



بررسی اثر پارامترهای فرآیندی روی خواص مغناطیسی، الکتریکی و جذب الکترومغناطیس رنگدانه نانوساختار استرانسیم هگزاگونال فریت

سید محمد معروفی^۱، علی اصغر صباغ الوانی^{۲*}، حسن سامعی^۳، رضا سلیمی^۳

۱- کارشناس ارشد، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

۲- دانشیار، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۹۱۶۳۷۱۴۴

۳- دکترا، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۹۱۶۳۷۱۴۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۳/۲۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۱/۲۳ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۷/۸/۳۰

چکیده

رنگدانه نانوساختار استرانسیم هگزاگونال فریت نوع M با ساختار شیمیایی $SrFe_{12}O_{19}$ در دماهای ۹۰۰-۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد با روش‌های هم‌رسوبی و پچینی تهیه شدند. آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، مغناطومتر نمونه مرتعش (VSM) و تحلیل گر برداری شبکه (VNA) جهت بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و دی الکتریک نانوذرات تهیه شده انجام گردید. با توجه به نتایج XRD، فاز استرانسیم هگزاگونال فریت در تمامی نمونه‌ها فاز غالب بوده و مقادیر شبکه بلوری تشکیل شده با تئوری آن سازگاری دارد. نتایج VSM و VNA نیز نشان داد که افزایش دمای کلسیناسیون، مغناطیس اشباع را افزایش و ثابت دی الکتریک را کاهش داده و بنابراین، نانوساختارهای سنتز شده قابلیت کاربرد در پوشش‌های جاذب رادار در فرکانس‌های بالا را دارا می‌باشند. واژه‌های کلیدی: رنگدانه نانوساختار، هگزا فریت استرانسیم، سل-ژل پچینی، ثابت دی الکتریک.

Investigating the Effect of Process Parameters on the Magnetic, Electrical and Electromagnetic Properties of Nanostructured Strontium Hexagonal Ferrite Pigment.

S. M. Maroofi, A. A. Sabbagh Alvani*, H. Sameie, R. Salimi

Color and Polymer Research Center (CPRC), Amirkabir University of Technology, P. O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

Received: 12-06-2017

Accepted: 12-02-2018

Available online: 21-11-2018

Abstract

M-type substituted strontium hexaferrite nanostructures were synthesized by pechini sol-gel route. The ferrites were investigated by using X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), vibrating sample magnetometer (VSM) and performing network analyzer (PNA). In accordance with diffraction patterns, no extra peak was observed for the pure samples. VSM and PNA results showed that the saturation magnetization increased and the dielectric constant decreased with increasing calcination temperature. According to results, the synthesized nanoparticles are suitable for use in high frequency absorbers. J. Color Sci. Tech. 12(2018), 193-206©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Nanostructure pigment, Strontium hexaferrite, Pechini sol-gel, Dielectric constant.

۱- مقدمه

هگزافریت‌های نوع M ($M=Ba, Sr, Pb$) $(MFe_{12}O_{19})$ اکسیدهای فرومغناطیس با اهمیتی هستند که به دلیل خواص مغناطیسی قابل توجه آن‌ها، در کاربردهای مختلفی مانند آهنرباهای دائمی، ثبت داده و همچنین در تجهیزات مایکروویو و بسامد بالا استفاده می‌شود. این مواد به خاطر میدان اجباری یا کوئرسیویتی ذاتی^۱ بالا، آنیزوتروپی بلوری^۲ شدید و قیمت پایین مورد توجه می‌باشند. به علاوه هگزافریت‌های نوع M بسیار پایدار بوده و مقاومت الکتریکی بالایی دارند.

یون‌های دو ظرفیتی باریم، استرانسیم و سرب که شعاع یونی^۳ نزدیک به یون‌های دو ظرفیتی اکسیژن دارند می‌توانند در فریت‌های هگزگونال نوع M قرار گیرند. خاطر نشان می‌شود که این نوع از مواد به عنوان مواد مغناطیسی دائمی کاربردهای وسیعی در محیط‌های دی‌الکتریک^۴ یافته‌اند. در کلیه تجهیزات الکتریکی یا الکترونیکی که در آنها به مواد مغناطیسی دائمی احتیاج است، استرانسیم هگزافریت $(SrFe_{12}O_{19})$ به عنوان موادی که خواص مناسبی در رابطه با میکروساختار و ریخت‌شناسی از خود ارائه می‌نمایند، می‌توان بهره برد. این در حالی است که کاهش اندازه ذرات به حصول مزیت‌هایی نظیر مقادیر کثوردیناسی بالا، قابلیت استفاده در بسامدهای بالا، قیمت پایین، مقاومت بالا در برابر حرارت و همچنین خواص ضد خوردگی مناسب منجر می‌شود.

استفاده از فریت‌های نوع اسپینل به دلیل محدودیت اسنوکس^۵ پایین و در نتیجه نفوذپذیری پایین در محدوده بسامدهای بالا، محدود شده است. در مقایسه با فریت‌های با ساختار اسپینل و گارنت، هگزگونال فریت‌ها آنیزوتروپیک بوده و میدان آنیزوتروپی مگنتوبلوری ذاتی بالاتری از خود نشان می‌دهند. به دلیل آنیزوتروپی سطحی^۶، رزونانس طبیعی در این مواد در محدوده بسامدهای گیگاهرتز رخ می‌دهد که این استفاده از آنها را به عنوان جاذب‌های با بسامد بالا ممکن می‌سازد.

فریت‌های هگزگونال در باند بسامدی بالا (مانند جاذب امواج مایکروویو) استفاده شوند. به علاوه این مواد قابلیت استفاده به عنوان لایه محافظ امواج الکترومغناطیس و فناوری اختفا^۷ را از خود نشان می‌دهند. از این رو فریت‌های هگزگونال نوع M، طبقه خاصی از مواد جاذب محسوب می‌شوند که به خاطر اتلاف‌های مغناطیس و دی‌الکتریک در باند بسامد مایکروویو، امروزه بیشتر مورد توجه

قرار گرفته‌اند.

معمولاً مقاومت ویژه فریت‌ها بسیار بالا است اگرچه اتلاف مغناطیسی این مواد از فرومغناطیس بودن آنها، جذب رزونانسی حوزه‌های مغناطیسی متحرک^۸ و رهاسازی اسپینی^۹ در میدان‌های الکترومغناطیسی متناوب در بسامد بالا نشأت می‌گیرد.

برای مواد اتلاف‌کننده دو شرط مورد نیاز است؛ نخست آنکه می‌بایست مشخصه‌های مقاومت ظاهری^{۱۰} جاذب با مقاومت ظاهری ذاتی فضای آزاد^{۱۱} هماهنگی داشته باشد. این مساله مستلزم آن است که تا ثابت دی‌الکتریک^{۱۲} و نفوذپذیری مغناطیسی مواد با یکدیگر معادل باشند. شرط دوم نیز این است که امواج الکترومغناطیس برخوردی وارده شده و به سرعت توسط لایه جاذب تضعیف شده و در نتیجه موج برخوردی را تا دامنه قابل قبول کاهش دهد [۱-۳].

در پژوهشی که توسط کومار^{۱۳} و همکارانش در سال ۲۰۱۶ انجام گرفت [۴]، نانوکامپوزیت استرانسیم هگزگونال فریت به روش هم‌رسوبی در دماهای ۴۰۰ الی ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شد. نتایج نشان داد که در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد فاز Fe_3O_4 تشکیل می‌شود و با گذر از دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل فاز هگزگونال شروع می‌شود و در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد به خلوص کامل از فاز استرانسیم هگزگونال فریت می‌رسد. همچنین نتایج آزمون VSM نشان داد که کامپوزیت‌های تشکیل شده دارای خاصیت فرومغناطیس و سوپرپارامغناطیس است.

در مطالعه‌ای که توسط مالیک^{۱۴} و همکارانش در سال ۲۰۰۷ انجام گرفت [۵]، پودرهای هگزافریت باریم به دو روش هم‌رسوبی و حالت جامد تهیه شد و ویژگی‌های الکتریکی آنها به عنوان تابعی از شرایط کلسیناسیون و فرکانس مورد ارزیابی قرار گرفت که این مسئله متناسب با نوع کاربرد می‌تواند اهمیت مضاعفی پیدا کند. خواص دی‌الکتریک هگزافریت‌های باریم در دمای اتاق و برای محدوده ۱ مگاهرتز تا ۱ گیگاهرتز بررسی شد.

در این پژوهش مشاهده شد که مقادیر بالای گذردهی الکتریکی مختلط و مقادیر تانژانت اتلاف، تا حد زیادی با فرکانس ثابت ماندند اما با افزایش دمای کلسیناسیون هر دو مقدار به تدریج افزایش داشتند تا اینکه با گذر از دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، افزایش چشمگیری برای این مقادیر حاصل شد. نتایج حاصل از الگوهای پراش پرتو ایکس بیانگر خلوص فازی بیشتر نمونه تهیه شده به روش هم‌رسوبی در مقایسه با نمونه تهیه شده به

8- Resonance absorption of moving magnetic domains

9- Spin relaxation

10- Impedance

11- Free space

12- Dielectric constant

13- Kumar

14- Malic

1- Intrinsic coercivity

2- Crystal anisotropy

3- Ionic radius

4- Dielectric media

5- Snokes limit

6- In plane anisotropy

7- Stealth technology

میکروویو کامپوزیت شامل هگزگونال استرانسیم فریت مورد مطالعه قرار گرفت. برای این منظور سه نوع کامپوزیت، یکی بر پایه هگزافریت استرانسیم خالص، دیگری هگزافریت استرانسیم تلفیح شده با مقادیر متفاوت یون‌های Mn-Sn-Ti و همچنین هگزافریت استرانسیم تلفیح شده به همراه ۲۰ درصد حجمی MWCNT از لحاظ ساختاری و خواص مغناطیسی و جذب میکروویو مقایسه شدند.

آزمون‌های طیف‌سنجی زیر قرمز^۴ و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۵ نشان دادند که نانوذرات $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x=0,1,2$) به خوبی به سطح خارجی MWCNT ها متصل شده‌اند. همچنین آزمون اسپکتروسکوپی موزایر^۶ نشان داد کاتیون‌های غیرمغناطیسی Mn^{2+} - Sn^{4+} - Ti^{4+} در ساختار شبکه هگزگونال قرار گرفتند.

شایان ذکر است، با افزایش مقدار یون‌های ناخالصی، مغناطیس اشباع و همچنین کوئرسیویتی کاهش می‌یابند که این مقادیر با اضافه شدن ۲۰ درصد وزنی MWCNT به کامپوزیت مورد نظر، مجدداً کاهش یافتند. از سوی دیگر خاصیت جذب امواج الکترومغناطیس، با تلفیح یون‌های یاد شده، بهبود یافته و بهبود این خاصیت با اضافه شدن ۲۰ درصد وزنی MWCNT قابل توجه بوده است و در نهایت مشاهده شد که با افزایش ضخامت پوشش جذب، جذب انجام شده از محدوده K_{II} به باند X شیفیت پیدا می‌کند [۶].

امروزه تحقیقات فراوانی در راستای سنتز مواد مغناطیسی جهت پوشش‌های جاذب امواج الکترومغناطیس در حال انجام می‌باشد. با توجه به اینکه فرآیندهای سنتز این مواد می‌تواند خصوصیات پوشش نهایی را به شدت تغییر دهد بررسی تاثیر روش سنتز در این پژوهش از توجه بیشتری برخوردار بوده است [۱۰-۶]. از طرفی دیگر نکته قابل توجهی که می‌توان در تحقیقات اخیر مشاهده نمود استفاده از روش سل ژل پیش ماده پلیمری برای ساخت نانو مواد است. در مقابل تحقیقات انجام شده در سنتز هگزگونال فریت‌ها به روش پیش ماده پلیمری بسیار محدودتر گزارش شده است و در این مقاله به بررسی اثر سنتز با این روش در مقایسه با روش هم‌رسوبی و همچنین بررسی اثر دمای کلسیناسیون روی خواص مواد در هر دو روش پرداخته شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش، نمک‌های فلزات شامل نیترات استرانسیم، نیترات آهن، اسید سیتریک، اتیلن گلیکول، آب مقطر

روش حالت جامد است. همچنین فاز نهایی در روش هم‌رسوبی در دمای کمتری نسبت به روش حالت جامد تشکیل می‌شود و اندازه ذرات نیز در روش هم‌رسوبی کوچک‌تر هستند [۶].

در پژوهشی دیگر که توسط لایبندی^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۰ انجام گرفت [۷]، فریت‌های باریم بر اساس فرمول شیمیایی $(\text{BaO}_2:n\text{Fe}_2\text{O}_3)$ با اندازه ذرات مختلف به روش سرمایی سنتز گردید. فرآیند کلسیناسیون در بازه دمایی ۹۵۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱،۵ تا ۶ ساعت انجام شد. در این پژوهش تلاش شد تا بهترین شرایط سنتز این نوع پودرها از نقطه نظر نسبت مولی، دمای زینترینگ و همچنین اندازه ذرات برای روش سرمایی تعیین گردد [۶].

در مرحله اول، مقادیر ۵،۵، ۵،۷ و ۵،۹ برای n در نظر گرفته شد. بهترین خواص مغناطیسی از جمله مغناطیس اشباع و کوئرسیویتی در نسبت مولی معادل با ۵،۷ و ۵،۵ به دست آمد. برای بررسی اثر شرایط کلسیناسیون بر روی ساختار و خواص مغناطیسی، تاثیر دمای کلسیناسیون برای نمونه $n = 5,7$ مورد ارزیابی قرار گرفت و افزایش دمای کلسیناسیون، سبب افزایش بلورینگی و مغناطیس اشباع شد. در مرحله آخر از پژوهش نیز تاثیر اندازه ذرات بر روی خواص مغناطیسی برای نمونه‌های تهیه شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴،۵ ساعت مورد مطالعه قرار گرفت. هگزگونال فریت‌های باریم تک فاز با اندازه بزرگتر از ۶۳ میکرون، مناسب‌ترین خواص مغناطیسی را از خود نشان دادند.

درموتا^۲ و همکارانش در سال ۲۰۱۲ [۸]، دو نوع فیلر مغناطیسی شامل مگنتیت و هگزافریت استرانسیم را به روش هم‌رسوبی تهیه کردند، و تاثیر آنها را بر روی خواص مغناطیسی و مشخصه‌های جاذب میکروویو کامپوزیت بر پایه پلی‌فنیلن سولفید در محدوده ۴۰۰ مگاهرتز تا ۳۲ گیگاهرتز مورد بررسی قرار دادند. برای این منظور، محلول‌های پیش ساز با نسبت مولی مختلف $\text{Sr}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ تهیه و در دماهای ۶۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شدند. نتایج نشان داد که فریت‌های دارای ساختار اسپینل برای جذب امواج الکترومغناطیس در محدوده فرکانسی با گیگاهرتز کم، مناسب بودند. در حالی که هگزگونال فریت‌ها در محدوده فرکانس‌های با گیگاهرتز بالا جذب مناسبی را ارائه می‌دهند. بنابراین کامپوزیت تشکیل شده از مخلوط فیلرهای مغناطیسی ذکر شده، می‌تواند یک جاذب مناسب الکترومغناطیس با محدوده جذب وسیع باشد [۶].

همچنین در پژوهشی دیگر در سال ۲۰۱۴ که توسط جمالیان و همکارانش صورت گرفت [۹]، اثر کربن نانوتیوب‌های چند دیواره^۳ و همچنین تلفیح یون‌های Mn-Sn-Ti به ساختار هگزگونال استرانسیم فریت تهیه شده به روش سل ژل، بر روی خواص مغناطیسی و جذب

4- Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

5- Field emission scanning electron microscopy (FESEM)

6- Mössbauer spectroscopy

1- Lawindy

2- Drmota

3- Multi-walled carbon nanotubes (MWCNT)

قرار گرفت تا اجزا آلی آنها از بین برود و پودر سیاه رنگی بدست آید. در حین عملیات حرارتی در این دما، وجود هوا در محیط ضروری می باشد تا واکنش سوختن اجزا آلی به وقوع بپیوندد. این واکنش سوختن می تواند با شعله وری همراه باشد.

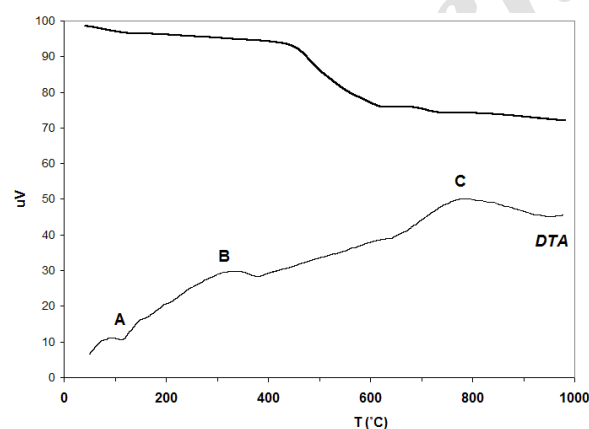
۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز حرارتی

پس از تهیه پیش ساز رنگدانه ها، در گام نخست به منظور بررسی ویژگی های حرارتی و پیش بینی واکنش های صورت گرفته در حین فرآیند حرارت دهی، از آزمون های حرارتی هم زمان استفاده گردید. در شکل ۱ نمودار مربوط به آزمون حرارتی تفاضلی و وزن سنجی حرارتی برای نمونه تهیه شده به روش هم رسوبی قابل مشاهده می باشد.

منحنی وزن سنجی حرارتی نشان می دهد که کاهش وزنی معادل با ۲۷.۵٪ در حین فرآیند حرارت دهی پیش سازها از دمای اتاق تا حدود ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد رخ می دهد که این مسئله می تواند به حذف آب های تبلور و باقی مانده نسبت داده شود [۴].

منحنی های مربوط به آزمون حرارتی تفاضلی و وزن سنجی حرارتی برای نمونه تهیه شده به روش هم رسوبی را می توان به سه مرحله تقسیم کرد؛ مرحله اول، در محدوده دمایی ۲۰۰-۱۰۰ درجه سانتی گراد شاهد پیک گرماگیر حاصل از حذف رطوبت و خروج آب از نمونه می باشیم. مرحله دوم در محدوده ۴۰۰-۲۹۰ درجه سانتی گراد پیک گرمازای مربوطه بیانگر آغاز تبدیل هیدروکسید استرانسیم و کبالت به اکسیدهای آنها می باشد. مرحله سوم پیک گرمازای نهایی در دمای ۷۶۰ درجه سانتی گراد رخ داده و پیش بینی می شود که تشکیل فاز هگزاگونال فریت در این دما آغاز شود [۳۱].



شکل ۱: آزمون حرارتی تفاضلی و وزن سنجی حرارتی برای نمونه تهیه شده به روش هم رسوبی.

به عنوان حلال و هیدروکسید سدیم جهت تنظیم pH و افزایش همگنی بودند.

۲-۲- تجهیزات

برای بررسی رفتار حرارتی از دستگاه TGA و DTA هم زمان استفاده گردید. جهت بررسی تبدیلات فازی و ارزیابی شدت بلورینگی در حین عملیات حرارت دهی و همچنین تخمین اندازه بلورکها، از آزمون پراش پرتو ایکس (XRD, Bruker AXS:P8) با تشعشع Cu-K α radiation (1.5405 Å) جهت تحلیل الگوهای آزمون پراش پرتو ایکس نیز از مجموعه اطلاعات JCPDS کمک گرفته شد. بررسی های ریز ساختاری نانوذرات، توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل FE-SEM; Mira TESCAN انجام شد. با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج مرتعش نمونه، ساخت شرکت مغناطیس کوپر، خواص مغناطیسی و با استفاده از دستگاه PNA مدل E8361C و جعبه پروب دما بالای مدل 85070E، گذردهی نسبی و تانژانت تلفات نانوساختارهای سنتز شده اندازه گیری گردید.

۳-۲- روش کار

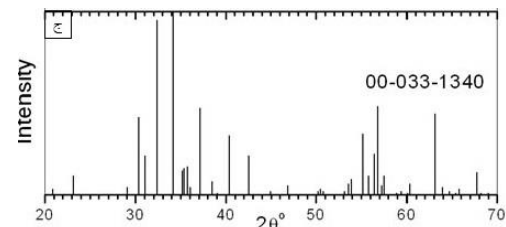
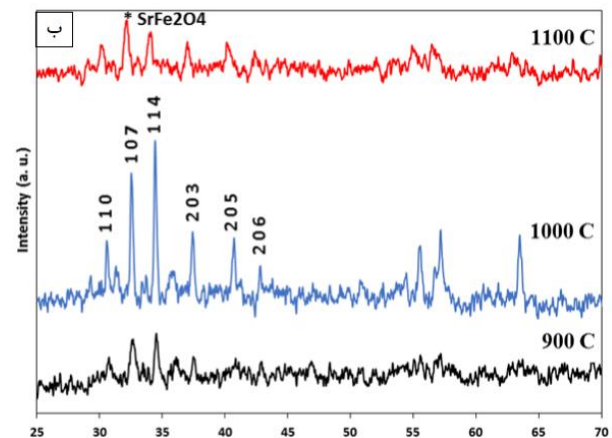
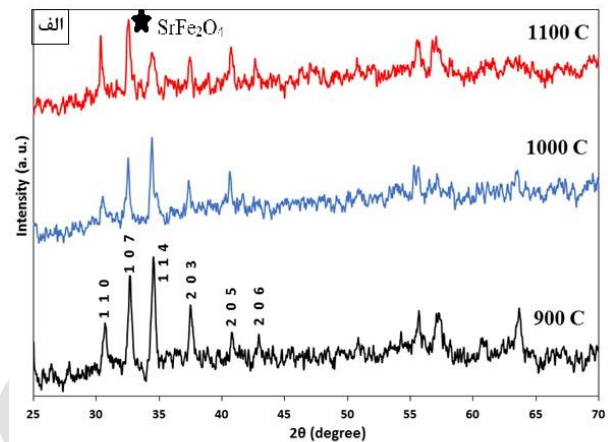
به منظور تهیه پیش ماده نانوبلورها به روش هم رسوبی، ابتدا محلولی حاوی مقادیر استوکیومتری از نیترات های فلزی و آب دی یونیزه تهیه شد و سپس محلول حاصل در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد همراه با هم وزن مغناطیسی به مدت ۲ ساعت حرارت داده شد تا محلولی شفاف به دست آمد. پس از حصول اطمینان از یکنواختی و شفافیت محلول، به تدریج pH محلول با افزودن قطره های محلول هیدروکسید سدیم (عامل رسوب) افزایش داده شد و در pH حدود ۱۲ ثابت شد. در مرحله بعد، رسوبها با اتانل و آب دی یونیزه به دقت شستشو داده شد و توسط قیف بوخنر روی کاغذ صافی جمع آوری گردید و درون آون خشک شدند و برای کلسیناسیون در دماهای ۹۰۰-۱۱۰۰ درجه سانتی گراد آماده گردیدند.

جهت تهیه پودرها به روش سل ژل پچینی^۱ ابتدا اسید سیتریک در آب مقطر حل شد و به کمک هم وزن مغناطیسی در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد اختلاط صورت گرفت. سپس نمک های کاتیونی با نسبت استوکیومتری به محلول اسیدی افزوده شد و محلول سیاه رنگی بدست آمد. پس از کوئوردینه شدن کاتیون های فلزی توسط یون های سیترات، اتیلن گلیکول با نسبت مولی ۶۰ به ۴۰ (اسید سیتریک به اتیلن گلیکول) به محلول اضافه شد. بشر حاوی محلول در آن در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد نگه داشته شد تا ژل گرانبویی حاصل آید. سپس ژل به دست آمده در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد

1- Pechini

۳-۲- آنالیز پراش اشعه ایکس

به منظور بررسی تغییرات فازی و نیز تصدیق حضور و خلوص فاز $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ نمونه‌های کلسینه شده در دماهای ۹۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت آزمون فازی پراش پرتو ایکس قرار گرفتند. الگوهای پراش پرتوی ایکس برای نمونه‌های تهیه شده به روش هم‌رسوبی و پیش ماده پلیمری به ترتیب در شکل ۲ قسمت الف و ب نشان داده شده است. طبق این شکل می‌توان گفت تطابق قابل قبولی بین این الگوها و الگوی مربوط به فاز $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ در مجموعه JCPDS (شماره ۱۳۴۰-۳۳) مشاهده می‌شود.



شکل ۲: الگوهای پراش پرتوی ایکس نمونه‌های تهیه شده در دماهای مختلف به روش: الف) هم‌رسوبی ب) پیش ماده پلیمری و ج) استاندارد.

در الگوهای ارائه شده، حضور فاز هگزگونال فریت توسط پیک‌های (110) ، (107) و (114) به عنوان فاز غالب قابل اثبات می‌باشد. با توجه به شکل ۱ الف در روش هم‌رسوبی با کاهش دما از ۱۱۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد کلیه پیک‌های مربوط به فاز هگزگونال فریت تقویت می‌شوند. به عبارت دیگر، شدت ضعیف پیک‌ها در نمونه کلسینه شده در دمای ۱۱۰۰ درجه، نشان دهنده پایین بودن میزان بلورینگی رنگدانه به دست آمده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. همچنین میزان خلوص فازی برای نمونه کلسینه شده در دمای ۹۰۰ درجه نسبت به دو نمونه دیگر بهبود یافته است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پهنای پیک‌های اصلی نانوبلورهای تهیه شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، در مقایسه با دو نمونه دیگر کاهش یافته است که خود می‌تواند گواهی بر رشد مناسب ذرات کلسینه شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد باشد. همچنین با افزایش شدت پیک‌های مرتبط با جهات (107) و (114) در نمونه مذکور، افزایش در اندازه حوزه‌ها را می‌توان نتیجه گرفت و می‌توان انتظار داشت که ویژگی‌های الکترومغناطیسی نیز در نهایت بهبود یابد [۱۱].

همان‌طور که در شکل ۲-ب مشخص است، شدت ضعیف پیک‌ها برای نمونه تهیه شده به روش پیش ماده پلیمری در دمای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان دهنده پایین بودن میزان بلورینگی پیش ماده بدست آمده در این دما می‌باشد [۱۲]. با دقت بیشتر در الگوی پراش این نمونه‌ها همان‌طور که انتظار میرفت خلوص فازی رنگدانه با انجام عملیات کلسیناسیون در دمای بالاتر تا جایی که از دمای تف‌جوشی گذر نکرده، افزایش می‌یابد و پس از آن کاهش خلوص فازی رنگدانه مشاهده شد [۱۳]. با توجه به تطابق الگوی نمونه‌های کلسینه شده در دماهای ۹۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد با کارت استاندارد از مجموعه اطلاعات JCPDS به شماره ۳۳-۱۳۴۰ تشکیل ساختار بلوری هگزگونال فریت تایید می‌گردد. شدت نسبتا بالای پیک‌های پراش در نمونه کلسینه شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد حاکی از بلورینگی مناسب برای این نمونه است [۱۴]. از سوی دیگر انتظار می‌رود که با افزایش شدت پیک‌های اصلی هگزگونال (110) ، (107) و (114) ، خلوص فازی افزایش یابد و با افزایش خلوص فازی مورد نظر خواص مغناطیسی و الکتریکی رنگدانه‌های تهیه شده بهبود یابد [۱۵].

همچنین با قرار دادن نمونه مورد نظر تحت دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، این نمونه از حالت پودری خارج شده و تمایل به حالت سخت‌شدگی (شبه شیشه) پیدا نمود. با افزایش دما از ۱۰۰۰ به ۱۱۰۰ سانتی‌گراد احتمال داده می‌شود که ساختار بلوری $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ در آستانه تخریب و تف‌جوشی^۱ قرار گرفته است. طبق بررسی‌های انجام شده، فازهای $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ و SrFe_2O_4 هر دو در محدوده دمایی ۶۵۰ - ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل می‌شوند و در دمای تقریبا

1- Sintering

مقایسه نیست. در نهایت می‌توان گفت در هر دو روش به دلیل استفاده از یک محیط مایع، اجزای تشکیل دهنده در مقیاس مولکولی با یکدیگر ترکیب می‌شوند در نتیجه فاز خالص مورد نظر می‌تواند در دماهای کلسیناسیون پایین شکل گیرد [۲۳].

۳-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

به منظور بررسی تاثیر دمای کلسیناسیون بر ریزساختار رنگدانه‌های نهایی، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده گردید. از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی جهت بررسی ریزساختار پودر رنگدانه‌های تهیه شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به روش هم‌رسوبی و نمونه تهیه شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به روش پیش ماده پلیمری استفاده گردید که در شکل ۳ این تصاویر قابل مشاهده می‌باشند.

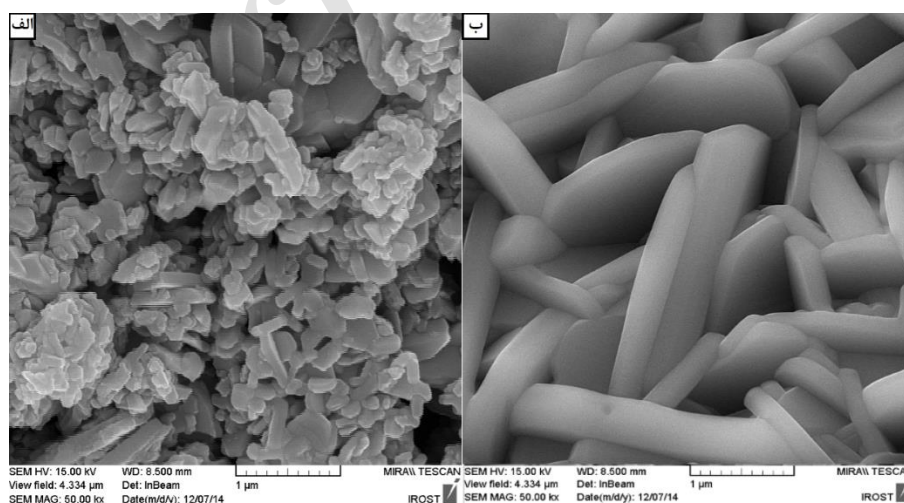
- 1- Debay-Scherrer
- 2- Full Width at Half Maximum (FWHM)
- 3- Crystal growth

۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، تبدیل به فاز سوم مایع $Sr_2Fe_6O_{11}$ شده که تا دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد نیز پایدار می‌باشد [۱۶، ۱۷]. با استفاده از الگوهای به دست آمده از آزمون پراش پرتو ایکس و معادله دبای-شرر^۱ سعی شد تا اندازه بلورک‌ها برای هر سه نمونه تخمین زده شود. اندازه بلورک‌ها (D_{hkl}) از طریق محاسبه پهنای پیک در نصف شدت بیشینه^۲ (FWHM) صفحه بلوری (۱۱۴) محاسبه شد [۱۸].

با توجه به مقادیر بدست آمده در جدول ۱، قابل مشاهده است که با تغییر دمای کلسیناسیون در روش هم‌رسوبی تغییرات بسیار زیادی در مقادیر محاسبه شده به وجود نیامده است. محدوده تغییرات اندازه بلورک‌ها در تمامی نمونه‌ها زیر ۴۰ نانومتر تخمین زده شده است و تطابق خوبی با مقادیر گزارش شده دارد [۲۲]. نتایج نشان می‌دهد رشد بلورها^۳ و در نتیجه اندازه آنها برای نمونه تهیه شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به روش پیش ماده پلیمری افزایش یافته است. از آنجا که فاز تشکیل شده برای نمونه ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد با بقیه نمونه‌ها متفاوت است، اندازه بلورک آن قابل

جدول ۱: مقادیر متوسط اندازه بلورک، ثابت شبکه، چگالی و حجم سلول واحد بدست آمده از آزمون پراش پرتو ایکس برای رنگدانه‌های تهیه شده.

$d_{x\text{-ray}}$ (g/cm ³)	V_{cell} (Å ³)	c (Å)	a (Å)	D_{hkl} (nm)	دمای سنتز (°C)	روش سنتز
۵,۱۸	۶۸۰,۵۴	۲۳,۱۲	۵,۸۳	۲۵	۹۰۰	هم‌رسوبی
۴,۹۶	۶۹۶,۷۸	۲۳,۳۹	۵,۸۶	۲۸	۱۰۰۰	
۴,۹۲	۶۹۹,۹۴	۲۳,۳۰	۵,۸۸	۲۶	۱۱۰۰	
۵,۲۴	۶۷۱,۸۷	۲۲,۹۹	۵,۸۰	۱۸	۹۰۰	پیش ماده پلیمری
۵,۱۷	۶۸۱,۱۵	۲۲,۹۸	۵,۸۴	۴۰	۱۰۰۰	
۴,۹۹	۷۰۵,۶۵	۲۳,۱۰	۵,۹۳	۲۰	۱۱۰۰	



شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شده (الف) به روش هم‌رسوبی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و (ب) به روش پیش ماده پلیمری در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد.

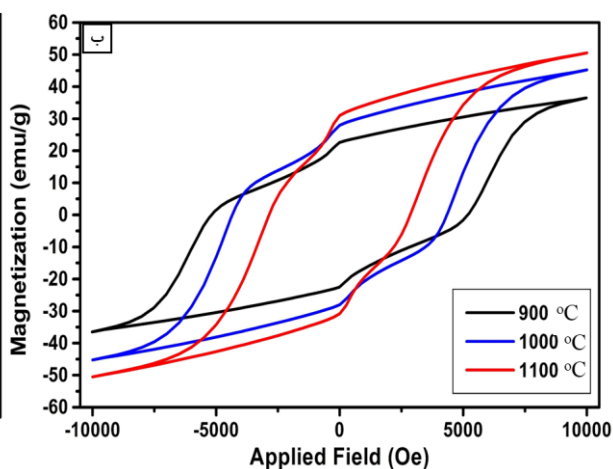
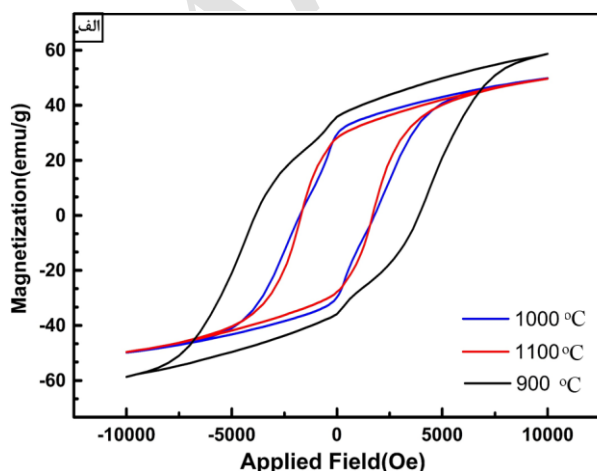
در نهایت می‌توان گفت خواص مغناطیسی و الکتریکی رنگدانه‌ها، به ویژگی‌های ریزساختاری نظیر اندازه و شکل دانه‌ها، مرز دانه‌ها و عیوب بلوری^۵ وابستگی نزدیکی دارد [۲۵]. همچنین رنگدانه‌هایی با ابعاد نانو با دانه‌هایی مجزا از یکدیگر، از نظر پخش شونده‌گی^۶ و خواص مغناطیسی و الکتریکی برای ساخت پوشش‌های سطوح مناسب‌تر می‌باشند.

۳-۴- آزمون مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی

به منظور بررسی تاثیر دمای کلسیناسیون بر روی خواص مغناطیسی رنگدانه‌ها از مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) استفاده گردید که شکل ۴ و جدول ۲ نتایج به دست آمده را نشان می‌دهند. واضح است که تمامی نمونه‌ها رفتار هیسترسیس داشته که این امر بیانگر فری مغناطیس بودن رنگدانه‌ها است.

در روش هم‌رسوبی همانطور که با نتایج آزمون پراش پرتو ایکس تایید گردید، برخلاف نمونه تهیه شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، نمونه‌های آماده شده در دماهای ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به بلورینگی و خلوص فازی مطلوب دست نیافته‌اند و همین امر می‌تواند دلیل اصلی مشاهده خواص مغناطیسی ضعیف‌تر در آنها باشد [۲۸]. اما در روش پیش ماده پلیمری تغییر در مقدار مغناطیس اشباع با افزایش دمای کلسیناسیون به گونه‌ای است که از مقدار ۴۵,۲۵ مربوط به نمونه تهیه شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مقدار ۵۰,۵۳ در نمونه تهیه شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد.

- 1- Grain boundary lines
- 2- Partial sintering
- 3- Agglomeration
- 4- Ostwald ripening phenomenon
- 5- Crystal defects
- 6- Dispersion



شکل ۴: نمودار حلقه‌های پسماند نمونه‌های تهیه شده از روش: الف) هم‌رسوبی و ب) پیش ماده پلیمری.

همان‌طور که در شکل ۳ قابل مشاهده است، با در نظر گرفتن نتایج آزمون پراش پرتو ایکس، نمونه کلسینه شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد ذرات به خوبی شکل گرفته‌اند و مرز میان دانه‌ها^۱ نمایان است. در برخی مواقع نظم ذرات کمتر شده و در برخی نقاط، پدیده تف‌جوشی موضعی^۲ و تجمع^۳ رخ داده است [۲۵].

همچنین تصاویر نشان می‌دهد رنگدانه‌های تهیه شده به روش پیش ماده پلیمری، در مقایسه با رنگدانه‌های تهیه شده به روش هم‌رسوبی دارای ریزساختاری یکنواخت‌تر با ذراتی چندوجهی و کاملاً مجزا از یکدیگر است و هیچ‌گونه اثری از تف‌جوشی موضعی در تصاویر مشاهده نمی‌شود.

دمای کلسیناسیون به‌عنوان عامل اصلی در پدیده استوالد رایپنینگ^۴ مطرح می‌باشد که می‌تواند اندازه ذرات را تحت تاثیر مستقیم خود قرار دهد. مطابق با این پدیده، با افزایش دما و تامین شدن انرژی، تعداد زیادی از ذرات کوچک‌تر، جهت رسیدن به پایداری بیشتر تمایل پیدا می‌کنند تا ذرات بزرگ‌تر را شکل دهند. در حقیقت در این شرایط ذرات کوچک‌تر نقش تامین‌کننده را برای رشد ذرات بزرگ‌تر بازی می‌کنند. اگرچه تمایل برای تشکیل ذرات کوچک‌تر از لحاظ سینتیکی بیشتر است، لیکن ذرات بزرگ‌تر از لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر می‌باشند. بنابراین افزایش دما اگرچه ممکن است تشکیل ذرات جدید را تسریع کند اما بیشتر شدن تعداد ذرات و در ادامه سطح ویژه آنها، سطح انرژی بالاتری را به همراه خواهد داشت که این مسئله موجب می‌شود تا ذرات کوچک‌تر ترجیح دهند جهت رسیدن به پایداری ترمودینامیکی بیشتر ذرات بزرگ‌تری را شکل دهند [۲۶، ۲۷]. در نتیجه مشاهدات به دست آمده از تخمین اندازه ذرات از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و ارتباط مستقیم آن با افزایش دما، به کمک پدیده استوالد رایپنینگ قابل توجیه می‌باشد.

ناکامل اتمها در سطح آنها و به دنبال آن شکل‌گیری اسپین غیرخطی اشاره کرد که باعث کاهش مغناطیسی شدن ذرات ریز می‌شود [۳۱]. خاصیت قابل توجه دیگر در مواد مغناطیسی، پسماندزادایی یا همان میدان اجباری است که به شدت تحت تاثیر اندازه دانه‌ها می‌باشد [۳۲] و ممکن است برای رسیدن به حالت بیشینه نیاز به حالت چند حوزه یا تک حوزه باشد [۳۲].

در استرانسیم هگزاگونال فریت‌ها، محور آسان^۳ مغناطیس‌شدگی، همان محور اصلی صفحه بلوری است. مقدار مغناطیس‌زدایی در یک استرانسیم هگزاگونال فریت صفحه‌ای با افزایش در مقدار نسبت پهنا به ضخامت افزایش می‌یابد که یک کاهش را در میدان اجباری به دنبال خواهد داشت [۳۴]. بنابراین بر طبق تصاویر میکروسکوپ روبشی الکترونی برای نمونه ۱۱۰۰ منجر به کاهش در میدان اجباری نسبت به دیگر نمونه‌ها می‌شود [۳۶، ۳۵].

در نهایت قابل مشاهده است که نمونه تهیه شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به روش هم‌رسوبی بالاترین میزان مغناطیس اشباع را دارد که این موضوع می‌تواند بیانگر این باشد که این روش محصولاتی با خواص بهتر در دماهای پایین‌تر به وجود می‌آورد. همچنین این نکته قابل توجه است که مشخصات مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده به روش هم‌رسوبی در دمای ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بسیار به یکدیگر نزدیک است که این موضوع می‌تواند به دلیل نزدیکی دمای هر دو نمونه به دمای تفجوشی باشد به این صورت که تفجوشی به صورت موضعی در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد شروع شده و باعث افت خواص مغناطیسی بخاطر تشکیل فاز ثانویه شود و در نهایت تا دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد ادامه یافته است.

- 1- Coordination
- 2- Spin Canting
- 3- Easy axis

همان‌طور که در جدول ۲ قابل مشاهده است در روش هم‌رسوبی، میدان اجباری با افزایش دمای کلسیناسیون، از مقدار ۳۸۹۱ ارستد برای نمونه تهیه شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد تا ۱۷۸۲ ارستد برای نمونه تهیه شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد کاهش یافته است. اما این تغییرات در روش پیش ماده پلیمری ابتدا تا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد روندی کاهشی و پس از آن تا دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد روند افزایشی را نشان می‌دهد چنان که مقدار میدان اجباری برای نمونه کلسینه شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، ۴۳۴۰ ارستد و با افزایش دمای کلسیناسیون تا ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مقدار ۵۲۴۶ ارستد می‌رسد. توجیه رفتار کاهشی به دلیل کاهش ثابت آنیزوتروپی مگنتو بلوری به علت وجود فاز ناخالصی بیشتر می‌تواند باشد.

بررسی ارتباط بین اندازه بلورک‌ها و خواص مغناطیسی بسیار مهم است. طبق نتایج به دست آمده از آزمون پراش پرتو ایکس در جدول ۱ و نتایج آزمون مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی در جدول ۲، با افزایش اندازه بلورک‌ها مقدار مغناطیس اشباع افزایش یافته است که این امر نتیجه رشد حوزه‌های مغناطیسی است. در حقیقت با رشد حوزه‌ها، از حالت تک حوزه به سمت چند حوزه رفته و بنابراین مغناطیس اشباع نمونه‌ها افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر کاهش مغناطیسی شدن ذرات همگام با کاهش اندازه ذرات ممکن است به دلایلی هم‌پوشانی^۱ ناکامل اتمها در سطح ذره باشد که منجر به شکل‌گیری اسپین غیرخطی و ظهور پدیده اسپین زاویه‌ای^۲ سطحی می‌شود [۲۹، ۳۰]. اما همان‌گونه که ذکر شد به دلیل وجود ناخالصی و شروع به تغییر فاز از دمای تقریباً ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، مغناطیس اشباع این نمونه از مقدار مغناطیس اشباع نمونه تهیه شده در دو دمای دیگر کمتر است.

کاهش مغناطیس اشباع با کاهش در اندازه ذرات پدیده‌ای شناخته شده است و در نتیجه عوامل متعدد ظاهر می‌شود. در راستای این عوامل می‌توان به بالارفتن سطح ویژه ذرات و تبادلات

جدول ۲: مشخصه‌های مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده در دماهای مختلف.

M_r/M_s	میدان اجباری (H_c) (Oe)	مغناطیس باقی‌مانده (emu/g) (M_r)	مغناطیس اشباع (M_s) (emu/g)	دمای سنتز (°C)	روش سنتز
۰.۶۱	۳۸۹۱	۳۵.۸۴	۵۸.۷۱	۹۰۰	هم‌رسوبی
۰.۵۶	۱۶۹۶	۲۸.۱۷	۴۹.۶	۱۰۰۰	
۰.۵۹	۱۷۸۲	۲۹.۴	۴۹.۲	۱۱۰۰	
۰.۶۰	۴۳۴۰	۲۷.۵	۴۵.۲۵	۹۰۰	پیش‌ماده پلیمری
۰.۶۱	۲۸۹۵	۳۱	۵۰.۵۳	۱۰۰۰	
۰.۶۲	۵۲۴۶	۲۵.۷۵	۳۶.۵۱	۱۱۰۰	

جذب امواج بهتر خواهد بود. در نتیجه، برای جاذب‌های امواج الکترومغناطیس، موادی با گذردهی الکتریکی و نفوذپذیری مغناطیسی بالا انتخاب می‌شوند. از سوی دیگر، بخش انعکاسی و عبوری موج برای یک ماده با گذردهی الکتریکی و نفوذپذیری مغناطیسی خیلی بالا، نسبتاً بزرگ خواهد بود که بر این اساس، می‌بایست یک گذردهی الکتریکی و نفوذپذیری مغناطیسی مناسب با نیاز عملیاتی انتخاب شود. به عبارت دیگر زمانی که مقادیر ϵ' ، ϵ'' ، μ' و μ'' قابل مقایسه هستند ماده رفتار جذبی یا اتلافی فعال نسبت به امواج ماکروویو از خود نشان می‌دهد [۳۸-۴۰]. در نتیجه می‌توان گفت خواص دی الکتریک مواد فریتی، به بسامد میدان اعمالی، دما، ساختار بلوری و عوامل خارجی دیگر بستگی دارد [۴۱].

۳-۵-۱- ثابت دی الکتریک (ϵ')

شکل ۵، تغییرات ثابت دی الکتریک (ϵ') را نسبت به تغییر بسامد و دمای کلسیناسیون نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل ۵ مشخص است، مقدار ثابت دی الکتریک (ϵ') در بسامدهای بالاتر در مقایسه با بسامدهای پایین‌تر، کمتر است. از آنجا که ثابت دی الکتریک فریت‌ها وابسته به تغییر میزان یون‌های آهن بستگی دارد، مقادیر بزرگ ثابت دی الکتریک در بسامدهای پایین‌تر می‌تواند مربوط به غالب بودن یون‌های Fe^{2+} ، عیوب مرزخانه‌ای، و حفره‌ها باشد [۴۵-۴۱]. افزایش ثابت دی الکتریک با کاهش بسامد، یک رفتار فرومغناطیسی طبیعی برای فریت‌ها است که این موضوع می‌تواند با توجه به حلقه‌های پسماند نشان داده شده در شکل ۳ قابل توجیه است [۴۵]. همان‌طور که از شکل ۵-ب قابل مشاهده است، نمونه‌های تهیه شده به روش پیش ماده پلیمری نیز رفتاری همانند نمونه‌های سنتز شده به روش هم‌رسوبی از خود نشان داده‌اند. نمونه سنتز شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در تمام بسامدها مقدار ثابت دی الکتریک بالاتری نسبت به دو نمونه دیگر دارد. همچنین نمونه تهیه شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد در بسامدهای پایین‌تر، ثابت دی الکتریک بالاتری نسبت به نمونه تهیه شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد دارد اما در بسامدهای بالاتر، ثابت دی الکتریک آن نسبت به نمونه ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد کاهش یافته است. همچنین نمونه‌های تهیه شده در دمای ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد روند تغییرات ثابت دی الکتریک تقریباً مشابهی در برابر بسامد از خود نشان داده‌اند.

با توجه به شکل ۵، با افزایش بسامد اعمالی مقدار ϵ' کاهش بیشتری داشته و در بسامدهای پایین‌تر تقریباً ثابت است. دلیل این اتفاق را می‌توان به پلاریزاسیون مربوط کرد. به علت پلاریزاسیون، حامل‌های بار در دی الکتریک نیاز به زمان برای هم‌جهت شدن با میدان الکتریکی متناوب اعمالی دارند.

لذا می‌توان نتیجه گرفت به دلیل این که روش هم‌رسوبی باعث کاهش دمای بهینه می‌شود در نتیجه می‌تواند باعث کاهش دمای شروع محدوده تفجوشی نیز شود به طوری که برای نمونه تهیه شده به روش هم‌رسوبی، تفجوشی در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد تقریباً شروع شده ولی نمونه‌های تهیه شده به روش پیش ماده پلیمری در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، خواص مناسبی از خود نشان می‌دهند و در نهایت یک افت شدید در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قابل ملاحظه است. مفهوم این رفتار این است که در روش پیش ماده پلیمری در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد هنوز تفجوشی حتی به صورت موضعی صورت نگرفته و با گذر از این دما به یکباره تفجوشی شروع شده و گسترش می‌یابد.

۳-۵-۲- آزمون تحلیل گر برداری شبکه

به منظور بررسی خواص الکترومغناطیسی، اتلاف الکتریکی و مغناطیسی رنگدانه‌های سنتز شده از آزمون تحلیلگر برداری شبکه استفاده شد. در این آزمون با ارسال موج الکترومغناطیس به سمت نمونه‌ها و تحلیل امواج انعکاسی و عبوری مشخصات الکترومغناطیس مواد مورد بررسی قرار گرفت. تمام اندازه‌گیری‌ها با فرض آن انجام می‌گیرد که به هنگام اعمال میدان الکترومغناطیس به یک ماده، این ماده مقداری از مولفه‌های الکتریکی آن را اتلاف کرده و سپس با یک تاخیر به میدان پاسخ می‌دهد. این بدان معنی است که گذردهی الکتریکی می‌بایست به شکل مختلط در نظر گرفته شود که به صورت رابطه ۱ است.

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) + j \epsilon''(\omega) \quad (1)$$

(ϵ') بخش حقیقی گذردهی الکتریکی مختلط می‌باشد که نشان دهنده میزان کمی انرژی ذخیره شده از یک میدان متناوب در یک ماده است. بخش موهومی این رابطه یعنی (ϵ'')، بیانگر میزان اتلاف این میدان است. همچنین تانژانت اتلاف برای مولفه، نسبت بخش موهومی به بخش حقیقی (ϵ'') می‌باشد که در رابطه ۲ تانژانت اتلاف الکتریکی بیان می‌شود [۳۷].

$$\tan \delta_\epsilon = \epsilon'' / \epsilon' \quad (2)$$

رفتار جذبی یا اتلافی یک ماده نسبت به امواج مایکروویو زمانی که روابط زیر حاکم باشند، می‌تواند غیرفعال فرض شود. به بیان دیگر هیچ‌گونه جذبی توسط این مواد صورت نمی‌گیرد.

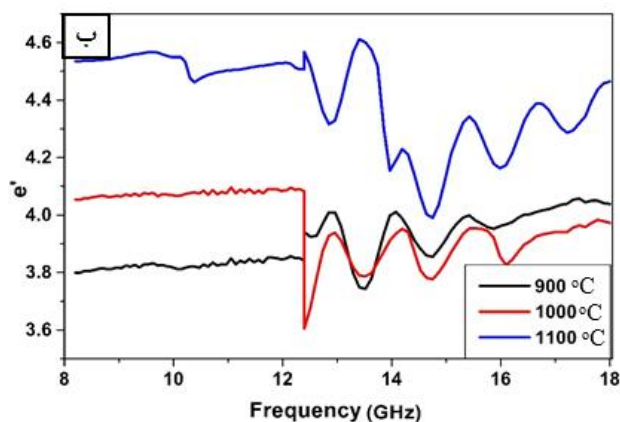
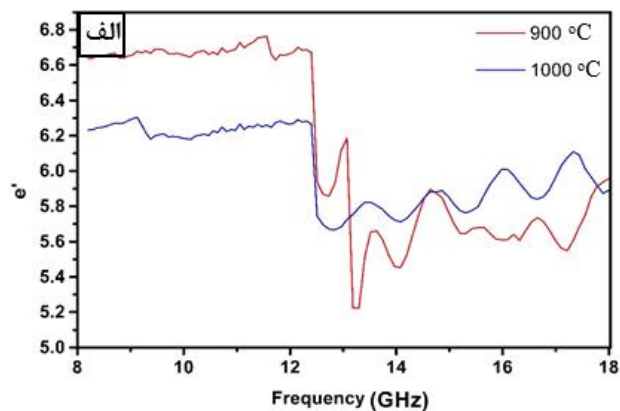
$$\epsilon'' \ll \epsilon' \quad (\epsilon'' \rightarrow 0) \quad \text{و} \quad \mu'' \ll \mu' \quad (\mu'' \rightarrow 0) \quad (3)$$

از سوی دیگر از تانژانت اتلاف (ϵ'') می‌توان نتیجه گرفت که هرچه بخش موهومی گذردهی الکتریکی و مغناطیسی بزرگ‌تر باشد،

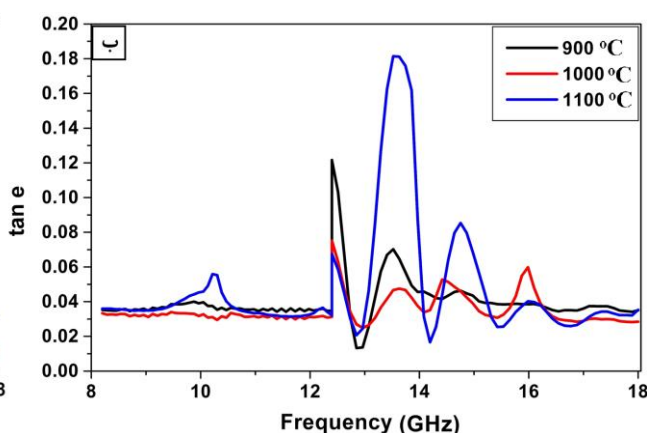
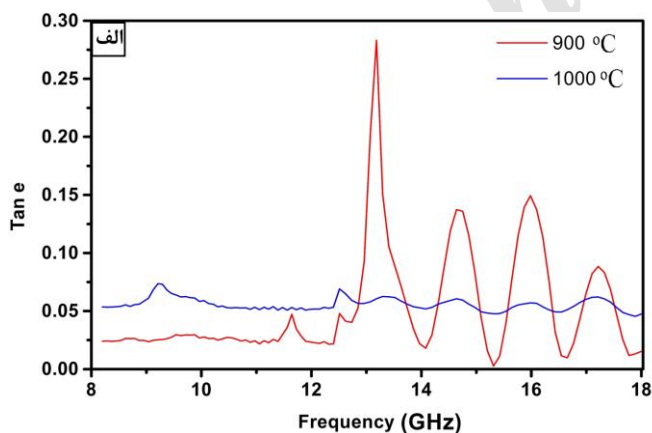
با افزایش بسامد، در یک نقطه حامل‌های بار فضایی از میدان عقب می‌مانند و نمی‌توانند میدان اعمالی را دنبال کنند، به همین دلیل ثابت دی الکتریک ماده کاهش می‌یابد که این پلاریزاسیون می‌تواند بخاطر تبادل الکترونی بین $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ باشد [۴۱]. طبق تئوری کوپس، در بسامد پایین، مرزخانه‌ها و در بسامد بالا، دانه‌ها موثر هستند. بنابراین در بسامدهای بالاتر، مقدار کمی پلاریزاسیون در ماده جمع می‌شود که باعث کاهش ثابت دی الکتریک می‌شود [۴۶]. با توجه به شکل ۵، افزایش دمای کلسیناسیون، به دلیل اینکه تعداد یون‌های آهن در آرایش اکتاهدرال افزایش یافته و به دنبال آن مبادله الکترون‌ها بیشتر می‌شود، در نتیجه ثابت دی الکتریک افزایش می‌یابد [۴۷].

۳-۵-۲- تاثرات اتلاف دی الکتریک ($\tan\delta$)

شکل ۶، تغییر تاثرات اتلاف دی الکتریک ($\tan\delta$) را نسبت به تغییر بسامد و دمای کلسیناسیون نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل ۶-الف مشاهده می‌شود، برای نمونه‌های تهیه شده به روش هم‌رسوبی، تغییرات $\tan\delta$ با دمای کلسیناسیون کم (در حد صدم) و نمونه تهیه شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به روش هم‌رسوبی بیشترین مقدار تاثرات اتلاف دی الکتریک را دارد. همان‌طور که از شکل ۶-ب مشاهده می‌شود در روش پیش ماده پلیمری، تغییرات $\tan\delta$ با دمای کلسیناسیون در حد دهم است و نمونه تهیه شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به طور میانگین در تمام بسامدها، بیشترین مقدار تاثرات اتلاف دی الکتریک را دارد.



شکل ۵: نمودار تغییرات ثابت دی الکتریک (ϵ') در برابر بسامد برای نمونه‌های تهیه شده به روش الف) هم‌رسوبی و ب) پیش ماده پلیمری.



شکل ۶: نمودار تغییرات تاثرات اتلاف دی الکتریک ($\tan\delta$) در برابر بسامد بالا برای نمونه‌های تهیه شده به روش الف) هم‌رسوبی و ب) پیش ماده پلیمری در دماهای متفاوت.

مرزانه‌ها، انرژی بیشتری برای تبادل الکترون بین یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} مورد نیاز است که باعث اتلاف انرژی ($\tan\delta$) بالایی می‌شود و در بسامد بالا، بواسطه مقاومت کم دانه‌های رسانا، انرژی کمی برای تبادل الکترون نیاز است که باعث می‌شود مقدار $\tan\delta$ کم شود [۴۵]. در فریت‌ها، دو قطبی‌ها در طول فرآیند عملیات حرارتی، به دلیل تغییر حالت کاتیونی مانند Fe^{3+}/Fe^{2+} ، شکل می‌یابند [۴۲]. هنگامی که پلاریزاسیون از میدان ac اعمالی عقب می‌افتد، اتلاف دی الکتریک رخ می‌دهد، که ممکن است به خاطر ناخالصی‌ها و عیوب موجود در ساختار شبکه بلوری باشد [۴۹].

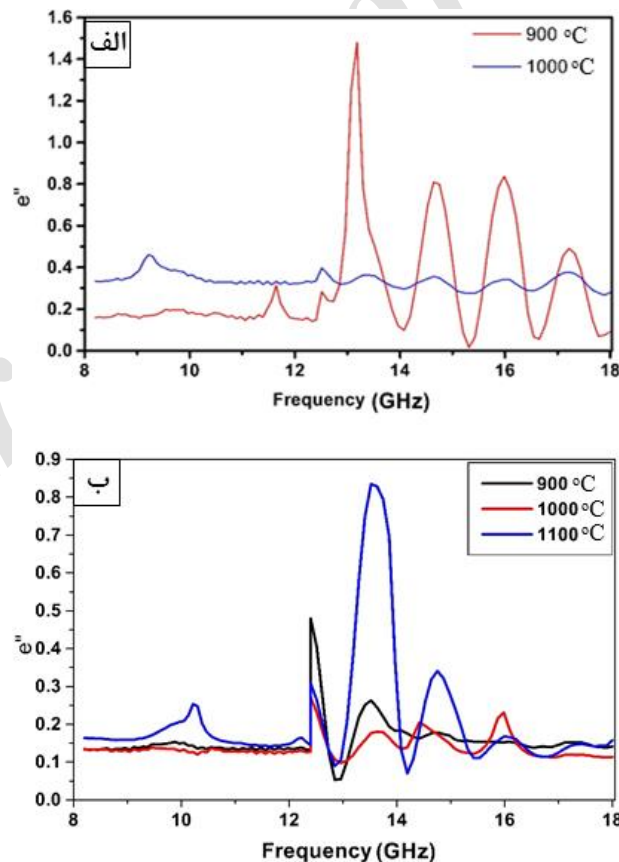
۳-۵-۳- اتلاف دی الکتریک (ϵ'')

شکل ۷ تغییر اتلاف دی الکتریک (ϵ'') را نسبت به تغییر بسامد و دمای کلسیناسیون در روش هم‌رسوبی و پیش ماده پلیمری نشان می‌دهد. این پارامتر معمولاً پس از محاسبه ثابت دی الکتریک و تانژانت اتلاف توسط دستگاه از رابطه ۴ بدست می‌آید.

$$\epsilon'' = \epsilon' \tan \delta \quad (4)$$

البته در برخی بسامدهای خاص و مشخص (۱۳-۱۲٫۵ گیگاهرتز) میزان تانژانت اتلاف دی الکتریک برای نمونه تهیه شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد بیشتر از تانژانت اتلاف دی الکتریک نمونه تهیه شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌شود اما بازم به صورت کلی مقدار تانژانت اتلاف دی الکتریک نمونه تهیه شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد بیشتر می‌باشد. مقدار تانژانت اتلاف دی الکتریک به عواملی مانند استوکیومتری، تعداد و نوع حامل‌های بار [۴۲]، مقدار Fe^{2+} ، همگنی ساختاری، ترکیب، روش سنتز و دمای زینترینگ نمونه‌ها بستگی دارد [۴۸].

با توجه به شکل ۶، در بسامدهای بالاتر مقدار تانژانت اتلاف دی الکتریک، بیشتر است و همچنین در بسامدهای معین میزان تانژانت اتلاف یک‌باره افزایش می‌یابد که می‌تواند به دلیل جذب انتخابی هگزگونال فریت‌ها در بسامدهای معین باشد. پیک‌های دیده شده در بسامدهای پایین مربوط به رزونانس مرز دانه‌ها است و پیک‌های دیده شده در بسامدهای بالاتر مربوط به رزونانس طبیعی است [۹]. این رزونانس‌ها به عنوان نتایج میدان آنیزوتروپی داخلی است که نیروهای اجباری سبب تلاش جهت نگه داشتن بردار الکتریکی در راستای اولیه می‌شود. در بسامد پایین، به واسطه مقاومت بالای



شکل ۷: نمودار تغییرات اتلاف دی الکتریک (ϵ'') در برابر بسامد برای نمونه‌های تهیه شده به روش الف (هم‌رسوبی و ب) پیش ماده پلیمری.

بیشتری نشان داده است که به دلیل ورود به محدوده عملکرد فاز هگزاگونال است. در نهایت با توجه به شکل ۷، نمونه تهیه شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به روش هم‌رسوبی بیشترین میزان اتلاف دی‌الکتریک را در بین تمامی نمونه‌ها از خود نشان داده است.

۴- نتیجه‌گیری

به عنوان جمع‌بندی، مقایسه نتایج حاصل از آزمون‌های فازی، ریزساختاری و خواص دی‌الکتریک و اتلاف بازتابی نشان می‌دهند که در بین نمونه‌های تهیه شده به روش هم‌رسوبی، نمونه کلسینه‌شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد ویژگی‌های بهتری از خود نشان داده و از این رو این دما بر دماهای ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد ترجیح داده می‌شود. همچنین با مقایسه نمونه‌های تهیه شده به روش پیش ماده پلیمری، نمونه تهیه شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد عملکرد جذبی بهتری از خود نشان داد. در نهایت با توجه به نتایج بدست آمده برای نمونه‌های تهیه شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به روش هم‌رسوبی و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به روش پیش ماده پلیمری و مقایسه آن‌ها، نمونه تهیه شده به روش هم‌رسوبی به دلیل خواص مغناطیسی و اتلاف بازتابی بهتر به عنوان نمونه بهینه انتخاب شد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، این نمودار شبیه نمودار تانژانت اتلاف دی‌الکتریک است، چون اتلاف به صورت مستقیم به تانژانت اتلاف دی‌الکتریک ($\tan\delta$) بستگی دارد. اتلاف، مقدار انرژی تلف شده در یک دی‌الکتریک، برای میدان الکتریکی متناوب اعمال شده است [۴۲]. همان‌طور که از شکل ۷ - ب مشخص است در روش پیش‌ماده پلیمری در بسامدهای پایین‌تر اتلاف دی‌الکتریک هر سه نمونه تقریباً به یکدیگر نزدیک است و مقدار آن برای نمونه تهیه شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد اندکی بیشتر از مابقی نمونه‌ها می‌باشد. اما با افزایش بسامد و عبور از بسامد ۱۴ گیگاهرتز مقدار تانژانت اتلاف دی‌الکتریک نمونه تهیه شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به طور میانگین از دو نمونه دیگر بیشتر شد. برای نمونه‌های تهیه شده به روش هم‌رسوبی قابل مشاهده است که در بسامدهای زیر ۱۲ گیگاهرتز مقادیر اتلاف دی‌الکتریک نمونه تهیه شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به نمونه تهیه شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد بیشتر است که این می‌تواند به دلیل شروع تشکیل فاز ناخالصی باشد که با تغییر ساختار از هگزاگونال به سمت اسپینل باعث می‌شود در بسامدهای پایین‌تر بهتر عمل نمایند. اما در نهایت قابل مشاهده است با گذر از بسامد ۱۲ گیگاهرتز به بالاتر، نمونه تهیه شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد مقادیر اتلاف

۵- مراجع

1. N. Dishovsky, Rubber based composites with active behavior to microwaves. *J. University Chem. Technol. Metall.* 44 (2009), 115-122.
2. D. E. Clark, Willard H. Sutton. Microwave processing of materials. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 26 (1996), 299-331.
3. N. N. Al-Moayed, M. N. Afsar, U. Khan, S. McCooey, M. Obol. Nano ferrites microwave complex permeability and permittivity measurements by T/R technique in waveguide. *Magnetics. IEEE Trans.* 44(2008), 1768-1772.
4. M. R. Kumar, Z. J. Yu, R. Y. Hong. Low Temperature Synthesis of M-Type strontium hexaferrite nanocomposites. *IEEE Magn. Lett.* 8 (2017), 1-5.
5. K. K. Mallick, P. Shepherd, R. J. Green. Dielectric properties of M-type barium hexaferrite prepared by co-precipitation. *J. Eur. Ceram. Soc.* 27(2007), 2045-2052.
6. س. م. معروفی، ع. ا. صباغ الوانی، ح. سامعی، ح. ر. هدایتی، ر. سلیمی، س. حسینی. خ. مرادی، پوشش‌های کامپوزیتی جاذب امواج الکترومغناطیس: پارامترهای فرایندی و ساختاری مواد تشکیل دهنده. *نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ.* ۵(۱۳۹۴)، ۷۹-۹۱.
7. A. M. Y. El-Lawindy, S. A. Mansour, M. Hafiz, H. H. Hassan, A. A. Ali. Influence of the mole ratio, sintering condition and particle size on the magnetic properties of $BaFe_{12}O_{19}$ synthesized by ceramic method. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 7 (2010), 868-873.
8. A. Drmota, J. Koselj, M. Drogenik, A. Žnidaršič. Electromagnetic wave absorption of polymeric nanocomposites based on ferrite with a spinel and hexagonal crystal structure. *J. Magn. Mater.* 324 (2012), 1225-1229.
9. M. Jamalain, A. Ghasemi, E. Paimozd. A comparison of the magnetic and microwave absorption properties of Mn-Sn-Ti substituted strontium ferrite with and without multi-walled carbon nanotube. *Curr. Appl. Phys.* 14 (2014), 909-915.
۱۰. ح. ر. هدایتی، ع. ا. صباغ الوانی، ح. سامعی، ش. موسی‌خانی، ر. سلیمی، ف. طباطبایی، ع. امیری زرنی، پوشش‌های بازتاب‌دهنده امواج زیرقرمز نزدیک؛ از تئوری تا کاربرد. *نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ.* ۴(۱۳۹۳)، ۵۱-۵۸.
11. S. Ounnunkad, P. Winotai, S. Phanichphant. Effect of La doping on structural, magnetic and microstructural properties of $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$ ceramics prepared by citrate combustion process. *J. Electroceram.* 16(2006), 357-361.
12. M. Zayat, D. Levy. Blue $CoAl_2O_4$ particles prepared by the sol-gel and citrate-gel methods. *Chem. Mater.* 12(2000), 2763-2769.
13. W. Li, J. Li, J. Guo. Synthesis and characterization of

- nanocrystalline CoAl_2O_4 spinel powder by low temperature combustion. *J. Eur. Ceram. Soc.* 23(2003), 2289-2295.
- 14.S. A. Eliziario, J. M. de Andrade, S. Lima, C. A. Paskocimas, L. Soledade, P. Hammer, E. Longo, A. G. Souza, I. Santos. Black and green pigments based on chromium-cobalt spinels. *Mater. Chem. Phys.* 129(2011), 619-624.
- 15.L. De Souza, J. R. Zamian, G. N. da Rocha Filho, L. Soledade, I. MG dos Santos, A. G. Souza, T. Scheller, R. S. Angélica, C. da Costa. "Blue pigments based on $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ spinels synthesized by the polymeric precursor method. *Dyes pigm.* 81(2009), 187-192.
- 16.B. T. Shirk, $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$: A new metastable compound. *Mater. Res. Bull.* 5 (1970), 771-777.
- 17.S. R. Janasi, D. Rodrigues, F. Landgraf, M. Emura. Magnetic properties of coprecipitated barium ferrite powders as a function of synthesis conditions. *Magn. IEEE Trans.* 36 (2000), 3327-3329.
۱۸. ر. سلیمی، ح. سامعی، ع. ا. صباغ الوانی، ع. ا. سرابی، م. ر. تحریری، بررسی خواص فزایی و نورتایی رنگدانه نانو بلور $\text{SrMgAl}_2\text{SiO}_7: \text{Eu}^{2+}$ و رنگ‌سنجی فسفرهای نهایی. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. ۳(۱۳۸۸)، ۲۵۱-۲۵۶
- 19.R. Jenkins, R. Snyder, Introduction to X-ray powder diffractometry vol.267: John Wiley & Sons, 2012.
- 20.H. Jafari, M. Khajeh Mehrizi, S. Fattahi. The effect of inorganic nanoparticles on camouflage properties of cotton/polyester fabrics. *Prog. Color, Colorants Coat.* 9(2016), 29-40.
- 21.A. Babaei Darani, M. Khajeh Aminian, H. Zare. Synthesis and characterization of two green nanopigments based on chromium oxide. *Prog. Color, Colorants Coat.* 10 (2017), 141-148.
- 22.V. Aulok, Handbook of microwave ferrites, Academic Press, 1965.
- 23.J. Lin, M. Yu, C. Lin, X. Liu. Multiform oxide optical materials via the versatile Pechini-type sol-gel process: synthesis and characteristics. *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007), 5835-5845.
- 24.C. R. Brundle, C. A. Evans, S. Wilson, Encyclopedia of materials characterization: Surfaces, interfaces, thin films, Gulf Professional Publishing, 1992.
- 25.R. Salimi, H. Sameie, A. A. Alvani, A. A. Sarabi, H. Eivaz Mohammadloo, F. Nargesian, M. Sabbagh Alvani, M. Tahri. $\text{SrZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$: a single-phased emission tunable nanophosphor suitable for white light emitting diodes. *JOSA B.* 30 (2013), 1747-1754.
- 26.M. N. Rahaman, Ceramic processing, Wiley Online Library, 2006.
- 27.J. D. Ng, B. Lorber, J. Witz, A. Théobald-Dietrich, D. Kern, R. Giegé. The crystallization of biological macromolecules from precipitates: evidence for Ostwald ripening. *J. Cryst. Growth.* 168 (1996), 50-62.
- 28.N. J. Shirtcliffe, S. Thompson, E. S. O'Keefe, S. Appleton, C. C. Perry. Highly aluminium doped barium and strontium ferrite nanoparticles prepared by citrate auto-combustion synthesis. *Mater. Res. Bull.* 42 (2007), 281-287.
- 29.J. M. D. Coey, Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferrimagnetic crystallites. *Phys. Rev. Lett.* 27 (1971), 1140.
- 30.R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff Jr, S. Foner. Surface spin disorder in NiFe_2O_4 nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), 394.
- 31.S. Kurisu, T. Ido, H. Yokoyama. Surface effect on saturation magnetization of Co and Ti substituted Ba-ferrite fine particles. *Magn. IEEE Trans.* 23 (1987), 3137-3139.
- 32.M. A. Gilleo, Ferromagnetic materials: a handbook of the properties of magnetically ordered substances, EP Wohlfarth, 1980.
- 33.A. S. Albuquerque, J. D. Ardisson, W. Macedo, M. Alves. Nanosized powders of NiZn ferrite: synthesis, structure, and magnetism. *J. Appl. Phys.* 87 (2000), 4352-4357.
- 34.Y. Ebrahimi, A. A. Sabbagh Alvani, A. A. Sarabi, H. Sameie, R. Salimi, M. Sabbagh Alvani, S. Moosakhani. A comprehensive study on the magnetic properties of nanocrystalline $\text{SrCo}_0.2\text{Fe}_{11.8}\text{O}_{19}$ ceramics synthesized via diverse routes. *Ceram. Int.* 38 (2012), 3885-3892.
- 35.B. D. Cullity, C. D. Graham. Introduction to magnetic materials IEEE Press. Piscataway, NJ (2009).
- 36.J. E. Knowles, The measurement of the anisotropy field of single "tape" particles. *Magn. IEEE Trans.* 20 (1984), 84-86.
- 37.Y. Cheng, Y. Zheng, Y. Wang, F. Bao, Y. Qin. Synthesis and magnetic properties of nickel ferrite nano-octahedra. *J. Solid State Chem.* 178 (2005), 2394-2397.
- 38.T. M. I. Mahlia, T. J. Saktisahdan, A. Jannifar, M. H. Hasan, H. S. C. Matseelar. A review of available methods and technology update. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 33 (2014): 532-545.
- 39.R. Y. Hong, B. Feng, G. Liu, S. Wang, H. Z. Li, J. M. Ding, Y. Zheng, D. G. Wei. Preparation and characterization of Fe_3O_4 /polystyrene composite particles via inverse emulsion polymerization. *J. Alloys Compd.* 476(2009), 612-618.
- 40.A. Goldman, Modern ferrite technology, Springer, 2006.
- 41.I. Ali, M. U. Islam, M. S. Awan, M. Ahmad. Effects of heat-treatment time on the structural, dielectric, electrical, and magnetic properties of BaM hexaferrite. *J. Mater. Eng. Perform.* 22 (2013), 2104-2114.
- 42.M. M. Costa, P. Júnior, A. S. B. Sombra. Dielectric and impedance properties' studies of the of lead doped (PbO)- Co_2Y type hexaferrite ($\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}(\text{Co}_2\text{Y})$). *Mater. Chem. Phys.* 123 (2010), 35-39.
- 43.I. H. Gul, A. Maqsood. Influence of Zn-Zr ions on physical and magnetic properties of co-precipitated cobalt ferrite nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* 316 (2007), 13-18.
- 44.M. N. Ashiq, M. J. Iqbal, M. Najam-ul-Haq, P. H. Gomez, A. M. Qureshi. Synthesis, magnetic and dielectric properties of Er-Ni doped Sr-hexaferrite nanomaterials for applications in High density recording media and microwave devices. *J. Magn. Magn. Mater.* 324 (2012), 15-19.
- 45.F. M. M. Pereira, M. R. P. Santos, R. S. T. M. Sohn, J. S. Almeida, A. M. L. Medeiros, M. M. Costa, A. S. B. Sombra. Magnetic and dielectric properties of the M-type barium strontium hexaferrite ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$) in the RF and

- microwave (MW) frequency range. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 20 (2009), 408-417.
46. S. Sanghi, A. Agarwal, N. Ahlawat. Structure refinement and dielectric relaxation of M-type Ba, Sr, Ba-Sr, and Ba-Pb hexaferrites. *J. Appl. Phys.* 112(2012), 014110.
47. J. Liu, X. Chen, S. Wang, L. Yan, M. Zhang. Synthesis and properties of strontium hexa-ferrite ultrafine powders via a CTAB-assisted co-precipitation method. *Rare Met.* 36 (2017), 666-670.
48. L. Xing, P. Shun-kang, Z. Xing, C. Li-chun. Microwave-absorbing properties of strontium ferrites prepared via sol-gel method. *Crys. Res. Technol.* 52 (2017).
49. K. Pubby, S. B. Narang, S. K. Chawla, P. Kaur. Microwave absorption properties of cobalt-zirconium doped strontium hexaferrites in ku-frequency band. *J. Supercond. Novel Magn.* 30 (2017), 1-6.

Archive of SID