

خواص ساختاری، مغناطیسی و حسگری گاز استون توسط هگزافریت باریم - کلسیم تولید شده به روش سل - ژل خوداحتراقی

آرزو کریمیان و مهدی کلانتر*

دانشکده معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، یزد، ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۱۰/۲۵ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۸/۱۰/۲۴)

چکیده - در این مطالعه، نانوذرات پودر هگزافریت باریم - کلسیم با فرمول $Ba_{1-x}Ca_xFe_{12}O_{19}$ ($0 \leq x \leq 1$) به روش سل - ژل خوداحتراقی تولید شد. پس از کلسینه شدن نمونه‌های ژل خشک شده به مدت ۴/۵ ساعت در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد، تغییرات فازی و ریزساختاری آنها به ترتیب به کمک پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، ارزیابی شد. بنابر نتایج، تشکیل فاز هگزافریت باریم - کلسیم همراه با مقدار جزئی هماتیت به عنوان فاز ثانویه تأیید شد. میانگین اندازه ذرات بین ۶۰-۱۰۰ نانومتر و مورفولوژی ذرات به صورت هگزاگونال یا پولکی شکل است. نتایج حاصل از آزمون مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) نشان داد مقدار مغناطش اشباع در نمونه $x=0/4$ به پایین ترین مقدار خود در مقایسه با سایر نمونه‌ها می‌رسد. این امر می‌تواند ناشی از ناهمگنی ساختار و حضور مقدار بیشتری از فازهای غیرمغناطیسی ($BaFe_2O_4$ و Fe_2O_3) در این نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها باشد. نتایج آزمون حسگری در گاز استون نیز نشان داد نمونه هگزافریت باریم - کلسیم ($x=0/2$)، با وجود زمان بازیابی طولانی، از بالاترین حساسیت (۰/۲۸) و کوتاه ترین زمان پاسخ (۱۵ ثانیه) در غلظت ppm ۹۰۰ و دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد برخوردار است.

واژه‌های کلیدی: سنتز فریت باریم - کلسیم، سل - ژل خوداحتراقی، حسگرگازی.

Structural, Magnetic and Acetone Sensing Properties of Barium-Calcium Hexaferrite Synthesized by Sol- Gel Auto Combustion Method

A. Karimian and M. Kalantar*

Engineering Faculty of Mining and Metallurgy, Yazd University, Yazd, Iran.

Abstract: In this research, barium calcium hexaferrite ($Ba_{1-x}Ca_xFe_{12}O_{19}$, $0 \leq x \leq 1$) nanoparticles were synthesized through a sol-gel combustion method. The dried gel samples were then calcined at 950°C for 4:30h. The phase and microstructural evolution of calcined samples were investigated by X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The results revealed formation of calcium-barium hexaferrite phase with a small amount of hematite as a secondary phase. The average particle size is between 60-100 nm and the particle morphology is hexagonal or plate like structure. Results of a vibrating sample magnetometer (VSM) showed that the sample with $x=0.4$, exhibited the lowest value of saturation magnetization in comparison with others. This could be due to structural heterogeneity and presence of higher amounts of non-magnetic

* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: mkalantar@yazd.ac.ir

phases ($BaFe_2O_4$ and Fe_2O_3) in this sample compared to others. The results of sensory testing in acetone gas showed that the barium-calcium hexaferrite sample with $x=0.2$ had the highest sensitivity (0.28) and shortest response (15s) at a concentration of 900 ppm and a temperature of 200 °C despite of the long recovery time.

Keywords: Synthesis of barium-calcium ferrite, Sol-Gel autocombustion, Gas sensor.

۱- مقدمه

در حال حاضر گستره وسیعی از گازهای اشتعال‌آور و سمی مانند استون، متان، اتان، سولفید هیدرژن، بخار آمونیاک و بسیاری دیگر از گازها عمدتاً توسط حسگرهای مقاوم‌تی مبتنی بر نیمه‌هادی‌های اکسید فلزی آشکار می‌شوند [۱]. عملکرد این حسگرهای مقاوم‌تی به نوع گازی که می‌خواهند آشکار کنند فوق‌العاده حساس هستند. چرا که برخی از گازهای کاهنده (H_2 ، استون، H_2S و ...) با قرار گرفتن روی سطح حسگر، مقاومت الکتریکی نمونه را کم (رفتار نوع n) و برخی دیگر مانند اکسیژن مقاومت الکتریکی نمونه را زیاد می‌کنند (رفتار نوع P) [۲]. حسگرهای مقاوم‌تی معمولاً از نوع اکسیدهای فلزی مانند WO_3 [۳]، SnO_2 [۴] و ZnO [۵] هستند، اگرچه این نوع حسگرها ارزان بوده و حساسیت بسیار بالایی نسبت به طیف وسیعی از گازهای احیا کننده از خود نشان می‌دهند، با این حال از معایبی مانند عدم داشتن حساسیت انتخابی برای یک گاز مشخص در مخلوط گازی و محدودیت تشخیص در دامنه غلظتی زیاد رنج می‌برند [۶ و ۷]. اما حسگرهای فریتی مانند $BaCa_2Fe_{16}O_{27}$ ، $GdFeO_3$ ، $LaFeO_3$ ، $CaFe_2O_4$ ، $BaFe_2O_4$ نسبت به یک گاز مشخص (اعم از گازهای سمی و قابل اشتعال) دارای حساسیت بالاتری هستند [۸-۱۴]. از این‌رو استفاده از این حسگرها در محیط‌های عملیاتی که تنها نیاز به شناسایی یک گاز مشخص در میان مخلوطی از گازها باشد بسیار مفید خواهد بود. هم‌اکنون یک نیاز فوری برای توسعه حسگرهای کم قیمت با طراحی ساده و حساسیت بالا به‌منظور استفاده در محیط‌های عملیاتی موجود در فرایندهای متالورژی، شیشه، سرامیک، هوا و فضا، کاغذسازی و صنایع نفت و گاز و نیروگاهی وجود دارد. هگزافریت باریم یک ترکیب فرومغناطیس با ساختار مگنتوپلمبیت است، که ناهمسانگردی

بلوری در راستای محور c و وادارندگی مغناطیسی بالا از مشخصات مهم آن است. علاوه بر این، از دمای کوری بالا و خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی به‌نسبت بالایی نیز برخوردار است. این ویژگی‌ها باعث شده تا این ماده برای ساخت حسگرها، هسته‌های مغناطیسی القاگرها آهنرباهای دائمی، وسایل انتقال و تبدیل انرژی استفاده شود [۱۵]. روش‌های مختلفی برای سنتز هگزافریت‌ها وجود دارد که از آن جمله می‌توان به روش ته‌نشین‌سازی از فاز مایع (هم‌رسوبی) [۱۶] هیدروترمال، نمک مذاب [۱۷]، سل-ژل [۱۸-۲۱]، سل-ژل خود احتراقی [۲۲-۲۶]، و واکنش حالت جامد [۱۰، ۱۴ و ۲۷] اشاره کرد. که از این میان روش سل-ژل خود احتراقی به‌دلیل خلوص بالای محصول، اندازه ذرات کوچک (در حد نانو) قابلیت کنترل ترکیب، همگنی شیمیایی دارای اهمیت بیشتری نسبت به روش‌های دیگر سنتز پودر است. در مطالعات انجام شده برای سنتز فریت‌ها به روش سل-ژل احتراقی تأثیر پارامترهای مختلفی مانند نسبت مولی اسید سیتریک به نیترات (نیترات باریم + نیترات آهن + نیترات فلز مربوط به کاتیون جایگزین) [۲۸]، تغییرات pH [۲]، دمای تف‌جوشی [۲۹]، نسبت مولی آهن به باریم [۳۰] و جانمایی کاتیون‌های مختلف به‌جای کاتیون باریم مانند La ، Pr ، Ti ، CO ، Bi ، Ni ، Cr ، Cs ، Mg ، Zn ، Sn و Ca [۳۱-۳۳] روی ویژگی‌های ریزساختاری، خواص فیزیکی، مغناطیسی و حسگری بررسی شده است. درباره جانمایی کلسیم به‌جای کاتیون باریم در هگزافریت باریم و تأثیر آن بر تغییرات خواص مغناطیسی و به‌خصوص تغییرات خواص حسگری آن مطالعات محدودی انجام گرفته است [۱۸، ۲۱ و ۲۳]. بنابراین هدف از این پژوهش بر این قرار گرفت تا تأثیر جانمایی کاتیون Ca^{2+} به نسبت‌های مختلف ($0 \leq x < 1$) در ساختار $Ba_{1-x}Ca_xFe_{12}O_{19}$ به روش سل-ژل خوداحتراقی بر

جدول ۱- میزان مواد اولیه مورد استفاده در فرایند سنتز برحسب گرم به منظور تهیه نمونه‌های پنج گرمی از فریت با x مورد نظر

CaFe ₁₂ O ₁₉ (x = ۱)	Ca _{0.4} Ba _{0.6} Fe ₁₂ O ₁₉ (x = ۰/۴)	Ca _{0.2} Ba _{0.8} Fe ₁₂ O ₁₉ (x = ۰/۲)	BaFe ₁₂ O ₁₉ (x = ۰)	ماده اولیه
۲۳/۸۵	۲۲/۵۵	۲۲/۱۴	۲۱/۷۷	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O
۴/۹۷	۰/۴۳۶	۰/۲۱	-	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O
-	۰/۷۲	۰/۹۹۵	۱/۱۷	Ba(NO ₃) ₂
۱۵/۳۶	۱۱/۵۲	۱۱/۳۲۸	۱۱/۱۳	C ₆ H ₈ O ₇

احتراق قرار گرفت. در این دما، ژل از یک نقطه شروع به احتراق کرده و در مدت چند ثانیه سراسر ژل خشک را دربرگرفت، پودر حاصل از احتراق به مدت ۴/۵ ساعت در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شده و در نهایت پودر قهوه‌ای رنگ هگزافریت باریم- کلسیم به دست آمد. پودر کلسینه شده پس از ترکیب با چند قطره گلیسین به‌عنوان بایندر تحت فشار ۲۰۰ مگاپاسکال به صورت قرصی به قطر ۱۱ میلی‌متر و ضخامت دو میلی‌متر فشرده شد.

شکل (۱) روند نمای مراحل انجام فرایند را نشان می‌دهد. نمونه‌های پودری در مراحل مختلف مورد تجزیه فازی توسط پراش پرتو ایکس^۱ (۱/۵۴۰۶ درجه انگستروم $\lambda = 90-20^\circ \text{CuK}\alpha$ ، XRD: Asenware, Aw-Xdm300, $2\theta = \text{St} : 1s, Ss, 0.05$ ریزساختاری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ (SEM, Tescan, MiraIII, 20Kv, Czech) و اندازه‌گیری خواص مغناطیسی^۳ (Maghnatis Kavir Kashan, Kashan-Iran) قرار گرفتند. با استفاده از نتایج الگوهای پراش پرتو ایکس و رابطه ویلیامسون- هال^۴ (رابطه ۱) اندازه دانه‌های بلوری محاسبه شد:

$$\beta \cos \theta = (0.89\lambda/d + a \sin \theta) \quad (1)$$

در این رابطه λ طول موج پرتو ایکس (لامپ مسی با طول موج ۱/۵۴۰۶)، d اندازه دانه بلوری، β پهنای پیک در نیمه ارتفاع آن (برحسب رادیان) و θ زاویه براگ است. پودرهای خام سنتز شده برای مطالعه تحولات فیزیکی و شیمیایی انجام شده و همچنین به‌منظور تعیین محدوده دمایی تحول مورد نظر، تحت آنالیز حرارتی^۵ قرار گرفتند. در نهایت آزمون‌های حسگری^۶ استون،

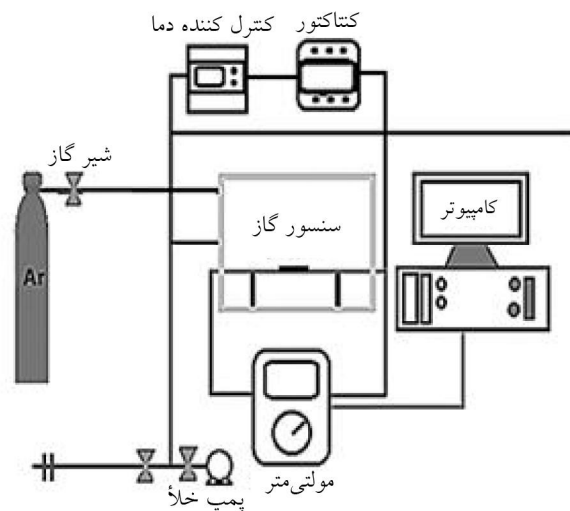
ترکیب فازی، ریزساختار، خواص مغناطیسی و حسگری هگزافریت باریم- کلسیم مورد بررسی قرار گیرد.

۲- مواد و روش تحقیق

هگزافریت باریم- کلسیم با فرمول شیمیایی Ba_{1-x}Ca_xFe₁₂O₁₉ (۱ ≤ x ≤ ۰) به روش سل- ژل خوداحتراقی [۱۵ و ۲۴] سنتز شد. برای دستیابی به این ترکیب، از مخلوطی حاوی مقادیر استوکیومتری از نیترات آهن ۹ آبه، (Fe(NO₃)₃.9H₂O Merck) و نیترات باریم (Ba(NO₃)₂ Merck)، نیترات کلسیم ۴ آبه، (Ca(NO₃)₂.4H₂O Merck) و اسید سیتریک (C₆H₈O₇ Merck) و محلول آمونیاک (NH₄OH Merck) به نسبت استوکیومتری با توجه به مقدار x استفاده شد (جدول ۱). محلول آبی از نمک‌های فلزی به وسیله انحلال نیترات‌های فلزی در آب مقطر با توجه به نسبت استوکیومتری، برای تولید هگزافریت باریم- کلسیم تهیه و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد توسط همزن مغناطیسی با یکدیگر مخلوط شدند. سپس اسید سیتریک به سوسپانسیون حاصل اضافه شد، به طوری که نسبت مولار مجموع نمک‌های فلزی و اسید سیتریک برابر مقدار ۱:۱ و ثابت در نظر گرفته شد و pH محلول با استفاده از محلول آمونیاک خنثی شد. برای تغلیظ محلول، دما به ۸۰ درجه سانتی‌گراد رسانده شد و به مدت دو ساعت تحت هم‌زدن قرار گرفت تا اینکه محلول تبخیر و سل به ژل تبدیل شود. برای تکمیل فرایند خشک شدن و حذف حلال آلی ژل به مدت ۲۰ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد در خشک‌کن قرار گرفت. سپس ژل خشک شده در دمای بین ۲۲۰-۳۳۰ درجه سانتی‌گراد مورد



شکل ۱- روندنمای مراحل سنتز پودر و تهیه قرص فریت باریم- کلسیم



شکل ۲- طرحواره‌ای از سیستم ارزیابی حسگر گازی و مدار الکتریکی آن

روی درب رآکتور تعبیه شد، و برای ورود و خروج گاز آرگون (پاکسازی رآکتور از گاز هدف در پایان آزمایش) دو لوله فولاد به بدنه رآکتور جوش داده شده است. یک لوله کوچک نیز برای خروج سیم‌های گرمکن و ترموستات و الکترودها و اتصالات دیگر از داخل رآکتور به جعبه کنترل روی بدنه تعبیه شد. در

توسط دستگاه طراحی شده به‌همین منظور (شکل ۲) روی قرص‌ها انجام شد. اساس آزمون حسگری تغییر مقاومت الکتریکی سطح نمونه در تماس با گاز مورد آزمون است. در دستگاه طراحی شده از فولاد برای ساخت بدنه رآکتور استفاده شد. برای تزریق گاز هدف به درون رآکتور یک سوپاپ کوچک

داخل محفظه رآکتور یک گرمکن با توان گرمایشی ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. علاوه بر این در کف رآکتور به اندازه ۸/۳۸ سانتی‌متر عایق‌سازی حرارتی با استفاده از پشم سنگ انجام شد که گرمایش رآکتور اثری بر محفظه کنترل نداشته باشد. این رآکتور قابلیت تحمل فشار ۱/۵ اتمسفر را دارد. علاوه بر آن پورت‌های ورودی برای اتصال به مولتی‌متر روی جعبه کنترل در نظر گرفته شده است که الکترودهای قرار گرفته روی سطح حسگر را به مولتی‌متر وصل می‌کند و با استفاده از نرم‌افزار مولتی‌متر نمودار مقاومت بر حسب زمان رسم می‌شود. برای انجام آزمون حسگری، پودر هگزا فریت باریم-کلسیم با مقادیر متفاوت از x با مقدار کمی گلیسین به‌عنوان پایندر و چند قطره آب مقطر مخلوط شده و در فشار پرس ۲۰۰ مگاپاسکال نمونه‌های قرصی شکل با قطر ۱۱ و ضخامت دو میلی‌متر تهیه شده که در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه تف‌جوشی می‌شود. دو الکتروود از جنس مس به فاصله ۰/۵ سانتی‌متر به کمک چسب نقره روی سطح نمونه‌های تف‌جوشی شده چسبانده می‌شود. به‌منظور برقراری اتصال اهمی خوب الکتروودها، نمونه‌های حسگر به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد آنیل شدند. نمونه قرص حسگر در داخل محفظه روی گرمکن قرار گرفته و بعد از اینکه محفظه به دمای مورد نظر (۲۰۰-۳۰۰ درجه سانتی‌گراد) رسید مقاومت نمونه در برابر هوا به‌عنوان مقاومت مرجع اندازه‌گیری می‌شود سپس ورود گاز استون تا رسیدن به غلظت معین انجام می‌شود. به‌واسطه واکنش سطح نمونه با گاز مقاومت حسگر تغییر کرده که توسط مدار الکترونیکی اندازه‌گیری می‌شود و به‌عنوان پاسخ حسگر محسوب می‌شود. حساسیت نمونه در برابر گاز استون با استفاده از رابطه (۲) محاسبه شد که در آن R_a مقاومت حسگر در برابر هوا و R_g مقاومت حسگر در برابر گاز است:

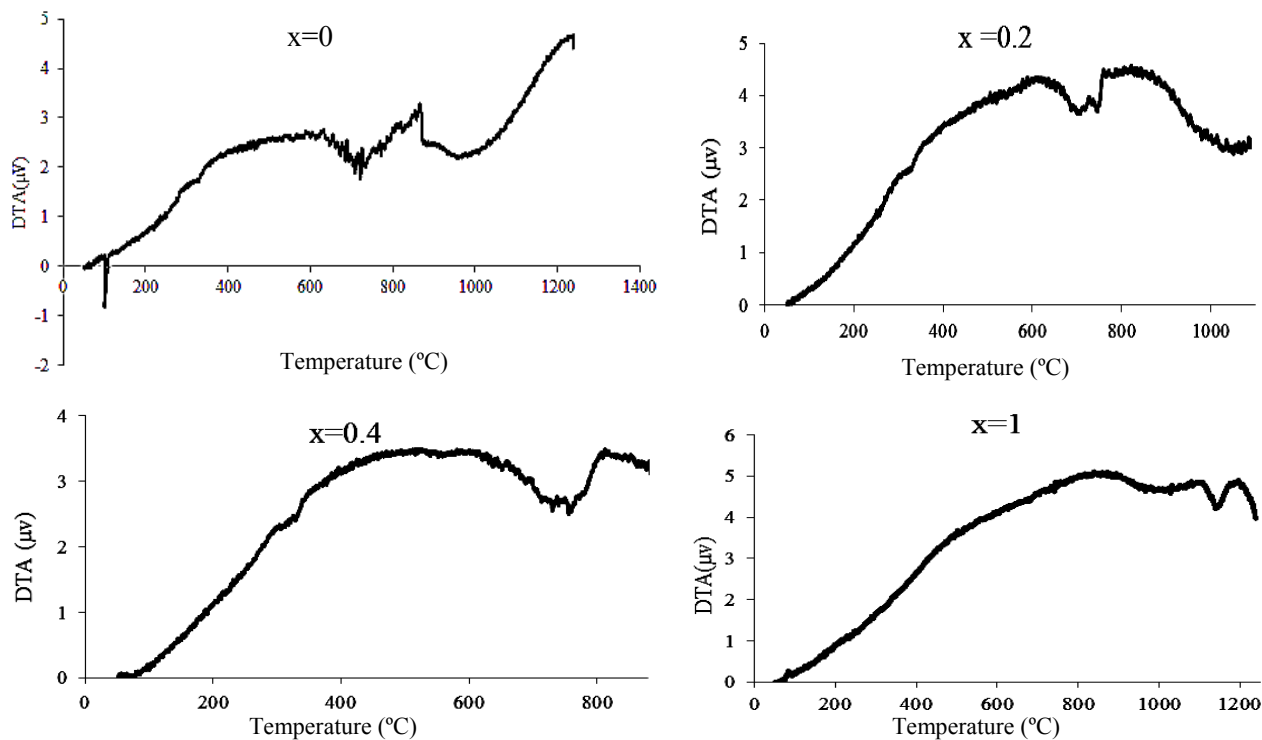
$$S = (R_a - R_g) / R_a \times 100 \quad (2)$$

۳- نتایج و بحث

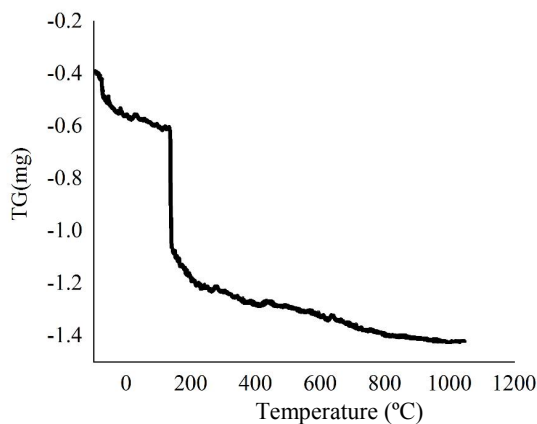
۳-۱- تجزیه و تحلیل حرارتی افتراقی

نتایج تجزیه حرارتی مربوط به نمونه‌های مختلف که روی ژل

احتراق یافته انجام شده است در شکل (۳) تجزیه و تحلیل حرارتی افتراقی^۷، (DTA) و شکل (۴) تجزیه و تحلیل حرارتی وزنی^۸، (TGA) آمده است. مطابق شکل‌های فوق قله گرماگیر در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۳) با کاهش وزن جزئی (شکل ۴) همراه است که مربوط به دهیدراته شدن نمونه است [۲۶] و تنها در نمونه $x=0$ مشاهده می‌شود. این به دلیل آن است که برای نمونه $x=0$ ، ژل بدون طی مرحله خشک شدن در خشک‌کن مورد تجزیه قرار گرفته در صورتی که برای نمونه‌های $1 \leq x \leq 2$ قبل از آن عمل خشک کردن در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ ساعت انجام گرفته است. شیب مثبت منحنی تجزیه و تحلیل حرارتی افتراقی (شکل ۳) از دمای ۵۵۰-۱۵۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به ادامه عمل احتراق اسید سیتریک باقی مانده است. به‌واسطه عمل احتراق گازهایی مانند NO ، CO_2 ، H_2O و NH_3 تولید شده که از نمونه خارج می‌شوند و به‌همین دلیل نمونه همواره با کاهش جرم همراه است (شکل ۴). برای نمونه $x=0$ در محدوده دمایی ۸۰۰-۶۰۰ درجه سانتی‌گراد قله گرماگیری مشاهده شده (شکل ۳) که مربوط به شکل‌گیری اسپینل فریت باریم است که در نتیجه پدیده نفوذ کاتیون‌های آهن و باریم به داخل ساختارهای اکسیدی یکدیگر است [۲]. روند گرمایی بعدی در منحنی تجزیه و تحلیل حرارتی افتراقی مربوط به بلوری شدن فریت باریم از نوع $M(BaM)$ ^۹ است. مطابق شکل (۳) برای نمونه $x=0/2$ و مشابه با نمونه $x=0$ یک شیب مثبت برای منحنی تجزیه و تحلیل حرارتی افتراقی وجود دارد که مربوط به سنتز خوداحتراقی اسید سیتریک باقی مانده است [۲] که در دمای ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد شدت می‌گیرد. با افزایش درصد کلسیم دمای شکل‌گیری اسپینل فریت باریم-کلسیم افزایش می‌یابد به طوری که قله گرماگیر مربوط به تشکیل این فاز از دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد برای نمونه $x=0$ به ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد برای نمونه $x=0/2$ و به ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد برای نمونه $x=0/4$ می‌رسد (شکل ۳) که نشان از شرایط نفوذی سخت‌تر و گرماگیری بالاتر، نفوذ همزمان سه کاتیون



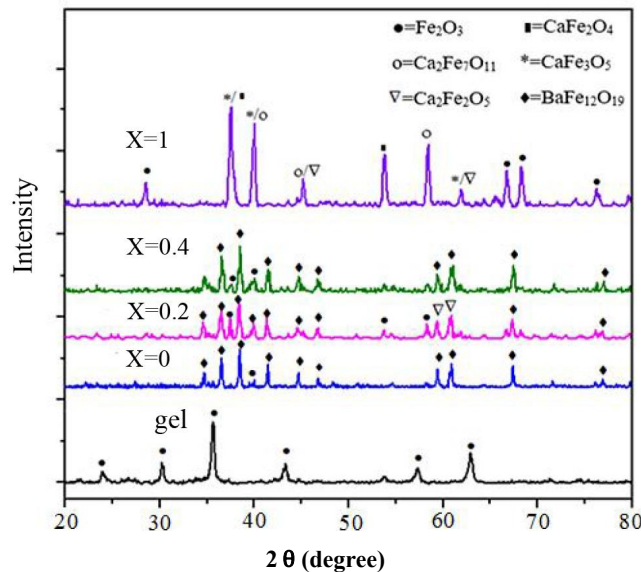
شکل ۳- منحنی‌های تجزیه و تحلیل حرارتی افتراقی روی پودر حاصل از سنتز خوداحتراقی برای نمونه‌های با نسبت ترکیبی x مختلف در $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$



شکل ۴- منحنی تجزیه و تحلیل حرارتی وزنی روی پودر حاصل از سنتز خوداحتراقی برای نمونه $x=0.2$ در $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$

می‌دهد (شکل ۵). برای نمونه $x=1$ ، ترکیب اصلی هگزا فريت کلسیم، $\text{Ca}_2\text{Fe}_7\text{O}_{11}$ در دمای 900°C با ظاهر شدن یک قله گرماگیر شکل می‌گیرد (شکل ۳)؛ البته ترکیبات مختلفی از فريت کلسیم ظاهر می‌شود (شکل ۵) که مهم‌ترین آنها CaFe_2O_4 است و وجود یک قله وسیع گرمازا و با شدت به نسبت بالا نشان از تشکیل همین ترکیبات است.

Ca^{2+} و Ba^{2+} ، Fe^{3+} برای تشکیل اسپینل سه‌تایی مضاعف از فريت باریم-کلسیم، نسبت به هگزا فريت باریم دارد [۲۳]. از طرفی با افزایش درصد کلسیم عمق قله‌های مربوط به تشکیل اسپینل کاهش می‌یابد که نشان از شکل‌گیری کمتر هگزا فريت باریم-کلسیم بوده و به تدریج ترکیبات مستقل فريت کلسیم ظاهر می‌شوند همان‌طور که نتایج پراش پرتو ایکس آن را نشان



شکل ۵- الگوهای پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های ژل سنتز خوداحتراقی شده (Gel) و کلسینه شده در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴/۵ ساعت با xهای مختلف (جدول ۱) در $Ba_{1-x}Ca_xFe_{12}O_{19}$

۳-۲- نتایج آزمون پراش پرتو ایکس

شکل (۵) نتایج آزمون پراش پرتو ایکس نمونه‌های کلسینه شده در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴/۵ ساعت با مقادیر مختلف x را نشان می‌دهد. برای نمونه $x=0$ فاز غالب هگزافریت باریم بوده و به مقدار جزئی فاز هماتیت دیده می‌شود که به عنوان فاز ثانویه و ناخالصی شناخته می‌شود. وجود مقدار جزئی ناخالصی نشان‌دهنده شکل‌گیری مطلوب اسپینل فریت باریم و در نتیجه توزیع همگن کاتیون‌های آهن و باریم در ژل احتراقی است. مطابق شکل (۵) برای نمونه‌های $x=0/2$ و $x=0/4$ علاوه بر فاز اصلی BaM فازهایی مانند $CaFe_2O_4$ ، $CaFe_2O_5$ و $BaFe_2O_4$ به عنوان فاز ثانویه حضور دارند. اکثر قله‌های پراش یافته در این نمونه‌ها مشابه نمونه هگزافریت باریم است با این تفاوت که زوایای پراش دارای انحراف جزئی بوده و تمام قله‌ها به مقدار جزئی به سمت راست جابه‌جا شده‌اند. لازم به ذکر است شعاع یونی کلسیم از باریم کمتر بوده به طوری که با جانشانی کلسیم به جای باریم فاصله بین صفحات کاهش می‌یابد. بدین ترتیب مطابق رابطه براگ $2d\sin\theta = \lambda$ با کاهش فاصله بین صفحات (d) افزایش زاویه پراش (θ) را خواهیم داشت که نتیجه آن جابه‌جایی و

شیفت قله‌ها به سمت راست خواهد بود. از طرفی با جانشانی کلسیم به جای باریم یک نوع کرنش انقباضی در شبکه بلوری ایجاد شده که به همراه تنش‌های انقباضی ناشی از سرد شدن نمونه از دمای تف‌جوشی افزایش زاویه پراش را به دنبال خواهد داشت. با داشتن اندیس صفحات و زوایای پراش برای نمونه‌های $x=0/2$ ، $0/4$ پارامترهای شبکه و حجم شبکه محاسبه شده‌اند که نتایج آنها در جدول (۲) آمده است. نتایج جدول نشان می‌دهد که پارامتر شبکه a تقریباً ثابت باقی مانده در حالی که پارامتر شبکه c کاهش یافته، دلیل کاهش پارامتر شبکه c، می‌تواند مربوط به کوچک بودن شعاع یونی کلسیم $Ca^{2+}=0/99\text{Å}$ در مقایسه با شعاع یونی باریم $Ba^{2+}=1.34\text{Å}$ باشد، به طوری که با قرارگیری کاتیون‌های کلسیم به جای کاتیون‌های باریم حجم سلول واحد کاهش می‌یابد. نتیجه اینکه، کاهش پارامتر و حجم سلول واحد شبکه و از طرفی انحراف زوایای پراش نسبت به قله‌های مربوط به BaM نشان از وارد شدن یون‌های کلسیم به داخل شبکه هگزافریت باریم دارد. چنان‌که در کارهای تحقیقاتی دیگر نیز تأیید شده است [۲۸]. نتایج محاسبات مربوط به اندازه ذرات برای نمونه‌های پودری مختلف در جدول (۲) نشان‌دهنده کاهش اندازه دانه‌های بلوری

جدول ۲- پارامترهای شبکه برای نمونه‌های مختلف فریت باریم- کلسیم

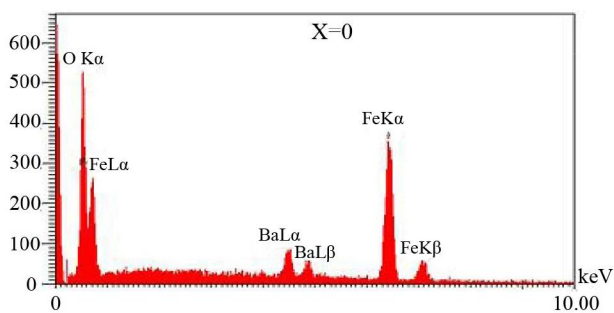
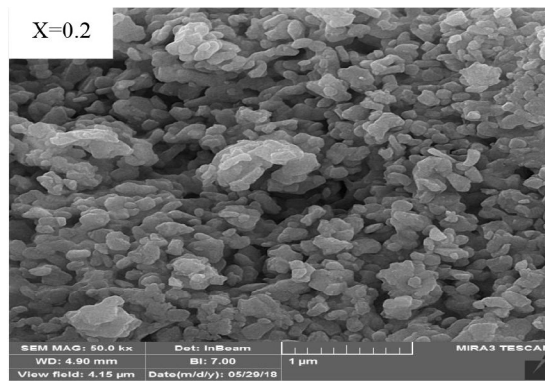
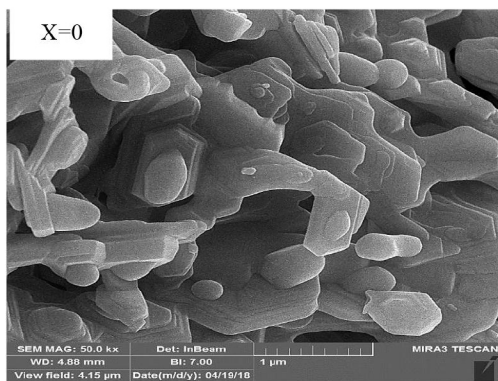
اندازه بلورکها (نانومتر)	V (آنگستروم)	c (آنگستروم)	a (آنگستروم)	x
-	۶۸۸/۱۱	۲۳/۰۰۰	۵/۸۶۵۰	فریت باریم به شماره کارت استاندارد ۰۱۳۳-۰۷۸
۸۰/۳۳	۶۸۹/۴۷۳۹	۲۳/۰۵۲۰	۵/۸۷۳۹	x=۰
۶۹/۳۹	۶۸۷/۶۲	۲۳/۰۴۶۹	۵/۸۷۷۲	x=۰/۲
۶۶/۵۳	۶۹۴/۷۴	۲۳/۰۳۸۶	۵/۶۷۳۴	x=۰/۴

۴/۵ ساعت کلسینه شده‌اند صفحات هگزاگونالی با لبه‌های تیز به‌خوبی مشاهده می‌شوند، که مربوط به فریت نوع M است. در سایر نمونه‌ها نیز شکل ذرات ترکیبی از هگزاگونال و کروی است. حفره‌های سیاه که در تصاویر مشاهده می‌شود نشانگر تخلخل در نمونه است گفتنی است که به دلیل خروج گاز در حین فرایند سنتز خوداحتراقی تخلخل‌هایی در نمونه شکل می‌گیرد که نتیجه آن ایجاد حفره‌های میکروسکوپی است که در هر حال باعث کاهش نفوذ و جلوگیری از رشد دانه‌های بلوری می‌شود. از طرفی به دلیل ریز بودن ذرات (میکرونیزه حالتی بین میکرو و نانو)، سطح ویژه ذرات بالا بوده که همین امر باعث به هم چسبیدن ذرات و آگلومره شدن آنها می‌شود. میانگین اندازه ذرات اندازه‌گیری شده بر اساس تصاویر میکروسکوپی شکل (۶) نشان می‌دهد که با افزایش نسبت x اندازه ذرات افزایش می‌یابد. در حقیقت با افزایش ترکیب نیترات کلسیم که پایدارتر از بقیه است در مخلوط نیترات‌ها با ثابت بودن نسبت نیترات به اسید سیتریک از شدت احتراق (زمان طولانی‌تر برای احتراق) کاسته شده و در نتیجه ذرات اکسید شکل گرفته فرصت رشد داشته و به دنبال آن ذرات فریتی درشت‌تری در مرحله کلسینه شدن حاصل می‌شود. طیف‌سنجی پراکندگی انرژی^۱ (EDS) از نمونه‌های فریتی مختلف نشان می‌دهد که با افزایش نسبت x، نسبت اتمی کلسیم به آهن Ca^{2+}/Fe^{3+} نیز افزایش می‌یابد در ضمن نسبت اتمی آهن، باریم، کلسیم و اکسیژن در نمونه‌های مختلف فریتی مطابق با نسبت استوکیومتری در نظر گرفته شده برای آنها

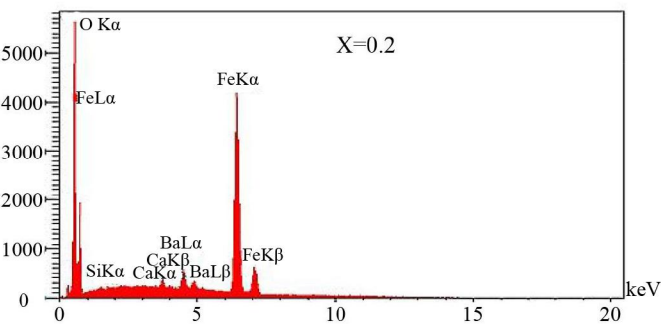
با افزایش میزان کاتیون کلسیم در شبکه فریت باریم است. در الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه $x=1$ انواع اسپینل‌های فریت کلسیم از نوع $Ca_2Fe_7O_{11}$ ، $CaFe_2O_4$ ، $CaFe_3O_5$ و $CaFe_3O_5$ به همراه مقداری فاز هماتیت به‌عنوان ناخالصی مشاهده می‌شود. مقدار این فریت‌ها به نسبت مولی اکسیدهای اولیه بستگی دارد، برای نمونه $x=1$ نسبت CaO/Fe_2O_3 برابر است که قاعدتاً باید فاز اسپینل هگزا فریت کلسیم $CaFe_{12}O_{19}$ شکل بگیرد اما در طیف پراش پرتو ایکس ظاهر نشده است. به عبارتی بر خلاف فریت باریم اکسیدهای کلسیم آهن قادر به تشکیل اسپینل فریت کلسیم از نوع M نیستند که می‌تواند به دلیل تفاوت در پارامترهای ساختار بلوری آنها باشد. لازم به ذکر است که دمای تشکیل ترکیب هگزا فریت کلسیم در بالاتر از 950° درجه سانتی‌گراد است، همان‌طور که نتایج تجزیه و تحلیل حرارتی افتراقی آن را نشان می‌دهد. نتایج تحقیقات نشان داده است که حضور اکسید لانتانیم شرایط تشکیل هگزا فریت کلسیم را در دماهای پایین‌تر تسهیل کرده و آن را پایدار می‌کند [۲۳].

۳-۳- ارزیابی تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی

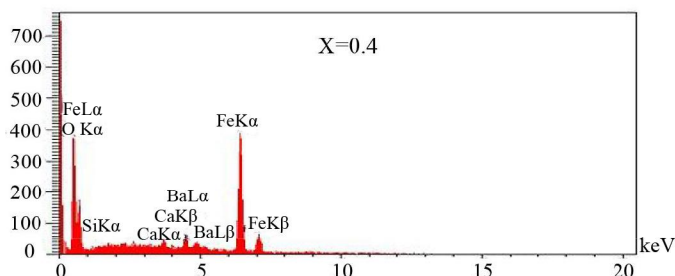
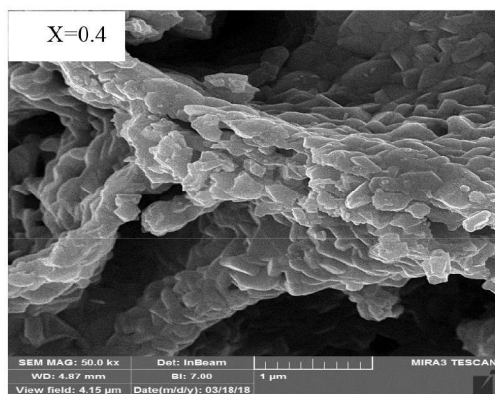
برای مطالعه مورفولوژی و چگونگی توزیع اندازه ذرات نمونه‌های مختلف از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد که نتایج آن در شکل (۶) آورده شده است. مطابق شکل اندازه ذرات در محدوده $20-500$ نانومتر قرار می‌گیرد. در نمونه‌های $x=0/4$ که در دمای 950° درجه سانتی‌گراد به مدت



Elt	XRay	Kratio	W%	A%
O	Ka	0.2432	32.80	65.27
Fe	Ka	0.5217	56.58	32.26
Ba	La	0.0868	10.62	2.48
		0.8516	100.00	100.00



Elt	XRay	Kratio	W%	A%
C	Ka	0.0065	2.03	6.20
O	Ka	0.1299	19.68	45.11
Si	Ka	0.0000	0.00	0
Ca	Ka	0.0071	0.68	0.63
Fe	Ka	0.6634	70.18	46.08
Ba	La	0.0626	7.42	1.98
		0.8695	100.00	100.00



Elt	XRay	Kratio	W%	A%
O	Ka	0.1890	27.27	58.22
Si	Ka	0.0003	0.05	0.06
Ca	Ka	0.0118	1.14	0.97
Fe	Ka	0.5896	63.25	38.69
Ba	La	0.0686	8.29	2.06
		0.8592	100.00	100.00

شکل ۶- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه‌های کلسینه شده در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴/۵ ساعت با xهای مختلف در $Ba_{1-x}Ca_xFe_{12}O_{19}$

۳-۴- نتایج آزمون اندازه‌گیری خواص مغناطیسی

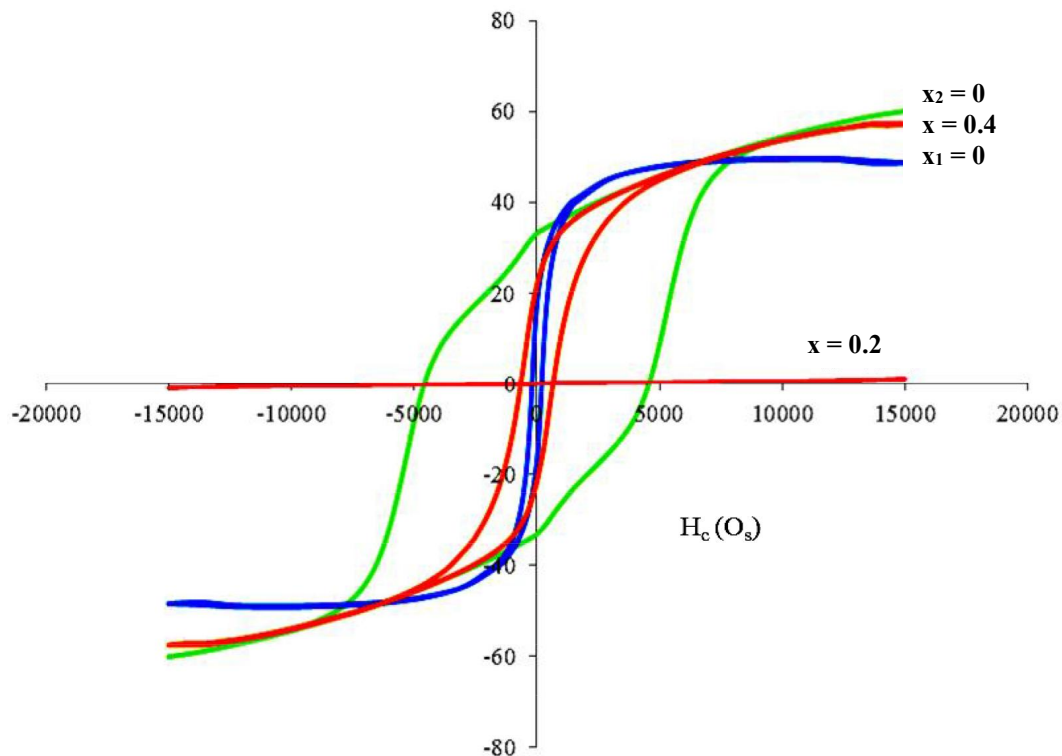
نتایج آزمون مغناطیسی که با شدت میدان اعمالی ۱/۵ تسلا در دمای محیط روی نمونه‌های فریت باریم-کلسیم ($0 \leq x \leq 0.4$)

است ($Ca_{0.4}Ba_{0.6}Fe_{12}O_{19}$ و $Ca_{0.2}Ba_{0.8}Fe_{12}O_{19}$, $BaFe_{12}O_{19}$)

که تأییدی بر شکل‌گیری ترکیبات فوق است (جدول ۳).

جدول ۳- نتایج طیف‌سنجی پراکندگی انرژی برای نمونه‌های مختلف

نسبت مولی تئوری			نسبت مولی در طیف‌سنجی پراکندگی انرژی			نمونه
$\frac{n_{Ca}}{n_t}$	$\frac{n_{Ba}}{n_t}$	$\frac{n_{Fe}}{n_t}$	$\frac{n_{Ca}}{n_t}$	$\frac{n_{Ba}}{n_t}$	$\frac{n_{Fe}}{n_t}$	
-	۳/۱۲	۳۷/۵	-	۲/۴۶	۳۲/۲۸	$x=0$
۰/۶۲	۲/۵	۳۷/۵	۰/۶۳	۱/۹۸	۴۶/۰۸	$x=0/۲$
۱/۲۵	۱/۸۷	۳۷/۵	۰/۹۷	۲/۰۶	۳۸/۶۹	$x=0/۴$



شکل ۷- منحنی هیستریزس برای نمونه‌های کلسینه شده در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴/۵ ساعت با xهای مختلف (رنگی در نسخه الکترونیکی)

مانند $BaFe_2O_4$ ، $\alpha-Fe_2O_3$ و $CaFe_2O_4$ حضور دارند مغناطش اشباع (M_s) کاهش و با حضور فازهای اسپینلی فریت باریم و فریت باریم- کلسیم افزایش می‌یابد. به طوری که برای نمونه $x=0$ با حضور ۱۰۰ درصد فاز BaM بالاترین مقدار M_s حاصل می‌شود. از طرفی هر اندازه فاز اسپینلی BaM بیشتر بلوری شود افزایش M_s بالاتر خواهد بود [۳۴]. با افزایش مقدار x مغناطش اشباع کاهش می‌یابد که احتمالاً می‌تواند مربوط به قرارگیری یون‌های کلسیم در مکان‌های $2b$ و عدم جابه‌جایی دیواره‌های

اعمال شده است در شکل (۷) و نتایج مربوط به پارامترهای مغناطیسی مانند مغناطش اشباع، نیروی وادارندگی، مغناطش پسماند در جدول (۴) آورده شده است. مغناطش اشباع تحت تأثیر عواملی مانند حضور فازهای ناخالصی ($BaFe_2O_4$ ، BaO)، چسبندگی شدید بین ذرات یا آگلومره شدن [۱۵] (Fe_2O_3) [۲]، توزیع گسترده و ناهمگن ذرات [۲۹]، افزایش اندازه دانه بلوری بیش از یک میکرومتر و جاننشانی Fe یا Ba با کاتیون‌های ناخالصی [۲۷] قرار دارد. در نمونه‌هایی که ترکیبات غیراسپینلی

جدول ۴- پارامترهای مغناطیسی نمونه‌های فریتی باریم- کلسیم با مقادیر مختلف x

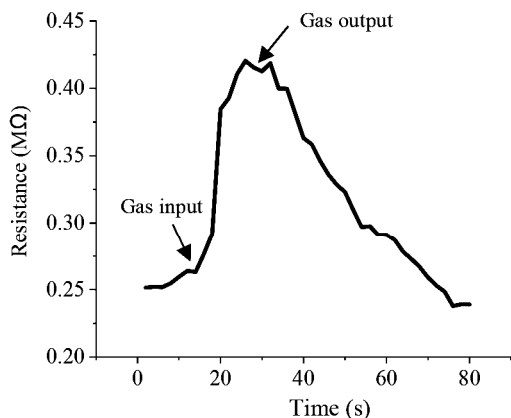
نیروی وادارندگی H _c (Oe)	مغناطش باقی‌مانده M _r (emu/g)	مغناطش اشباع M _s (emu/g)	ترکیب
۴۵۰۰	۳۳/۳	۶۰/۱	x=۰
۴۵۰	۲۱/۸	۵۷/۳	x= ۰/۲
۱۰۰	۰/۰۹	۱/۰۷	x= ۰/۴

انجام شده است. نتایج نشان می‌دهد که برای نمونه x=۰ در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و غلظت ۹۰۰ ppm (شکل ۸-الف) بعد از خروج گاز از محفظه مقاومت الکتریکی به مقدار اولیه خود (مقاومت پایه) برنمی‌گردد و به اصطلاح گفته می‌شود که سطح حسگر خاصیت برگشت‌پذیری مناسبی را از خود نشان نمی‌دهد [۱۲] علت این امر آن است که مولکول‌های گاز روی سطح حسگر جذب شیمیایی شده، به همین دلیل سطح حسگر قادر به بازگشت به مقاومت پایه خود نیست. این در حالی است که در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد در غلظت ۹۰۰ ppm (شکل ۸-ب) حسگر برگشت‌پذیری مناسبی را از خود نشان می‌دهد، که نشان از جذب فیزیکی مولکول‌های گاز روی سطح حسگر دارد، به طوری که پس از حذف گاز پیوندهای ضعیف به راحتی شکسته شده و مقاومت حسگر به حالت پایه خود باز می‌گردد. حساسیت حسگر در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد برابر با ۰/۲۸ است و زمان پاسخ ۴۰ ثانیه است که نسبت به ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد حساسیت بالاتر و پاسخ کوتاه‌تری دارد. به عبارتی نمونه فریت باریم در ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد قابلیت حسگری بهتری از خود نشان می‌دهد به همین دلیل آزمون حسگری در این دما برای نمونه‌های فریت باریم- کلسیم انجام گرفت، طولانی بودن زمان پاسخ برای هر دو دما می‌تواند به دلیل اندازه ذرات قرص حسگر باشد (جدول ۲)، زیرا هر چه اندازه ذرات درشت‌تر باشد سطح ویژه کاهش یافته و جذب گاز روی سطح حسگر کاهش می‌یابد. رفتار حسگری در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در مقایسه با دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد متفاوت است به طوری که سطح حسگر در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد در مواجهه با گاز استون، افزایش

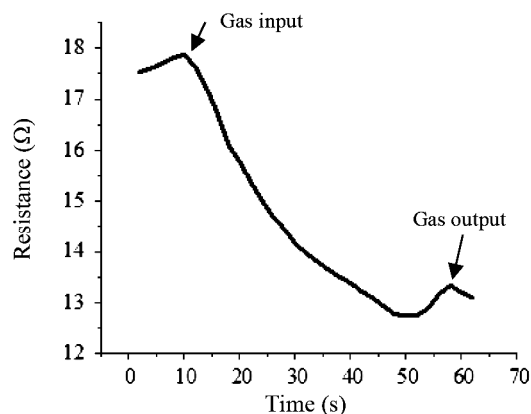
حوزه‌های مغناطیسی در جهت میدان اعمالی باشد [۱۸]. از طرفی با افزایش مقدار کلسیم (افزایش مقدار x) احتمال حضور ترکیبات فریت کلسیم که غیرمغناطیس هستند افزایش می‌یابد که خود دلیلی بر کاهش بیشتر M_s برای نمونه‌های با x بالاتر است. البته مقادیر ترکیبات کلسیم برای نمونه‌های x=۰/۲ و x=۰/۴ زیر ۵ درصد بوده و در طیف پراش پرتو ایکس ظاهر نمی‌شوند. برای نمونه x=۱ حضور قابل توجه از ترکیبات با خاصیت مغناطیسی ضعیف مانند CaFe₂O₅، CaFe₃O₅ و CaFe₂O₅ و کاهش فاز اسپینل فریت کلسیم در آن کاهش شدید مغناطش اشباع شده را به دنبال دارد به طوری که پاسخ مغناطیسی مناسبی در میدان مغناطیسی نداده و M_s قابل اندازه‌گیری نیست. از طرفی جانشانی یون‌های کلسیم به جای یون‌های باریم موجب کاهش برهم‌کنش‌های ابرتبادلی Fe³⁺-O-Fe³⁺ نیز می‌شود که کاهش مغناطش اشباع را به دنبال دارد [۳۳]. درحقیقت با جانشانی یون کلسیم در ساختار هگزا فریت باریم تعدادی از یون‌های کلسیم محل‌های کاتیون‌های Fe³⁺ را اشغال می‌کنند [۳۴]. هر یون آهن سه ظرفیتی پنج الکترون جفت نشده در اوربیتال 3d خود دارد (ممان مغناطیسی پنج میکروتسلا) درحالی که کاتیون‌های کلسیم چنین وضعیتی نداشته و غیرمغناطیس هستند (صفر میکروتسلا). در نتیجه با جانشانی یون کلسیم تعداد نهایی اسپین‌های تک الکترون رو به بالا و هم‌جهت کاهش یافته و استحکام برهم‌کنشی ابرتبادلی بین Fe³⁺ و O²⁻ کاهش می‌یابد.

۳-۵- نتایج آزمون خواص حسگری

آزمون حسگری در حضور گاز استون در غلظت‌های مختلف ۹۰۰-۴۵۰ ppm و در دماهای ۳۰۰-۲۰۰ درجه سانتی‌گراد

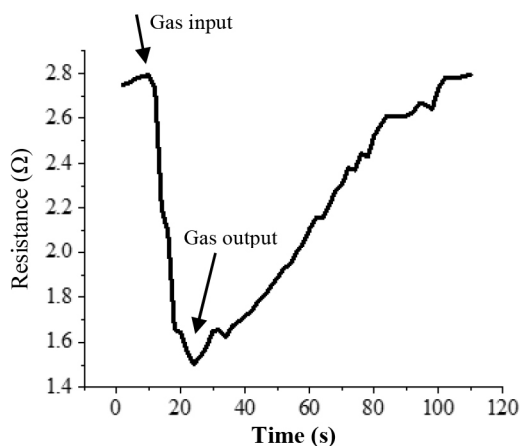


(ب)

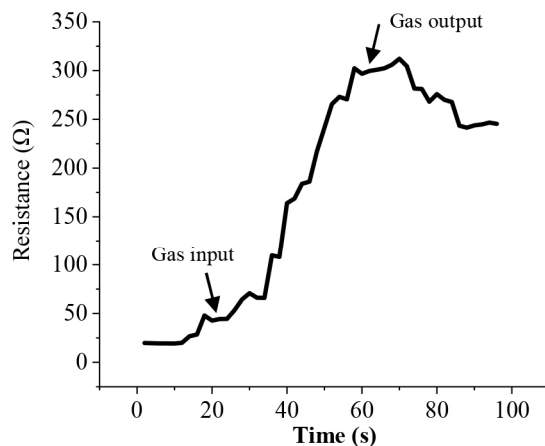


(الف)

شکل ۸- پاسخ حسگر فریت باریم (x=۰) کلسینه شده در دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴/۵ در برابر گاز استون با غلظت ۹۰۰ ppm در دمای: الف) ۲۰۰ درجه سانتی گراد و ب) ۳۰۰ درجه سانتی گراد



(ب)



(الف)

شکل ۹- پاسخ حسگر فریت باریم- کلسیم برای نمونه x=۰/۲ کلسینه شده در دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴/۵ در برابر گاز استون در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد: الف) غلظت ۴۵۰ ppm و ب) غلظت ۹۰۰ ppm

در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد با غلظت ۹۰۰ ppm نسبت به ۴۵۰ ppm به طور قابل توجهی کمتر است و در حدود ۱۵ ثانیه به طول می انجامد (شکل ۹- الف و ۹- ب) اما زمان بازیابی ۷۵ ثانیه است که زمان به نسبت طولانی برای حسگر است و نشان می دهد سطح حسگر به مرور با افزایش تعداد آزمایشات به حالت اشباع در می آید. برای همان نمونه در غلظت ۹۰۰ ppm ۴۵۰ زمان پاسخ طولانی بوده و به همین دلیل در این مدت جذب شیمیایی انجام داده به طوری که حسگر قادر به بازیابی خود نیست.

مقاومت از خود نشان داده و رفتار نیمه هادی نوع p را دارد [۱۰]. در واقع جذب گاز موجب افزایش گروه های عاملی روی سطح حسگر شده است، این گروه های عاملی که در نتیجه تعامل سطح حسگر با اکسیژن و نیتروژن هوا به وجود می آیند، ترکیباتی مانند OH، O₂، NH و CH را روی سطح ایجاد می کنند و به عنوان دهنده الکترون عمل می کنند [۱۳]، این در حالی است که در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد حسگر رفتار نوع n دارد و مقاومت الکتریکی آن در ضمن آزمایش حسگری کاهش می یابد. زمان پاسخ حسگر برای نمونه x=۰/۲

جدول ۵- پارامترهای حسگری گاز برای ترکیب‌های مختلف x

نمونه	دما (درجه سانتی‌گراد)	حساسیت	زمان پاسخ (ثانیه)	غلظت (ppm)	زمان بازیابی (ثانیه)
x=۰	۲۰۰	۰/۲۸	۴۰	۹۰۰	-
	۳۰۰	۰/۵۷	۲۰	۹۰۰	۴۳
x=۰/۲	۲۰۰	۱/۸	۱۵	۴۵۰	-
	۳۰۰	۰/۵۷	۱۹	۹۰۰	۴۳
x=۰/۴	۲۰۰				
	۳۰۰				پاسخی مشاهده نشد

۳- با افزایش نسبت مولی کلسیم اندازه ذرات افزایش یافته و مورفولوژی هگزاگونالی مربوط به بلورک‌های اسپینل هگزافریت از نوع M کاهش می‌یابد.

۴- با افزایش نسبت مولی کلسیم از x=۰ تا x=۰/۴، نمونه هگزافریت باریم- کلسیم کاهش مغناطش اشباع (Ms) از ۶۰/۱ به ۳۳/۳ و کاهش مغناطش پسماند (Mr) از ۳۳/۳ به ۱۰/۰۹ emu/g و کاهش نیروی وادارندگی (Hc) از ۴۵۰۰ به ۱۰۰ Oe از خود نشان می‌دهد. برای نمونه x=۱ پاسخ مغناطیسی آنقدر ضعیف بوده که Ms آن قابل اندازه‌گیری نیست.

۵- در شرایط مشابه دمای محفظه و غلظت گاز استون برای آزمون حسگری، نمونه‌های هگزا فریت باریم- کلسیم زمان پاسخ به‌طور قابل توجهی کوتاه‌تر نسبت به نمونه هگزا فریت باریم از خود نشان می‌دهند (۱۵ ثانیه در برابر ۴۰ ثانیه).

۶- نمونه فریت باریم- کلسیم با x=۰/۲ بالاترین حساسیت (۰/۲۸) و کوتاه‌ترین زمان پاسخ (۱۵ ثانیه) را در برابر گاز استون با غلظت ۹۰۰ ppm در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد از خود نشان می‌دهد هر چند زمان بازیابی به‌نسبت طولانی دارد.

با توجه آنچه گفته شد نمونه فریت باریم- کلسیم با شرایط مشابه زمان پاسخ به‌طور قابل توجهی کوتاه‌تر نسبت به نمونه فریت باریم از خود نشان می‌دهد برای نمونه حسگر x=۰/۴ به‌طور کلی در هیچکدام از شرایط آزمون تغییرات مقاومت اهمی از خود نشان نمی‌دهد. نتایج آزمون حسگری نمونه‌هایی با xهای مختلف ترکیبات مختلف در جدول (۵) آورده شده است. با توجه به نتایج نشان داده شد که با افزایش میزان کلسیم در ساختار حساسیت حسگری افزایش می‌یابد.

۴- نتیجه‌گیری

۱- برای تمام نمونه‌ها فاز هگزافریت باریم به‌عنوان فاز اصلی بوده و با افزایش مقدار کلسیم زوایای پراش به مقدار جزئی به سمت راست جابه‌جا می‌شوند.

۲- با افزایش نسبت مولی کلسیم (افزایش مقدار x) دمای تشکیل فاز اسپینل نوع M افزایش یافته به‌طوری که برای نمونه x=۱ یعنی فریت کلسیم، فاز اسپینل کمی شکل گرفته و بیشتر ترکیبات از نوع $Ca_2Fe_2O_5$ ، $CaFe_3O_5$ ، $CaFe_2O_4$ هستند.

واژه‌نامه

1. X-ray diffraction
2. scanning electron microscopy
3. vibrating sample magneto meter
4. Williamson-Hall
5. differential thermal analysis-thermal gravity
6. sensing test
7. differential thermal analysis
8. τ : thermal gravity analysis
9. $BaFe_{12}O_{19}$
10. energy dispersive X-ray spectroscopy

- Mirzaei, A., Leonardi, S. G., and Neri, G., "Detection of Hazardous Volatile Organic Compounds (VOCs) by Metal Oxide Nanostructures-Based Gas Sensors: A Review", *Ceramics International*, Vol. 42, No. 14, pp. 15119-15141, 2016.
- Liu, J. L., Zhang, W., Guo, C., and Zeng, Y., "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)", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 479, No. 1-2, pp. 863-869, 2009.
- Zhao, M., Huang, J. X., and Ong, C. W., "Diffusion-Controlled H₂ Sensors Composed of Pd-Coated Highly Porous WO₃ Nanocluster Films", *Sensors and Actuators, B: Chemical*, Vol. 191, pp. 711-718, 2014.
- Van Toan, N., Viet, N., Van, D. C., HoangSi, N., Hong, H., and Duc, N., "Fabrication of Highly Sensitive and Selective H₂ Gas Sensor Based on SnO₂ Thin Film Sensitized with Microsized Pd Islands", *Journal of Hazardous Materials* Vol. 301, pp. 433-442, 2016.
- Kakati, N., Jee, S., Kim, S., Oh, J., and Yoon, Y., "Thickness Dependency of Sol-Gel Derived ZnO Thin Films on Gas Sensing Behaviors", *Thin Solid Films*, Vol. 519, No. 1, pp. 494-498, 2010.
- Choi, K. J., and Ho, W. J., "One-Dimensional Oxide Nanostructures as Gas-Sensing Materials: Review and Issues", *Sensors*, Vol. 10, No. 4, pp. 4083-4099, 2010.
- Mirzaei, A., Leonardi, S. G., and Neri, G., "Detection of Hazardous Volatile Organic Compounds (VOCs) by Metal Oxide Nanostructures-Based Gas Sensors: A Review", *Ceramics International*, Vol. 42, No. 14, pp. 15119-15141, 2016.
- Gopal, R. C. V., Manorama, S. V., Rao, V. J., and Gopal Reddy, C. V., "Preparation and Characterization of Ferrites as Gas Sensor Materials", *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 9c, pp. 775-778, 2000.
- Patil, J. Y., Nadargi, D. Y., Gurav, J. L., Mulla, I. S. and Suryavanshi, S. S., "Synthesis of Glycine Combusted NiFe₂O₄ spinel Ferrite: A Highly Versatile Gas Sensor", *Materials Letters*, Vol. 124, pp. 144-147, 2014.
- Dong, G., Fan, H., Tian, H., Fang, J., and Li, Q., "Gas-Sensing and Electrical Properties of Perovskite Structure p-Type Barium-Substituted Bismuth Ferrite", *RSC Advances* Vol. 5, No. 38, pp. 29618-29623, 2015.
- Šutka, A., Kodu, M., Pärna, R., Saar, R., and Juhnevica, I., "Orthorhombic CaFe₂O₄: A Promising p-Type Gas Sensor", *Sensors and Actuators, B: Chemical*, Vol. 224, pp. 260-265, 2016.
- Karmakar, M., Mondal, B., Pal, M., and Mukherjee, K., "Acetone and Ethanol Sensing of Barium Hexaferrite Particles: A Case Study Considering the Possibilities of Non-Conventional Hexaferrite Sensor", *Sensors and Actuators, B: Chemical* Vol. 190, pp. 627-633, 2014.
- Singh, M., Yadav, B., Ranjan, A., and Kaur, M., "Synthesis and Characterization of Perovskite Barium Titanate Thin Film and Its Application as LPG Sensor", *Sensors and Actuators, B: Chemical*, Vol. 241, pp. 1170-1178, 2017.
- Mukherjee, K., and Majumder, S. B., "Analyses of Response and Recovery Kinetics of Zinc Ferrite as Hydrogen Gas Sensor", *Journal of Applied Physics* Vol. 106, No. 6, p. 064912, 2009.
- Pullar, Robert, C., "Hexagonal Ferrites: A Review of the Synthesis, Properties and Applications of Hexaferrite Ceramics", *Progress in Materials Science*, Vol. 57, No. 7, pp. 1191-1334, 2012.
- Ataie, A., and Heshmati-Manesh, S., "Synthesis of Ultra-Fine Particles of Strontium Hexaferrite by a Modified Co-Precipitation Method", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 21, No. 10-11, pp. 1951-1955, 2001.
- Ugur, T., Ozkan, H., and Gocmen, T. K., "Improved Properties of BaFe₁₂O₁₉ Prepared by Ammonium Nitrate Melt Technique and Washed in HCl", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 422, No. 1-2, pp. 276-278, 2006.
- Jotania, R., Khomane, R., and Chauhan, C., "Synthesis and Magnetic Properties of Barium-Calcium Hexaferrite Particles Prepared by Sol-Gel and Microemulsion Techniques", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 320, No. 6, pp. 1095-1101, 2008.
- Ishtiaq, A., Ghulam, M., Sehrish, M., Kanwa, M., Ghulam M., Niaz, M., and Akhtar, H., "Effects of Pr-Contents on the Structural, Magnetic and High Frequency Parameters of M-Type Hexagonal Ferrites Synthesized by Sol-Gel Method", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 27, No. 6, pp. 6193-6201, 2016.
- Santos, J., Macedo, M., Cunha, F., and Sasaki, J., "BaFe₁₂O₁₉ Thin Film Grown by an Aqueous Sol-Gel Process", *Microelectronics Journal* Vol. 34, No. 5-8, 565-667, 2003.
- Shrabanee, S., Anand, P., Narjinary, M., MdMursalin, S. K., and Manna, R., "Ethanol Sensing Evaluation of Sol-Gel Barium Calcium Ferrite", *Ceramics International*, Vol. 42, No. 11, pp. 12581-12585, 2016.
- Sözeri, H., Durmuş, Z., Baykal, A., and Uysal, E., "Preparation of High Quality, Single Domain BaFe₁₂O₁₉ particles by the Citrate Sol-Gel Combustion Route with an Initial Fe/Ba Molar Ratio of 4", *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, Vol. 177, No. 12, pp. 949-955, 2012.

23. Abasht, B., Mirkazemi, S. M., and Beitollahi, A., "Solution Combustion Synthesis of Ca Hexaferrite Using Glycine Fuel", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 708, pp. 337-43, 2017.
24. Widyastuti, W., and Rochiem, R., "Synthesis of Nanoparticle Barium Hexaferrite By Sol-Gel Auto Combustion", *Journal Teknik*, Vol. 12, No. 2011, pp. 129-135, 2006.
25. Babuta, R., Lazau, I., Pacurariu, C., and Lazau, R. I., "Barium Hexaferrite Synthesis via the Citrate Method", *Chemical Bulletin of Politehnica University of Timisoara, ROMANIA Series of Chemistry and Environmental Engineering* Vol. 59, No. 73, pp. 31-35, 2014.
26. Meng, Y., He, M., Zeng, Q., Jiao, D., and Shukla, S., "Synthesis of Barium Ferrite Ultrafine Powders by a Sol-Gel Combustion Method Using Glycine Gels", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 583, pp. 220-225, 2014.
27. Ounnunkad, S., "Improving Magnetic Properties of Barium Hexaferrites by La or Pr Substitution", *Solid State Communications*, Vol. 138, No. 9, pp. 472-475, 2006.
28. Mali, A., and Ataie, A., "Influence of the Metal Nitrates to Citric Acid Molar Ratio on the Combustion Process and Phase Constitution of Barium Hexaferrite Particles Prepared by Sol-Gel Combustion Method", *Ceramics International*, Vol. 30, No. 7, pp. 1979-1983, 2004.
29. Shafqat, B. M., Arif, O., Atiq, S., and Saleem, M., "Influence of Sintering Temperature on Structural, Morphological and Magnetic Properties of Barium Hexaferrite Nanoparticles", *Modern Physics Letters B*, Vol. 30, No. 19, pp. 1-9, 2016.
30. Mali, A., and Ataie, A., "Influence of Fe/Ba Molar Ratio on the Characteristics of Ba-Hexaferrite Particles Prepared by Sol-Gel Combustion Method", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 399, No. 1-2, pp. 245-250, 2005.
31. Tang, Y., Zhang, Q., Li, Y., and Wang, H., "Highly Selective Ammonia Sensors Based on $\text{CO}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ /Multi-Walled Carbon Nanotubes Nanocomposites", *Sensors and Actuators, B: Chemical*, Vol. 169, pp. 229-234, 2012.
32. Ihsan, A., Islam, M. U., Awan, M. S., and Mukhtar, A., "Effects of Ga-Cr Substitution on Structural and Magnetic Properties of Hexaferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) Synthesized by Sol-Gel Auto-Combustion Route", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 547, pp. 118-125, 2013.
33. Anbarasu, V., Gazzali, P., and Karthik, T., "Effect of Divalent Cation Substitution in the Magnetoplumbite Structured $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ System", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 24, No. 3, pp. 916-926, 2013.
34. Ihsan, A., Islam, M. U., Awan, M. S., Mukhtar, A., and Asif Iqbal, M., "Structural, Electrical, and Microstructure Properties of Nanostructured Calcium Doped Ba-Hexaferrites Synthesized by Sol-Gel Method", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 26, pp. 3277-3286, 2013.