



اثر روش تولید بر ساختار، ویژگی مغناطیسی و الکتریکی فریت نانوساختار لیتیم

رویا بلدی | خلیل الله قیصری* | نرگس برهان

گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

چکیده: در این پژوهش، فریت نانوساختار لیتیم با ترکیب $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ به سه روش سل-ژل، سنتز خوداحتراقی و آب‌گرمایی تولید و اثر روش تولید بر ساختار و ویژگی مورد بررسی قرار گرفت. بر مبنای نتایج آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)، ساختار کریستالی مکعبی با گروه فضایی $P4_332$ برای فریت لیتیم به روش سل-ژل و ساختار مکعبی با گروه فضایی $Fd3m$ برای فریت لیتیم به روش‌های سنتز خود احتراقی و روش آب‌گرمایی به دست آمد. مشاهده شد که در فریت لیتیم تولید شده به روش آب‌گرمایی، برخلاف دو روش پیشین، برخی ناخالصی‌ها حضور دارد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (FESEM)، ریزساختار پودرهای تولیدی بررسی شد. کلوخه‌های صفحه‌ای و اسفنجی شکل به ترتیب در فریت تولید شده به روش سل-ژل و سنتز خوداحتراقی مشاهده شد. بررسی رفتار مغناطیسی نشان داد که فریت لیتیم تولیدی به روش سنتز خوداحتراقی بیشترین مقدار مغناطش اشباع (57 emu/g) و کمترین اندازه بلورک (26 nm) را دارا است. همچنین، نتایج نشان داد که شاخصه ثابت دی‌الکتریک و هدایت الکتریکی جریان متناوب در پودر تولید شده به روش سنتز احتراقی در تمامی بسامدهای اندازه‌گیری شده به طور قابل توجهی مقدار بالاتری را نسبت به پودرهای تولیدی به روش سل-ژل دارد.

واژگان کلیدی: سل-ژل، آب‌گرمایی، سنتز خوداحتراقی، نانوساختار، فریت لیتیم.

khgheisari@scu.ac.ir

۱- مقدمه

لیتیم‌فریت ($\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$) در میان فریت‌ها از ویژگی مغناطیسی ویژه‌ای برخوردار است. دمای کوری بالا و مغناطش اشباع بالا از جمله ویژگی قابل توجه این فریت محسوب می‌شود. از این رو، از این فریت می‌توان در هسته‌های مغناطیسی دمای بالا و کاربردهای میکروویو استفاده نمود. توزیع کاتیونی لیتیم‌فریت به صورت $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}_{1.5}^{3+}\text{Li}_{0.5}^{+}]\text{O}_4^{2-}$ است که پراکنش نماد فضای چهاروجهی و گروه نماد فضای هشت‌وجهی ست [۹ و ۱۰]. توزیع کاتیونی لیتیم‌فریت نشان می‌دهد که نسبت یونی آهن به لیتیم در فضاهای هشت‌وجهی سه به یک است. در واقع تمامی یون‌های لیتیم به همراه سه پنجم یون‌های آهن در فضای هشت‌وجهی قرار می‌گیرد. چگونگی پخش این دو یون نسبت به یکدیگر در فضای هشت‌وجهی سبب ایجاد دو ساختار منظم و غیرمنظم می‌شود. ساختار نامنظم در دماهای بالا (755°C – 735°C)

فریت‌ها، سرامیک‌های مغناطیسی از نوع فری مغناطیس محسوب می‌شود که از پارامترهای مغناطیسی مطلوبی مانند ضریب نفوذپذیری مغناطیسی، مغناطش اشباع و مقاومت ویژه الکتریکی بالا برخوردار است [۳-۱]. بدین جهت کاربردهای بسیار وسیعی را در زمینه صنایع برق، الکترونیک، مخابرات و کامپیوتر به خود اختصاص داده است [۴-۶]. در سال‌های اخیر، فریت‌هایی که در ابعاد نانو تولید می‌شود مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته و جذابیت‌های شایانی را در علوم متفاوت به وجود آورده‌اند [۷ و ۸].

نیترات‌ها به ادتا افزوده و پس از آن محلول اتیلن گلیکول افزوده شد. نسبت ادتا به یون‌های فلزی ۲ به ۱ و نسبت اتیلن گلیکول به یون‌های فلزی ۳/۵ به ۱ در نظر گرفته و pH محلول با آمونیاک رقیق شده در گستره ۹-۸ نگه داشته شد. با حرارت دهی محلول تهیه شده، حلال تبخیر شده و ژل به دست آمد. پس از ۴۸ ساعت پیرسازی ژل، عملیات حرارتی در دو مرحله الف) ۳۰ دقیقه در دمای ۳۰۰°C و ب) ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰۰°C انجام و سپس، نمونه‌ها در کوره سرد شدند. به این ترتیب پودر فریت لیتیم قهوه‌ای رنگی به دست آمد.

روش آب گرمایی: برای تولید لیتیم فریت به روش آب گرمایی (LF-HT) از ۱/۱۵۵ گرم آهن سولفات ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)، ۰/۰۵۷ گرم لیتیم نیترات ($\text{Li}(\text{NO}_3)$) و ۰/۸ میلی لیتر هیدرات هیدریزین ($\text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) استفاده شد. به منظور تهیه فریت، ابتدا آهن سولفات و لیتیم نیترات به همراه ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر بر همزن مغناطیسی در دمای اتاق قرار گرفت. سپس، هیدرات هیدریزین به محلول افزوده شد. پس از آن که محلول همگنی به دست آمد، محلول به ظرف اتوکلاو منتقل و به مدت ۸ ساعت در دمای ۱۵۰°C در آن قرار گرفت. در این شرایط آب مقطر به طور کامل تبخیر و پودر فریت به دست آمد.

روش سنتز خود احتراقی: برای تولید لیتیم فریت به روش سنتز خوداحتراقی (LF-AC) با توجه به ترکیب شیمیایی لیتیم فریت، نسبت‌های مولی مناسب از آهن نیترات ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) و لیتیم نیترات ($\text{Li}(\text{NO}_3)$) تهیه شد. به منظور فرایند احتراق از گلیسین ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$) به عنوان سوخت استفاده شد. محلول حاصل از واکنشگر درون یک ظرف شیشه‌ای قرار گرفت و پس از تبخیر آب اضافی در درون یک اجاق میکروویو آشپزخانه قرار داده شد. با آتش گرفتن محلول در میکروویو، پودر نهایی فریت لیتیم تولید شده به این شکل، پودر نهایی به صورت توده‌ای خاکستری رنگ تولید و جمع آوری شد.

و در حین سرد شدن سریع ایجاد می‌شود. در این حالت، یون‌های آهن و لیتیم در فضای هشت‌وجهی در حین حفظ نسبت سه به یک به طور کامل تصادفی پخش می‌شوند و ساختار مکعبی متقارن با گروه فضایی $\text{Fd}3m$ را ایجاد می‌کند. اما اگر ساختار به آهستگی سرد شود، در زیر دمای ۷۳۵°C، یون‌های لیتیم و آهن در فضاهای هشت‌وجهی آرایش منظمی به خود می‌گیرند؛ به گونه‌ای که در جهات $\langle 110 \rangle$ در فضاهای هشت‌وجهی به دنبال هر سه یون آهن یک یون لیتیم به صورت منظم و متناوب تکرار می‌شود. در چنین شرایطی ویژگی تقارنی ساختار مکعبی با گروه فضایی $\text{P}4_332$ توصیف می‌شود [۱۱ و ۱۲].

ویژگی هر فراورده رابطه مستقیمی با فرایند تولید آن فراورده دارد [۱۳، ۱۴]. پودرهای فریت ایده‌آل دارای شاخصه‌هایی از جمله اندازه کوچک دانه، توزیع نزدیک اندازه دانه‌ها، شکل دانه‌های هم‌محور، خلوص بالا و ترکیب همگن است. به منظور دستیابی به موادی در اندازه‌های نانو، روش‌های زیادی ارائه شده است. با توجه به نیاز، کاربرد، زمان، هزینه و حجم تولید می‌توان روش مناسب تولید را انتخاب نمود. در میان این روش‌ها، روش هم-رسوبی [۱۵]، آب گرمایی [۱۶]، سل-ژل خوداحتراقی [۱۷]، آلیاژسازی مکانیکی [۱۸]، خوداحتراقی [۱۹] مورد استفاده بیشتری قرار گرفته‌اند.

در این پژوهش، لیتیم فریت ($\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$) به سه روش سل ژل، سنتز خوداحتراقی و آب گرمایی تولید شده است و ویژگی ساختاری، مغناطیسی و الکتریکی آن با توجه به روش استفاده شده در تولید مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- روش آزمایش

۲-۱- روش تولید

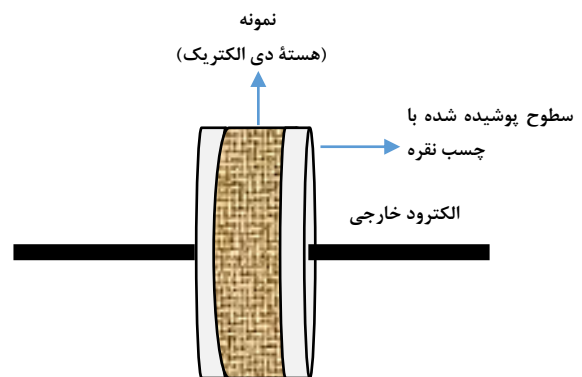
روش سل ژل: واکنشگر برای تولید پودرهای لیتیم فریت به روش سل-ژل (LF-SG)، آهن نیترات ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)، لیتیم نیترات ($\text{Li}(\text{NO}_3)$)، آمونیاک، اتیلن گلیکول^۱ و ادتا^۲ است. متناسب با ترکیب شیمیایی لیتیم فریت $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ مقادیر مولی نیترات‌های آهن و لیتیم تعیین شد. ابتدا محلول یک مولار

¹ Ethylene Glycol

² Ethylen Dinitrilo Tetraacetic Acid

۲-۲- ارزیابی ویژگی

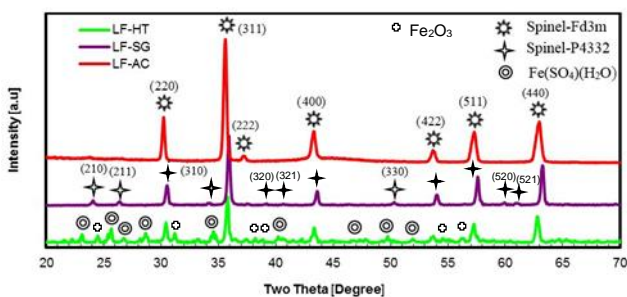
به منظور آنالیز فازی از روش پراش پرتو ایکس^۱ استفاده شد. بررسی الگوهای پراش به منظور فازشناسی و تخمین شاخصه‌های ساختاری به کمک نرم‌افزار اکسپرت^۲ انجام شد. بررسی‌های ریزساختاری با استفاده میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ انجام شد. ویژگی مغناطیسی نمونه‌های تولیدی به کمک مغناطش‌سنج نمونه مرتعش^۴ اندازه‌گیری شد. برای سنجش ویژگی دی‌الکتریک از دستگاه القاء-ظرفیت-مقاومت‌سنج^۵ استفاده شد. به این منظور، به ترتیب نمونه‌های قرصی شکل و حلقه‌ای شکل به روش متالورژی پودر تهیه شد. به منظور بررسی ویژگی دی‌الکتریک، دو طرف قرص‌های تولید شده به چسب نقره آغشته شد تا دو الکترود در سطح بالا و پایینی قرص‌ها ایجاد شود. نحوه آماده‌سازی نمونه‌ها برای سنجش ویژگی دی‌الکتریک در شکل ۱ آمده است.



شکل ۱: نحوه آماده‌سازی نمونه برای سنجش ویژگی دی‌الکتریک.

آنالیز الگوهای پراش نمونه‌ها با نرم‌افزار اکسپرت، مشاهده شد که برخلاف نمونه‌های تولید شده به روش سل-ژل و سنتز خوداتراقی، که خلوص بالایی را نشان می‌دهد، نمونه تولید شده به روش آب‌گرمایی حاوی قله‌های کوچکی در طیف مربوطه است که متعلق به فاز اسپینل فریت‌ها نیست.

نمونه LF-SG دارای فاز اسپینل مطابق با کارت مرجع شماره ۰۶۷۱-۰۸۸-۰۱ است. سرد شدن آهسته در کوره برای این نمونه به دلیل زمان کافی برای چپش منظم و متوالی یون‌های آهن و لیتیم در فضای هشت‌وجهی، سبب ایجاد گروه فضایی P4₃32 در این نمونه شده است. همچنین نمونه LF-AC دارای فاز اسپینل با گروه فضایی Fd3m است که با کارت مرجع شماره ۰۴۴۹-۰۷۵-۰۱ مطابقت دارد. در این نمونه، سرعت سرد شدن به دلیل احتراق ناگهانی و کوتاه مدت بسیار بالا است و فرصت ایجاد ساختار کریستالی اسپینل منظم ایجاد نمی‌شود. در شکل ۲، صفحات ساختار کریستالی اسپینل فاز فریت با این دو گروه فضایی مشخص شده است. گروه فضایی P4₃32، افزون بر دارا بودن تمامی خطوط پراش گروه فضایی Fd3m، خطوط پراش مختص خود را نیز به نمایش گذاشته است.



شکل ۲: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها.

برخلاف دو روش سل-ژل و سنتز اتراقی که ساختار تک فاز اسپینل را به دنبال داشت، در الگوی پراش نمونه LF-HT مقدار قابل توجهی فاز ناخالصی نیز علاقه بر خطور پراش فاز فریت مشاهده می‌شود. بر مبنای فازشناسی انجام شده به کمک نرم‌افزار اکسپرت، این ناخالصی بیشتر به واکنشگر حاوی منبع آهن (یعنی: $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$) بر می‌گردد که با کارت مرجع شماره ۰۷۸-۰۸۳-۰۱ منطبق شده است. افزون بر آن، خطوط مشخصه اکسید آهن هماتیت با ساختار کریستالی شش‌وجهی (منطبق با کارت مرجع شماره ۱۱۳۹-۰۴۰-۰۰) نیز در الگوی پراش این نمونه قابل تشخیص است. با توجه به ناخالصی‌های

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ساختار

شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس پودرهای تولید شده به هر سه روش را نشان می‌دهد. خطوط پراش با الگوهای موجود در داده‌های مرجع^۶ مقایسه شد. با توجه به شکل الگوها و با کمک

^۱XRD: X-ray diffractometer

^۲X'Pert HighScore-version1.0d-2003

^۳SEM: Scanning Electron Microscopy

^۴VSM: Vibrating Sample Magnetometer

^۵LCR-meter: Inductance-Capacitance-Resistance meter

^۶JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards

مشاهده شده، پیش بینی می‌گردد که رفتار مغناطیسی این نمونه، نسبت به دو نمونه دیگر نامطلوب‌تر شود.

برای فازهای اسپینل شناسایی شده در همه نمونه‌ها، شاخصه‌های ساختاری شامل پارامتر شبکه توسط رابطه براگ [۲۰]، اندازه بلورک با استفاده از رابطه شرر [۲۱] و چگالی با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد [۱۱] که در جدول ۴-۱ گزارش شده است:

$$\rho = \frac{8M}{Na^3} \quad (1)$$

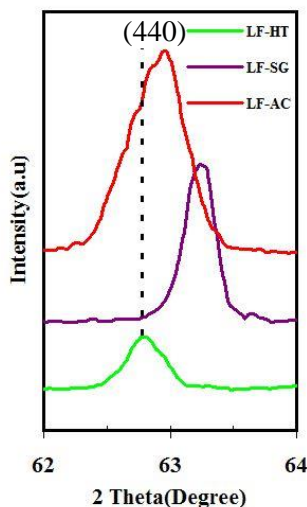
که در این رابطه M جرم مولی، N عدد آووگادرو و a پارامتر شبکه است. همچنین، در جدول ۱ پارامترهای ساختاری لیتیم فریت تهیه شده به روش سل-ژل و سنتز احتراقی مربوط به دیگر پژوهش‌ها نیز آورده شده است.

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

مرجع	روش تولید	پارامتر شبکه (nm)	اندازه بلورک (nm)	چگالی (g/cm ³)	I ₂₂₀ /I ₄₂₂
[۲۳]	سل-ژل احتراقی	۰/۸۳۰	۲۹/۹۹	۴/۸۲	-
[۲۴]	سل-ژل	۰/۸۳۰	۲۸/۸	۴/۳	-
[۲۵]	سنتز احتراقی	۰/۸۳۵	۴۱/۹۰	-	-
[۲۶]	سنتز احتراقی	-	۶۵	۴/۷۴	-
پژوهش حاضر	سل-ژل	۰/۸۳۱	۴۲/۴	۴/۷۸۸	۲/۰۴
پژوهش حاضر	سنتز احتراقی	۰/۸۳۵	۲۶/۵	۴/۷۲۵	۳/۷۷
پژوهش حاضر	هیدروترمال	۰/۸۳۷	۳۲/۶	۴/۶۹۲	۳/۸۷

با توجه به نتایج، فاز فریت اسپینل تولید شده در این پژوهش در گستره نانو قرار گرفته و قابل مقایسه با نتایج به دست آمده از سایر پژوهش‌ها است. گرچه پارامتر شبکه و به دنبال آن چگالی ساختارهای ایجاد شده در گستره فریت‌ها قرار دارد، اما تفاوت‌هایی جزئی را نیز نشان می‌دهد؛ به نحویکه فاز فریت لیتیم تهیه شده به روش آب‌گرمایی در این پژوهش از پارامتر شبکه بزرگ‌تر و در نتیجه چگالی کوچکتری برخوردار است. پارامتر شبکه فاز اسپینل P4₃32 تولید شده در روش سل-ژل تفاوت بیشتری را نسبت به فاز اسپینل Fd3m تولید شده در دو روش دیگر نشان می‌دهد. این تفاوت در الگوهای پراش نمونه‌ها نیز مشخص است. در شکل ۳، تنها خط پراش (۴۴۰) الگوی پراش نمونه‌ها نشان داده شده است. خط پراش (۴۴۰) در نمونه تولید شده به روش سل-ژل در زاویه بزرگتری نسبت به دو روش

پیشین پراش یافته است که در نتیجه آن، کمترین فاصله بین صفحات کریستالی و کم‌ترین پارامتر شبکه را به دنبال دارد. براساس یافته‌های هیولی و همکارانش [۲۲]، تغییرات در پارامتر شبکه ممکن است به دلیل تغییرات احتمالی در توزیع کاتیون‌ها در فضاهای بین‌نشین هشت‌وجهی و چهاروجهی ساختار کریستالی اسپینل فریت‌ها باشد. در ساختار کریستالی اسپینل فریت‌ها، شدت پراش در صفحه (۲۲۰) متناسب با مقدار اشغال شدن فضاهای چهاروجهی با استفاده از کاتیون‌ها است؛ در صورتیکه شدت بازتاب در صفحه (۴۲۲) مرتبط با مقدار اشغال کاتیونی در فضاهای هشت‌وجهی است. با توجه به شدت‌های اندازه‌گیری شده از روی خطوط پراش (مساحت زیر خطوط پراش)، نسبت شدت پراش I₂₂₀/I₄₂₂ از ۲/۰۴ در فریت تولید شده به روش سل-ژل به ترتیب به ۳/۷۷ و ۳/۸۷ در فریت تولید شده به روش سنتز خوداحتراقی و آب‌گرمایی افزایش یافته است که به معنای تغییر در چینش کاتیونی در بین دو فضای هشت‌وجهی و چهاروجهی است.



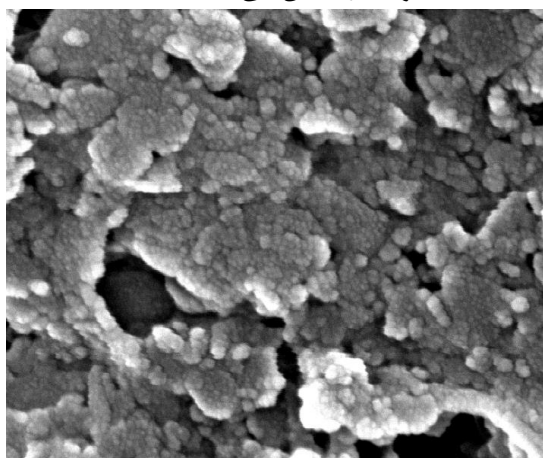
شکل ۳: خط پراش (۴۴۰) در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها.

۳-۲- ریزساختار

ریزساختار به دست آمده از پودرهای تولید شده به هر سه روش به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در شکل ۴ نمایش داده شده است. با توجه به این شکل، در هر سه روش، کلوخه‌هایی متشکل از ذرات بسیار ریز مشاهده می‌شود. شارما و همکارانش [۲۷] تشکیل کلوخه‌ها را به ماهیت مغناطیسی فریت-ها، فرایند تولید، ترکیب و همچنین، اندازه بلورک ربط داده‌اند.

در پژوهش حاضر، کلوخه‌های تشکیل شده در روش آب‌گرمایی از اندازه بزرگ‌تری نسبت به دو روش دیگر برخوردار است. این تفاوت گرچه بی‌ارتباط با عوامل یاد شده در بالا نیست، اما افزون بر آنها ممکن است به دلیل حضور ناخالصی در پودر تشکیل شده به این روش باشد. افزون‌بر تفاوت در اندازه کلوخه‌های تشکیل شده، تفاوت بارزی دیگری نیز در ریخت‌شناسی مشاهده می‌شود. پودرهای تولید شده در روش سل-ژل، ریخت‌شناسی صفحه‌ای شکل، پودرهای تولید شده در روش سنتز احتراقی ریخت‌شناسی اسفنجی شکل و پودرهای تولید شده در روش آب گرمایی، توده‌هایی متراکم‌تر از ذرات کوچک شبه کروی را نشان می‌دهد. بر این مبنا، ریخت‌شناسی پودرهای تولید شده به شدت تابع روش تولید است.

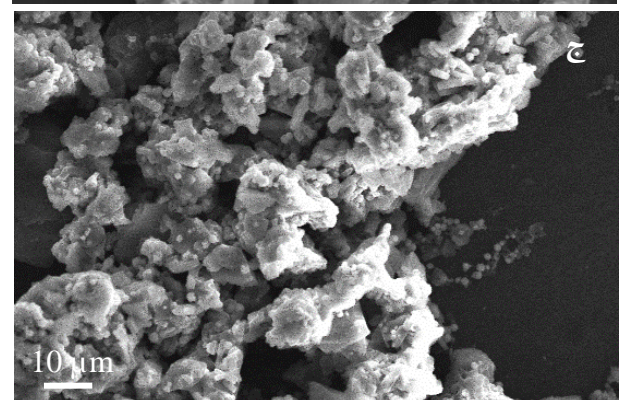
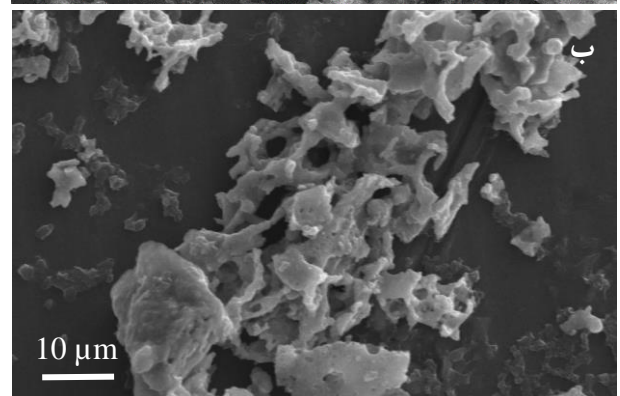
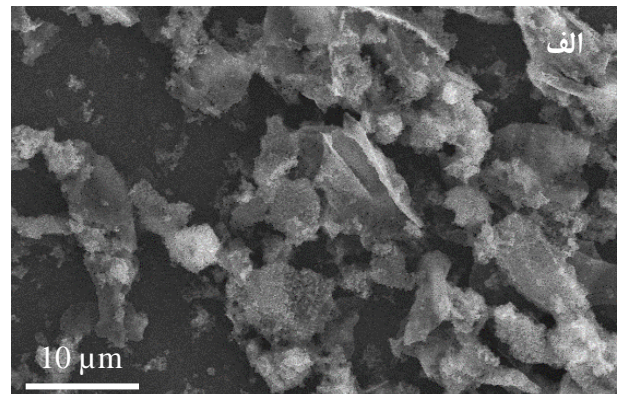
در کلوخه‌های تشکیل شده به روش سنتز احتراقی، تخلخل‌های فراوانی مشاهده می‌شود. این تخلخل‌ها از آزاد شدن مقدار بسیار زیادی گاز در حین انجام فرایند سنتز احتراقی حکایت دارد [۲۹]. کلوخه‌های تشکیل شده در هر روش از چسبندگی ذرات بسیار ریزتری به نام ذرات ثانویه تشکیل شده است. این ذرات ثانویه در پودرهای تولید شده به روش سل-ژل و آب‌گرمایی تا حدودی مشخص است، اما در پودر تولید شده به روش سنتز احتراقی واضح نیست و نیاز به استفاده از میکروسکوپی با حد تفکیک کوچکتر است. شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان گرفته شده از این ذرات را نشان می‌دهد. با توجه به تصویر، اندازه ذرات در حدود ۵۰ نانومتر تخمین زده می‌شود و توزیع اندازه به نسبت محدودی را نشان می‌دهد.



SEM HV: 15.00 kV WD: 6.232 mm MIRA\ TESCAN
View field: 2.167 μ m Det: InBeam 500 nm
SEM MAG: 100.00 kx Date(m/d/y): 11/17/12 IROST

شکل ۵. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدان از نمونه تولید شده به روش سنتز احتراقی.

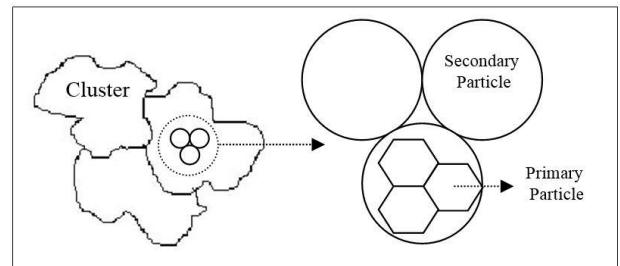
برخی دیگر از پژوهشگران، با توجه به ماهیت مغناطیسی فریت‌ها، هر ذره کوچک ایجاد شده را به صورت یک واحد مغناطیسی حاوی یک گشتاور مغناطیسی متناسب با حجم ذره در نظر گرفته‌اند. بنابراین، میل به چسبندگی ذرات را ناشی از جاذبه قطب‌های مخالف ذرات مجاور هم قلمداد کرده که در مجموع کلوخه‌های بزرگی را از تجمع ذرات کوچک ایجاد می‌کند [۲۸].



شکل ۴: تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه (الف) LF-SG، (ب) LF-AC و (ج) LF-HT.

که در این رابطه μ_B گشتاور مغناطیسی برآیند به ازای واحد فرمول فریت بر حسب مغناطش بور (μ_B) است (μ_B برابر است با $9.274 \times 10^{-24} \text{ A.m}^2$)، پارامتر شبکه بر حسب متر و ρ چگالی بر حسب واحد g/cm^3 است. با در نظرگیری توزیع کاتیونی در حالت ایده آل $[\text{Fe}_{1.5}^{3+}\text{Li}_{0.5}^+]\text{O}_4^{2-}$ (Fe^{3+}) که در آن پراکنش نماد فضاهای چهاروجهی و کروشه نماد فضاهای هشتوجهی است [۲۹] و با توجه به اینکه هر یون Fe^{3+} گشتاور مغناطیسی برابر با μ_B و هر یون Li^+ گشتاور مغناطیسی برابر با μ_B دارد، گشتاور مغناطیسی برآیند به ازای واحد فرمول فریت برابر با $2/\mu_B$ خواهد شد. با توجه به شاخصه‌های ارائه شده در جدول ۲، مغناطش اشباع تئوری برای فریت لیتیوم برابر خواهد بود با: 67.4 emu/g

بر مبنای مدل ارائه شده توسط ملک نژاد و همکارانش [۳۰]، که به صورت طرح واره در شکل ۶ نشان داده شده است، هر یک از این ذرات ثانویه، از ذرات اولیه کوچک‌تر یا همان بلورک تشکیل شده است. اندازه کلوخه‌ها و ذرات ثانویه را می‌توان به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی تخمین زد؛ در صورتیکه اندازه ذرات اولیه به کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری یا روش پراش سنجی پرتو ایکس تخمین زده می‌شود که در جدول ۱ آمده است. لازم به ذکر است که در مواردی ممکن است هر ذره ثانویه تنها از یک بلورک یا ذره اولیه تشکیل شده باشد.

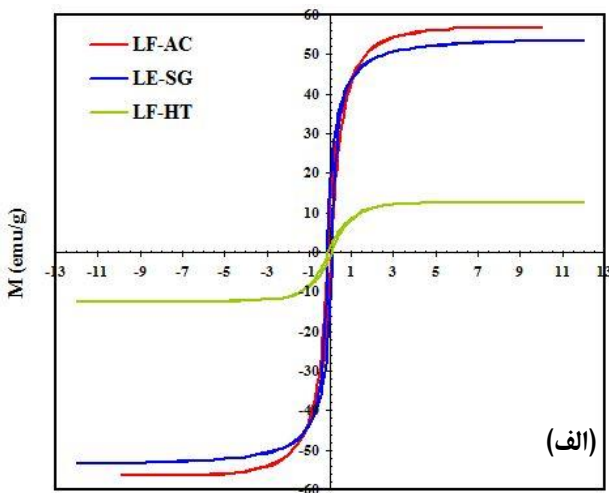


شکل ۶: مفهوم کلوخه، ذره ثانویه و ذره اولیه (بلورک) [۳۰].

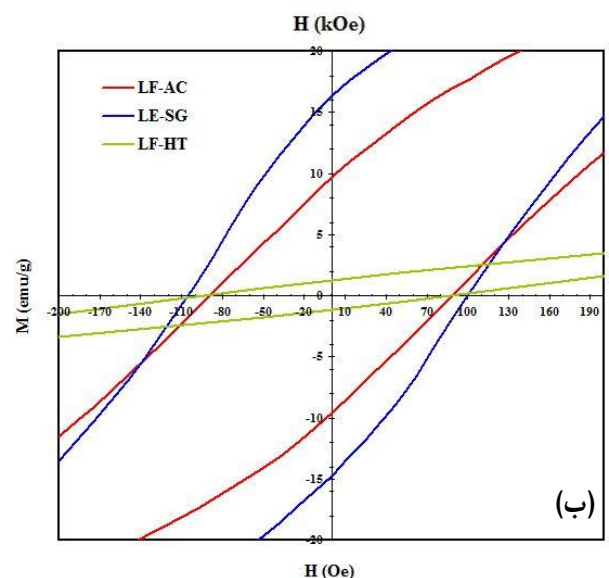
۳-۳ - ویژگی‌های مغناطیسی

به منظور بررسی ویژگی مغناطیسی، آزمون مغناطش‌سنج نمونه مرتعش بر نمونه‌ها انجام شد. در شکل ۷-الف منحنی مغناطش برای نمونه‌های تولیدی نمایش داده شده است. به منظور استخراج کلیه شاخصه‌های مغناطیسی، قسمت بزرگنمایی شده بخش مرکزی منحنی مغناطش در شکل ۷-ب آمده است. کلیه شاخص‌های مغناطیسی قابل استخراج از این منحنی شامل مغناطش اشباع (M_s)، پسماند مغناطیسی (M_r)، میدان پسماندزدا (H_c) و حساسیت‌پذیری مغناطیسی (χ) در جدول ۲ آمده است. نتایج مربوط به آزمون مغناطش‌سنج نمونه مرتعش نشان می‌دهد که مغناطش اشباع مربوط به نمونه LF-HT نسبت به دو نمونه دیگر بسیار پایین‌تر است. این نتیجه به ناخالصی‌های موجود در نمونه LF-HT باز می‌گردد. اما نمونه‌های LF-SG و LF-AC از مغناطش اشباع بالاتر و نزدیک به مغناطش اشباع تئوری برخوردار است. مغناطش اشباع تئوری به صورت زیر محاسبه می‌شود [۳۱]:

$$M_s = \frac{8n\mu_B}{10^3 a^3 \rho} \quad (2)$$



(الف)

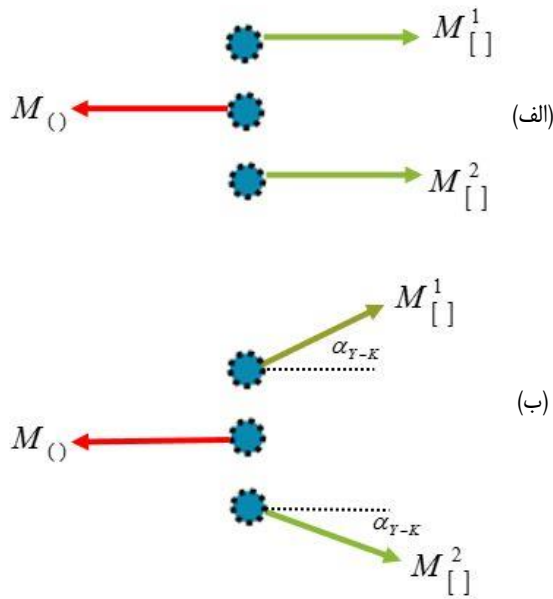


(ب)

شکل ۷: الف) منحنی مغناطش نمونه‌ها، ب) بخش مرکزی منحنی مغناطش.

جدول ۲: شاخصه‌های مغناطیسی مستخرج از شکل ۷.

نمونه	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	M_r (emu/g)	χ_m
LF-SG	۵۳/۵۴	۱۰۰	۱۶/۳۴	۹/۸
LF-AC	۵۶/۹	۸۷/۵	۹/۶	۶/۵۵
LF-HT	۲۲/۱۶	۹۲	۱/۲	۰/۷۸



شکل ۸: برهمکنش مغناطش دو زیرشبکه چهاروجهی و هشتوجهی بر مبنای الف) مدل نیل و ب) مدل یافت-کیتل. پدیده کج شدن اسپینی در مدل یافت-کیتل نشان داده شده است.

معروف به زاویه یافت-کیتل^۱ است. افزایش زاویه یافت-کیتل به معنای تضعیف برهمکنش موثر دو زیر شبکه و در نتیجه مغناطش برآیند است. به منظور تخمین زاویه یافت-کیتل، می‌توان گشتاورهای مغناطیسی دو زیرشبکه $M_{[1]}$ و $M_{(0)}$ را بر مبنای توزیع کاتیونی $[Fe_{1.5}^{3+}Li_{0.5}^{+}]O_4^{2-}$ در نظر گرفت و n_t را به کمک مقادیر اندازه گیری شده مغناطش اشباع با استفاده از رابطه ۲ به دست آورد. مقادیر اندازه گیری شده برای n_t برای لیتیم فریت تولید شده به روش سل-ژل و سنتز احتراقی به ترتیب برابر است با $1/99 \mu_B$ و $2/11 \mu_B$. بر این مبنای زاویه یافت-کیتل به ترتیب برابر با $21/25^\circ$ و $18/56^\circ$ می‌شود.

۳-۴- ویژگی الکتریکی

شاخصه‌های الکتریکی در پودرهای تولید شده به روش سنتز احتراقی و سل-ژل که شامل جز حقیقی ثابت دی الکتریک (ϵ')، جزء موهومی ثابت دی الکتریک (ϵ'')، تانژانت تلفات دی الکتریک و هدایت الکتریکی جریان متناوب به عنوان مهم‌ترین شاخصه‌های

همانطور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، مغناطش اشباع در بهترین حالت که در نمونه تولید شده به روش سنتز احتراقی به دست آمده، نسبت به مقدار تئوری آن در حدود 10 emu/g کمتر است. این تفاوت در درجه اول نمی‌تواند به دلیل فاصله گرفتن از مدل کلاسیک توزیع کاتیونی در فریت لیتیم باشد. چرا که مهاجرت یون‌های لیتیم به فضاهای چهاروجهی به منزله افزایش گشتاور مغناطیسی برآیند خواهد شد؛ بنابراین، به جای کاهش، افزایش مغناطش اشباع انتظار خواهد رفت. اما تفاوت یاد شده در فاز اسپینل خالص ایجاد شده را می‌توان بر اساس عدم پیروی از مدل خطی نیل توجیه کرد.

بر مبنای مدل خطی نیل، گشتاور مغناطیسی برآیند از تفاوت گشتاور مغناطیسی فضاهای هشتوجهی و گشتاور مغناطیسی فضاهای چهاروجهی با فرض موازی اما مخالف بودن گشتاور مغناطیسی دو زیر شبکه هشتوجهی و چهاروجهی به دست می‌آید (شکل ۸-الف). اما به دلیل بروز پدیده کج شدن اسپینی^۱، این دو گشتاور کامل به موازات یکدیگر قرار نمی‌گیرد و با صورت نشان داده شد در شکل ۸-ب با یکدیگر زاویه می‌سازد [۱۰]. در این شرایط گشتاور مغناطیسی برآیند دو زیر شبکه کاهش یافته و از رابطه زیر پیروی می‌نماید [۳۲]:

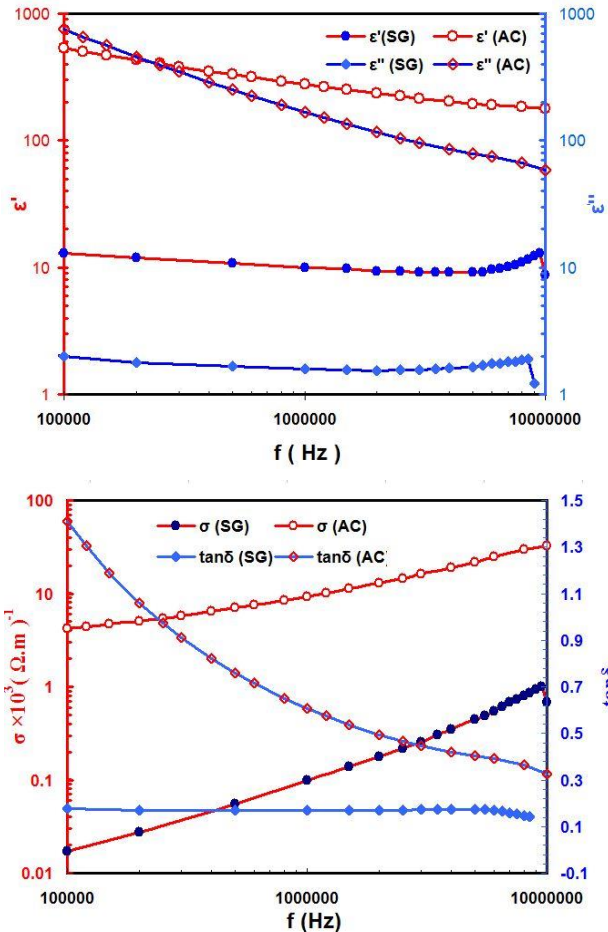
$$n_t = M_{[1]} \cos \alpha_{Y-K} - M_{(0)} \quad (3)$$

که n_t گشتاور مغناطیسی برآیند به ازای واحد فرمول شیمیایی فریت، $M_{[1]}$ گشتاور مغناطیسی کل کاتیون‌های (۲ کاتیون) قرار گرفته در فضاهای هشتوجهی، $M_{(0)}$ گشتاور مغناطیسی کاتیون قرار گرفته در فضای چهاروجهی و α_{Y-K} زاویه انحراف است که

¹ Spin canting

² Yafet-Kittel angle

و قطبش‌های سطحی ضعیف‌تری ایجاد می‌شود و منجر به کاهش جزء حقیقی و موهومی ثابت دی‌الکتریک می‌شود [۳۰ و ۳۳].



شکل ۹: تغییرات الف) جزء حقیقی و موهومی ثابت دی‌الکتریک به همراه ب) تغییرات تانژانت تلفات و رسانایی الکتریکی بر حسب بسامد.

ب: در پودرهای تولید شده به روش سل-ژل، روند کاهش می‌ملایم برای هر دو جزء حقیقی و موهومی ثابت دی‌الکتریک تا بسامد ۵ مگاهرتز و سپس روند افزایشی تا بسامدی در حدود ۹ مگاهرتز مشاهده می‌شود. پس از قله نشان داده شده در شکل، ثوابت دی‌الکتریک مجدداً کاهش یافته است. مشاهده قله در طیف ثابت دی‌الکتریک بیانگر پدیده تشدید دی‌الکتریک است. 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 ماده منتقل می‌شود و قله تلفات در طیف ایجاد می‌شود [۳۴]. با توجه به نتایج به نظر می‌رسد که در نمونه تولید شده به روش سنتز احتراقی، اثر قطبش سطحی غالب است اما در نمونه تولید شده به روش سل-

مواد دی‌الکتریک به صورت تابعی از بسامد در شکل ۹ آمده است. با توجه به شکل، نتایج زیر قابل استخراج است:

الف: هر دو جزء حقیقی و موهومی ثابت دی‌الکتریک در نمونه تولید شده به روش سنتز احتراقی با افزایش بسامد روند کاهش را با شیب به نسبت تند دنبال کرده است. این روند تغییرات ویژگی دی‌الکتریک بر حسب بسامد را بر اساس دو سازوکار قطبش ناشی از جهت‌گیری دوقطبی‌ها و قطبش سطحی می‌توان توجیه نمود [۱۴]. در سازوکار قطبش ناشی از جهت‌گیری دوقطبی‌ها، مقدار بزرگی شاخص‌های دی‌الکتریک به مقدار دنبال نمودن تبادل الکترون میان یون‌های فلزی Fe^{2+} و Fe^{3+} است. در بسامدهای اندک، تبادل الکترونی به راحتی متناسب با میدان متغیر انجام می‌شود و آرایش منظمی از دوقطبی‌ها شکل می‌گیرد که مقادیر بالایی از ثابت دی‌الکتریک را به دنبال می‌آورد. اما با افزایش بسامد، زمان مورد نیاز برای دوقطبی‌ها جهت همسو شدن با میدان متغیر کاهش می‌یابد؛ به همین دلیل دوقطبی‌ها دیگر قادر به تعقیب میدان متغیر نیستند، در این شرایط قطبش و ثابت دی‌الکتریک کاهش می‌یابد [۱، ۳۳].

سازوکار دیگر برای تفسیر علت کاهش ثابت دی‌الکتریک با بسامد بر مبنای سازوکار قطبش سطحی است. این سازوکار، بر اساس دو نظریه ماکسول-وگنر و نظریه کوپ مطرح شده است [۱، ۱۴]. بر مبنای این سازوکار، ساختار فریت از دو لایه تشکیل شده است. لایه‌هایی از دانه‌ها با رسانندگی بالا و تلفات کم که با لایه‌هایی از مرز دانه‌ها با رسانندگی کم و تلفات بالا جدا شده‌اند. هرچه مقدار تجمع الکترون‌ها در مرز دانه نسبت به درون دانه بیشتر باشد، در نتیجه ساختار دولایه‌ای و قطبش‌های سطحی قابل توجه‌تری ایجاد می‌گردد. در بسامدهای اندک، جهش و تبادل الکترون میان یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} بیشتر از یک فاصله اتمی می‌تواند باشد و فرصت رسیدن الکترون به مرزها و تجمع در مرزدانه فراهم می‌شود که به قطبش سطحی بالا می‌انجامد. همچنین، به دلیل مقاومت بالای مرزها، تلفات بالایی را نیز دارد. مقادیر بالای تانژانت تلفات و همچنین مقادیر بالای جزء موهومی ثابت دی‌الکتریک (که خود به عنوان معرف معیار تلفات شناخته می‌شود) در بسامدهای کم نیز تجمع حامل‌های بار در بسامدهای کم را تایید می‌کند. با افزایش بسامد، تعداد الکترون‌های کمتری توانایی رسیدن به مرزدانه را دارند که در نتیجه ساختار دولایه‌ای

ژل که پدیده تشدید مجال بروز یافته، اثر قطبش ناشی از جهت‌گیری دوقطبی‌ها غلبه نسبی یافته است.

ج) مقادیر ثوابت دی الکتریک در پودرهای تولید شده به روش سل-ژل به مراتب از پودرهای تولید شده به روش سنتز احتراقی کمتر است. به طور کلی، چهار عامل متفاوت ترکیب شیمیایی، اندازه دانه (بلورک)، تخلخل و طول لازم جهت جهش حامل‌های بار بین یون‌های فلز قرار گرفته در فضای هشت‌وجهی، به عنوان عوامل تاثیر گذار در رفتار دی الکتریک فریت‌ها شناسایی شده است [۳۵]. در این میان، به دلیل ترکیب شیمیایی یکسان دو پودر، عامل اول یکسان است. همچنین، علی‌رغم تفاوت گروه فضایی دو نمونه، به دلیل تفاوت کم بین پارامترهای شبکه آن دو، تفاوت فاصله بین دو فضای هشت‌وجهی مجاور ($\sqrt{2/4a}$) در آن دو اندک است. بنابراین، از بین پارامترهای تاثیر گذار باقی‌مانده، دو پارامتر اندازه بلورک و درصد تخلخل می‌تواند موثر باشد. در پودرهای تولید شده به روش سنتز احتراقی، اندازه بلورک‌ها در حدود ۲۶ nm است که به مراتب کمتر از بلورک‌های پودر تولید شده به روش سل-ژل ($\sim 42\text{nm}$) است. کاهش اندازه بلورک به معنای افزایش کسر حجمی مرزها است که به کمک رابطه زیر قابل تخمین است [۳۶]:

$$f_{gb} = 1 - (D - d)^3 / D^3 \quad (4)$$

که d ضخامت موثر مرز شامل ۲ تا ۳ لایه اتمی و D اندازه بلورک است. افزایش کسر حجمی مرزها با کاهش اندازه بلورک در مواد دی‌الکتریک به معنای افزایش لایه‌های سطحی و در نتیجه افزایش احتمال تشکیل لایه‌های بار در مرزها و تقویت قطبش سطحی است. اما افزون بر تفاوت اندازه بلورک فریت تولید شده به روش متفاوت، ارزیابی ریختشناسی پودرها که در شکل ۴ قابل مشاهده است، تفاوت ریزساختاری قابل توجه دیگری را نیز نشان می‌دهد. در کلوخه‌های تشکیل شده به روش سنتز احتراقی، تخلخل‌های فراوانی مشاهده می‌شود. این تخلخل‌ها که به دنبال آزاد شدن مقادیر بسیار زیادی گاز در حین انجام فرآیند سنتز احتراقی ایجاد شده، به معنای افزایش سطح موثر بیشتر پودرهای تولید شده به این روش است. بنابراین هم سطوح خارجی و هم سطوح داخلی (مرز بین بلورک‌ها) در پودرهای تولید شده به روش سنتز احتراقی بیشتر از پودرهای

تولید شده به روش سل-ژل است که برآیند این دو، به غالب شدن سازوکار قطبش سطحی و ثابت دی‌الکتریک بالاتر پودرهای فرآورده سنتز احتراقی منجر شده است. لازم به ذکر است که نمونه‌های قرصی شکل تهیه شده از این پودرها، به منظور عدم ایجاد تغییرات ریزساختاری، در معرض فرایند تف جوشی قرار نگرفته است و ساختار پر تخلخل اولیه خود را حفظ می‌کند.

د) رسانایی الکتریکی با افزایش بسامد روند صعودی را دنبال کرده است؛ در صورتیکه تلفات خصوصاً در پودرهای تولید شده به روش سنتز احتراقی، روند نزولی را با بسامد دنبال می‌کند. مقادیر بالای تلفات در بسامد اندک را می‌توان به تجمع الکترون‌ها در مرزها با مقاومت بالا نسبت داد. از این رو، رسانندگی بسیار کم است. همچنین، برای تبادل الکترونی میان یون‌های Fe^{3+} و Fe^{2+} در بسامدهای اندک، نیاز به صرف انرژی بیشتری است. هرچه مقدار انرژی مصرفی برای تبادل الکترون بیشتر باشد، تلفات انرژی نیز بیشتر خواهد بود. اما در بسامدها بالاتر به دلیل نقش بارز دانه در تبادل الکترونی و کم بودن مقاومت دانه، مقدار انرژی مورد نیاز برای تبادل الکترون نیز کم می‌شود؛ از طرف دیگر به دلیل غالب شدن اثر دانه با رسانندگی بیشتر، رسانندگی کل نیز افزایش می‌یابد. افزون بر آن، برخی از محققین به نیروی پمپاژ کننده^۱، میدان الکتریکی در بسامدهای بالا اشاره کرده اند که به دلیل نقش موثر مثبت در تبادل حامل‌های بار به افزایش هدایت الکتریکی می‌انجامد [۳۳]. به این طریق، هدایت الکتریکی جریان متناوب در هر دو روش با افزایش بسامد، افزایش یافته است.

همچنین، شاخصه‌های دی الکتریک یاد شده، از طیف نگاری امپدانس به شکل منحنی نایکوئیست که در آن‌ها جزء موهومی امپدانس بر حسب جزء حقیقی امپدانس رسم می‌گردد نیز جهت نمایش رفتار دی‌الکتریک استفاده می‌شود.

¹ Pumping force

با توجه به تقاطع منحنی نایکوئیست با محور افقی، مقاومت کل به ترتیب برای نمونه تولید شده به روش سنتز احتراقی و سل-ژل برابر است با: $15 \times 10^3 \Omega$ و $40 \times 10^6 \Omega$. این نتیجه با هدایت الکتریکی بسیار بالاتر پودرهای فریت لیتیم تولید شده با روش سنتز احتراقی و همچنین، ریزساختار پر سطح تر (مرز) آن همخوانی دارد.

۴ - نتیجه گیری

در این پژوهش، لیتیم فریت با ترکیب $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ به سه روش سل-ژل، سنتز احتراقی و آب گرمایی تهیه و تأثیر روش تولیدی بر ویژگی ساختاری، ریزساختاری، مغناطیسی و دی الکتریک این فریت مورد بررسی قرار گرفت. روش آب گرمایی نتوانست فریت لیتیم خالص تولید کند؛ این در حالی است که با استفاده از دو روش دیگر فریت نانوساختار لیتیم خالص تولید شد. لیتیم فریت تولید شده به روش سنتز احتراقی در مقایسه با سل-ژل، از اندازه بلورک کمتر (26 nm در برابر 42 nm)، مغناطش اشباع بیشتر (57 emu/g در برابر 54 emu/g)، میدان پسماندزادی کمتر (13 Oe در برابر 100 Oe)، ثابت دی الکتریک بیشتر (533 در برابر 13 در بسامد 100 kHz)، هدایت الکتریکی AC بیشتر ($(\Omega \cdot \text{m})^{-1}$) و $4/2 \times 10^{-3}$ در برابر $1/7 \times 10^{-5}$ ($(\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ در بسامد 100 kHz) و مقاومت الکتریکی DC کمتری ($15 \times 10^3 \Omega$ در برابر $40 \times 10^6 \Omega$) برخوردار است.

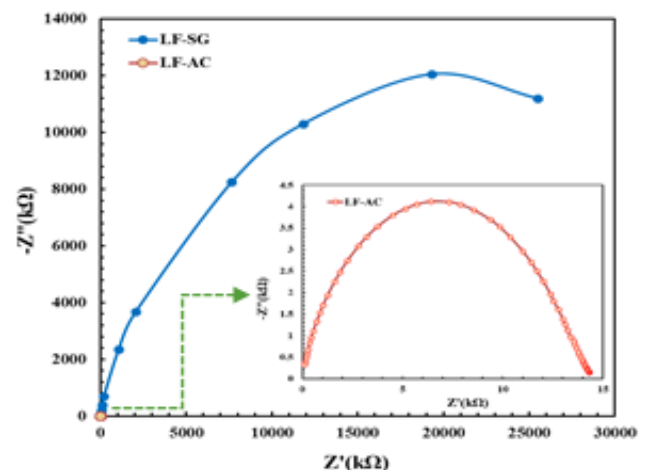
مراجع

- [1] M.A. Amer, T. M. Meaz, A.G. Mostafa, H.F. El-Ghazally, "Structural and physical properties of the nano-crystalline Al-substituted Cr-Cu ferrite." Journal of magnetism and magnetic materials, 343, 286-292, 2013.
- [2] G. Rekha, R. Tholkappian, K. Vishista, F. Hamed, "Systematic study on surface and magnetostructural changes in Mn-substituted dysprosium ferrite by hydrothermal method." Applied surface science, 385, 171-181, 2016.

[3] D. H.K. Reddy, Y. S. Yun, "Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future materials for water

منحنی نایکوئیست این مواد به طور معمول از مدل آجرچین^۱ ماکسول-واگنر^۲ تبعیت می کند که در آن ساختار دی الکتریک از دانه هایی (فازهای غیرپیوسته) تشکیل شده که بوسیله مرزدانه ها (فازهای پیوسته) جدا شده است [۳۶]. منحنی های نایکوئیست معادل این مدل از دو نیم دایره تشکیل شده است. نیم دایره مربوط به اثر مرزدانه در بسامدهای اندک (سمت چپ منحنی نایکوئیست) و نیم دایره مربوط به اثر دانه در بسامدهای بالا (سمت راست منحنی نایکوئیست) ظاهر می شود. زمانی که مقاومت دانه و مرز دانه تفاوت بسیار زیادی باهم داشته باشند، نیم دایره مربوط به اثر دانه به وضوح مشاهده نمی شود [۱۴]. قطر هر نیم دایره نیز معرف مقاومت آن جزء ساختاری است؛ بنابراین قطر نیم دایره ظاهر شده در بسامد کم معرف مقاومت مرزدانه و قطر نیم دایره ظاهر شده در بسامدهای بالا معرف مقاومت دانه است [۳۷]. در شرایطی که مقاومت دانه در مقایسه با مرزدانه قابل صرف نظر باشد، قطر نیم دایره مربوط به آن نیز بسیار کوچک و بنابراین قطر نیم دایره ظاهر شده بیانگر مقاومت کل ماده در شرایط جریان مستقیم است.

شکل ۱۰ منحنی های نایکوئیست مربوط به نمونه های LF-SG و LF-AC را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، تنها یک نیم دایره در اشکال مشاهده می شود که بیانگر قابل صرف نظر بودن مقاومت دانه در برابر مقاومت مرزدانه است.



شکل ۱۰: منحنی های نایکوئیست نمونه های تولید شده به روش سنتز احتراقی و سل-ژل.

² Brick layer model

³ Maxwell-Wagner

- combustion method,” *Journal of alloys and compounds*, 586, 404-410, 2014.
- [15] R. Sharma, P. Thakur, M. Kumar, N. Thakur, N. N. S. Negi, P. Sharma, V. Sharma, “Improvement in magnetic behaviour of cobalt doped magnesium zinc nano-ferrites via co-precipitation route,” *Journal of alloys and compounds*, 684, 569-581, 2016.
- [16] M. Zahraei, A. Monshi, M. del Puerto Morales, D. Shahbazi-Gahrouei, M. Amirnasr, B. Behdadfar, “Hydrothermal synthesis of fine stabilized superparamagnetic nanoparticles of Zn ²⁺ substituted manganese ferrite,” *Journal of magnetism and magnetic materials*, 393, 429-436, 2015.
- [17] 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*, 21, 899-910, 2017.
- [18] A. Hajalilou, S.A. 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*, 96, 49-59, 2016.
- [19] P.K. Roy, J. Bera, “Effect of Mg substitution on electromagnetic properties of (Ni 0.25 Cu 0.20 Zn 0.55) Fe₂O₄ ferrite prepared by auto combustion method,” *Journal of magnetism and magnetic materials*, 298(1), 38-42, 2006.
- [20] A. Kumar, N. Yadav, D.S. Rana, P. Kumar, M. Arora, R. P. Pant, “Structural and magnetic studies of the nickel doped CoFe₂O₄ ferrite nanoparticles synthesized by the chemical co-precipitation method,” *Journal of magnetism and magnetic materials*, 394, 379-384, 2015.
- [21] L. Yao, Y. Xi, G. Xi, Y. Feng, “Synthesis of cobalt ferrite with enhanced magnetostriction properties by the sol-gel-hydrothermal route using spent Li-ion battery,” *Journal of alloys and compounds*, 680, 73-79, 2016.
- [22] H. Huilia, B. Grindia, A. Koukic, G. Viaub, L. B. Tahara, “Effect of sintering conditions on the structural, electrical, and magnetic properties of nanosized Co_{0.2}Ni_{0.3}Zn_{0.5}Fe₂O₄,” *Ceramics international*, 14, 6212-6225, 2015.
- [23] R. P. Patil, S. B. Patil, B. V. Jadhav, S. D. Delekar, P. P. Hankare, “Structural and magnetic properties of purification,” *Coordination chemistry reviews*, 315, 90-111, 2016.
- [4] N. Dhananjaya, H. Nagabhushana, B.M. Nagabhushana, B. Rudraswamy, C. Shivakumara, R. P. S. Chakradhar, “Effect of Li⁺-ion on enhancement of photoluminescence in Gd₂O₃: Eu³⁺ nanophosphors prepared by combustion technique,” *Journal of alloys and compounds*, 509(5), 2368-2374, 2011.
- [5] Y.M. Abbas, S.A. Mansour, M. H. Ibrahim, S.E. Ali, “Microstructure characterization and cation distribution of nanocrystalline cobalt ferrite. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 323(22), 2748-2756, 2011.
- [6] N.Y. Mostafa, Z.I. Zaki, Z.K. Heiba, “Structural and magnetic properties of cadmium substituted manganese ferrites prepared by hydrothermal route,” *Journal of magnetism and magnetic materials*, 329, 71-76, 2013.
- [7] A.T. Pathan, A.M. Shaikh, “Dielectric properties of Co-substituted Li-Ni-Zn nanostructured ferrites prepared through chemical route,” *International Journal of Computer Applications*, 45, 0975-8887, 2012.
- [8] L. Z. Li, Z. Yu, Z. W. Lan, K. Sun, C. J. Wu, “Structural and magnetic properties of Mg-substituted NiZnCo ferrite nanopowders.” *Ceramics international*, 40(9), 13917-13921, 2014.
- [9] R. Valenzuela, “Magnetic ceramics” (Vol. 4). Cambridge University Press, 2005.
- [10] A. Goldman, “Modern ferrite technology,” Second Edition ed., USA, Springer, 2006.
- [11] 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: B*, 175(1), 14-21, 2010.
- [12] V. Chlan, “Hyperfine interactions in ferrites with spinel structure,” Ph.D. Thesis, Charles University, Prague, 2010.
- [13] N. Singh Singh, A. Agarwal, S. Sanghi, “Dielectric relaxation, conductivity behavior and magnetic properties of Mg substituted Zn-Li ferrites,” *Current applied physics*, 11(3), 783-789, 2011.
- [14] M.A. Iqbal, M.U. Islam, I. Ali, I. Sadiq, I. Ali, “High frequency dielectric properties of Eu³⁺ 3-substituted Li-Mg ferrites synthesized by sol-gel auto-

- [35] K. Verma, A. Kumar, D. Varshney, "Dielectric relaxation behaviour of $A_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($A = Zn, Mg$) mixed ferrites." *Journal of alloys and compounds*, 526, 91–97, 2012.
- [36] Kh. Gheisari, Sh. Shahriari S. Javadpour, "Structural evolution and magnetic properties of nanocrystalline 50 Permalloy powders prepared by mechanical alloying," *Journal of alloys and compounds*, 574, 71–82, 2013.
- [37] V.F. Lvovich, "Impedance spectroscopy with application to electrochemical and dielectric phenomena," John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2012.
- Co substituted $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$," *Journal of magnetism and magnetic materials*, 401, 870-874, 2016.
- [24] G. Aravind, B. Nehru, R. V. Kumar, D. Ravinder, "Dielectric properties of nano crystalline cobalt substituted lithium ferrites by citrate-gel auto combustion method", *Materials today: proceedings*, 3(6), 1423-1428, 2016.
- [25] V. S. Sawant, K. Y. Rajpure, "The effect of Co substitution on the structural and magnetic properties of lithium ferrite synthesized by an autocombustion method", *Journal of magnetism and magnetic materials*, 382, 152-157, 2015.
- [26] C. Ramesh, K. Maniysundar, S. Selvanandan, "Structural and magnetic study on Al substituted Mg-Zn mixed ferrite powders prepared by Sol-Gel method", *Materials today: proceedings*, 3(6), 1363-1369, 2016.
- [27] R. Sharma, P. Thakur, M. Kumar, N. Thakur, N.S. Negi, P. Sharma, V. Sharma, "Improvement in magnetic behaviour of cobalt doped magnesium zinc nano-ferrites via Co-precipitation route," 684, 569-581, 2016.
- [28] I. Szczygieł, K. Winiarska, A. Bienko, K. Suracka, D. Gaworska-Koniarek, "The effect of the sol – gel autocombustion synthesis conditions on the Mn – Zn ferrite magnetic properties," *Journal of alloys and compounds*, 604, 1-7, 2014.
- [29] N. Borhan, K. Gheisari, "Structural and magnetic properties of nanocrystalline lithium–zinc ferrite synthesized by microwave-induced Glycine–Nitrate process," *Journal of superconductivity and novel magnetism*, 27, 483–1490, 2014.
- [30] Z. Maleknejad, K. Gheisari, A.H 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*, 29(10), 2523-2534, 2016.
- [31] L. Z. Li, Z. Yu, Z. W. Lan, K. Sun, C.J. Wu, "Structural and magnetic properties of Mg-substituted NiZnCo ferrite nanopowders," *Ceramics international*, 40(9), 13917-13921, 2014.
- [32] M. Manjurul Haque, M. Huq, M.A. Hakim, "Effect of Zn^{2+} substitution on the magnetic properties of $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferrite," *Physica B*, 404, 3915-3921, 2009
- [33] N. Borhan, K. Gheisari, M. Z. Shoushtari, "Dielectric properties of nanocrystalline Zn-doped lithium ferrites synthesized by microwave-induced glycine–nitrate process," *Journal of superconductivity and novel magnetism*, 29(1), 145-151, 2016.
- [34] G. Aravind, D. Ravinder, V. Nathaniel, "Structural and electrical properties of Li–Ni nanoferrites synthesised by citrate gel autocombustion method," *Physics research international*, 2014, 1-12, 2014.

The Effect of Synthesis Method on the Structural, Magnetic and Electrical Properties of Nanostructured Li Ferrite

R. Baladi, Kh. Gheisari* N. Borhan

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Ira

Abstract: In this study, nanocrystalline $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ ferrite powders have been prepared by sol-gel, self-combustion and hydrothermal synthesis methods. The influence of synthesis method on the structure and the properties has been investigated in details. Based on the X-ray diffraction (XRD) data, the cubic crystal structure with $P4_332$ space group is obtained for Li ferrite produced by sol-gel method, while $P4_332$ space group is observed for the powders prepared by self-combustion and hydrothermal methods. In addition, a significant amount of impurity is detected for the hydrothermally synthesized powders which is contrary to that observed by two other methods. The microstructure of the produced powder has been investigated by a field emission scanning electron microscope (FESEM). A plate-like and spongy morphology with numerous porosity is observed in the Li ferrite powder clusters produced by sol-gel and auto-combustion synthesis methods, respectively. According to the magnetic measurements, the highest saturation magnetization (57 emu/g) and the lowest crystallite size (26 nm) is detected for the self-combustion powders. The results also show that dielectric constant and AC electrical conductivity of the self-combustion Li ferrite is moderately higher than those recorded for the sol-gel Li ferrite in the all measured frequencies.

Keywords: Sol Gel, Hydrothermal, Self-combustion, Nanocrystalline, Lithium ferrite