به دست آمده، فاز $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ است. صفحات پراش داده شده در الگوی پراش مشخص و اندیس گذاری شده است. با توجه به الگوی پراش مرجع، ساختار کریستالی پودر حاصل، ساختار مکعبی با گروه فضایی $P4_332$ است.



شکل ۱- الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های پودر فریت لیتیم قبل و پس از عملیات حرارتی.

گروه فضایی شناسایی شده در این تحقیق ($P4_332$) متفاوت با گروه فضایی متداول فریت‌های مکعبی ($Fd3m$) است. برای فریت لیتیم هر دو گروه فضایی $P4_332$ و $Fd3m$ شناسایی شده است. توزیع کاتیونی در این فریت به شکل $[\text{Fe}_{1.5}^{3+}\text{Li}_{0.5}^{+}]\text{O}_4^{2-}$ است که پراکنش نماد فضای تتراهدرال و کروشه نماد فضای اکتاهدرال است. با توجه به رابطه توزیع کاتیونی فریت لیتیم، تمامی یون‌های لیتیم به همراه سه پنجم یون‌های آهن در فضای اکتاهدرال قرار می‌گیرد؛ به نحوی که نسبت یونی آهن به لیتیم در فضاهای اکتاهدرال ۳ به ۱ می‌باشد. این نسبت مشخص بسته به چگونگی پخش این دو یون نسبت به یکدیگر دو ساختار منظم و غیر منظم را ایجاد می‌کند. در دماهای بالا

شده و μ_0 گذردهی مغناطیسی در حلاء ($\pi^4 \times 10^{-7} \text{ H/m}$) است. نسبت مقاومت الکتریکی سیم پیچ حاوی هسته به ضریب القای آن در حالت سری ($R_s/L_s = \omega \times \tan \delta_{\text{tot}}$) نیز به عنوان معیار تلفات مغناطیسی در نظر گرفته شد [۳۳]. با توجه به اینکه حین سنج خواص در دمای بالا، روکش سیم‌ها از بین می‌رود، به منظور جلوگیری از اتصال سیم‌ها به یکدیگر، سیم‌پیچی با دقت و با رعایت فواصل یکنواخت به دور حلقه تولید شده صورت گرفت. تعداد دور کم انتخاب شده این امکان را فراهم آورد که حین بررسی خواص، سیم‌ها هیچ اتصال عرضی نداشته باشد.

به منظور بررسی خواص الکتریکی، پودرها با قالبی به شعاع $10/18$ میلی‌متر تحت فشار 300 مگاپاسکال، به شکل قرص درآمد. سطوح قرص‌ها با چسب نقره پوشانده شد تا با تبدیل نمونه به یک خازن، خواص دی الکتریک آن به کمک دستگاه القاء، ظرفیت و مقاومت سنج (LCR-meter) بررسی گردد. همچنین به منظور بررسی خواص دی الکتریک به صورت تابعی از دما، از یک دمندة هوای گرم استفاده شد. نمونه پس از قرار گیری در بین الکترودهای طراحی شده به این منظور، در معرض دمش هوای گرم با قابلیت تغییر دما قرار گرفت و همزمان با سنجش شاخصه‌های دی الکتریک، دما در مجاورت نمونه اندازه‌گیری و ثبت شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز ساختاری

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس پودرهای تولید شده را قبل (B-LF) و بعد از عملیات حرارتی (A-LF) نشان می‌دهد. الگوی‌های پراش این شکل با کارت الگوی مرجع شماره



از این رو با گروه فضایی $P4_332$ متبلور شده است. در پژوهش برهان و همکاران [۲۳] این فریت به روش سنتز خوداتراقی تهیه شده و به دلیل سرعت بالای تشکیل ساختار، فرصت منظم شدن را نیافته و با گروه فضایی $Fd3m$ متبلور شده است.

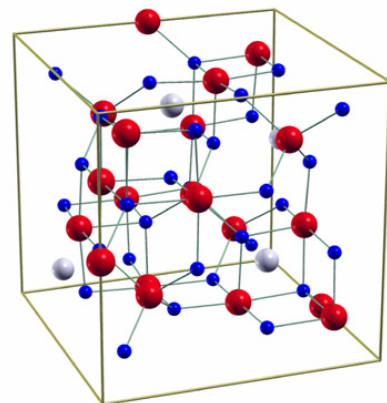
در جدول ۱، شاخصه‌های ساختاری به دست آمده از روی الگوی پراش در دو حالت قبل و پس از عملیات حرارتی مقایسه شده است. با توجه به نتایج، فرآیند عملیات حرارتی به تغییر بارزی در چگالی، پارامتر شبکه و اندازه بلورک انجامیده است. تغییرات اندک مشاهده شده در اندازه بلورک می‌تواند در محدوده خطاهای پراش‌سنجی و اندازه‌گیری اندازه بلورک به کمک رابطه شرر و خطاهای اندازه‌گیری نرم افزاری باشد. با این وجود، احتمال پدیده تبلور مجدد ممکن است به تغییرات یاد شده انجامیده باشد که تایید امکان وقوع آن برای فریت لیتیم در شرایط یاد شده نیاز به بررسی‌های دقیق‌تر نظیر استفاده از تصاویر و الگوهای پراش میکروسکوپ الکترونی عبوری است.

جدول ۱- ویژگی‌های ساختاری محاسبه شده از روی الگوهای پراش.

کد نمونه	پارامتر شبکه (nm)	اندازه بلورک (nm)	چگالی (g/cm^3)
B-LF	۰,۸۳۰۲۷	۴۲	۴,۸۰۶۴
A-LF	۰,۸۳۰۹۵	۳۸	۴,۷۹۴۶

در جدول ۲، برخی از شاخصه‌های مهم ساختاری و مغناطیسی و همچنین تأثیرات عملیات حرارتی بر این شاخصه‌های فریت لیتیم در دیگر پژوهش‌ها ارائه شده است. جدول ۲ نشان می‌دهد افزایش دمای عملیات حرارتی تأثیر قابل توجهی بر پارامتر شبکه ندارد؛ اما باعث افزایش بسزایی

($735-755^\circ C$) و در حین سرد شدن سریع، پخش یون‌های آهن و لیتیم در حین حفظ نسبت ۳ به ۱ کاملاً تصادفی می‌گردد و ویژگی تقارنی ساختار مکعبی با گروه فضایی $Fd3m$ توصیف می‌گردد. اما اگر ساختار به آهستگی سرد گردد، در زیر دمای $735^\circ C$ ، یون‌های لیتیم و آهن در فضاهای اکتاهدرال آرایش منظمی به خود می‌گیرند؛ به نحوی که ردیف فضاهای اکتاهدرال قرار گرفته در جهات $\langle 110 \rangle$ با تکرار ترتیب منظمی از یک یون لیتیم به دنبال سه یون آهن متوالی شکل می‌گیرد. در این شرایط ویژگی تقارنی ساختار مکعبی با گروه فضایی $P4_332$ توصیف می‌گردد [۳۴]. ساختار کریستالی مکعبی با این گروه فضایی در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- ساختاری کریستالی مکعبی فریت لیتیم با گروه فضایی $P4_332$. یون‌های آهن با رنگ قرمز، یون‌های اکسیژن با رنگ آبی و یون‌های لیتیم با رنگ خاکستری مشخص شده است [۳۴].

در پژوهش حاضر، با توجه به اینکه سرد شدن نمونه‌های تولید پس از عملیات دمایی $800^\circ C$ در تولید پودر و همچنین عملیات حرارتی ثانوی $1000^\circ C$ در کوره صورت گرفته است، ساختار کریستالی فرصت منظم شدن را یافته و



در اندازه بلورک شده است. اندازه بلورکها و مقادیر پارامتر شبکه به دست آمده در پژوهش‌های پیشین چه در شرایط عملیات حرارتی شده و چه بدون عملیات حرارتی، با مقادیر به دست آمده در این پژوهش تطابق خوبی را نشان می‌دهد.

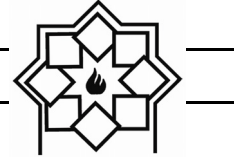
جدول ۲- شاخصه‌های ساختاری و مغناطیسی به دست آمده از فریت لیتیم در برخی از پژوهش‌های پیشین.

مرجع	روش تولید	دمای عملیات حرارتی (°C)	پارامتر شبکه (nm)	اندازه بلورک (nm)	M_s (emu/g)	H_c (Oe)
[۲۳]	سنتز خود احتراقی	-	۰٫۸۳۴	۳۳٫۴	۵۶٫۹	۸۷٫۵
		۶۰۰	۰٫۸۲۹	۲۶٫۴۹	۲۱٫۶۷	۱۲۴٫۱۴
		۸۰۰	۰٫۸۳۲	۲۷٫۴۱	۷۶٫۵۵	۳۸٫۱۲
[۲۴]	آسیاکاری و عملیات حرارتی	۱۰۰۰	۰٫۸۳۳	۶۹٫۵۸	۷۹٫۵۶	۸٫۴۱
		۱۲۰۰	۰٫۸۳۴	-	۸۴٫۸۶	۲٫۲۵
[۲۶]	سنتز خود احتراقی	۸۰۰	۰٫۸۳۲	۴۱٫۶۷	۵۳	-
[۲۷]	واکنش حالت جامد	-	-	-	۵۸٫۸	۲۵٫۰۷
پژوهش حاضر	سل-ژل	-	۰٫۸۳۰۲۷	۴۲	۵۳٫۵۴	۱۰۰
		۱۰۰۰	۰٫۸۳۰۹۵	۳۸	۵۳٫۳۶	۲۰٫۸

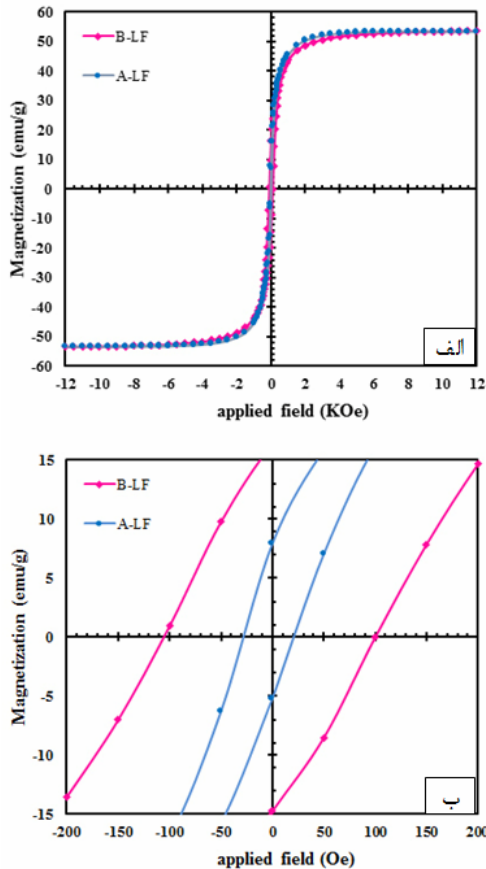
۳-ب احتمالاً تک بلور نخواهد بود. عملیات حرارتی در دمای 1000°C ، مورفولوژی را به شدت تحت تاثیر قرار داده است. با توجه به شکل ۳-ج، ساختار مجزای کلوخه‌ها قابل تشخیص نیست و در ساختار شبه تفجوشی شده آنها ذرات درشت شده‌ای در محدوده نسبتاً باریکی بین 180 nm تا $1\text{ }\mu\text{m}$ مشاهده می‌شود. بزرگنمایی بالاتر (شکل ۴-د) اطلاعات بیشتری از این ذرات در اختیار نمی‌نهد. در تحقیق برهان و همکاران [۲۳]، پودرهایی با تخلخل بسیار مشاهده شده است که مورفولوژی آن قابل تشخیص نمی‌باشد. همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از فریت لیتیم در پژوهش ورما و همکاران [۲۷] کلوخه‌هایی با اندازه $7-18\text{ }\mu\text{m}$ را نشان داده است.

۲-۳- ریزساختار

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدان پودر فریت لیتیم را نشان می‌دهد. شکل ۳-الف و ب مربوط به پودر تولیدی قبل از عملیات حرارتی و شکل ۳-ج و د مربوط به پودر تولیدی پس از عملیات حرارتی در دو بزرگنمای مختلف است. شکل ۳-الف در بزرگنمایی کم (کمتر از ۱۰ هزار برابر) کلوخه‌های پودر تولیدی را نشان می‌دهد. این کلوخه‌ها برای نمونه قبل از عملیات حرارتی دارای مورفولوژی صفحه‌ای شکل بوده و گستره وسیعی از اندازه کلوخه‌ها در محدوده 150 nm تا $3/5\text{ }\mu\text{m}$ را شامل می‌گردد. در بزرگنمایی بالاتر (شکل ۳-ب)، ریزساختار کلوخه‌ها به صورت ذرات به هم پیوسته‌ای با اندازه متوسط 75 nm مشاهده می‌گردد. اندازه متوسط بلورکها با توجه به الگوی پراش نمونه قبل از عملیات حرارتی 42 nm تخمین زده شد. بنابراین ذرات مشاهده شده در شکل

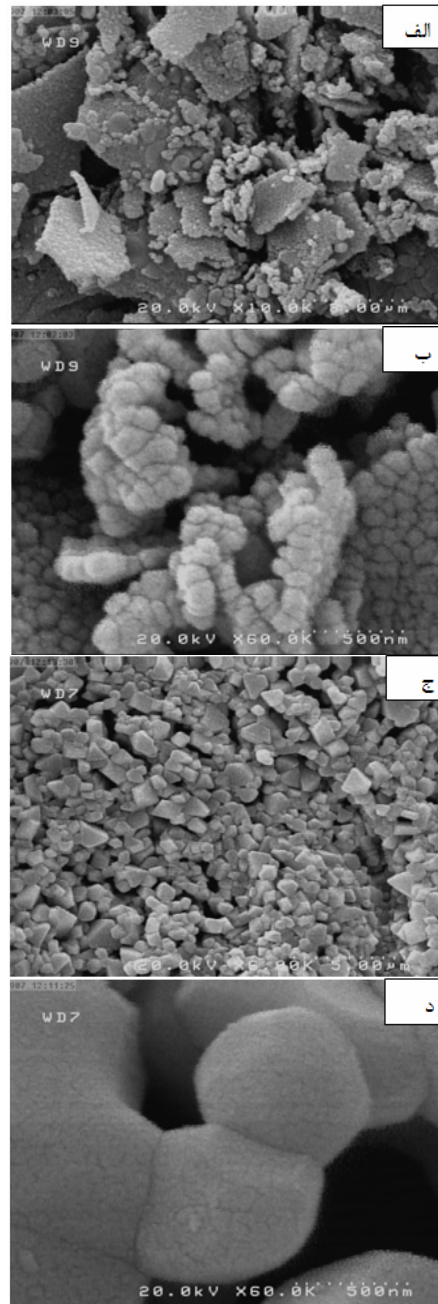


مغناطش سنج نمونه مرتعش بر روی هر دو نمونه انجام پذیرفت. منحنی مغناطش حاصل به همراه قسمت بزرگ شده مرکزی آن در شکل ۴ نمایش داده شده است.



شکل ۴- الف) نمای کلی از منحنی مغناطش (ب) بخش مرکزی منحنی مغناطش برای نمونه فریت لیتیم قبل و پس از عملیات حرارتی.

با توجه به نتایج، مغناطش اشباع پس از عملیات حرارتی تغییری چندانی نکرده است و در هر دو حالت تقریباً برابر با 53 emu/g می‌باشد. اما با توجه به حلقه باریک‌تر قسمت مرکزی، انتظار می‌رود که میدان پسماندزاد مغناطیسی کمتری در حالت عملیات حرارتی شده حاصل شده است. به عبارت دیگر، در حالت عملیات حرارتی شده، رفتار نرم‌تری



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فریت لیتیم الف و ب) قبل، ج و د) بعد از عملیات حرارتی در بزرگنمایی‌های مختلف.

۳-۳- خواص مغناطیسی

به‌منظور ارزیابی خواص استاتیک مغناطیسی، آزمون



اسپینل از تفاوت گشتاور مغناطیسی فضاهای اکتاهدرال و گشتاور مغناطیسی فضای تتراهدرال به دست می‌آید. اما معمولاً در اثر پدیده کج شدن اسپینی، این دو گشتاور کاملاً به موازات یکدیگر قرار نمی‌گیرد که به کاهش مغناطش برآیند منجر می‌شود [۳۶]. با توجه به فاصله مشاهده شده بین گشتاور مغناطیسی تجربی و تئوری، پیش بینی می‌گردد که در فریت لیتیم تولید شده در این پژوهش پدیده کج شدن اسپینی رخ داده است.

علاوه بر مشخصات استاتیک مغناطیسی، نفوذپذیری مغناطیسی (μ) به همراه فاکتور تلفات مغناطیسی به صورت تابعی از بسامد میدان اعمالی بررسی شد که نتایج مربوطه در شکل ۵ نمایش داده شده است. نفوذپذیری مغناطیسی از نسبت القای مغناطیسی سیم پیچ حاوی هسته (اندازه‌گیری شده) به سیم پیچ بدون هسته (محاسبه شده) به دست آمده است. نسبت مقاومت الکتریکی به ضریب القا در حالت سری (R_s/L_s) نیز به عنوان معیار تلفات مغناطیسی در نظر گرفته شد. با توجه به شکل ۵، پس از عملیات حرارتی، نفوذپذیری مغناطیسی در تمامی بسامدها افزایش و فاکتور تلفات کاهش یافته است. به عنوان نمونه، نفوذپذیری مغناطیسی در بسامد ۱۰۰ kHz از ۴۲ به ۷۴ افزایش و فاکتور تلفات مغناطیسی از ۲۶۷ kΩ/H به ۱۵۷ kΩ/H کاهش یافته است.

بر مبنای مدل گلوبس (Globus) نفوذپذیری (اولیه) مغناطیسی در فریت‌ها از رابطه زیر تبعیت می‌کند [۳۷]:

$$\mu_i \approx \frac{3M_s^2 D}{16\gamma_w} \quad (7)$$

که در رابطه بالا، D اندازه متوسط دانه، M_s مغناطش اشباع، γ_w انرژی دیواره حوزه‌های مغناطیسی که با توجه به رابطه

از فریت لیتیم مشاهده شده است. با توجه به عدم تغییر بارز مغناطش اشباع، به نظر می‌رسد که این مشخصه در این فریت به به شاخصه‌های ساختاری (به صورت مشخص اندازه بلورک) و ریزساختاری (به صورت مشخص اندازه ذرات ثانویه) حساس نیست. مغناطش اشباع تئوری فریت‌ها متأثر از نحوه توزیع کاتیونی در آنها است و به صورت زیر برحسب واحد emu/g قابل محاسبه است [۳۵]:

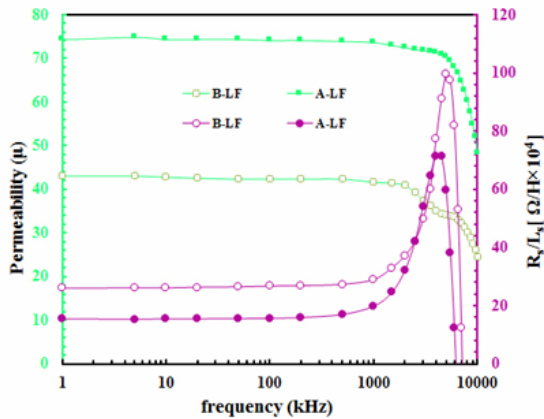
$$M_s = \frac{8n\mu_B}{10^3 a^3 \rho} \quad (6)$$

که در این رابطه $n\mu_B$ گشتاور مغناطیسی برآیند به ازای واحد فرمول فریت بر حسب مغناطش بور ($1\mu_B$) برابر است با $9.274 \times 10^{-24} \text{ A.m}^2$ ، پارامتر شبکه برحسب ρ و m چگالی برحسب g/cm^3 است. با توجه به توزیع کاتیونی $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}_{1.5}^{3+}\text{Li}_{0.5}^{+}]\text{O}_4$ این فریت و با توجه به اینکه هر یون Fe^{3+} گشتاور مغناطیسی برابر با $5\mu_B$ و هر یون Li^{+} گشتاور مغناطیسی برابر با $0\mu_B$ دارد، گشتاور مغناطیسی برآیند به ازای واحد فرمول فریت برابر با $2/5\mu_B$ خواهد شد. با توجه به شاخصه‌های ارائه شده در جدول ۱، مغناطش اشباع تئوری برای فریت لیتیم برابر خواهد بود با: 67.42 emu/g

فاصله بین مغناطش اشباع تجربی و محاسباتی با فرض تبعیت نحوه توزیع کاتیونی از مدل کلاسیک اسپینی و انحراف از مدل مغناطش نیل است. بر مبنای مدل مغناطش نیل، گشتاور اسپینی دو زیر شبکه اکتاهدرال و تتراهدرال به موازات اما خلاف جهت یکدیگر است؛ در این شرایط، گشتاور مغناطیسی برآیند به ازای واحد فرمول



به حذف مکانیزم مغناطش ناشی از حرکت دیواره حوزه‌ها انجامیده اما همچنان به دلیل مغناطش ناشی از چرخش اسپینی، مقداری از مغناطش تا بسامدهای بالا باقی می‌ماند.



شکل ۵- تغییرات نفوذپذیری مغناطیسی به همراه فاکتور تلفات مغناطیسی بر حسب فرکانس.

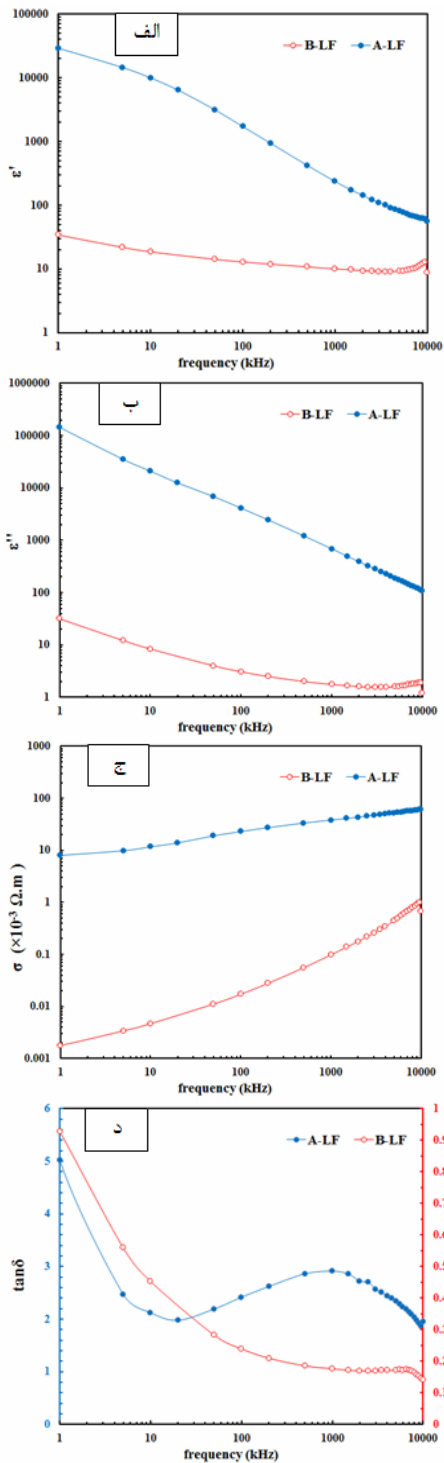
به منظور بررسی رفتار الکترومغناطیس در دماهای بالاتر از دمای محیط، شاخصه‌های تلفات و نفوذپذیری مغناطیسی مربوط به نمونه عملیات حرارتی شده به صورت تابعی از دما در بسامد ۱۰۰ KHz (در این بسامد، تلفات ناشی از تحرک حوزه‌های مغناطیسی مشاهده نشده است) اندازه‌گیری و در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به این شکل، میزان نفوذپذیری تا یک دمای بحرانی افزایش و سپس به صورت ناگهانی در یک دمای حدی به نام دمای کوری کاهش نشان داده است. این رفتار که در پژوهش‌های دیگر نیز مشاهده شده است [۳۸]، نشانگر دگرگونی فاز فری مغناطیس به پارامغناطیس در دمای کوری است. افزایش اولیه و سپس کاهش ناگهانی نفوذپذیری مغناطیسی با بسامد را می‌توان به کمک روابط ۷ و ۸ تحلیل نمود. با افزایش دما، هم مغناطش اشباع کاهش می‌یابد و هم

زیر با ناهمسانگردی کریستالی K_1 و ثابت تبدیلی A رابطه دارد [۳۷]:

$$\gamma_w = (2AK_1)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

با توجه به رابطه ۷ و ۸، نفوذپذیری مغناطیسی متأثر از شاخصه‌های مغناطش اشباع، اندازه دانه و ناهمسانگردی کریستالی است. از آنجا که مغناطش اشباع در اثر عملیات حرارتی تغییر قابل توجهی نیافته، نمی‌توان تغییر در نفوذپذیری مغناطیسی را به آن نسبت داد. اما با توجه به تصاویر ریزساختاری شکل ۳، اگر واحدهای تعریف شده به صورت ذره را به عنوان دانه در نظر بگیریم، می‌توان افزایش نفوذپذیری مغناطیسی نمونه عملیات حرارتی شده را به درشت ساختاری ذرات آن نسبت داد.

در شکل ۵ مشاهده می‌گردد که در بسامد تقریبی ۲ MHz نفوذ پذیری مغناطیسی با کاهش مواجه شده است. این کاهش در نفوذپذیری مغناطیسی توأم با افزایش تلفات و مشاهده قله‌هایی در طیف تلفات است. به طور کلی، با افزایش بسامد جریان متناوب، برخی مکانیزم‌های مغناطش قادر به دنبال نمودن میدان نیستند، به همین خاطر تغییراتی در طیف نفوذپذیری مغناطیسی با بسامد ایجاد می‌گردد. تغییرات ایجاد شده در بسامدهای پایین (در محدوده مگاهرتز) مربوط به مکانیزم‌های مغناطش مرتبط با تحرک دیواره حوزه‌های مغناطیسی است؛ در صورتیکه تغییرات ایجاد شده در بسامدهای بالا (در محدوده گیگاهرتز) که معروف به تشدید فرومغناطیس است، به چرخش اسپینی در درون حوزه‌های مغناطیسی نسبت داده می‌شود [۳۷]. با توجه به اینکه تغییرات مشاهده شده در نفوذ پذیری شکل ۵ در بسامدهای در محدوده مگاهرتز رخ داده، کاهش نفوذپذیری

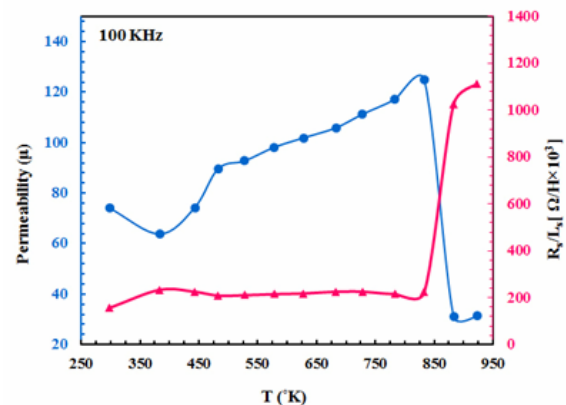


شکل ۷- تغییرات الف) ثابت دی الکتریک حقیقی

الف) ثابت دی الکتریک موهومی ج) رسانایی الکتریکی و

د) تانژانت تلفات با بسامد.

ناهمسانگردی کریستالی K_1 . اما از آنجا که سرعت کاهش K_1 بیشتر سرعت کاهش M_s است، نفوذپذیری مغناطیسی روند صعودی را دنبال می‌نماید. پس از رسیدن به دمای کوری و به دلیل تبدیل فاز فری مغناطیس به فاز پارامغناطیس، افت ناگهانی در نفوذپذیری ایجاد می‌گردد [۳۷]. همان‌گونه که در شکل مشهود است، دمای کوری فریت لیتیم تهیه شده در این پژوهش در محدوده $830-890^\circ\text{K}$ قرار دارد. این دما برای فریت لیتیم است در پژوهش‌های پیشین در حدود $860-950^\circ\text{K}$ گزارش گردیده است [۳۹].



شکل ۶- تغییرات نفوذپذیری و تلفات مغناطیسی بر حسب دما برای نمونه فریت لیتیم عملیات حرارتی شده.

۳-۴- خواص الکتریکی

در شکل ۷ تغییرات خواص دی الکتریک مشتمل بر مشخصه‌های ثابت دی الکتریک حقیقی، ثابت دی الکتریک موهومی، رسانایی الکتریکی جریان متناوب و تانژانت تلفات دی الکتریک به صورت تابعی از بسامد نشان داده شده است.



جهت نمایند که در اثر آن قطبش ناشی از جهت‌گیری دو قطبی‌ها شکل می‌گیرد. با افزایش بسامد، زمانی که در اختیار دو قطبی‌ها جهت هم راستایی با میدان قرار می‌گیرد کاهش می‌یابد؛ تا اینکه در بسامدهای به قدر کافی بالا، زمان کافی جهت هم راستا شدن دو قطبی در برابر میدان متغیر ایجاد نمی‌گردد. در این بسامدها، ثابت دی الکتریک به دلیل تضعیف این سازوکار قطبش کاهش می‌یابد [۴۳]. علاوه بر این، قطبش سطحی نیز با افزایش بسامد کاهش می‌یابد. بر مبنای سازوکار ارائه شده برای این نوع از قطبش، ساختار فریت از دو لایه تشکیل شده است. لایه‌هایی از دانه‌ها با رسانندگی بالا و تلفات کم که توسط لایه‌های دوم از مرز دانه‌ها با رسانندگی کم و تلفات بالا جدا شده است. هرچه میزان تجمع الکترون‌ها در مرزدانه نسبت به درون دانه بیشتر باشد، در نتیجه ساختار دولایه‌ای و قطبش‌های سطحی قابل توجه‌تری ایجاد می‌گردد. در بسامدهای اندک، الکترون‌های ناشی از جهش و تبادل الکترونی میان یون‌ها قادر به حرکتی بیشتر از یک فاصله اتمی می‌باشند و از دانه عبور کرده و در مرز دانه تجمع می‌کنند. اما افزایش بیشتر بسامد سبب می‌گردد که جهت حرکت الکترون قبل از رسیدن به مرزها تغییر و در نتیجه، تعداد الکترون‌های کمتری امکان رسیدن به مرزدانه را داشته باشند. از این رو، ساختار دولایه‌ای و قطبش‌های سطحی ضعیف‌تری ایجاد می‌شود که منجر به کاهش ثابت دی الکتریک می‌شود [۴۳]. در شکل ۷-الف مشاهده می‌گردد که در کنار روند نزولی ثابت دی الکتریک، با انجام عملیات حرارتی در دمای 1000°C ، ثابت دی الکتریک به طرز بارزی افزایش یافته است. عملیات حرارتی منجر به تغییرات قابل توجه در اندازه

همانگونه در شکل ۷ مشخص است، ثوابت دی الکتریک دارای مقادیر بزرگتری در بسامدهای اندک است. اما افزایش بسامد سبب کاهش میزان ثوابت دی الکتریک (حقیقی و موهومی) شده است. در حالی که تغییرات رسانایی الکتریکی بر خلاف نحوه تغییرات ثوابت دی الکتریک است. در دیگر پژوهش‌ها نیز چنین رفتاری برای فریت‌ها مشاهده است [۴۲-۴۰]. به طور کلی، چهار سازوکار قطبش در فریت‌ها شناسایی شده است که شامل قطبش الکترونی، یونی، دو قطبی (ناشی از جهت‌گیری دو قطبی‌ها) و قطبش سطحی است. دو قطبش الکترونی و یونی مسئول قطبش در بسامدهای بالا (بالتر از 10^{13} Hz) است، در عوض دو قطبش ناشی از جهت‌گیری دو قطبی‌ها و سطحی در بسامدهای پایین (کمتر از 10^9 Hz) اهمیت می‌یابد. تغییرات ثابت دی الکتریک در بسامدهای اندازه‌گیری شده در این پژوهش در محدوده بسامدهای پایین محسوب شده و متاثر سازوکارهای قطبش سطحی و قطبش ناشی از جهت‌گیری دو قطبی‌ها است [۴۳ و ۴۴]. لازم به ذکر است که دو سازوکار اولی مستقل از دما است اما دو سازوکار دومی با دما تغییر می‌یابد. با افزایش دما قطبش سطحی افزایش و قطبش ناشی از جهت‌گیری دو قطبی‌های کاهش می‌یابد [۴۴].

در مکانیزم قطبش دو قطبی، تغییرات خواص دی الکتریک به میزانی که دو قطبی‌های ایجاد شده بر اثر تبادل الکترونی میان یون‌های فلزی می‌تواند میدان متغیر را دنبال نماید وابسته است. در اثر اعمال میدان متناوب بسامد پایین، به دلیل پرش الکترونی بین یون‌ها، جابجایی موضعی الکترون‌ها به گونه‌ای صورت می‌گیرد که در اثر آن دو قطبی‌ها می‌توانند خودشان را در پاسخ به میدان متناوب هم



موهومی ثابت دی الکتریک مقدار بالایی را اختیار می‌کند. اما در بسامدهای بالا، نقش دانه‌ها برجسته می‌شود و به دلیل رسانندگی بالاتر دانه‌ها، رسانندگی افزایش و تلفات به دلیل کاهش مقاومت کاهش می‌یابد [۴۳ و ۴۵].

در منحنی تانژانت تلفات مربوط به نمونه عملیات حرارتی شده، علی‌رغم روند نزولی کلی (مشابه با جزء موهومی ثابت دی الکتریک)، در بسامدی در حدود ۱ MHz قله تلفاتی مشاهده شده است. این قله به پدیده تشدید مرتبط می‌گردد. پدیده تشدید زمانی رخ می‌دهد که بسامد میدان الکتریکی اعمالی با بسامد ذاتی تبادل الکترون بین یون‌های فلزی منطبق می‌گردد. در این شرایط بیشترین انرژی الکتریکی به یون‌های در حال نوسان منتقل می‌شود و قله تلفات در طیف ایجاد می‌گردد [۴۴].

در دی الکتریک‌ها، رسانندگی الکتریکی از دو جزء مستقل از بسامد (هدایت الکتریکی جریان مستقیم) و وابسته به بسامد (هدایت الکتریکی جریان متناوب) به دست می‌آید که هر دو تابع دما است [۴۳ و ۴۵]:

$$\sigma_{ac} = \sigma_0(T) + \sigma(T, \omega) = \sigma_0(T) + A(T)\omega^{n(T)} \quad (9)$$

قسمت اول رابطه بالا معرف هدایت الکتریکی جریان مستقیم و قسمت دوم معرف هدایت الکتریکی جریان متناوب است. در این رابطه ω فرکانس زاویه‌ای، $A(T)$ پارامتر وابسته به دما و $n(T)$ پارامتری است که نشانگر وابستگی هدایت الکتریکی جریان متناوب به بسامد است. هرچه این مشخصه بالاتر باشد، هدایت الکتریکی جریان متناوب وابستگی بالاتری به بسامد را نشان می‌دهد. به منظور تعیین این مشخصه، منحنی $\log \sigma$ برحسب $\log \omega$ در شکل ۸ رسم گردیده است. با توجه به شکل، پارامتر $n(T)$ از ۰/۹۳ قبل از عملیات حرارتی به ۰/۲۰ پس از عملیات حرارتی کاهش یافته است. نتایج این شکل و

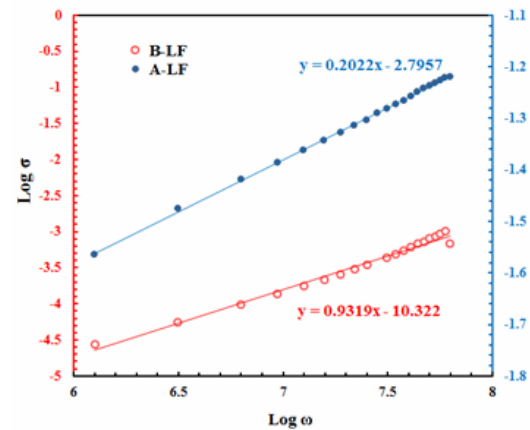
بلورک نشده است؛ از این رو تغییرات ثابت دی الکتریکی تنها به دلیل قطبش سطحی نیست و انتظار می‌رود که افزایش ثابت دی الکتریک احتمالاً متأثر از عوامل دیگری باشد. به دلیل تمایل بالای تبخیر لیتیم، احتمال می‌رود که در اثر عملیات حرارتی مقداری از یون‌های لیتیم تبخیر شده باشد [۴۴]. تبخیر یون‌های لیتیم احتمالاً به جفت-یون‌های آهن با ظرفیت‌های مختلف انجامیده که پدیده جهش الکترونی را در بین آنها تقویت می‌نماید. بنابراین بر مبنای هر دو سازوکار قطبش بسامد پایین، افزایش ثابت دی الکتریک در آن انتظار می‌رود.

با توجه به شکل ۷-ب و ۷-ج تغییرات جزء موهومی ثابت دی الکتریک با بسامد مشابه با جزء حقیقی آن و برعکس هدایت الکتریکی است. تغییرات جزء موهومی ثابت دی الکتریک و رسانندگی دی الکتریک با بسامد نیز توسط دو دیدگاه مختلف قابل توجیه است. در دیدگاه اول، در بسامدهای پایین، انرژی لازم جهت تبادل الکترونی میان یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} به میزان کمتری توسط جریان متناوب ایجاد می‌شود. پس تبادل الکترونی کمتر (هدایت الکتریکی کمتر) و نیازمند مصرف انرژی بالاتری (جزء موهومی بزرگتر) می‌باشد. اما در بسامدهای بالا، انرژی لازم جهت تبادل الکترونی به میزان بیشتری توسط جریان متناوب تامین می‌شود، بنابراین تبادل الکترونی بیشتر (هدایت الکتریکی بالاتر) و انرژی کمتری (جزء موهومی کوچکتر) جهت تبادل مورد نیاز است. دیدگاه دوم بر مبنای سازوکار قطبش سطحی استوار است. در بسامدهای پایین، تجمع بار در مرزدانه سبب برجسته شدن نقش مرزدانه می‌شود. به دلیل مقاومت بالای مرزدانه، رسانندگی کم و در نتیجه جزء



پیوسته) جدا شده است. در این شرایط این دو فاز با دو ثابت زمانی مختلف $\tau_g(R_g C_g)$ و $\tau_{gb}(R_{gb} C_{gb})$ شناخته می‌شود که R_g به عنوان مقاومت دانه، C_g ظرفیت دانه، R_{gb} مقاومت مرز دانه و C_{gb} ظرفیت مرز دانه شناخته می‌شود. در شرایطی که هدایت الکتریکی در امتداد مرز دانه‌ها ناچیز و در مقایسه با آن رسانندگی دانه‌ها بسیار قابل توجه باشد، ساختار دو فازی دی الکتریک از قرار گرفتن لایه‌های موازی دانه و مرز دانه بر روی یکدیگر و به موازات سطح الکترودها (مدل لایه سری) مطابق با شکل ۹-الف در نظر گرفته می‌شود. مدار الکتریکی معادل با این ساختار در شکل ۹-ب نشان داده شده است. در منحنی نایکوئیست چنین ساختاری در صورتی که اولاً ثابت زمانی‌ها دانه و مرز دانه تفاوت قابل توجهی داشته باشد، ثانیاً این تفاوت قابل توجه از تفاوت ظرفیت‌های این دو فاز نتیجه گرفته شود، دو نیم دایره مجزای در منحنی نایکوئیست ظاهر می‌شود [۴۶]. از آنجا که مقاومت مرز دانه بسیار بزرگتر از مقاومت دانه در نظر گرفته شده ($R_{gb} \gg R_g$)، ثابت زمانی مربوط به اثر مرز دانه بالاتر است ($\tau_{gb} > \tau_g$)، بنابراین بسامد واهلش^۴ آن ($\omega^* = 1/\tau$) (بسامدی که معرف بسامد قله هر نیم دایره در منحنی نایکوئیست است) کمتر خواهد شد ($\omega_{gb}^* < \omega_g^*$). بنابراین نیم دایره ظاهر شده در بسامدهای کم مربوط به اثر مرز دانه و نیم دایره ظاهر شده در بسامدهای بالا مربوط به اثر دانه است (شکل ۹-ب). قطر هر نیم دایره نیز معرف مقاومت آن جزء ساختاری است؛ بنابراین قطر نیم دایره ظاهر شده در بسامد کم معرف مقاومت مرز دانه و قطر نیم دایره ظاهر شده در بسامدهای بالا معرف مقاومت دانه است [۴۷].

همچنین شکل ۷-ج نشان می‌دهد که تفاوت هدایت الکتریکی دو نمونه در بسامدهای بالا کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر تفاوت چگالی الکترون‌های مشارکت کننده در مکانیزم جهش الکترونی بین یون‌های با ظرفیت متفاوت در بسامدهای پایین اهمیت دارد. هرچه این بسامد بیشتر گردد، اثر چگالی حامل‌های بار کمتر و هدایت‌ها به یکدیگر نزدیک‌تر شده است.



شکل ۸- منحنی لگاریتم رسانایی الکتریکی را بر حسب لگاریتم بسامد زاویه‌ای برای قبل بعد از عملیات حرارتی فریت لیتیم.

یکی دیگر از روش‌های بررسی رفتار دی الکتریک و نمایش آن استفاده از طیف‌نگای امپدانس^۱ است. به طور کلی، ساختار دانه و مرز دانه دی الکتریک‌های سرامیکی پلی کریستال، طیف‌های امپدانس آنها (منحنی‌های بُد^۲، فاز و نایکوئیست^۳) را تحت تاثیر قرار می‌دهد. منحنی نایکوئیست این مواد معمولاً از مدل آجرچین (brick layer model) ماکسول-واگنر (Maxwell-Wagner) تبعیت می‌کند. در این مدل ساختار دی الکتریک از دانه‌ها (فازهای غیرپیوسته) تشکیل شده که بوسیله مرز دانه‌ها (فازهای

¹ Impedance spectroscopy

² Bode

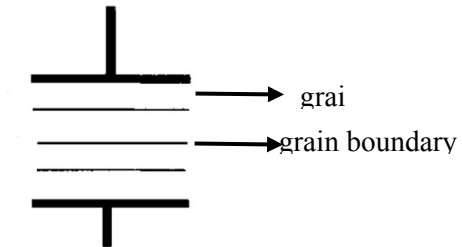
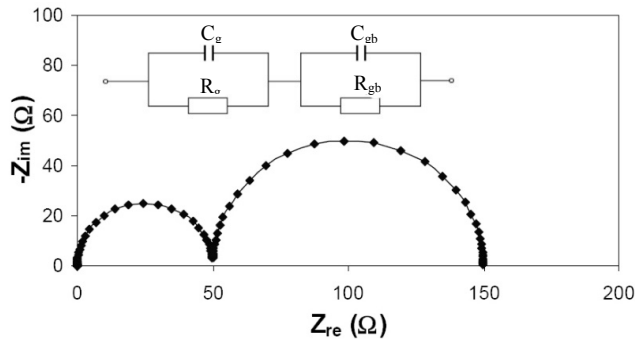
³ Nyquist

⁴ Relaxation frequency



صرفنظر می‌گردد [۴۳].

اگر مقاومت دانه در مقایسه با مرزدانه قابل صرفنظر باشد، قطر نیم دایره مربوط به آن نیز بسیار کوچک و قابل



شکل ۹- الف) مدل فیزیکی به همراه مدار معادل و منحنی نایکوئیست توصیف‌گر آن برای دی الکتریک‌های پلی کریستال حاوی دانه و مرزدانه [۴۶].

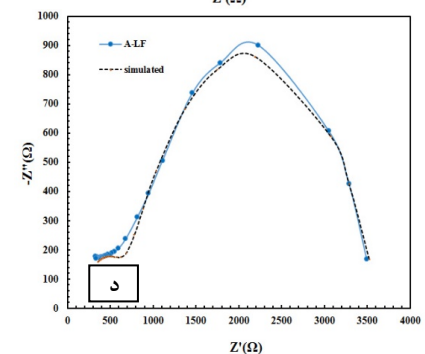
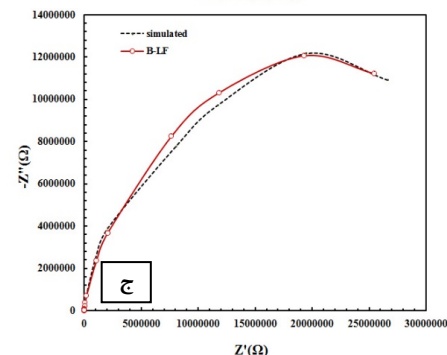
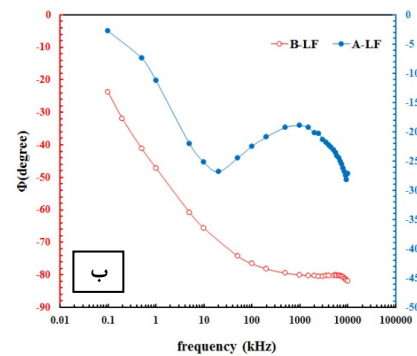
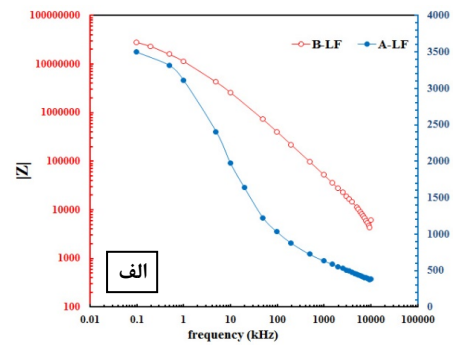
حراراتی ظرفیت دانه و مرزدانه مشابه باشد. تشابه در ظرفیت‌های مربوط به دانه و مرزدانه نیز از نحوه تغییر رفتار ثابت دی الکتریک این نمونه با بسامد در شکل ۷-الف مشخص است. با توجه به شکل ۷-الف، تغییرات فاحشی در ثابت دی الکتریک (ظرفیت) با تغییر بسامد صورت نگرفته است. بنابراین تغییر از بازه بسامدی که در آن اثر مرزدانه غالب است به بازه بسامدی که در آن اثر دانه غالب است با تغییر قابل توجه ظرفیت مواجه نشده است؛ به همین دلیل تفکیک دو ثابت زمانی به صورت دو نیم دایره در منحنی نایکوئیست دشوار است. البته در کنار این عامل، تفاوت در مقاومت‌ها نیز در کم‌رنگ شدن نیم دایره مربوط به اثر دانه موثر است. برعکس، در نمونه بعد از عملیات حرارتی، تغییرات ثابت دی الکتریک با بسامد در بازه مشابه بسامدی بسیار قابل توجه است. با توجه به منحنی‌های شکل ۷ و ۱۰ می‌توان قطبش سطحی ناشی از حضور مرزدانه‌ها را به نیم دایره بسامد پایین و قطبش ناشی از جهت‌گیری دو قطبی‌ها در درون دانه‌ها را به نیم دایره بسامد بالا مرتبط دانست.

شکل ۱۰ منحنی‌های نایکوئیست، بد و فاز مربوط به فریت لیتیم قبل و بعد از عملیات حرارتی را نشان می‌دهد. با توجه به منحنی فاز و نایکوئیست نمونه عملیات حرارتی شده، اثر دو ثابت زمانی به خوبی مشاهده می‌گردد. در منحنی فاز، هر ثابت زمانی به صورت یک دره ظاهر می‌گردد. ثابت زمانی ظاهر شده در بسامدهای کم مربوط به اثر مرزدانه و ثابت زمانی مشاهده شده در بسامدهای بیشتر مربوط به اثر دانه است. گرچه نیم دایره مربوط به اثر دانه نسبت به اثر مرزدانه مطابق با انتظار بسیار کوچک‌تر است، اما همچنان مشاهده می‌شود. برعکس در منحنی نایکوئیست مربوط به نمونه قبل از عملیات حرارتی، دو ثابت زمانی به صورت مجزا از هم مشاهده نشده است. در منحنی‌های بد و فاز مربوطه نیز به سختی این دو از هم قابل تمیز هستند. به طور کلی، در مواردی که تفاوت در ثابت زمانی ناشی از تفاوت مقاومت‌ها باشد نه ظرفیت‌ها، دو نیم دایره ناشی از اثرات دانه و مرزدانه در منحنی نایکوئیست به خوبی مشاهده نمی‌گردد [۴۶]. بنابراین پیش‌بینی می‌گردد که در نمونه قبل از عملیات



محل تقاطع منحنی نایکوئیست با محور افقی نیز بیانگر مقاومت الکتریکی کل ماده در شرایط جریان مستقیم است. نمونه قبل از عملیات حرارتی به دلیل کسر حجمی بالای مرزدانه و احتمال جهش‌های الکترونی کمتر در درون دانه از مقاومت الکتریکی بالاتری برخوردار است. با توجه به مدل ارائه شده در شکل ۹ و منحنی شبیه‌سازی شده نایکوئیست در شکل‌های ۱۰-ج و ۱۰-د، مقاومت کل به ترتیب برای نمونه قبل و بعد از عملیات حرارتی برابر با $3/5 \times 10^7 \Omega$ و $3 \times 10^3 \Omega$ است.

جهت ارزیابی رفتار دی‌الکتریک در دماهای بالاتر از دمای محیط، آزمون دمای بالا بر روی فریت لیتیم عملیات حرارتی شده انجام پذیرفت. شکل ۱۱ میزان تغییرات ثابت دی‌الکتریک و هدایت الکتریکی جریان متناوب را بر حسب دما در بسامد ۱ KHz نمایش می‌دهد. با توجه به شکل، ثابت دی‌الکتریک تا یک دمای بحرانی با افزایش دما افزایش و سپس کاهش یافته است. چنین رفتاری در دیگر پژوهش‌ها نیز برای فریت‌ها مشاهده است [۴۱ و ۴۲]. روند افزایشی ثابت دی‌الکتریک با دما تا دست‌رسی به مقدار بیشینه و سپس کاهش سریع آن بعد از قله، متاثر از سازوکار جهش‌های الکترونی بین کاتیون‌ها است. هرچه این جهش بیشتر گردد، هدایت الکتریکی بیشتر و بارهای بیشتری فرصت تجمع در سطوح بین‌فازی را یافته و ثابت دی‌الکتریک بالاتری را نتیجه می‌دهد. افزایش دما به افزایش تبادل و جهش الکترونی منجر شده و بنابراین به افزایش ثابت دی‌الکتریک منجر می‌گردد [۴۸]. اما پس از رسیدن به قله، افزایش دما در کنار افزایش تبادل‌های الکترونی که همچنان افزایش هدایت را به دنبال دارد (شکل ۱۱-ب)، به



شکل ۱۰- الف) منحنی بُد و ب) فاز مربوط به نمونه‌های قبل و بعد از عملیات حرارتی و منحنی نایکوئیست مشاهده شده و شبیه‌سازی شده در نمونه‌های ج) قبل و د) بعد از عملیات حرارتی.

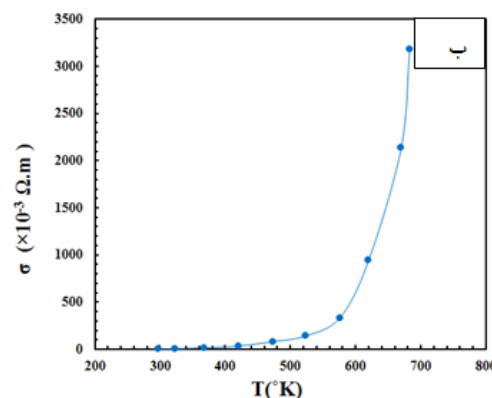
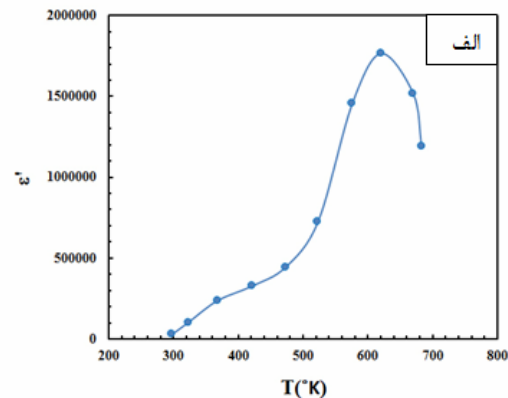


برابر را با انجام عملیات حرارتی نشان داد؛ در صورتی که عملیات حرارتی بر مغناطش اشباع به عنوان مهم‌ترین شاخصه استاتیک مغناطیسی تقریباً بی‌اثر بود. بررسی خواص دی‌الکتریک قبل و بعد از عملیات حرارتی نشان داد که در اثر عملیات حرارتی ثابت دی‌الکتریک و رسانندگی در تمامی بسامدها با افزایش مواجه شده است. همچنین در طیف نگاری امپدانس نمونه عملیات حرارتی شده، اثر مرزانه و دانه در منحنی نایکوئیست به خوبی مشاهده شد. دمای کوری مغناطیسی و دی‌الکتریک فریت لیتیم پس از عملیات حرارتی به ترتیب در محدوده $840-900^{\circ}\text{K}$ و $590-610^{\circ}\text{K}$ اندازه‌گیری شد. در مجموع فرآیند عملیات حرارتی با توجه به اثرات مثبت مغناطیسی و الکتریکی مثبت ارزیابی گردید.

مراجع

- [1] K. B. Modi, J. D. Gajera, M. C. Chhantbar, K. G. Saija, G. J. Baldha & H. H. Joshi, "Structural properties of magnesium and aluminum co-substituted lithium ferrite", *Materials Letters*, Vol. 57, pp 4049-4053, 2003.
- [2] N. Singh, A. Agarwal & S. Sanghi, "Dielectric relaxation, conductivity behavior and magnetic properties of Mg substituted Zn-Li ferrites", *Current Applied Physics*, Vol. 11, pp 783-789, 2011.

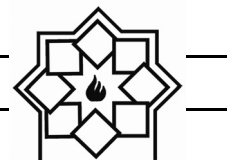
حرکت ارتعاشی و تصادفی الکترون‌ها منجر می‌گردد [۴۸]. حرکات تصادفی، امکان دسترسی حامل‌های بار را به سطوح کاهش داده و کاهش ثابت دی‌الکتریک را به دنبال دارد.



شکل ۱۱- تغییرات الف) ثابت دی‌الکتریک و ب) رسانایی الکتریکی با دما برای نمونه فریت لیتیم عملیات حرارتی شده در بسامد ۱ kHz.

۴- نتیجه‌گیری

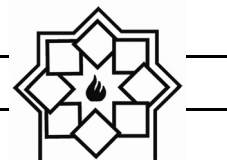
در این پژوهش، فریت لیتیم با ترکیب $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ با موفقیت به روش سل-ژل تهیه شد و تأثیر عملیات حرارتی در دمای 1000°C بر خواص ساختاری، ریزساختاری، مغناطیسی، الکترومغناطیس و دی‌الکتریک این فریت مورد بررسی قرار گرفت. نفوذپذیری مغناطیسی به عنوان مهم‌ترین شاخصه دینامیک مغناطیسی بهبودی در حدود ۲



- Nanostructured Ferrites Prepared Through Chemical Route", International Journal of Computer Applications, Vol. 45, 2012.
- [9] L. Z. Li, Z. Yu, Z. WenLan, K. Sun & C.J. Wu, "Structural and magnetic properties of Mg-substituted NiZnCo ferrite nanopowders", Ceramics International, Vol. 40, pp 13917-13921, 2014.
- [10] M. Satalkar, S. N. Kane, A. Ghosh, Nandkishor Ghodke, G. Barrera, F. Celegato, M. Coisson, P. Tiberto & F. Vinai, "Synthesis and soft magnetic properties of $Zn_{0.8-x}Ni_xMg_{0.1}Cu_{0.1}Fe_2O_4$ ($x = 0.0-0.8$) ferrites prepared by sol-gel auto-combustion method", Journal of Alloys and Compounds, 2014.
- [11] R. Sharma, P. Thakur, M. Kumar, N. Thakur, N.S. Negi, Pankaj Sharma & Vineet Sharma, "Improvement in magnetic behaviour of cobalt doped magnesium zinc nano-ferrites via Co-precipitation route", Journal of Alloys and Compounds, 2016.
- [12] S. Amiri & H. Shokrollahi, "Magnetic and structural properties of RE doped Co
- [3] J. Sharma, N. Sharma, J. Parashar, V. K. Saxena, D. Bhatnagar & K. B. Sharma, "Dielectric properties of nanocrystalline Co-Mg ferrites", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 649, pp 362-367, 2015.
- [4] S. Akhter & M. A. Hakim, "Magnetic properties of cadmium substituted lithium ferrites", Materials Chemistry and Physics, Vol. 120, pp 399-403, 2010.
- [5] S. Manjura Hoque, M. Samir Ullah, F.A. Khan, M. A. Hakim & D. K. Saha, "Structural and magnetic properties of Li-Cu mixed spinel ferrites", Physica B, Vol. 406, pp 1799-1804, 2011.
- [6] Y. P. Fu, "Microwave-induced combustion synthesis of $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Cr_xO_4$ powder and their characterization", Materials Research Bulletin, Vol. 41, pp 809-816, 2006.
- [7] M. George, S. S. Nair, A. M. John, P. A. Joy & M. R. Anantharaman, "Structural, magnetic and electrical properties of the sol-gel prepared $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ fine particles", Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 39, pp 900-910, 2006.
- [8] A. T. Pathan & A. M. Shaikh, "Dielectric Properties of Co Substituted Li-Ni-Zn



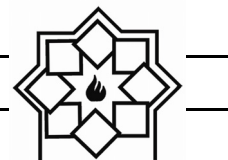
- formation of Mg ferrite by mechanical alloying and sintering", *Materials Letters*, Vol. 34, pp 241-247, 1998.
- [17] A. Hajalilou, S. Amri Mazlan & K. Shameli, "A comparative study of different concentrations of pure Zn powder effects on synthesis, structure, magnetic and microwave-absorbing properties in mechanically-alloyed Ni-Zn ferrite", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 96-97, pp 49-59, 2016.
- [18] C. Jeffrey Brinker & G. W. Scherer, "Sol-gel science: Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", New York, 1990.
- [19] H. Kozuka, "Handbook of Sol-gel science and Technology, Processing, Characterization and Applications", Osaka.
- [20] S. I. Hussein, A. Elkady, M. M. Rashad, A. G. Mostafa & R. M. Megahid, "Structural and magnetic properties of magnesium ferrite nanoparticles prepared via EDTA-based sol-gel reaction, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*", Vol. 379, pp 9-15, 2015.
- [21] C. Sun & K. Sun, "Preparation and characterization of magnesium-ferrite (RE=Nd, Eu, and Gd) nanoparticles synthesized by co-precipitation", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 345, pp 18-23, 2013.
- [13] M. Zahrae, A. Monshi, M. d. Puerto Morales, D. Shahbazi-Gahrouei, M. Amirnasr & B. Behdadfar, "Hydrothermal synthesis of fine stabilized superparamagnetic nanoparticles of Zn²⁺ substituted manganese ferrite", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 393, pp 429-436, 2015.
- [14] S. K. Durrani, S. Naz, M. Mehmood, M. Nadeem & M. Siddique, "Structural, impedance and Mössbauer studies of magnesium ferrite synthesized via sol-gel auto-combustion process", *Journal of Saudi Chemical Society*, 2015.
- [15] E. Oumezzine, S. Hcini, M. Baazaoui, E. K. Hlil & M. Oumezzine, "Structural, magnetic and magnetocaloric properties of Zn_{0.6-x}Ni_xCu_{0.4}Fe₂O₄ ferrite nanoparticles prepared by Pechini sol-gel method", *Powder Technology*, Vol. 278, pp 189-195, 2015.
- [16] S. F. Moustafa & M. B. Morsi, "The



- [26] Y. P. Fu & S. H. Hu, "Electrical and magnetic properties of magnesium-substituted lithium ferrite", *Ceramics International*, Vol. 36, pp 1311-1317, 2010.
- [27] M. Abdullah Dar, K. Mujasam Batoo, V. Verma, W. A. Siddiqui & R. K. Kotnala, "Synthesis and characterization of nano-sized pure and Al-doped lithium ferrite having high value of dielectric constant", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 493, pp 553-560, 2010.
- [28] V. Verma, R. K. Kotnala, V. Pandey, P. C. Kothari, L. Radhapiyari & B. S. Matheru, "The effect on dielectric losses in lithium ferrite by cerium substitution", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 466, pp 404-407, 2008.
- [29] M. Asif Iqbal, M. U. Islam, I. Ali, M. Azhar khan, I. Sadiq & I. Ali, "High frequency dielectric properties of Eu^{+3} -substituted Li-Mg ferrites synthesized by sol-gel autocombustion method", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 586, pp 404-410, 2014.
- [30] S. Hajarpour, Kh. Gheisari & A. Honarbakhsh Raouf, "Characterization of nanocrystalline $\text{Mg}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ soft substituted LiZn ferrites by a sol-gel method", *Physica B*, Vol. 391, pp 335-338 2007.
- [22] M. Srivastava, A. K. Ojha, S. Chaubey, P. K. Sharma & A. C. Pandey, "Influence of pH on structural morphology and magnetic properties of ordered phase cobalt doped lithium ferrites nanoparticles synthesized by sol-gel method", *Materials Science and Engineering*, Vol. B175, pp 14-21, 2010.
- [۲۳] برهان. نرگس، قیصری. خلیل‌الله، محسنی. حسین، «توزیع کاتیونی، شاخصه‌های ساختاری و گشتاور مغناطیسی در ساختار کریستالی اسپینل فریت لیتیم- روی تولید شده به روش احتراقی گلیسین- نیترات»، *مجله مواد نوین*، جلد ۴، شماره ۳، بهار ۱۳۹۳.
- [24] N. Borhan & K. Gheisari, "Structural and Magnetic Properties of Nanocrystalline Lithium-Zinc Ferrite Synthesized by Microwave-Induced Glycine-Nitrate Process", *Journal of Superconductivity and Nove Magnetism*, pp 1483-1490, 2013.
- [25] S. A. Mazen & N. I. Abu-Elsaad, "Structural, magnetic and electrical properties of the lithium ferrite obtained by ball milling and heat treatment", *Appl Nanosci*, pp 105-114, 2015.



- Thesis, Charles University in Prague, Prague, 2010.
- [36] S. Hajarpour, A. Honarbaksh Raouf & Kh. Gheisari, "Structural evolution and magnetic properties of nanocrystalline magnesium-zinc soft ferrites synthesized by glycine-nitrate combustion process", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 363, pp 21-25, 2014.
- [37] A. Goldman, *Modern Ferrite Technology*, Second Edition ed., USA, Springer, 2006.
- [38] R. Valenzuela, *Magnetic Ceramics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [39] Z. Yue, Ji Zhou, L. Li, X. Wang & Z. Gui, "Effect of copper on the electromagnetic properties of Mg-Zn-Cu ferrites prepared by sol-gel auto-combustion method", *Materials Science and Engineering*, Vol. B86, pp 64-69, 2001.
- [40] W. H. Von Aulock (Editor).: *Handbook of microwave ferrite materials*. New York 10003, 1965.
- [41] S. A. Saafan & S. T. Assar, "Dielectric behavior of nanostructured and bulk Li ferrites synthesized by glycine-nitrate combustion process", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 329, pp 165-169, 2013.
- [31] D. Halliday, R. Resnick, *Physics*, third ed., John Wiley & Sons, 1978.
- [32] M. Manjurul Haque, M. Huq & M. A. Hakim, "Densification, magnetic and dielectric behaviour of Cu-substituted Mg-Zn ferrites", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 112, pp 580-586 2008.
- [33] G. Kumar, J. Chand, A. Dogra, R. K. Kotnala & M. Singh, "Improvement in electrical and magnetic properties of mixed Mg-Al-Mn ferrite system synthesized by citrate precursor technique", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 71, pp 375-380, 2010.
- [34] Kh. Gheisari, S. Javadpour, H. Shokrollahi & B. Hashemi, "Magnetic losses of the soft magnetic composites consisting of iron and Ni-Zn ferrite", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 320, pp 1544-1548, 2008.
- [35] V. Chlan, *Hyperfine Interactions in Ferrites with Spinel Structure*, Ph.D.



- Honarbaksh Raouf, "Structure, Microstructure, Magnetic, Electromagnetic and Dielectric Properties of Nanostructured Mn-Zn Ferrite Synthesized by Microwave-Induced Urea-Nitrate Process", Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2016.
- [47] V. F. Lvovich, Impedance spectroscopy with application to electrochemical and dielectric phenomena, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2012.
- [48] P. P. Hankare, U. B. Sankpal, R. P. Patil, A. V. Jadhav, K. M. Garadkar & B. K. Chougule, "Magnetic and dielectric studies of nanocrystalline zinc substituted Cu-Mn ferrites", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 323, pp 389-393, 2011.
- [49] R. Sharma, P. Pahuja, & R. P. Tandon, "Structural, dielectric, ferromagnetic, ferroelectric and ac conductivity studies of the $BaTiO_3-CoFe_{1.8}Zn_{0.2}O_4$ multi-ferroic particulate composites", Ceramics International, Vol. 40(7-A), pp 9027-9036, 2014.
- Ni Zn ferrite samples", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 324, pp 2989-3001, 2012.
- [42] Ch. Sujatha, K. Venugopal Reddy, K. Sowri Babu, A. Rama Chandra Reddy, M. Buchi Suresh, K. H. Rao, "Effect of Mg substitution on electromagnetic properties of NiCuZn ferrite", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 340, pp 38-45, 2013.
- [43] D. Ravinder & P. V. Bhasker Reddy, "High-frequency dielectric behavior of Li-Mg ferrites", Materials Letters, Vol. 57, pp 4344-4350, 2003.
- [44] N. Borhan, Kh. Gheisari & M. Zargar Shoushtari, "Dielectric Properties of Nanocrystalline Zn-Doped Lithium Ferrites Synthesized by Microwave-Induced Glycine-Nitrate Process", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 363, 2015.
- [45] G. Aravind, D. Ravinder & V. Nathaniel, "Structural and Electrical Properties of Li-Ni Nanoferrites Synthesised by Citrate Gel Autocombustion Method", Physics Research International, 2014.
- [46] Z. Maleknejad, Kh. Gheisari1 & A.