لانثانيوم اورثوفريت. التحضير السهل، التوصيف و الخواص الكهرومغناطيسيه

مقدمة من

الطالبة / فاطمة محمد السلمي

رسالة مقدمة لنيل درجة الدكتوراه في العلوم

(كيمياء فيزيائية)

إشراف

أ.د. محمد عبد الفتاح جبل **أ. د. ياسر محمد العنقري**

كلية العلوم

جامعة الملك عبد العزيز

جدة – المملكة العربية السعودية

رجب ١٤٤١ – مارس ٢٠٢٠

المستخلص

تم تحضير بلورات $LaFeO_3$ عبر طرق احتراق تلقائية بسيطة واقتصادية وصديقة للبيئة باستخدام أنواع مختلفة من الوقود ، تتضمن السيتريت واليوريا والسكروز وبياض البيض والجيلاتين والشيتوزان. تم توصيف الفريت المتكون باستخدام الأشعة السينية (XRD)، الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، المجهر الإلكتروني النافذ (TEM)، جهاز قياس اهتزاز العينة المغناطيسي (VSM) وقياسات التوصيل لدراسة تأثير الطرق المختلفة للتحضير على التركيب والخصائص المختلفة.

أظهرت XRD وجود الفريت بشكل أحادي الطور، باستثناء العينات التي أعدت عن طريق بياض البيض والجيلاتين واليوريا التي أظهرت تكون الطور الثانوي($La_2O_2CO_3$)، وهذه النتيجة اكدتها دراسات FT-IR وTEM . كما تم استخدام تقنيات التحليل الحراري التفاضلي الحراري (DTA-TG) لوصف عملية الاحتراق التلقائي حتى تشكيل الفريت.

المغنطة غير المشبعة التي تم الحصول عليها لجميع العينات اقترحت وجود الترتيب الفيرو المغناطيسي المضاد و الفيرو المغناطيسي الضعيف. أظهرت طريقة بياض البيض مغنطة أعلى (١,٧٨ emu / g) ، بينما أظهرت طرق اليوريا والشيتوزان مغنطة أقل (٠,١٣ emu / g). أكدت قياسات الإكراه(coercivity) وجود السلوك الفيرو المغناطيسي/ الفيرو المغناطيسي المضاد مع قيم أعلى من تلك الواردة في الدراسات السابقة.

أشارت قياسات الموصيلية إلى خصائص أشباه الموصلات وأظهرت تغييراً في آلية التوصيل من القفز إلى التوصيل القطبي بزيادة درجة الحرارة. أشار $LaFeO_3$ المحضرة عبر طريقة بياض البيض إلى تحول السلوك المغناطيسي من الفيرو المغناطيسي المضاد الى البارا

المغنطيسي عند حوالي ٧١٥ كلفن. وأكدت قياسات العزل الكهربي ان نتائج الموصيلية أظهرت قيم أعلى من بعض الدراسات الواردة في الأدبيات.

اعتمادًا على أفضل طريقة تحضير، تم تحضير سلسلة من مستبدلات الاسترانشيوم لانثانيوم أورثوفريت $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ (x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, and 1.0) باستخدام طريق السكروز لدراسة تأثير استبدال Sr على الخصائص الهيكلية والمغنطيسية والكهربائية. تم توصيف المركبات التي تم الحصول عليها باستخدام تقنيات مختلفة.

كشفت قياسات XRD عن قمم منسوبة إلى الطور الثانوي $SrCO_3$ تزيد في شدتها عند زيادة محتوى Sr حتى تسود عند x = 1.0 . كما أظهرت تحولا من (Orthorhombic) إلى (Rhombohedral) عن طريق زيادة محتوى Sr. أيضا يمكن أن يعزى الانكماش الواضح في معاملات وحدة الخلية إلى أكسدة $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{4+}$ التي حدثت لموازنة الشحنة الكلية على الجزيء. يمكن أن تعزى الزيادة الواضحة في المغنطة بزيادة Sr إلى تكوين أيونات Fe^{4+} ، وتقوية المكون الفيرو مغناطيسي من خلال المشاركة في تفاعل التبادل المزدوج Fe^{4+}-O-Fe^{3+} وكذلك تشكيل الشواغرة في الأكسجين التي تؤثرعلى الدوران السطحي غير المكافئ.

أشارت قياسات الموصيلية إلى حدوث تغيير في آلية التوصيل بأكملها من الإلكترونية إلى الأيونية مع تحسين الموصلية عن طريق زيادة محتوى Sr. بشكل عام ، طريقة التحضير الجديدة (السكروز) أدت الى تحسين الخواص المغناطيسية مصحوبة بقيم موصيلية منخفضة مقارنة بالأنظمة السابقة المدروسة.

Lanthanum orthoferrites. Facile synthesis, characterization and electromagnetic properties

By

Fatimah Mohammed Al Solami

A thesis submitted for the requirements of the degree of Doctor of Philosophy

[Physical Chemistry]

Supervisors

Prof. Dr. Mohamed Gabal **Prof. Dr. Yasser. Al Angari**

FACULTY OF SCIENCE

KING ABDULAZIZ UNIVERSITY

JEDDAH – SAUDI ARABIA

Rajab 1441H – February 2020

Abstract

$LaFeO_3$ was prepared via simple, economical and environmentally friendly auto-combustion methods using different fuels, including citrate, urea, sucrose, egg whites, gelatin and chitosan. The prepared ferrites were systematically characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), vibrating sample magnetometery (VSM) and electrical measurements to study the impact of the synthetic routes on the various properties. XRD showed the formation of a single orthorhombic phase, except for the samples prepared via egg white, gelatin and urea methods, which indicated a secondary $La_2O_2CO_3$ phase. The FT-IR and TEM studies confirmed the formation of the phase. Differential thermal analysis-thermogravimetry techniques (DTA-TG) were used to characterize the auto-combustion process up to ferrite formation. The obtained unsaturated magnetization for all of the samples suggested the presence of anti-ferromagnetic ordering in addition to weak ferromagnetic ordering. The egg white method showed higher magnetization (1.78 emu/g), while the urea and chitosan methods indicated lower magnetization (0.13 emu/g). The coercivity measurements confirmed the presence of ferromagnetic/anti-ferromagnetic interfaces with higher values than some those reported in the literature. The AC-conductivity measurements indicated semiconducting characteristics and exhibited a change in the conduction mechanism from hopping to polaron conduction by increasing the temperature. $LaFeO_3$ prepared via the egg white method indicated an anti-ferromagnetic/paramagnetic transition at approximately 715 K. The dielectric measurements confirmed the AC-conductivity results and exhibited values higher than some those reported in the literature. Depending on results the particle size and phase

formation, a series of Sr-substituted lanthanum orthoferrite perovskites; $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ (x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, and 1.0) were prepared using the sucrose assisted auto-combustion route to study the effect of Sr-substitution on the structural, magnetic and electrical properties and to investigate the impact of the entire method on different properties. The obtained different phases were characterized using different techniques. XRD revealed peaks attributed to $SrCO_3$ secondary phase increases in their intensity by increasing Sr-content till predominate at x = 1.0. It also showed a transfer from orthorhombic symmetry to rhombohedral one by increasing Sr-content. The obvious contraction in the unit cell parameters by Sr-substitution could be attributed to the $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{4+}$ oxidation occurred to balance the total charge on molecule. The obvious increase in the magnetization by increasing Sr could be attributed to the formation of Fe^{4+} ions, strengthen the ferromagnetic component through sharing in the double exchange interaction; Fe^{4+}-O-Fe^{3+} as well as the formation of oxygen vacancies that disturb the uncompensated surface spin. Ac-conductivity measurements indicated a change in the entire conduction mechanism from electronic to ionic with improving conductivity by increasing Sr-content. Generally, the utilized sucrose method indicated an improvement in the obtained magnetization accompanied by lowering conductivity than previously reported systems in literature.