

مطالعه تغییرات فازی، ساختاری و جذب امواج میکروویو پودر مغناطیسی با ترکیب $BaZn_{0.6}Zr_{0.3}X_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$ ($X=Ti, Ce, Sn$)

محسن صالحی*^۱، صاحبعلی منافی^۲، سید سلمان سید افقهی^۳، مجتبی جعفریان^۱

۱- دانشجوی دکتری، شرکت نانوفن آزمایشان پیشرو، مدیرعامل و هیئت مدیره، پردیس خوارزمی، پارک علم و فناوری استان سمنان، ایران

۲- دانشیار، گروه مهندسی مواد، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

۳- استادیار، دانشگاه امام حسین (ع)، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی مواد، تهران، ایران

* عهده‌دار مکاتبات: mohsen.s.67.ms@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۲/۲۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۷/۰۸)

چکیده: در این پژوهش نمونه‌های هگزافریت باریم با ترکیب $BaZn_{0.6}Zr_{0.3}X_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$ ($X=Ti, Ce, Sn$) به روش فعال‌سازی مکانیکی سنتز و بوسیله بوسیله آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) و تجزیه و تحلیل شبکه بردار (VNA) مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس تأیید کننده حضور فاز غالب هگزافریت باریم به همراه مقدار ناچیزی فاز غیر مغناطیسی هماتیت در ترکیب نمونه‌ها بود. پارامترهای شبکه a و c با توجه به اختلاف شعاع‌های یونی یون‌های مهمان و میزان افزایش پیدا کرد که بیشترین میزان افزایش مربوط به نمونه حاوی یون سریم بود. نتایج FE-SEM تأیید کننده میانگین اندازه ذرات در حدود ۴۵۰ nm و ۲۵۰ nm به ترتیب برای نمونه دوپ نشده و دوپ شده بودند. طبق منحنی‌های M-H مقادیر مغناطش اشباع (M_s) و نیروی وادارندگی (H_c) در تمامی نمونه‌ها کاهش یافت و تغییرات قابل توجهی در خواص مغناطیسی هگزافریت باریم در اثر جانشینی یون‌های آهن مشاهده شد. طبق نتایج بیشترین میزان مغناطش اشباع (۳۳/۱ emu/g) و کمترین نیروی پسماندزدا (۱۸/۱۴ Oe) مربوط به نمونه با ترکیب $BaZn_{0.6}Zr_{0.3}Ti_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$ و $BaZn_{0.6}Zr_{0.3}Sn_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$ بود. نتایج جذب امواج میکروویو در محدوده فرکانسی ۱۲-۸/۴ GHz نشان‌دهنده بیشترین میزان جذب مربوط به نمونه با ترکیب $BaZn_{0.6}Zr_{0.3}Sn_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$ در فرکانس ۱۱/۱ GHz به میزان ۱۶/۳ dB بود.

واژه‌های کلیدی:

هگزافریت باریم، فعال‌سازی مکانیکی، خواص مغناطیسی، جذب امواج میکروویو.

۱- مقدمه

فریت‌های هگزائگونال، هگزافریت باریم می‌باشد. ترکیبات زیادی بین BaO و Fe_2O_3 وجود دارد، اما نسبت ۱:۶ از لحاظ مغناطیسی مهم‌ترین ترکیب می‌باشد [۱]. هگزافریت باریم خالص دارای ساختار کریستالی هگزائگونال می‌باشد که پارامتر

فریت‌های هگزائگونال درصد بالایی از مغناطیس‌های دائمی جهان را شامل می‌شوند و دارای ساختار مگنتوپلمیبت $PbFe_{7.5}Mn_{3.5}Al_{0.5}Ti_{0.5}O_{19}$ هستند. یکی از انواع مهم

گستره وسیعی از پودرهای مغناطیسی و مواد نانو ساختار محسوب می‌شود. یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های این روش فعال‌سازی واکنش با انرژی مکانیکی به جای انرژی حرارتی که مورد نیاز فرآیندهای واکنش حالت جامد می‌باشد، است [۱۹-۱۵]. پژوهش‌های اخیر به منظور اصلاح خواص مغناطیسی و الکتریکی هگزا فیریت باریم از یون‌های فلزی سه ظرفیتی همچون Cr [۲۰] و La [۲۱] یا ترکیب مناسبی از یون‌های دو ظرفیتی و سه ظرفیتی همچون La-Co [۲۲-۲۳] یا ترکیبی از یون‌های دو ظرفیتی و چهار ظرفیتی همچون Ni-Ti [۲۴] استفاده نموده‌اند. خواص مغناطیسی هگزا فیریت باریم با جانشینی یون‌های دو ظرفیتی و چهار ظرفیتی در گستره وسیعی تغییر می‌نماید و کارایی این ترکیب را برای استفاده در دستگاه‌ها و وسایل مختلف افزایش می‌دهد [۲۵-۳۰]. ارتباط بین کاهش فرکانس رزونانس فرومغناطیسی هگزا فیریت باریم با آرایش با عناصر مختلف نیاز به تحقیقات گسترده دارد. برای این منظور در این مقاله به مطالعه هگزا فیریت باریم با ترکیب $BaZn_{0.6}Zr_{0.3}X_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$ ($X=Ti, Ce, Sn$) سنتز شده به روش فعال‌سازی مکانیکی پرداخته شد. هدف از این کار مطالعه تأثیر آرایش سه تایی با کاتیون‌های روی و زیرکونیوم به همراه کاتیون‌های تیتانیوم، سریوم و قلع بر خواص فیزیکی، مغناطیسی و جذب امواج مایکروویو نمونه‌های سنتز شده بود.

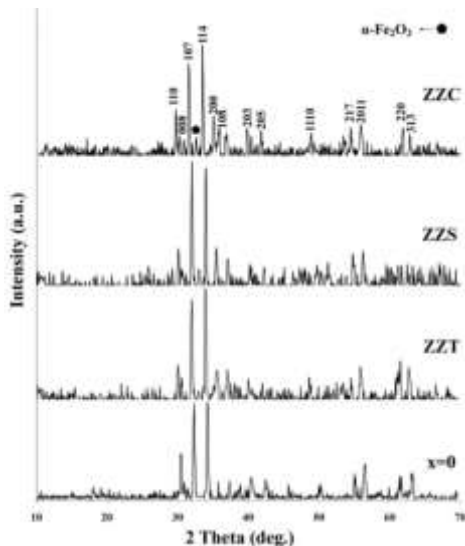
۲- روش انجام آزمایش

در این مقاله به منظور سنتز پودر هگزا فیریت باریم دوپه شده با ترکیب $BaZn_{0.6}Zr_{0.3}X_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$ ($X=Ti, Ce, Sn$) از مواد اولیه شامل کربنات باریم، اکسید آهن، اکسید روی، اکسید زیرکونیوم، دی‌اکسید تیتانیوم، دی‌اکسید سریوم و دی‌اکسید قلع به روش فعال‌سازی مکانیکی استفاده شد. مواد اولیه با توجه به نسبت استوکیومتری و نسبت وزنی گلوله به پودر (۳۰:۱) در قندان‌های آسیاب سیاره‌ای (Retsch PM100) قرار گرفته و به مدت ۲۰ ساعت در اتمسفر هوا آسیابکاری و سپس به مدت ۵ ساعت در دمای $1000^{\circ}C$ و با نرخ $5^{\circ}C/min$ سینتر شدند. در

شبهه آن $a=5/89$ و $c=23/20$ آنگستروم و حجم سلول واحد $694/7$ آنگستروم مکعب می‌باشد. در هر سلول واحد، دو مولکول $BaO.6Fe_2O_3$ وجود دارد. از جمله دلایل استفاده از این ترکیب به‌عنوان آهنرباهای دائم و دستگاه‌های ذخیره اطلاعات، دارا بودن نیروی وادارندگی و مغناطش باقیمانده بالا بعلاوه پایداری شیمیایی، دمای کوری بالا و هزینه تولید پایین این ترکیب می‌باشد.

دیگر مزیت‌های این ترکیب می‌توان به امکان تغییر خواص فیزیکی آن بوسیله جانشینی یون‌های مختلف در ساختار کریستالی آن اشاره نمود. ساختار کریستالی هگزا فیریت باریم حاوی ۶۴ یون در هر سلول واحد می‌باشد. یکی از این یون‌ها مربوط به کاتیون دو ظرفیتی Ba^{2+} ، Sr^{2+} یا Pb^{2+} می‌باشد، ۳۸ یون مربوط به آنیون‌های O^{2-} و ۲۴ کاتیون Fe^{3+} بوده که یون‌های آهن در مکان‌های اکتاهدرال ($12k, 2a, 4f_2$)، تتراهدرال ($4f_1$) و بای پیرامید ($2b$) توزیع شده‌اند. اصلاح خواص مغناطیسی هگزا فیریت باریم با جانشینی کاتیون‌های مختلف با یون‌های آهن تغییرات عمده‌ای در مشخصه‌های فیزیکی و شیمیایی این ترکیب از جمله ناهمسانگردی مغناطیسی-بلوری، نیروی پسماندزدا و دمای کوری ایجاد می‌کند. خواص مغناطیسی هگزا فیریت باریم جانشین شده به شدت تابع شرایط سنتز، دما و زمان سینترینگ، ترکیب شیمیایی و یون‌های جانشین شونده می‌باشد [۴-۲]. روش‌های متعددی به منظور سنتز و جانشینی کاتیون‌های مختلف در ساختار هگزا فیریت باریم همچون سل-ژل [۵، ۶]، هیدروترمال [۷، ۸]، هم رسوبی [۹-۱۰]، میکرومولسیون [۱۱-۱۲]، آلیاژسازی مکانیکی [۱۳-۱۴] و غیره بکار گرفته شده است. در میان این روش‌ها روش آلیاژسازی مکانیکی به‌عنوان یکی از ساده‌ترین و مقرون به صرفه‌ترین روش‌ها محسوب می‌شود، چراکه اصولاً مواد اولیه مورد نیاز در این روش در دسترس و ارزان می‌باشند. در روش آلیاژسازی مکانیکی به‌واسطه کنترل عواملی همچون میزان انرژی وارده، زمان آسیابکاری و به تبع آن دمای سینترینگ پودر نهایی، یکی از روش‌های مناسب برای تولید

نمونه‌های سنتز شده انجام شد. شکل ۱ نشان‌دهنده الگوهای پراش اشعه ایکس از تمامی نمونه‌های تهیه شده می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد، در نمونه بدون دوپنت تمامی پیک‌های الگوهای پراش اشعه ایکس می‌تواند به ساختار مگنتوپلمییت مربوط بوده و نشان‌دهنده حضور تک فاز هگزافریت باریم منطبق با الگوی استاندارد به شماره کارت ۰۲۷۶-۰۰۷ باشد. بررسی الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های دوپ شده نشان‌دهنده پهن‌شدگی و جابجایی جزئی موقعیت پیک‌ها به سمت مقادیر 2θ کمتر که به ترتیب نمونه‌های ZZC و ZZT دارای بیشترین و کمترین جابجایی پیک‌ها می‌باشند؛ بنابراین دوپ نمودن عناصر منجر به افزایش پارامترهای شبکه هگزافریت باریم می‌شود. این اثر با در نظر گرفتن شعاع یونی کاتیون‌های جانشین شونده ($Ti^{4+}=0.6$ nm، $Ce^{4+}=0.087$ nm، $Sn^{4+}=0.069$ nm) نسبت به شعاع یونی Fe^{3+} ($Fe^{3+}=0.64$ nm) در فریت قابل توجه می‌باشد. علاوه بر نتایج نشان می‌دهد که در نمونه‌های دوپ شده کسر کوچکی از فاز ثانویه ($\alpha-Fe_2O_3$) وجود دارد. همچنین به واسطه حد تشخیص اشعه ایکس حضور فازهای مربوط به اکسیدهای دوپ شونده نیز در الگوهای پراش مشاهده نمی‌شود.



شکل (۱): الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های هگزافریت باریم خالص و دوپ شده.

تمام شرایط به میزان ۱ cc اتانول به عنوان عامل کنترل‌کننده فرآیند به مخلوط پودری اضافه شد.

بررسی فازی پودرهای سنتز شده با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD, XMD 300) در محدوده $10-70^\circ C$ با استفاده از تابش $CuK\alpha$ با طول موج $1/54$ آنگستروم صورت گرفت. مقادیر حجم سلول واحد ($V=0/866a^3c$) و پارامترهای شبکه a و c از رابطه ۱ به دست آمد.

$$d_{(hkl)} = \left(\frac{3h^2 + hk + k^2}{4a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-1/2} \quad (\text{رابطه ۱})$$

جهت بررسی مورفولوژی پودر از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM, TESCAN MIRA3 LMU) استفاده شد. اندازه ذرات نمونه‌ها بوسیله تصاویر FE-SEM تعیین شد. پارامترهای مغناطیسی نمونه‌های پودری تهیه شده، در دمای ۲۹۸ K با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) اندازه‌گیری شد. به منظور بررسی میزان جذب امواج مایکروویو در محدوده باند X ($8-12/4$ GHz)، پس از آماده‌سازی نمونه‌ها در ابعاد mm $5 \times 10 \times 25$ به گونه‌ای که به میزان ۵۰٪ پودر در زمینه رزین اپوکسی به‌طور کامل پخش شده بود، از دستگاه 8510C Agilent Vector Network Analyzer (VNA) استفاده شد. جدول ۱ نشان‌دهنده کدهای مربوط به نمونه‌های آرایش شده می‌باشد.

جدول (۱): کدهای مربوط به نمونه‌های آرایش شده.

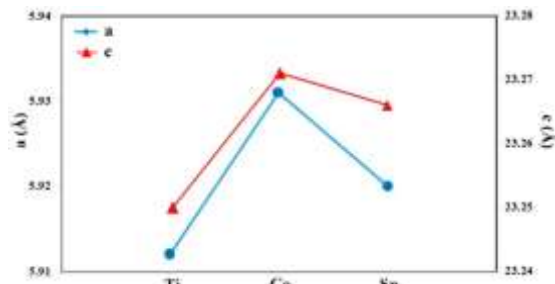
کد نمونه	ترکیب
ZZT	$BaZn_{0.6}Zr_{0.3}Ti_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$
ZZC	$BaZn_{0.6}Zr_{0.3}Ce_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$
ZZS	$BaZn_{0.6}Zr_{0.3}Sn_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی فازی و محاسبه پارامترهای شبکه سلول واحد

آنالیز پراش اشعه ایکس به منظور بررسی ساختار کریستالی

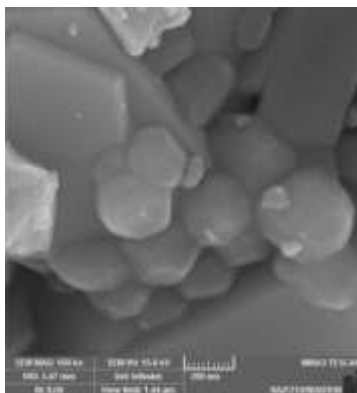
سایر پژوهش‌های صورت گرفته می‌باشد [۱۵-۱۹].



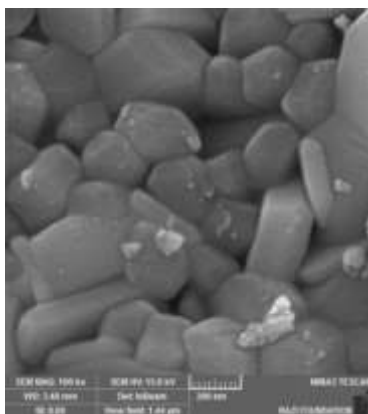
شکل (۲): نمودار تغییرات پارامترهای شبکه تحت تأثیر یون‌های ۴ ظرفیتی متغیر

۳-۲- بررسی مورفولوژی با FE-SEM

تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه‌های خالص و نمونه دوپ شده با ترکیب $BaZn_{0.6}Zr_{0.3}Sn_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$ در شکل ۳ آورده شده است.



(الف)



(ب)

شکل (۳): تصاویر FE-SEM از نمونه‌های (الف) هگزافریت باریم خالص و (ب) ZZS

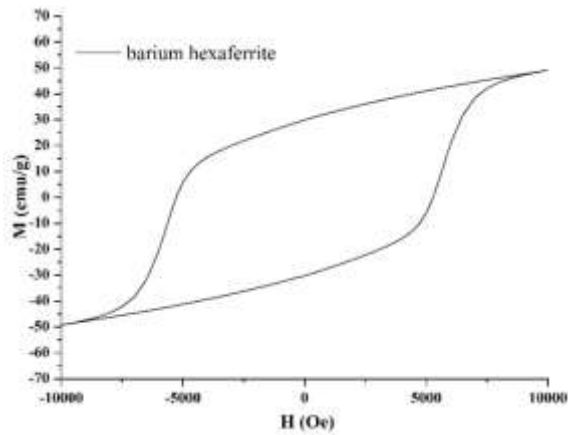
تفاوت در شعاع یونی یون‌های دوپ شده که اصولاً جایگزین یون‌های Fe^{3+} می‌شوند منجر به ایجاد تغییراتی در پارامترهای شبکه a و c و در نهایت تغییر حجم سلول واحد در سه حالت مختلف می‌شود. هر دو پارامتر شبکه a و c با استفاده از دو پیک غالب در الگوی XRD محاسبه شد که این مقادیر در جدول ۲ آورده شده است.

جدول (۲): پارامترهای شبکه (c, a) و حجم سلول واحد (V) نمونه‌های سنتز شده.

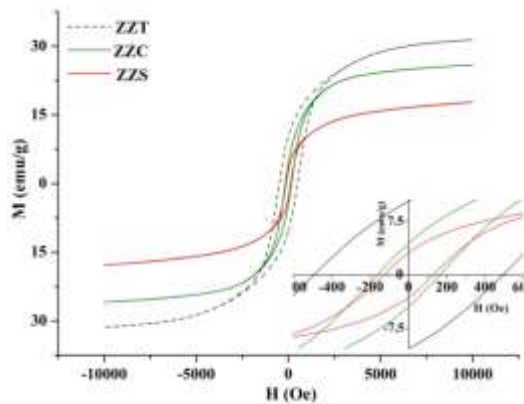
نمونه	$a=b$ (Å)	V (Å ³)	c (Å)	c/a
$BaFe_{12}O_{19}$	۵/۸۷	۶۹۵	۲۳/۱۷	۳/۹۴
ZZT	۵/۹۱۲	۷۰۳/۷۵	۲۳/۲۵۰	۳/۹۳۲
ZZC	۵/۹۳۱	۷۰۸/۹۲	۲۳/۲۷۱	۳/۹۲۳
ZZS	۵/۹۱۸	۷۰۵/۶۷	۲۳/۲۶۶	۳/۹۳۰

با توجه به اینکه یون Ce^{3+} بیشترین شعاع یونی را در بین ۲ یون چهار ظرفیتی متغیر دارد شدت تغییرات در پارامترهای شبکه در حالت جایگزینی این یون به همراه یون‌های Zr^{4+} و Zn^{2+} بیشتر از دیگر حالات است. طبق مطالعات انجام شده پارامتر c/a به منظور مشخص کردن کیفیت ساختار مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۱-۱۶]. برای هگزافریت‌های نوع M این کمیت کمتر از مقدار $3/98 \text{ \AA}$ است. با بررسی نمونه‌های تولید شده در کار حاضر مقدار این پارامتر در محدوده مورد انتظار به دست آمد و این موضوع مؤید تشکیل هگزافریت باریم نوع M می‌باشد. مقادیر پارامترهای شبکه برای هگزافریت باریم خالص مطابق کارت استاندارد با شماره ۰۲۷۶-۰۰۷ برابر با $a = 5/87 \text{ \AA}$ و $c = 23/17 \text{ \AA}$ می‌باشد. جانشینی یون‌های مورد نظر در ترکیب هگزافریت باریم باعث تغییر فاصله بین لایه‌ها و افزایش پارامترهای شبکه شده که این موضوع در تطابق خوبی با سایر پژوهش‌های صورت گرفته می‌باشد [۱۵-۱۹]. شکل ۲ نشان‌دهنده تغییرات پارامترهای شبکه a و c نسبت به نوع کاتیون ۴ ظرفیتی متغیر می‌باشد. تغییرات در مقادیر پارامتر شبکه بیانگر قرارگیری یون‌های دوپ شده در درون ساختار شبکه هگزافریت باریم است که این مسئله در توافق خوبی با

حاضر میزان این پارامتر برابر ۴۹/۲ emu/g به دست آمد. مقدار مغناطش اشباع کمتر به دست آمده در این تحقیق می تواند به دلیل چرخش اسپین ها و غیرهموزن بودن نمونه سنتز شده باشد.



(الف)



(ب)

شکل (۴): حلقه پسماند نمونه هگزافریت باریم، الف) خالص و ب) دوپ شده.

جدول (۳): مقادیر پارامترهای مغناطیسی نمونه های ZZZ, ZZC و

ترکیب	مغناطش		نیروی وادارندگی (Oe)
	اشباع (emu/g)	باقیمانده (emu/g)	
BaFe ₁₂ O ₁₉	۴۹/۲	۲۹/۹۴	۵۲۴۷
BaZn _{0.6} Zr _{0.3} Ti _{0.3} Fe _{10.8} O ₁₉	۲۳/۱	۱۰/۱	۴۸۵
BaZn _{0.6} Zr _{0.3} Ce _{0.3} Fe _{10.8} O ₁₉	۲۷/۲۴	۴/۳۱	۱۷۴
BaZn _{0.6} Zr _{0.3} Sn _{0.3} Fe _{10.8} O ₁₉	۱۸/۱۴	۲/۹	۱۱۸

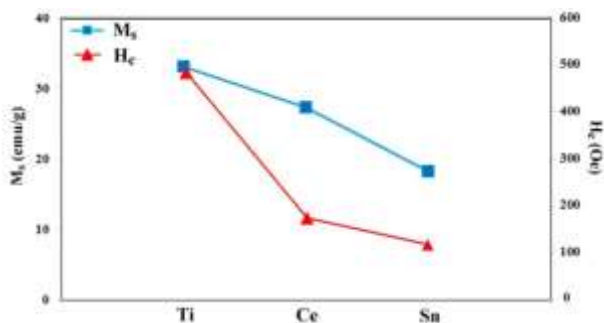
ساختار صفحه ای و هگزگونال ذرات در هر دو حالت مشاهده می شود. متوسط اندازه ذرات در نمونه خالص و دوپ شده به ترتیب برابر ۴۵۰ nm و ۲۵۰ nm می باشد و همان طور که به نظر می رسد اندازه ذرات نمونه خالص نسبت به نمونه دوپ شده تا حدودی بزرگ تر می باشد. این مسئله به دلیل حضور یون های جانشین شونده در ترکیب هگزافریت باریم می باشد که به عنوان موانع رشد دانه عمل می کنند [۲۰-۲۳]. با توجه به شعاع یونی متفاوت کاتیون های جانشین شونده نسبت به یون های Fe³⁺ ممکن است اعوجاج شبکه منجر به عیوب مرزدانه ای و نابجایی سطحی شده که همین امر باعث جلوگیری از رشد دانه ها می شود که این مسئله در توافق خوبی با سایر پژوهش های صورت گرفته می باشد [۲۰-۲۳]. در هر دو حالت خالص و دوپ شده ملاحظه می شود که نمونه ها به صورت تک دامنه می باشند. چرا که قطر بحرانی تعیین شده برای حالت تک دامنه در حدود ۴۵۰ nm [۲۵] بوده که در حالت دوپ شده کمتر و در حالت خالص برابر با این مقدار می باشد.

۳-۳- بررسی مغناطیسی

طبق پیشینه تحقیقات انجام شده، مغناطش اشباع و نیروی پسماند زدا هگزافریت باریم خالص به ترتیب در محدوده ۹۴-۷۲ emu/g و ۱/۳-۹۸/۲ kOe متغیر می باشد. این ماده همچنین دارای ثابت ناهمسانگردی بالا، $k_1=3.3 \times 10^6$ erg/cm³ و ناهمسانگردی مغناطیسی-بلوری نسبتاً بالا در حدود ۱۷ kOe در راستای محور c می باشد [۲۱-۲۶]. شکل ۴ نشان دهنده حلقه های هیستریزاس از نمونه خالص و نمونه های دوپ شده می باشد که در دمای اتاق تهیه شده اند. پارامترهای مغناطیسی کاربردی همچون مغناطش اشباع، نیروی وادارندگی و مغناطش باقیمانده نمونه ها در جدول ۳ آورده شده است. همچنین مقادیر M_s و H_c به طور مقایسه ای در شکل ۵ در اثر دوپ شدن یون های ۴ ظرفیتی متغیر در ساختار، آورده شده است.

تاکنون بیشترین مقدار مغناطش اشباع گزارش شده برای هگزافریت باریم خالص ۷۲ emu/g می باشد [۱۵]. در تحقیق

یون‌های تیتانیوم به‌طور ترجیحی مکان‌های ۲b را اشغال می‌کنند ولی زمانی که روی و تیتانیوم هم‌زمان با یکدیگر وارد ساختار می‌شوند به‌طور ترجیحی یون‌های تیتانیوم در مکان‌های 4f₁ و 4f₂ با یون‌های Fe³⁺ با اسپین پایین جانشین می‌شوند [۲۸-۲۶]. همچنین یون‌های Sn⁴⁺ مکان‌های بای پیرامید (۲b) و یون‌های Ce⁴⁺ مکان‌های تتراهدرال (4f₁) را اشغال می‌کنند. به‌طور کلی جانشینی یون‌های دوپ شونده با گشتاورهای مغناطیسی (Zr⁴⁺=0 μ_B, Ti⁴⁺=2 μ_B, Ce⁴⁺=2 μ_B, Sn⁴⁺=2 μ_B, Zn²⁺=0 μ_B) کمتر از یون آهن (Fe³⁺=5 μ_B) منجر به اختلال در آرایش مغناطیسی در مکان‌های خالی و عدم تعادل بین یون‌های Fe³⁺ و Fe²⁺ شده که همین امر منجر به تغییر خواص مغناطیسی می‌شود. از طرفی همچنین کاهش کلی مغناطش اشباع ناشی از حضور فاز غیر مغناطیسی هماتیت در نمونه‌های دوپ شده می‌باشد که منجر به افت خواص مغناطیسی نمونه شده است. در این تحقیق بیشترین میزان کاهش مغناطش اشباع و نیروی پسماندزدا در نمونه با ترکیب ZZS رخ داد.



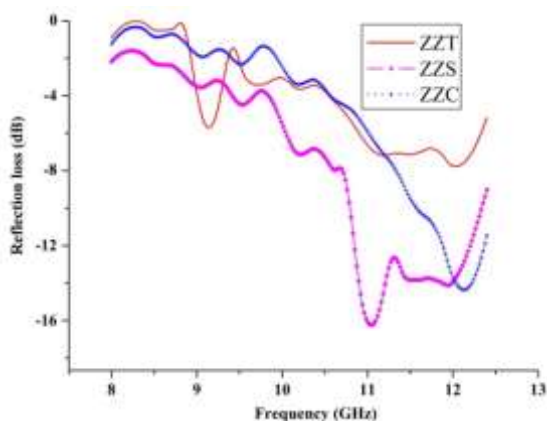
شکل (۵): نمودار تغییرات پارامترهای مغناطیسی نمونه‌های ZZC, ZZT و ZZS

۴-۳- بررسی میزان جذب امواج مایکروویو

برای کاهش بازتاب از جاذب‌ها باید امپدانس ذاتی جاذب با امپدانس موج در فضای آزاد برابر باشد که در نتیجه آن حالت تشدید صورت گرفته و بیشترین مقدار جذب در ماده نتیجه خواهد شد. در این حالت انرژی موج الکترومغناطیسی جذب‌شده توسط ماده از طریق اتلاف‌های مغناطیسی و دی‌الکتریکی به گرما تبدیل می‌شود. زمانی که با یون‌های

همان‌طور که ملاحظه می‌شود نمونه خالص در اثر میدان اعمالی به اشباع نمی‌رسد و این مسئله به دلیل مقدار بالای میدان ناهمسانگردی این ترکیب می‌باشد. طبق مطالعات انجام‌شده در رابطه با هگزافریت باریم این ترکیب به روش‌های مختلفی و با گستره وسیعی از یون‌ها دوپ شده و مقادیر متنوعی از پارامترهای مغناطیسی (مغناطش اشباع، نیروی پسماندزدا و مغناطش باقیمانده) برای این ترکیب گزارش شده است [۲۴-۳۰]. آنچه که در این مطالعه حاصل شد کاهش هر سه مشخصه مغناطیسی در هر سه حالت دوپ نمودن بوده که این کاهش در رابطه با نیروی وادارندگی به مقدار بسیار چشمگیری بود. بیشترین تغییرات نیروی وادارندگی مربوط به نمونه با ترکیب ZZS بود که میزان کاهش نیروی وادارندگی نسبت به نمونه خالص تهیه‌شده برابر ۹۷/۷۵٪ کاهش بود. در هگزافریت باریم مکان‌های 4f₂, 2b و 12k سهم عمده‌ای در ناهمسانگردی مغناطو کریستالی این ساختار دارند. قرارگیری یون‌ها در این مکان‌ها تأثیر منفی بر ناهمسانگردی مغناطیسی-بلوری داشته و متعاقباً نیروی وادارندگی کاهش می‌یابد. همچنین کاهش میزان نیروی وادارندگی در تمامی نمونه‌های دوپ شده، به دلیل افت ناهمسانگردی مغناطیسی-بلوری و تغییر جهت آسان مغناطش از محور c در ساختمان بلوری شش‌وجهی هگزافریت باریم به صفحه موازی با صفحه قاعده آن (ناهمسانگردی صفحه‌ای) می‌باشد [۳۰-۲۵]. هگزافریت باریم خالص با دو زیر شبکه از یون‌های آهن می‌باشد که اسپین یون‌های آهن قرار گرفته در مکان‌های کریستالوگرافی 4f₁ و 4f₂ به صورت پادموازی با یون‌های آهن قرار گرفته در مکان‌های ۲a، ۲b و ۱۲k می‌باشد [۲۴-۲۸]. طبق مطالعات انجام‌شده یون‌های Zn²⁺ منحصراً مکان‌های 4f₁ را اشغال می‌کنند که یکی از مکان‌های تتراهدرال با اسپین پایین محسوب می‌شود [۲۸-۲۶]. همچنین یون‌های Zr⁴⁺ در بین مکان‌های اکتاهدرال و تتراهدرال توزیع می‌شوند و مکان ترجیحی مشخصی برای این یون وجود ندارد [۲۹]. در رابطه با یون‌های Ti⁴⁺ [۲۸-۲۶]، Ce⁴⁺ [۲۷] و Sn⁴⁺ [۳۰] نیز بررسی‌های مزو بار پژوهش‌های صورت گرفته نشان می‌دهد

۸-۱۲/۴ برای نمونه‌های ZZT، ZZC و ZZS می‌باشد. در اینجا پهنای باند به صورت محدوده فرکانسی که در آن میزان تلفات انعکاس بیش از ۱۰ dB- باشد تعریف می‌شود. با توجه به منحنی‌های جذب مشاهده می‌شود که در تمامی نمونه‌ها در محدوده باند X با افزایش فرکانس، میزان جذب امواج افزایش می‌یابد. مقادیر پارمترهای جذب توسط نمونه‌ها در جدول ۴ آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود بیشترین میزان جذب مربوط به نمونه ZZS می‌باشد. جذب بالای این نمونه می‌تواند ناشی از کمتر بودن نیروی وادارندگی H_c نسبت به دو نمونه دیگر و افزایش نفوذپذیری مغناطیسی ترکیب موردنظر باشد. مکانیزم غالب جذب امواج الکترومغناطیس در نمونه‌های فریتی دوپه شده حرکت دیواره حوزه‌های مغناطیسی می‌باشد.



شکل (۶): منحنی‌های تغییرات جذب نسبت به بسامد در نمونه‌های ZZT، ZZS و ZZC

جدول (۴): پارامترهای جذب نمونه‌های ZZT، ZZC و ZZS

نمونه	فرکانس (GHz)	بیشترین اتلاف (dB)	پهنای باند جذب (GHz)
ZZT	۱۲	-۷/۹	-
ZZC	۱۲/۲	-۱۴/۲	۰/۹
ZZS	۱۱/۱	-۱۶/۳	۱/۶

مختلف آرایش ساختار فریت‌های هگزائگونال صورت گیرد، با وارد شدن یون در ساختار ماده، روی برهمکنش اسپین-مدار و ناهمسانگردی بلوری ماده تأثیر می‌گذارد و خواص مغناطیسی به ویژه H_c را تغییر می‌دهد. فرکانس رزونانس فرومغناطیسی هگزافریت باریم نوع M به واسطه آنیزوتروپی مغناطیسی کریستالین بالا در محدوده ۶۰-۵۰ GHz می‌باشد [۷-۱۰]. بعلاوه فرکانس رزونانسی می‌تواند با جانشینی یون‌های فلزی با Fe³⁺ به سمت فرکانس‌های کمتر نیز انتقال پیدا کند. بر اساس تئوری رزونانس فرومغناطیس، فرکانس رزونانسی نسبت مستقیم با میدان ناهمسانگردی ترکیب هگزافریت باریم دارد. هرچند خواص مغناطیسی نمونه‌ها مبین تا حدودی نرم بودن تمام نمونه‌های آرایش شده می‌باشد ولی تنها بر اساس آن نمی‌توان بر روی خواص جذب فریت‌ها قضاوت کرد، به ویژه اینکه هر کدام از جاذب‌های امواج الکترومغناطیس در یک محدوده خاص می‌توانند جذب خوبی از خود نشان دهند. بنابراین می‌بایست میزان جذب امواج الکترومغناطیس در فرکانس‌های مختلف توسط هر یک از کامپوزیت‌های مورد مطالعه اندازه‌گیری شود. میزان تلفات انعکاسی یک ماده جاذب امواج الکترومغناطیس تحت برخورد عمودی، به صورت تک لایه و با پشتی فلزی با توجه به مقدار امپدانس ورودی آن طبق نظریه خطوط انتقال با فرمول زیر مشخص می‌شود [۱۰]:

$$R(\text{dB}) = 20 \log \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right| \quad (\text{رابطه ۲})$$

که Z_{in} توسط معادله زیر به پارامترهای مغناطیسی ماده جاذب ارتباط پیدا می‌کند [۱۰]:

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right) f \cdot d \right] \quad (\text{رابطه ۳})$$

که در آن μ_r و ϵ_r به ترتیب نفوذپذیری مغناطیسی و گذردهی الکتریکی محیط جاذب، C سرعت نور در هوای آزاد، f فرکانس و d ضخامت لایه جاذب می‌باشد. شکل ۶ نشان‌دهنده نمودارهای میزان تلفات انعکاسی با فرکانس در محدوده GHz

۴- نتیجه گیری

در این مقاله خواص فیزیکی و مغناطیسی پودر هگزافریت باریم $BaZn_{0.6}Zr_{0.3}X_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$ (X=Ti,Ce,Sn) به روش فعال سازی مکانیکی بررسی شد. نتایج حاکی از تشکیل تقریباً تک فاز هگزافریت باریم پس عملیات حرارتی در دمای $1000^{\circ}C$ به مدت ۵ h در نمونه ها بود. طبق تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی ذرات با مورفولوژی هگزاگونال و اندازه ای در حدود ۴۵۰ nm و ۲۵۰ nm برای به ترتیب نمونه های دوپ نشده و دوپ شده بودند. اندازه گیری پارامترهای مغناطیسی با مغناطیس سنج نمونه مرتعش حاکی از تشکیل ماده ای نرم مغناطیس به واسطه آرایش با دوپنت های دو ظرفیتی و چهار ظرفیتی بود که به واسطه افزایش ناهمسانگردی صفحه ای c در ترکیب هگزافریت باریم بود. بیشترین میزان مغناطش اشباع در نمونه ای با ترکیب $BaZn_{0.6}Zr_{0.3}Ti_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$ و به میزان $33/1$ emu/g اندازه گیری شد. همچنین نتایج نشان داد آرایش با یون های روی، زیرکونیوم و قلع منجر به تبدیل شدن ترکیب به پودری با خواص نرم مغناطیس می شود که این مسئله به دلیل نحوه قرارگیری یون های مذکور در مکان های پنجگانه یون های آهن و کاهش برهمکنش های فوق تبادل توجیه شد. بررسی اتلاف انعکاس در محدوده باند X برای نمونه حاوی یون چهار ظرفیتی قلع نسبت به نمونه های دیگر شاهد افزایش قابل ملاحظه ای بود که این امر به کمتر بودن نیروی وادارندگی این نمونه نسبت به دو نمونه دیگر و افزایش نفوذپذیری مغناطیسی آن مربوط بود.

۵- مراجع

- [۳] ا.ع. نوربخش، م. نوربخش، م. شایگان و س. غریبان، "تأثیر افزودن یون کروم بر آنالیز فازی، ریزساختاری و خواص مغناطیسی بدنه های هگزافریت استرانسیوم تهیه شده به روش حالت جامد"، فصلنامه علمی پژوهشی مهندسی مواد مجلسی، جلد چهارم، ۳۴-۲۶، ۱۳۸۹.
- [4] M. J. Molaei, A. Ataie, S. Raygan & S. J. Picken, "Role of intensive milling in the processing of barium ferrite/magnetite/iron hybrid magnetic nano-composites via partial reduction of barium ferrite", *Materials Characterization*, Vol. 101, pp. 78-82, 2015.
- [5] S. S. Fortes, J. G. S. Duque & M. A. Macedo, "Nanocrystals of $BaFe_{12}O_{19}$ obtained by the proteic sol-gel process", *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 384, pp. 88-90, 2006.
- [6] G. Xu, H. Ma, M. Zhong, J. Zhou, Y. Yue & Z. He, "Influence of pH on characteristics of $BaFe_{12}O_{19}$ powder prepared by sol-gel auto-combustion", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 301, pp. 383-388, 2006.
- [7] L. Zhao, X. Lv, Y. Wei, C. Ma & L. Zhao, "Hydrothermal synthesis of pure $BaFe_{12}O_{19}$ hexaferrite nanoplatelets under high alkaline system", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 332, pp. 44-47, 2013.
- [8] X. Xu, J. Park, Y. K. Hong & A. M. Lane, "Synthesis and characterization of hollow mesoporous $BaFe_{12}O_{19}$ spheres", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 222, pp. 84-89, 2015.
- [9] H. F. Yu, "BaFe₁₂O₁₉ powder with high magnetization prepared by acetone-aided coprecipitation", *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. 341, pp. 79-85, 2013.
- [10] M. M. Rashad & I. A. Ibrahim, "Improvement of the magnetic properties of barium hexaferrite nanopowders using modified co-precipitation method", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 323, pp. 2158-2164, 2011.
- [11] V. Pillai, P. Kumar, M. S. Multani & D. O. Shah, "Structure and magnetic properties of nanoparticles of barium ferrite synthesized using microemulsion processing", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 80, pp. 69-75, 1993.
- [12] G. Nabyouni, D. Ghanbari, A. Yousofnejad & M. Seraj "A sonochemical-assisted method for
- [1] L. Zhao, X. Lv, Y. Wei, C. Ma & L. Zhao, "Hydrothermal synthesis of pure $BaFe_{12}O_{19}$ hexaferrite nanoplatelets under high alkaline system", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 332, pp. 44-47, 2013.
- [2] X. Xu, J. Park, Y. K. Hong & A. M. Lane, "Synthesis and characterization of hollow mesoporous $BaFe_{12}O_{19}$ spheres", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 222, pp. 84-89, 2015.

- by different substitution methods", *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 448, pp. 57-59, 2014.
- [22] J. Li, H. Zhang, Q. Li, Y. Li & G. Yu, "Influence of La-Co substitution on the structure and magnetic properties of low-temperature sintered M-type barium ferrites", *Journal of Rare Earths*, Vol. 31, pp. 983-987, 2013.
- [23] T. Kaur, B. Kaur, B. Bhat, S. Kumar & A. K. Srivastava, "Effect of calcinations temperature on microstructure, dielectric, magnetic and optical properties of Ba_{0.7}La_{0.3}Fe_{11.7}Co_{0.3}O₁₉ hexaferrites", *Physica B*, Vol. 456, pp. 206-212, 2015.
- [24] M. Zhang, Z. Zi, Q. Liu, X. Zhu, C. Liang, Y. Sun & J. Dai, "Solvothermal synthesis and magnetic properties of BaFe_{12-2x}(NiTi)_xO₁₉ nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 369, pp. 23-26, 2014.
- [25] M. Kishimoto, S. Kitahata & M. Amemiya, "Structural and Magnetic Properties of BaCo_xFe_{12-x}O₁₉ (x=0.2, 0.4, 0.6, 1) Nanoferrites Synthesized via Citrate Sol-Gel Method", *J. Appl. Phys.*, Vol. 61, pp. 101-104, 2011.
- [26] A. Xia, D. Du, P. Li & Y. Sun, "Crystalline structures and intrinsic magnetic properties of ZnTi-substituted hexagonal M-type Ba ferrite powder", *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*, Vol. 22, pp. 223-227, 2011.
- [27] Z. F. Zi, Q. C. Liu, J. M. Dai & Y. P. Sun, "Effects of Ce-Co substitution on the magnetic properties of M-type barium hexaferrites", *Solid State Communications*, Vol. 152, pp. 894-897, 2012.
- [28] V. V. Soman, V. M. Nanoti & D. K. Kulkarni, "Effect of Substitution of Zn-Ti on Magnetic and Dielectric Properties of BaFe₁₂O₁₉", *Physics Procedia*, Vol. 54, pp. 30-37, 2014.
- [29] M. Sharma, S. C. Kashyap & H. C. Gupta, "Effect of Mg-Zr substitution and microwave processing on magnetic properties of barium hexaferrite", *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 448, pp. 24-28, 2014.
- [30] M. Jamalian, "An investigation of structural, magnetic and microwave properties of strontium hexaferrite nanoparticles prepared by a sol-gel process with doping Sn and Tb", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 378, pp. 217-220, 2015.
- synthesis of BaFe₁₂O₁₉ nanoparticles and hard magnetic nanocomposites", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, pp. 3425-3429, 2014.
- [13] K. V. Shafi & A. Gedanken, "Sonochemical approach to the preparation of barium hexaferrite nanoparticles", *Nanostructured Materials*, Vol. 12, pp. 29-34, 1999.
- [14] J. Qiu, H. Shen & M. Gu, "Microwave absorption of nanosized barium ferrite particles prepared using high-energy ball milling", *Powder Technology*, Vol. 154, pp. 116-119, 2005.
- [15] S. Dursun, R. Topkaya, N. Akdogan & S. Alkoy, "Comparison of the structural and magnetic properties of submicron barium hexaferrite powders prepared by molten salt and solid state calcinations routes", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 3801-3806, 2012.
- [16] R. Mendonca Almeida, W. Paraguassu, D. Soares Pires, R. Ribeiro Correa & C. W. de-Araujo Paschoal, "Impedance spectroscopy analysis of BaFe₁₂O₁₉ M-type hexaferrite obtained by ceramic method", *Ceramics International*, Vol. 35, pp. 2443-2447, 2009.
- [۱۷] ص. منافی، م. جعفریان و ص. خانی، "سنتر نانو ساختارهای کلسیم تیتانات (CaTiO₃) به روش آلایز سازی مکانیکی بدون عملیات حرارتی"، فصلنامه علمی پژوهشی مهندسی مواد مجلسی، جلد هفتم، صفحه ۳۸-۳۱، ۱۳۹۲.
- [18] A. M. Gadaila & H. W. Hennicke, "Formation of Barium Hexaferrite", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 1, pp. 144-152, 1975.
- [19] O. Acher, "Modern microwave magnetic materials: Recent advances and trends", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 321, pp. 2033-2034, 2009.
- [20] M. Awawdeh, I. Bsoul & S. H. Mahmood, "Magnetic properties and Mössbauer spectroscopy on Ga, Al, and Cr substituted hexaferrites", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 585, pp. 465-473, 2014.
- [21] S. Verma, O. P. Pandey, A. Paesano & P. Sharma, "Comparison of structural and magnetic properties of La³⁺ substituted BaFe₁₂O₁₉ prepared

Study on Phase, Structural Changes and Microwave Absorption of Magnetic Powder with $BaZn_{0.6}Zr_{0.3}X_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$ (X=Ti,Ce,Sn) Composition

Mohsen Salehi^{1*}, Sahebali Manafi², Seyed Salman Seyed Afghahi³, Mojtaba Jafarian¹

1- Khwarizmi Campus, Semnan Science and Technology PaArk, Nanofanazmayan Pishro Company, Managing Director and Board of Directors

IRAN, 2- Department of Materials Engineering, Shahrood Branch, Islamic Azad University, Shahrood, Iran

3- Department of Engineering, Imam Hossein University, Tehran, Iran

*Corresponding author: mohsen.s.67.ms@gmail.com

Abstract

In this research, barium hexaferrite samples with $BaZn_{0.6}Zr_{0.3}X_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$ (X=Ti,Ce,Sn) composition were synthesized via mechanical activation method and were evaluated by X-ray diffraction (XRD), field emission electron microscopy (FE-SEM), vibrating sample magnetometer (VSM) and Vector network analysis (VNA). X-ray diffraction results confirmed the present of barium hexaferrite as a dominant phase with small amount of hematite as a non-magnetic phase in the sample compound. Lattice parameters a and c was increased due to the difference between ionic radius of guest and host ions and the largest increases was related to the sample that containing cerium ion. The FE-SEM results confirmed the average particles size of about 450 nm and 250 nm for samples without and with dopant respectively. According to M-H curves the value of saturation magnetization (M_s) and coercive force (H_c) was reduced in all cases and significant changes were observed in magnetic properties of barium hexaferrite with the effect of substitution of Fe ions. According to the results maximum magnetic saturation (33.1 emu/g) and minimum coercivity force (8.14 Oe) were related to samples with composition of $BaZn_{0.6}Zr_{0.3}Ti_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$ and $BaZn_{0.6}Zr_{0.3}Sn_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$ respectively. According to the results of microwave absorption in the frequency range of 8-12.4 GHz the maximum absorption was related to the sample with the composition of $BaZn_{0.6}Zr_{0.3}Sn_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$ at the frequency of 11.1 GHz was -16.3 dB.

Keywords: Barium Hexaferrite, Mechanical Activation, Magnetic Properties, Microwave Absorption.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Seyed Salman Seyed Afghahi, Mojtaba Jafarian, Mohsen Salehi, Study on Phase, Structural Changes and Microwave Absorption of Magnetic Powder with $BaZn_{0.6}Zr_{0.3}X_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$ (X=Ti,Ce,Sn) Composition, New Process in Material Engineering, 2020, 14(2), 79-88.