

بررسی تأثیر pH در فرایند سل-ژل بر مشخصه های فیزیکی، مغناطیسی و جذب امواج ماکروویو نانوذرات هگزافریت باریم

آرزو افزلی^۱، وحید متقی طلب^{۲*}، سید سلمان سید افقهی^۳

۱- دانشجوی دکتری، ۲- دانشیار، دانشگاه گیلان، ۳- استادیار، دانشگاه جامع امام حسین (ع)،

(دریافت: ۹۵/۰۵/۰۲، پذیرش: ۹۵/۱۱/۱۱)

چکیده

در این پژوهش نانوذرات هگزافریت باریم با توزیع اندازه ذرات مختلف به روش سل-ژل احتراقی در pH های مختلف ۷، ۹ و ۱۱ سنتز شد. رفتار فازی، ریخت شناسی و خواص مغناطیسی محصول نهایی به ترتیب با استفاده از روش های آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین پارامترهای الکترومغناطیسی نمونه های سنتز شده با استفاده از دستگاه آنالیز شبکه بردار (VNA) در محدوده راداری باند X و Ku ارزیابی شد. نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس حاکی از تشکیل ترکیب تک فاز هگزافریت باریم با میانگین اندازه بلوری در حدود ۷۰ nm در pH برابر مقدار ۱۱ بود. طبق تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی عدم تأثیر pH بر ریخت شناسی ذرات تأیید و کاهش اندازه ذرات با افزایش میزان pH مشاهده شد. طبق نتایج مغناطیس سنج نمونه مرتعش تمامی پارامترهای مغناطیسی با افزایش میزان pH افزایش یافت به طوری که بیشترین میزان مغناطیس شدن اشباع و نیروی وادارندگی برابر با مقادیر به ترتیب ۵۵/۶۱ emu/g و ۲۸۰۵ Oe برای نمونه سنتز شده در pH برابر ۱۱ حاصل شد. همچنین در این نمونه بیشترین اتلاف انعکاس مقادیر ۶/۷ dB- و ۹/۸ dB- در فرکانس های به ترتیب ۱۱/۶ GHz و ۱۴/۶ GHz در باند X و ku بود.

باشد.

کلیدواژه ها: هگزافریت باریم، سل-ژل، اندازه ذرات، pH

Investigation of the Effect of pH in the Sol-Gel Process on Physical, Magnetic and Microwave Absorption Characteristics of Barium Hexaferrite Nanostructure

A. Afzali, V. Mottaghtalab*, S. S. Seyyed Afghahi

University of Guilan

(Received: 23/07/2016; Accepted: 30/01/2017)

Abstract

In this study, barium hexaferrite nano particles were synthesized with different size distribution via sol-gel combustion method under different pH of 7, 9 and 11. Phase behavior, morphology and magnetic properties of final product were investigated respectively using X-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and vibrating sample magnetometer (VSM). Also electromagnetic parameters of synthesized samples were evaluated using vector network analyzer (VNA) in the X and Ku bands. The XRD results showed the formation of pure single phase of barium hexaferrite with average crystallite size of about 70 nm while pH value was 11. The SEM micrographs showed no significant influence of pH on the crystal morphology. However, at the higher the pH value, the particle size was lowered. According to VSM results, all magnetic parameters increase with pH. The maximum value of saturation magnetization and coercivity force were obtained as 55.61emu/g and 2805 Oe respectively for the synthesized sample at pH 11. Also, this sample had maximum reflection loss of about -6.7 dB and -9.8 dB at matching frequency of 11.6 GHz and 14.6 GHz in X and ku bands respectively.

Keywords: Barium Hexaferrite, Sol-Gel Combustion, Particle Size, pH

۱. مقدمه

Mn_{0.1}Fe_{11.8}O₁₉ خواص جذب امواج ماکروویو در فرکانس GHz ۱۲-۸ با ضخامت ۲mm دارای بیشینه جذب dB -۸- مشاهده شده است [۱۳].

یانگ و همکارانش [۱۴] در بررسی جذب ماکروویو بر روی کامپوزیت PANI-BaFe₁₂O₁₉-CoFe₂O₄ بیشینه افت انعکاس dB -۳۶- در فرکانس GHz ۹/۸ را نشان دادند. یان وانگ و همکارانش [۱۵] بر صفحات گرافنی کامپوزیت PPy-BaFe₁₂O₁₉/Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ را پراکنده نمودند و بیشینه افت انعکاس با ۱۰٪ گرافن dB -۲۵/۵- در فرکانس GHz ۹/۸ بوده است. همچنین شمس اعلم و همکارانش [۱۶ و ۱۷] با دوپ کردن باریم توسط فلزات دیگر پهنای باند افت انعکاسی قابل قبولی به منظور جذب امواج ماکروویو در باند X و Ku به دست آوردند. بیشینه پهنای باند GHz ۲/۸ در فرکانس GHz -۱۶/۶- ضخامت ۲/۳mm بوده است.

روش سنتز نانو ذرات این نوع از مواد مغناطیسی بسیار پر اهمیت است و در بهبود خواص ساختاری و مغناطیسی آن‌ها مؤثر است. تحقیق‌های انجام شده نشان داده است که ویژگی‌های فیزیکی نانو ذرات از طریق مراحل ساخت تحت تأثیر قرار می‌گیرد. به طوری که اندازه ذرات، توزیع اندازه ذرات، ریخت‌شناسی و فضای بین ذرات بیشترین تأثیر را از روش مورد استفاده می‌پذیرد. روش‌های مختلفی برای تهیه هگزافریت باریم وجود دارد که از این میان می‌توان به روش‌های هم رسوبی [۱۷ و ۱۸]، سل-ژل احتراقی [۱۹]، هیدروترمال [۲۰] و غیره اشاره کرد.

در بین این روش‌ها، سل-ژل روشی مناسب برای سنتز نانو ذرات مغناطیسی است فرایند سل-ژل حذف مایع از سل سبب تشکیل ژل خواهد شد و اندازه و شکل دانه‌های تشکیل شده به وسیله نحوه تبدیل سل به ژل کنترل می‌شود. از جمله مزایای روش سل-ژل احتراقی مخلوط کردن مواد اولیه به صورت یونی است به طوری که بلورشدگی بعدی می‌تواند در دمای نسبتاً پایین رخ دهد و این امر نیز به نوبه خود باعث تولید ذرات با اندازه کوچک‌تر می‌شود [۲۱-۲۴]. در فرایند سل-ژل انتقال سل به حالت ژل اغلب به وسیله تغییر pH و یا تغییر غلظت محلول به دست می‌آید. مواد اولیه برای تهیه سل معمولاً نمک‌های فلزات معدنی یا ترکیبات آلی فلزی مثلاً آلکوکسیدهای فلزی هستند. فرآوری نانو ذرات به صورت سل-ژل قابلیت تولید محصولی با درصد وزنی بالا و دست یافتن به نانو ساختاری یکنواخت در دمای پایین را داراست. از دیگر مزایای این روش تهیه نانو ذراتی با ساختاری از پیش تعیین شده مطابق با شرایط تجربی انتخاب شده، کنترل خوب اندازه ذره، کنترل میکرو ساختارها و هموزنی محصولات را می‌توان نام برد. از پارامترهای اصلی مؤثر روی

محافظت و جذب امواج الکترومغناطیسی از جمله مباحث مهم و نوین در گستره علوم نظامی و آموزه‌های دفاعی، ایمنی و محافظت در برابر شناسایی دستگاه‌ها و تجهیزاتی راداری و مادون قرمز است. بنابراین توسعه روش‌ها و به کارگیری مواد جدید در طراحی و ساخت تجهیزات محافظ در برابر امواج ضروری است. مبحث رادار گریزی و پنهان کاری ادوات و تجهیزات نظامی از دید رادار دشمن، از دهه‌های قبل مورد توجه صنایع نظامی و پژوهشگران بخش دفاعی قرار داشته است. هدف از آن جلوگیری از آشکارسازی و ردیابی حسگرهایی مانند رادار، مادون قرمز نزدیک و حرارتی است [۱-۴].

فریت‌ها گروه مهمی از مواد مغناطیسی شامل اکسیدهای فلزی هستند و به عنوان مواد جاذب ماکروویو استفاده می‌شوند. انرژی امواج ماکروویو در فرکانس رزونانسی ماده مورد نظر، به واسطه چرخش دیواره‌های حوزه‌های مغناطیسی اتلاف می‌شود. در حال حاضر از فریت‌ها برای جاذب‌های امواج الکترومغناطیسی در اتاق‌های محافظ و محفظه‌های آزمون محصولات امواج الکترومغناطیسی و قطعات جدید فرکانس ماکروویو استفاده می‌شود [۵-۷]. کاربرد گسترده فریت‌ها به عنوان مواد جاذب رادار به دلیل تراوایی مغناطیسی بالا، مغناطیس شدن بالا و خواص دی‌الکتریک خوب آن‌ها در بسامدهای ماکروویو است. فریت‌های متداول شامل اسپینل‌ها، گارنت‌ها و فریت‌های هگزائگونال هستند. در سال‌های اخیر توجه زیادی به فریت‌های هگزائگونال به عنوان مواد جاذب رادار شده است. یکی از انواع فریت‌های هگزائگونال، فریت باریم BaFe₁₂O₁₉ است [۸ و ۹].

در دهه اخیر استفاده از هگزافریت‌ها به واسطه کاربردهای خارق‌العاده آن رشد روزافزونی داشته است که در این رابطه می‌توان به کاربرد آن به عنوان یک جزء الکترونیکی در موبایل و وسایل ارتباط بی‌سیم در فرکانس‌های ماکروویو و گیگاهرتز، جاذب امواج الکترومغناطیسی برای EMC، RAM و فناوری استتار (به ویژه در رابطه با فریت‌های نوع X و U) و همچنین به عنوان مواد کامپوزیتی اشاره نمود [۱۰-۱۲].

فریت‌های نوع M هگزائگونال با کاهش برهمکنش میدان مغناطیسی می‌توانند در جذب امواج ماکروویو به کار روند و مواد جاذب رادار خوبی هستند. یون‌های مغناطیسی می‌توانند توسط یون‌های دو ظرفیتی خارج شده و گزارش شده است که خواص مغناطیسی با افزایش نانو مغناطیس افزایش می‌یابد. حضور یون‌های باریم بزرگ و ساختار بلوری بهینه شده باعث می‌شود که هگزافریت باریم خواص مغناطیسی برخلاف اسپینل‌ها داشته باشند. برای ترکیبات پودری هگزائگونال فریتی BaCo_{0.5}Ti_{0.5} و

با درجه خلوص ۹۹/۹٪ بودند.

۲-۲. سنتز نانو ساختار هگزافریت باریم

در این پژوهش هگزافریت باریم خالص ($BaFe_{12}O_{19}$) در دو حالت مختلف به روش سل-ژل احتراقی سنتز شد. در حالت اول بدون استفاده از هر گونه عامل اضافی فرایند صورت پذیرفت، اما در حالت دوم یک نوع فعال سطحی پلیمری مورد استفاده قرار گرفت. محلول‌های آبی نمک‌های فلزی شامل نیترات باریم ($Ba(NO_3)_2$) و نیترات آهن ۹ آبه ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) با توجه به نسبت استوکیومتری ۱ به ۱۲ جهت تولید هگزافریت باریم به صورت جداگانه تهیه و سپس در دمای ۵۰ درجه سلسیوس توسط همزن مغناطیسی به یکدیگر اضافه شدند. سپس اسید سیتریک به سوسپانسیون حاصل اضافه شد به طوری که نسبت مولار مجموع نمک‌های فلزی و اسیدسیتریک برابر مقدار ۱:۱ ثابت در نظر گرفته شده بود. سپس از سورفکتانت پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) در سل تشکیل شده به منظور کنترل اندازه ذرات استفاده شد. در نهایت pH محلول با استفاده از محلول آمونیاک ۵٪ در مقادیر ۷، ۹ و ۱۱ تنظیم شد. در دمای ۸۰ درجه سلسیوس محلول ابتدا به سل سپس در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت به ژل تبدیل شد. برای تکمیل فرایند خشک شدن و حذف کامل حلال آلی، در مرحله بعد نمونه مورد نظر در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت داخل اون قرار گرفت و ژل خشک به دست آمد.

در نهایت نمونه‌های سنتز شده با شیب دمایی هر دقیقه ۵ درجه سلسیوس داخل کوره در شرایط هوای آزاد به مدت ۱ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس و به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۱۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفت و به طور کامل کلسینه شد سپس نمونه‌های تهیه شده با شیب دمایی سابق تا دمای اتاق خنک شد و نانو ساختار در شکل و اندازه مناسب تشکیل شد.

۲-۳. بررسی خواص پودر مغناطیسی

نمودارهای آنالیز پراش اشعه ایکس^۱ با استفاده از دستگاه Philips PW1800 با تابش ($Cu K\alpha$) 0.15418nm و عملکرد در ۴۰ kV و ۳۰ mA در محدوده ۷۰-۱۰ درجه سلسیوس بررسی شد. جهت بررسی ریخت‌شناسی پودر از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۲ مدل Hitachi S4160 (Cold Field Emission) استفاده شد. به منظور بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌های سنتز شده خواص مغناطیسی در دمای اتاق در میدان ۱۰۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ Oe در فرکانس ۲۵ Hz با دستگاه مغناطیس سنج نمونه مرتعش^۳ دانشگاه کاشان اندازه‌گیری شد.

سینتیک واکنش‌های رشد، هیدرولیز، واکنش‌های تراکم (در نتیجه ساختار و ویژگی‌های ژل، شامل حلال، دما، ماهیت و غلظت آغازگرهای به کار رفته) pH و هم زدن است [۲۵ و ۲۶]. تاکنون پژوهش‌های مختلفی در راستای سنتز این ترکیب به روش سل-ژل احتراقی صورت گرفته است. روش‌های سنتز پایه آبی به شدت حساس به pH هستند، به طوری که این پارامتر بر روی مواردی همچون تشکیل فریت، اندازه ذرات و درجه بلورشدگی مؤثر است؛ بنابراین pH از جمله پارامترهایی است که می‌تواند خواص فیزیکی و شیمیایی نانو ذرات را به شدت تحت تأثیر قرار دهد [۲۹-۲۷]. نتایج به دست آمده توسط سورینگ و همکارانش [۳۰] نشان می‌دهد که تنها پیش ماده غنی از باریم موجب رسیدن به فاز خالص M بدون ترکیب $\alpha-Fe_2O_3$ به عنوان فاز ثانویه در روش سل ژل می‌گردد. از طرف دیگر نسبت‌های آهن به باریم کمتر از ۹ موجب ایجاد ترکیب $BaFe_2O_4$ به عنوان فاز ثانویه به جای آن می‌شود. رسوب‌دهی FeOOH در محدوده pH بین ۳ تا ۹ به وسیله $BaCO_3$ در برابر pH با ۹ به روش هم رسوبی توسط پشلاوا و همکارانش [۳۱] با استفاده از مخلوط استوکیومتری نمک‌ها و آمونیاک صورت گرفته است. آن‌ها متوجه شدند در روش هم رسوبی تغییرات pH در محدوده ۹-۳ به طور بالقوه بر روی رسوب‌گذاری Fe^{+3} تأثیر ندارد. همچنین در این حالت فریت BaM در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس شروع به تشکیل می‌کند و در نهایت در دمای ۹۵۰ به صورت تک فاز درمی‌آید. در این تحقیق pH بهینه برای رسوب‌گذاری FeOOH برای تهیه BaM خالص برابر ۴/۳ است. هم‌زمان با آن ذرات ژل خشک شده با حداقل ابعاد هندسی تشکیل می‌شود و پس از کلسینه کردن در دمای ۹۵۰ سلسیوس ذرات BaM بزرگ به دست می‌آید. در این حالت ذرات به دست آمده دارای یک توزیع یکنواخت از صفحه‌های هگزاگونال با خواص مغناطیسی خوب است.

در این پژوهش، روش مقرون به صرفه و آسان سل-ژل احتراقی به منظور سنتز این ترکیب با سورفکتانت پلی‌اتیلن گلیکول استفاده شد و با تغییر مقدار pH محلول اولیه خواص فیزیکی، مغناطیسی و جذب امواج ماکروویو ترکیب‌های مورد نظر در دو باند فرکانسی X و Ku مورد بررسی قرار گرفت

۲. بخش تجربی

۲-۱. مواد اولیه

برای تولید نانو ساختار هگزافریت باریم، نیترات باریم ($Ba(NO_3)_2$) و نیترات آهن ۹ آبه ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)، اسید سیتریک ($C_6H_8O_7$)، محلول آمونیاک (NH_4OH)، پلی‌اتیلن گلیکول ($C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$) از شرکت مرک تهیه شدند. همه مواد شیمیایی

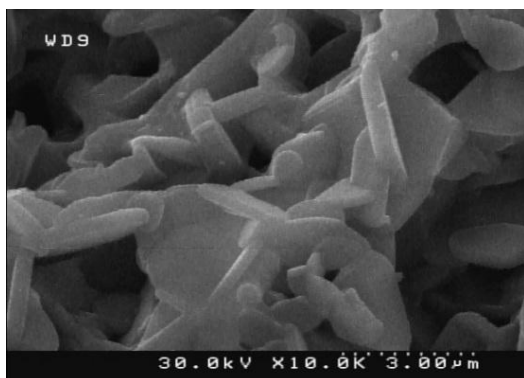
^۱ X-ray Powder Diffraction (XRD)

^۲ Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

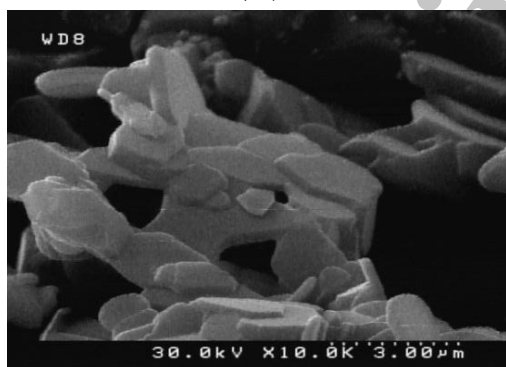
^۳ Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

۲-۳. بررسی ریخت‌شناسی از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی

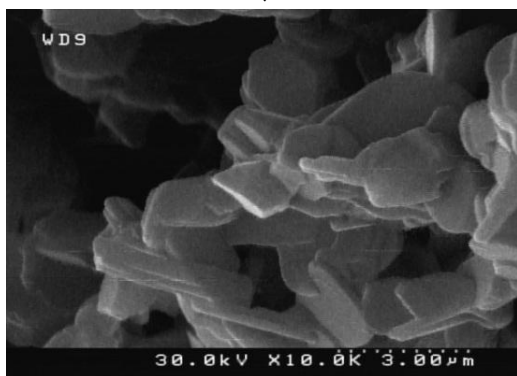
شکل (۲) نشان دهنده تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های سنتز شده با pHهای ۷، ۹ و ۱۱ است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در تمامی حالات ریخت‌شناسی ذرات به شکل هگزاگونال صفحه‌ای و با رئوس کاملاً مشخص هستند. این مواد با ریخت‌شناسی هگزاگونال صفحه‌ای مواد مناسبی برای کاربردهای جذب امواج راداری محسوب می‌شوند. طبق تصاویر تهیه شده pH تا حدودی بر ریخت‌شناسی ذرات تأثیری نداشته و صرفاً منجر به کاهش در اندازه ذرات شده است. متوسط اندازه ذرات در pHهای ۷، ۹ و ۱۱ به ترتیب در محدوده ۶۲۰-۵۷۰، ۴۹۰-۴۶۰ nm و ۴۰۰-۳۵۰ nm هستند.



(الف)



(ب)



(ج)

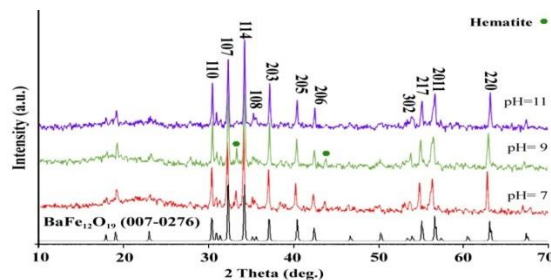
شکل ۲. تصاویر حاصل از الکترون‌های ثانویه از نمونه‌های سنتز شده در pH (الف) ۷، (ب) ۹ و (ج) ۱۱.

میزان جذب امواج ماکروویو در محدوده باندهای X (۱۲/۴ GHz) و ku (۱۸-۱۲/۴ GHz)، پس از آماده‌سازی نمونه‌ها به ترتیب در ابعاد ۵×۱۰×۲۵ mm و ۵×۷×۱۵ mm به گونه‌ای که به میزان ۵۰٪ پودر در زمینه پارافین به طور کامل پخش شده بود، از دستگاه آنالیز شبکه بردار^۱ Agilent 8510 استفاده شد.

۳. نتایج و بحث

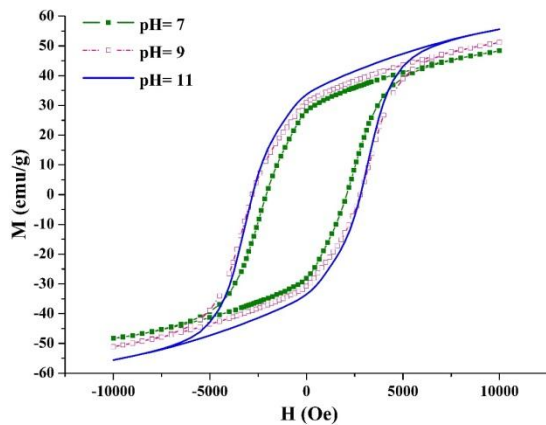
۱-۳. بررسی فازی از طریق پراش اشعه ایکس

الگوهای پراش اشعه ایکس پودرهای آنیل شده در دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس در شکل (۱) آورده شده است. در هر کدام از الگوهای پراش اشعه ایکس فاز غالب مربوط به فاز هگزافریت باریم است. در pH پایین حضور فاز ناخالصی هماتیت به مقدار جزئی در الگوی پراش مشاهده می‌شود. با افزایش pH به میزان ۹ ترکیب تک فاز هگزافریت باریم با درجه بلورینگی مناسب در مقایسه با الگوی پراش باریم هگزافریت استاندارد به شماره کارت ۰۲۷۶-۰۰۷ تشکیل شده است. این احتمال وجود دارد که در pHهای پایین یون‌های آزاد که عامل تشکیل فازهای ثانویه هستند در محلول باقیمانده باشند؛ بنابراین در pHهای پایین کاتیون‌های فلزی نمی‌توانند با سیترات به طور کامل تشکیل عقده دهند. ولی در pHهای بالا امکان تشکیل کمپلکس‌های سیترات بسیار پایدار در محلول وجود داشته که منجر به توزیع یکنواخت‌تر یون‌های آهن (Fe^{3+}) و باریم (Ba^{2+}) در محلول می‌شود که در نهایت این مسئله افزایش احتمال تشکیل تک فاز هگزافریت باریم را فراهم می‌نماید [۳۲-۳۴]. بنابراین اهمیت pH محلول به منظور دستیابی به ترکیب تک فاز قابل چشم‌پوشی است. این امر در توافق خوبی با پژوهش‌های انجام شده توسط جانلیانگ و همکارانش دارد. آن‌ها در بررسی‌هایشان نشان دادند که با افزایش pH مقدار فازهای ثانویه $BaCO_3$ و $Fe_2O_3 \cdot \gamma$ کاهش پیدا کرده و باعث تبدیل پودرها از فازهای چندگانه به فاز تکی می‌شوند [۳۵]. همچنین میانگین اندازه بلورها توسط رابطه شرر در نمونه‌هایی با pH برابر مقادیر ۷، ۹ و ۱۱ به ترتیب ۸۷، ۷۶ و ۷۰ نانو متر محاسبه شد.



شکل ۱. الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده در pHهای مختلف.

^۱ Vector Network Analyzer (VNA)



شکل ۳. حلقه پسماند نمونه‌های هگزافریت باریم سنتز شده در pHهای مختلف.

جدول ۱. مقادیر مربوط به پارامترهای مغناطیسی نمونه‌های سنتز شده

نمونه	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	M_r (emu/g)
pH=7	۴۸/۳۱	۲۱۴۰/۱	۲۸/۰۵
pH= 9	۵۱/۱۵	۲۸۰۰	۳۰/۸۷
pH= 11	۵۵/۶۱	۲۸۰۵	۳۳/۶۵

۴-۳. بررسی خواص جذب امواج ماکروویو در باندهای X و Ku

فریت باریم و ترکیبات جایگزین شده آن به دلیل داشتن ضریب تراوایی مغناطیسی بالا، فرکانس تشدید مغناطیسی و مغناطیس شدن بالا و خواص دی‌الکتریکی مناسب به عنوان جاذب‌های امواج ماکروویو در محدوده GHz مورد توجه قرار گرفته‌اند. 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.

میزان اتلاف انعکاس یک ماده جاذب امواج الکترومغناطیس تحت برخورد عمودی و با پستی فلزی با توجه به مقدار امپدانس ورودی آن طبق نظریه خطوط انتقال با فرمول زیر مشخص می‌شود که Z_{in} توسط معادله زیر به پارامترهای مغناطیسی ماده جاذب ارتباط پیدا می‌کند [۵].

$$R(\text{dB}) = 20 \log \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right| \quad (2)$$

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right) f \cdot d \right] \quad (3)$$

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 است. شکل (۴) نشان دهنده میزان اتلاف امواج ماکروویو در محدوده فرکانسی باندهای X (۸-۱۲/۴۴ GHz) و Ku (۱۲/۴-۱۸ GHz) مربوط به نمونه‌های هگزافریت باریم

۳-۳. بررسی خواص مغناطیسی

به منظور بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌ها از مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش استفاده شد. گشتاور مغناطیسی برای ترکیب هگزافریت باریم از طریق فرمول زیر و حاصل جمع گشتاورهای مغناطیسی یون‌های آهن در مکان‌های کریستالوگرافی مختلف محاسبه می‌شود [۳۲]:

$$\vec{m} = 2\vec{a} + 2\vec{b} + 12\vec{k} + \leftarrow 4f_1 + \leftarrow 4f_2 \quad (1)$$

مکان‌های با اسپین پایین مانند $4f_1$ و $4f_2$ هر کدام به وسیله دو یون آهن اشغال می‌شوند، در حالی که مکان‌هایی با اسپین بالا همانند $2a$ و $2b$ هر کدام توسط ۱ یون آهن اشغال می‌شوند و موقعیت $12k$ توسط ۶ یون آهن اشغال می‌شود.

بر اساس این مدل ساده، گشتاور مغناطیسی فاز خالص هگزافریت باریم $20\mu_B = 4 \times 5\mu_B$ است [۳۲]. چرا که یون‌های Ba^{2+} دارای هیچ گشتاور مغناطیسی نیستند در این صورت گشتاور مغناطیسی کل μ برای ترکیب هگزافریت باریم تماماً به واسطه گشتاورهای مغناطیسی خنثی نشده یون‌های آهن است. به منظور بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌های سنتز شده از مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش در دمای اتاق استفاده شد. مشخصه‌های مغناطیسی نمونه‌های تولیدی در جدول (۱) آورده شده است.

همان‌طور که در شکل (۳) ملاحظه می‌شود pH تأثیر به سزایی بر خواص مغناطیسی از جمله نیروی وادارندگی و مغناطیس شدن اشباع داشته که ناشی از تغییر در اندازه ذرات و درجه بلوری است. انرژی ذرات مغناطیسی در میدان اعمالی خارجی متناسب با درجه بلورشدگی و اندازه ذرات از طریق تعداد مولکول‌های موجود در هر ممان مغناطیسی است [۳۲ و ۳۳]. نیروی وادارندگی نانو ذرات مغناطیسی به شدت وابسته به عواملی همچون آنیزوتروپی مغناطیس بلوری، میکرو کرنش‌ها، واکنش‌های درون‌ذره‌ای، دما، اندازه و شکل نانو ذرات است.

با افزایش pH و کاهش در اندازه و ورود ذرات به محدوده تک دامنه طبق نظریه Stoner-Wohlfarth [۳۲-۳۴]، افزایش در نیروی وادارندگی دور از انتظار نیست. همچنین با افزایش pH مقادیر مربوط به مغناطیس شدن اشباع افزایش پیدا می‌کند که ناشی از کاهش فاز ناخالصی هماتیت در ترکیب نهایی هست. اصولاً واکنش بین ذرات مغناطیسی و غیر مغناطیسی بر روی آنیزوتروپی مغناطیسی تأثیر گذاشته و منجر به تغییر خواص مغناطیسی نمونه خواهد شد. در تمامی حالات با توجه به مساحت زیاد حلقه پسماند، نمونه‌های سنتز شده به عنوان مواد سخت مغناطیس هستند.

ماکروویو به داخل نمونه جاذب و خالی‌ها و پیوندهای آویخته (Dangling Bonds) ماده را مستعد به قطبش در یک میدان الکترومغناطیسی می‌نمایند.

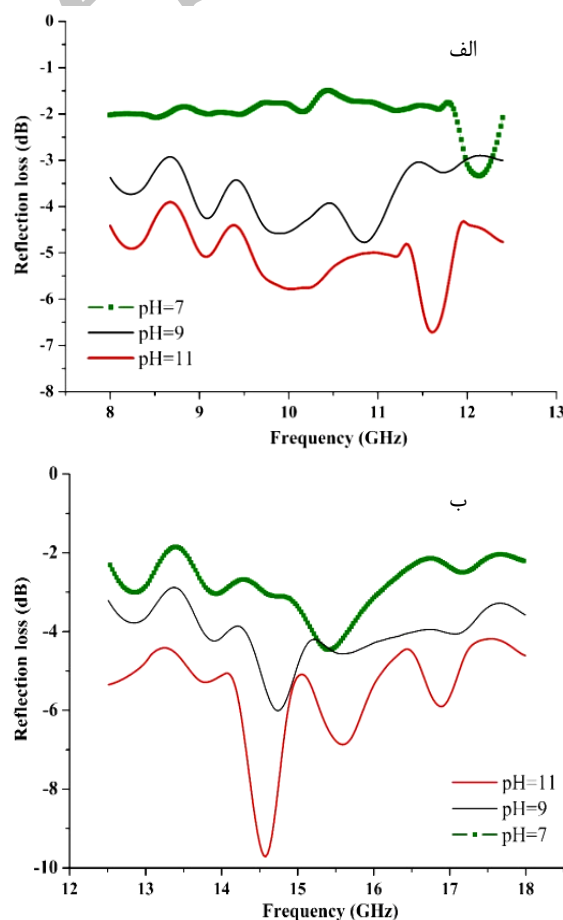
ذرات در مقیاس نانو علاوه بر دارا بودن مساحت سطحی بالا، دارای تعداد بی‌شماری از اتم‌ها بر روی سطح خود هستند. از آنجایی که مولکول هگزافریت باریم متشکل از اتم‌های متفاوتی است، اتم‌های موجود بر روی سطح دانه بلوری دارای وضعیت‌های کثوردینامیسیونی مختلفی است. زمانی که اندازه دانه اکسیدهای کامپوزیتی نانو بلوری کاهش می‌یابد، تعداد اتم‌هایی با حالت کثوردینامیسیونی اشباع نشده افزایش می‌یابد و در نتیجه پلاریزاسیون بین‌سطحی و پراکندگی چندگانه به عنوان یکی از مهم‌ترین فاکتورهای جذب مطرح می‌شود.

از طرفی یکی دیگر از دلایل احتمالی در رابطه با افزایش میزان جذب رشد غیر هموزن ذرات است. طبق بررسی‌های ژو و همکاران [۳۶] نسبت ابعادی ذرات تأثیر به‌سزایی در کاهش انعکاس ایفا می‌کند. این پدیده منجر به تشکیل حفرات شبکه‌ای در سیستم شده که منجر به نفوذ بیشتر امواج و نتیجه افزایش بیشتر میزان اتلاف انرژی موج برخوردی خواهد شد. هر چه میزان نسبت تفاوت ابعادی ذرات بیشتر باشد به همان نسبت اندازه حفرات تشکیل شده بزرگ‌تر خواهد شد و این امر کاهش هر چه بیشتر میزان انعکاس مستقیم از سطح جاذب خواهد شد [۳۷]. نتایج این تحقیق در مقایسه با تحقیقات مشابه انجام شده توسط تینگ و همکارانش بیشترین افت انعکاس ۴dB در فرکانس ۱۱GHz دست یافتند [۳۸]. اعلم و همکارانش [۳۹] با جذب کمتر از ۲dB در هگزافریت باریم سنتز شده دارای پهنای باند و افت انعکاس بیشتری است به همین منظور مواد نانو ساختار هگزافریت باریم سنتز شده به جهت داشتن میدان‌های مغناطیسی بسیار کوچک پهنای باند و افت انعکاسی مناسب به عنوان جاذب مغناطیسی مناسب می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند.

۴. نتیجه‌گیری

در این مقاله، نانو ساختارهای هگزافریت باریم تحت مقادیر pH مختلف سنتز شد. نتایج نشان داد که در تمامی حالات فاز غالب فاز هگزافریت باریم است که با افزایش pH درجه بلورشدگی افزایش و از میزان ناخالصی موجود در الگوی پراش کاسته شد. با افزایش pH اندازه ذرات کاهش و درجه بلورشدگی افزایش یافت که ناشی از تشکیل کمپلکس‌های سیترات بسیار پایدار در محلول و به همین ترتیب توزیع یکنواخت‌تر یون‌های آهن (Fe^{3+}) و باریم (Ba^{2+}) در محلول بود. خواص مغناطیسی مواد مغناطیسی به شدت تحت تأثیر اندازه ذرات و درجه بلورشدگی بوده و طبق بررسی‌های صورت گرفته با افزایش میزان pH به مقدار ۱۱

سنتز شده با pHهای مختلف است. در نمونه سنتز شده با ۱۱ pH= در فرکانس‌های ۱۱/۶ و ۱۴/۶ GHz بیشترین میزان تلفات انعکاس به ترتیب برابر ۶/۷ dB و ۹/۸ dB در باندهای X و Ku حاصل شد. این در صورتی است که در نمونه سنتز شده با ۹ pH= در فرکانس‌های ۱۰/۸ و ۱۴/۸ GHz بیشترین میزان تلفات انعکاس برابر ۴/۷ dB و ۶ dB در باندهای X و Ku حاصل شد. کمترین میزان تلفات انعکاس در هر دو باند مربوط به نمونه سنتز شده در ۷ pH= برابر مقادیر ۳/۴۵ dB و ۴/۵ dB به ترتیب در فرکانس‌های ۱۵/۴ GHz و ۱۲/۱ GHz در باندهای X و Ku حاصل شد. بررسی نتایج پژوهش‌های صورت گرفته حاکی از افزایش تانژانت‌های اتلاف‌های دی‌الکتریکی و مغناطیسی با کاهش متوسط اندازه ذرات است. علت این پدیده ناشی از تغییر در پارامترهای شبکه و اندازه ذرات است [۳۴]. آنچه مشخص است حداقل اتلاف انعکاس با کاهش اندازه ذرات افزایش یافته است و طبق نتایج مشاهده شد که نمونه با pH برابر ۱۱ دارای جذب بهتری نسبت دو نمونه دیگر است.



شکل ۴. منحنی‌های تغییرات جذب نسبت به بسامد نمونه‌های سنتز شده در باندهای، الف) X و ب) Ku

هر چه اندازه ذرات در مقیاس نانو کوچک‌تر باشد، چگالی بالای عیوب نقطه‌ای همچون جای منجر به نفوذ راحت‌تر موج

- [12] Asghari, M.; Ghasemi, A.; Paimozd, E.; Morisako, A. "Evaluation of Microwave and Magnetic Properties of Substituted $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ and Substituted $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ /multi-Walled Carbon Nanotubes Nanocomposites"; *Mater. Chem. Phys.* 2013, 143, 161-166.
- [13] Meshrama, M. R.; Agrawala, N. K.; Bharoti Sinhaa, B.; Misrab, P. S. "Characterization of M-Type Barium Hexagonal Ferrite-Based Wide Band Microwave Absorber"; *J. Magn. Magn. Mater.* 2004, 271, 207-214.
- [14] Ting, Y.; Ying L.; Miao, L. "Excellent Microwave Absorption Property of Ternary Composite: Polyaniline- $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ - CoFe_2O_4 Powders"; *J. Alloys Compd.* 2015, 12-25.
- [15] Yan, W.; Ying, H.; Juan, D. "Synthesis and Enhanced Electromagnetic Absorption Properties of Polypyrrole- $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ / $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ on Graphene Nanosheet"; *Synth. Met.* 2014, 196, 125-130.
- [16] Kavosh, M.; Ghasemi, A.; Moradi, M.; Alam, R. S. "Wideband Electromagnetic Wave Absorber Using Doped Barium Hexaferrite in Ku-Band"; *J. Alloys Compd.* 2011, 509, 8398-8400.
- [17] Alam, R. S.; Kavosh, M.; Moradi, M.; Ghasemi, A. "The Role of Matching Thickness on the Wideband Electromagnetic Wave Suppressor Using Single Layer Doped Barium Ferrite"; *J. Magn. Magn. Mater.* 2011, 323, 1040-1043.
- [18] Liu, J.; Liu, P.; Zhang, X.; Pan, D.; Zhang, P.; Zhang, M. "Synthesis and Properties of Single Domain Sphere-Shaped Barium Hexa-Ferrite Nano-Powders Via an Ultrasonic-Assisted Co-Precipitation Route"; *Ultrason. Sonochem.* 2015, 23, 46-52.
- [19] Mozaffari, M.; Taheri, M.; Amighian, J. "Preparation of Barium Hexaferrite Nanopowders by the Sol-Gel Method, Using Goethite"; *J. Magn. Magn. Mater.* 2009, 321, 1285-1289.
- [20] Zhao, L.; Lv, X.; Wei, Y.; Ma, C.; Zhao, L. "Hydrothermal Synthesis of Pure $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ Hexaferrite Nanoplatelets under High Alkaline System"; *J. Magn. Magn. Mater.* 2013, 332, 44-47.
- [21] Mandizadeh, S.; Soofivand, F.; Salavati-Niasari, M. "Sol-Gel Auto Combustion Synthesis of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ Nanoceramics by Using Carbohydrate Sugars as a Novel Reducing Agent"; *Adv. Powder Tech.* 2015, 26, 1348-1354.
- [22] Mosleh, Z.; Kameli, P.; Poorbaferani, A.; Ranjbar, M.; Salamati, H. "Structural, Magnetic and Microwave Absorption Properties of Ce-Doped Barium Hexaferrite"; *J. Magn. Magn. Mater.* 2016, 397, 101-107.
- [23] Alange, R. C.; Khirade, P. P.; Birajdar, S. D.; Humbe, A. V.; Jadhav, K. M. "Structural, Magnetic and Dielectrical Properties of Al-Cr Co-Substituted M-Type Barium Hexaferrite Nanoparticles"; *J. Mol. Struct.* 2016, 1106, 460-467.
- [24] Manikandan, M.; Venkateswaran, C. "Effect of High Energy Milling on the Synthesis Temperature, Magnetic and Electrical Properties of Barium Hexagonal Ferrite"; *J. Magn. Magn. Mater.* 2014, 358-359, 82-86.
- [25] Andris, S. "Sol-Gel Auto-Combustion Synthesis of Spinel-Type Ferrite Nanomaterials"; *J. Mater. Sci.* 2012, 6, 128-141.
- [26] Tavakoli, A.; Sohrabi, M.; Kargari, A. "A Review of Methods for Synthesis of Nanostructured Metals with Emphasis on Iron Compounds"; *Chem. Papers* 2007, 61, 151-170.
- [27] Xu, X.; Park, J.; Hong, Y. K.; Lane, A. M. "Synthesis and

بیشترین مقادیر مغناطیس شدن اشباع ($55/61$ emu/g) و نیروی واداردنگی (2805 Oe) حاصل شد. همچنین حداقل میزان اتلاف انعکاس برای نمونه سنتز شده با pH برابر ۱۱ برابر مقادیر dB $-6/7$ و $-9/8$ در فرکانس‌های به ترتیب $11/6$ GHz و $9/8$ GHz در باندهای X و Ku حاصل شد و در مقایسه با تحقیقات مشابه انجام شده دارای افت انعکاس بیشتری است که ناشی از کاهش اندازه ذرات در این حالت و افزایش تعداد اتم‌هایی با حالت کنوریدیناسیونی اشباع نشده در سطح ذرات و در نتیجه پلاریزاسیون بین سطحی و پراکندگی چندگانه بوده است. به همین منظور این مواد به جهت داشتن میدان‌های مغناطیسی بسیار کوچک پهنای باند و افت انعکاسی مناسب به عنوان جاذب مغناطیسی مناسب می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند.

۵. مراجع

- [1] Lidong, L.; Yuping, D.; Lixin, M.; Shunhua, L.; Zhen, Y. "Microwave Absorption Properties of a Wave-Absorbing Coating Employing Carbonyl-Iron Powder and Carbon Black"; *Appl. Surf. Sci.* 2010, 257, 842-846.
- [2] Panbo, L.; Ying, H.; Xiang, Z. "Enhanced Electromagnetic Absorption Properties of Reduced Graphene Oxide-Polypyrrole with NiFe_2O_4 Particles Prepared with Simple Hydrothermal Method"; *Mater. Lett.* 2014, 120, 143-146.
- [3] Jun, L.; Yongbao, F.; Tai, Q. "Synthesis, Characterization, and Microwave Absorption Properties of Fe-40wt%Ni Alloy Prepared by Mechanical Alloying and Annealing"; *J. Magn. Magn. Mater.* 2011, 323, 3071-3076.
- [4] Maddah, B.; Tavakoly, A.; Yasaghei, M.; Qane Garebagh, Y. "Radar Absorption Properties of Nanocomposite Based on Polyaniline" *Passive Defence Sci. & Tech.* 2013, 2, 103-108.
- [5] Fengying, G.; Ruiqing, L.; Jijing, X.; Lianchun, Z.; Shucui, G. "Electromagnetic Properties and Microwave Absorption Enhancement of $\text{Ba}_{0.85}\text{RE}_{0.15}\text{Co}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ -Polyaniline Composites: RE=Gd, Tb, Ho"; *Colloid. Polym. Sci.* 2014, 292, 2173-2183.
- [6] Keyhan, N.; Ghasemi, A.; Sharbati, A.; Alam, R. S.; Choopani, S. "Structural, Magnetic and Microwave Absorption Characteristics of $\text{BaCo}_x\text{Mn}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_{12-4x}\text{O}_{19}$ "; *Mater. Chem. Phys.* 2009, 113, 717-720.
- [7] Madah, B.; Davoudi, A.; Khakbaz, M. R. "Investigation of X Frequency Microwave Absorbance of Ferrite Nano-Composite in Polyurethane Matrix"; *Advanced Defence Sci. & Tech.* 2016, 6, 1-8.
- [8] Yamamori, K.; Toshiba, R.; Komukai, K.; Suzuki, T. "High Density Recording Characteristics for Ba-Ferrite Flexible Disk"; *IEEE Trans. Magn.* 1986, 22, 1188 - 1190.
- [9] Mangui, H.; Yu, O.; Wenbing, C.; Longjiang, D. "Magnetic Properties of Ba-M-Type Hexagonal Ferrites Prepared by the Sol-Gel, Method with and without Polyethylene Glycol Added"; *J. Am. Ceram. Soc.* 2009, 474, 185-189.
- [10] Pullar-Robert, C. "Hexagonal Ferrites: A Review of the Synthesis, and Applications of Hexaferrite Ceramics Properties"; *Prog. Mater. Sci.* 2012, 57, 1191-1334.
- [11] Stergiou, C.; Litsardakis, G. "Rare Earth Substituted Hexagonal Ferrites for Electromagnetic Absorber Applications Recent Advances and Critical Issues"; *J. Surf. Interf. Mater.* 2014, 2, 79-87.

- [34] Seyyed-Ebrahimi, A.; Masoudpanah, S. M. "Effects of pH and Citric Acid Content on the Structure and Magnetic Properties of MnZn Ferrite Nanoparticles Synthesized by a Sol-Gel Autocombustion Method"; *J. Magn. Magn. Mater.* 2014, 357, 77-81.
- [35] Junliang, L.; Wei, Z.; Cuijing, G.; Yan, Z. "Synthesis and Magnetic Properties of Quasi-Single Domain M-Type Barium Hexaferrite Powders Via Sol-Gel Auto-Combustion: Effects of Ph and the Ratio of Citric Acid to Metal Ions (CA/M)"; *Alloys Compd.* 2009, 479, 863-869.
- [36] Zhao, B.; Fan, B.; Xie, Y.; Zhang, R. "Effect of Particle Sizes on the Microwave Absorption Properties of Mono Dispersed Ni Sub Microspheres"; *Int. J. Light Electron Optics* 2015, 126, 4597-4600.
- [37] Kaur, T.; Srivastava, A. K. "Effect of pH on Magnetic Properties of Doped Barium Hexaferrite"; *Int. J. Mech. Eng. & Tech.* 2013, 3, 171-173.
- [38] Ting, T. H.; Wu, K. H. "Synthesis, Characterization of Polyaniline/BaFe₁₂O₁₉ Composites with Microwave-Absorbing Properties"; *J. Magn. Magn. Mater.* 2010, 322, 2160-2166.
- [39] Alam, R. S.; Moradi, M.; Rostami, M.; Nikmanesh, H.; Moayedi, R.; Bai, Y. "Structural, Magnetic and Microwave Absorption Properties of Doped Ba-Hexaferrite Nanoparticles Synthesized By Co-Precipitation Method"; *J. Magn. Magn. Mater.* 2015, 381, 1-9.
- Characterization of Hollow Mesoporous BaFe₁₂O₁₉ Spheres"; *J. Solid State Chem.* 2015, 222, 84-89.
- [28] Tan, G.; Chen, X. "Structure and Multiferroic Properties of Barium Hexaferrite Ceramics"; *J. Magn. Magn. Mater.* 2013, 327, 87-90.
- [29] Pashkova, E. V.; Solovyova, E. D. "Effect of Preparation Conditions on Fractal Structure and Phase Transformations in the Synthesis of Nanoscale M-Type Barium Hexaferrite"; *J. Magn. Magn. Mater.* 2011, 323, 2497-2503.
- [30] Surig, C.; Hempel, K. A.; Sauer, C. "Influence of Stoichiometry on Hexaferrite Structure"; *J. Magn. Magn. Mater.* 1996, 158, 268-269.
- [31] Pashkova, E. V.; Solovyova, E. D.; Kotenko, I. E.; Kolodiazhnyi, T. V.; Belous, A. G. "Effect of Preparation Conditions on Fractal Structure and Phase Transformations in the Synthesis of Nanoscale M-Type Barium Hexaferrite"; *J. Magn. Magn. Mater.* 2011, 323, 2497-2503.
- [32] Chawla, S. K.; Mudsainiyan, R. K.; Meena, S. S.; Yusuf, S. M. "Sol-Gel Synthesis, Structural and Magnetic Properties of Nanoscale M-Type Barium Hexaferrites BaCo_xZr_xFe_{12-2x}O₁₉"; *J. Magn. Magn. Mater.* 2014, 350, 23-29.
- [33] Ali, I.; Islam, M. U.; Awan, M. S.; Ahmad, M. "Effects of Ga-Cr Substitution on Structural and Magnetic Properties of Hexaferrite (BaFe₁₂O₁₉) Synthesized by Sol-Gel Auto-Combustion Route"; *J. Alloys Compd.* 2013, 547, 118-125.

Archive of SID