

بررسی اثر جانشینی یون‌های Co-Cr-Sn بر ریزساختار و خواص مغناطیسی هگزافریت باریم نوع M

سید سلمان سید افقهی^۱، مجتبی جعفریان^{۲*} و محسن صالحی^۲

۱- گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران

۲- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، تهران، ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۰۳/۱۴ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۴/۱۰/۲۳)

چکیده - در این پژوهش بررسی ریزساختاری و خواص مغناطیسی هگزافریت باریم دوپ شده با یون‌های کبالت، کروم و قلع با فرمول $BaCo_xCr_xSn_xFe_{12-3x}O_{19}$ ($x=0, 0.3, 0.5$) به روش حالت جامد صورت گرفت. بررسی‌های فازی و ساختاری به ترتیب با تحلیل پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR) تأیید کننده تشکیل ترکیب تک فاز هگزافریت باریم بدون حضور فاز ثانویه غیرمغناطیسی پس از ۵ ساعت عملیات حرارتی در دمای $1000^\circ C$ بود. هم‌چنین طبق تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورفولوژی ذرات به صورت کاملاً هگزاگونال با میانگین اندازه ذرات $200-250$ نانومتر بود. بر اساس متغیرهای مغناطیسی اندازه‌گیری شده توسط مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) هر دو نمونه دارای خاصیت مغناطیسی نرم بودند و بیشترین میزان مغناطش اشباع در نمونه با ترکیب $BaCo_{0.3}Cr_{0.3}Sn_{0.3}Fe_{11.1}O_{19}$ حاصل شد. مقادیر مغناطش اشباع (M_s) و نیروی وادارندگی (H_c) برای این ترکیب به ترتیب برابر $42/21$ emu/g و 656 Oe اندازه‌گیری شد.

واژگان کلیدی: هگزافریت باریم، فعال‌سازی مکانیکی، ریزساختار، خواص مغناطیسی

Investigating the Effect of Co-Cr-Sn Ions Substitution on Microstructure and Magnetic Properties of M-type Barium Hexaferrites

S. S. Seyyed Afghahi¹, M. Jafarian^{2*} and M. Salehi²

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

2- Young Researchers and Elites club, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

* مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: jafarian@yahoo.com

Abstract: In this research, investigation of the microstructure and magnetic properties of doped barium hexaferrite with cobalt, chromium and tin with $BaCo_xCr_xSn_xFe_{12-3x}O_{19}$ ($x=0.3,0.5$) formula, was performed using solid state method. Phase and structural investigation by X-ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy respectively, confirmed the formation of barium hexaferrites single phase without the presence of non-magnetic secondary phase after heat treatment for 5 h at temperature of 1000 °C. Also, according to scanning electron microscopy (SEM) images, morphology of particles was perfectly hexagonal with average particle size 200-250 nm. Based on magnetic parameters measured by Vibrating Sample Magnetometer (VSM), both samples were soft magnetic and the highest saturation magnetization was obtained for the sample with composition of $BaCo_{0.3}Cr_{0.3}Sn_{0.3}Fe_{11.1}O_{19}$. The values of saturation magnetization (M_s) and the coercivity (H_c) were 42.21 emu/g and 656 Oe respectively for this compound.

Keywords: Barium hexaferrites, Mechanical activation, Microstructure, Magnetic properties

۱- مقدمه

هگزافریت باریم خالص و دوپ شده با کاتیون‌های مختلف به صورت ساختار بلوری متقارن هگزاگونال با گروه فضایی $P6_m/mmc$ است [۲۶-۲۲]. خواص مغناطیسی این ترکیب به شدت تابع اندازه دانه‌ها، تخلخل، فازهای ثانویه و رشد ناهمسان‌گرد دانه‌ها است. دانگ و همکاران [۲۷] به دوپ کردن پودر هگزافریت باریم با استفاده از تیتانیوم و کبالت به روش آلیاژسازی مکانیکی و بررسی خواص مغناطیسی آن پرداخته‌اند. آن‌ها گزارش نمودند که دوپ نمودن این ترکیب به میزان x برابر $0/3$ منجر به افزایش مغناطش اشباع (M_s) و نیروی وادارندگی (H_c) می‌شود و در صورت افزایش مقدار x هر دو متغیر کاهش می‌یابند. در صورت افزایش مقدار x از $0/3$ به $0/5$ مقدار مغناطش اشباع از 64 emu/g به مقدار 57 emu/g کاهش یافت. هم‌چنین مقدار نیروی وادارندگی نیز از 480 اورستد به 330 اورستد کاهش یافت. ترکیب مورد نظر آن‌ها $BaCo_xTi_xFe_{12-2x}O_{19}$ بود که مقادیر x بین صفر تا $0/5$ بود. لی و همکاران [۲۸] نیز به دوپ نمودن پودر هگزافریت باریم با استفاده از لانتانیوم و کبالت به روش حالت جامد پرداختند. ترکیب مورد نظر آن‌ها $Ba(LaCo)_xFe_{12-2x}O_{19}$ بود که مقادیر x بین صفر تا $0/5$ در نظر گرفته شده بود. طبق گزارش‌های آن‌ها دوپ نمودن ترکیب به میزان x برابر $0/1$ منجر به افزایش مغناطش اشباع (65 emu/g) و نیروی وادارندگی (4200 Oe) نسبت به حالت خالص ($M_s = 61 \text{ emu/g}$, $H_c = 4000 \text{ Oe}$) می‌شود و در صورت افزایش مقدار x به $0/5$ هر دو متغیر کاهش می‌یابند. در این پژوهش به منظور بررسی‌های بیشتر و تأثیر کاتیون‌های کبالت، کروم و

فریت‌ها یکی از انواع مواد مغناطیسی کاربردی در صنعت الکترونیک هستند [۱]. در سال‌های اخیر پیشرفت‌های صنعت الکترونیک به سمت استفاده از فرکانس‌های بالا سوق پیدا کرده است و همین مساله منجر به افزایش تقاضا برای مواد با خواص مغناطیسی نرم به منظور استفاده در دستگاه‌های القایی برای کاربرد در فرکانس‌های بسیار بالا شده است [۴-۲]. هر چند فریت‌های اسپینلی به طور گسترده در دستگاه‌های القایی مورد استفاده قرار می‌گیرند، ولی امکان بکار بردن آن‌ها در فرکانس‌های بالای 100 مگاهرتز به واسطه ساختار بلوری مکعبی آن‌ها وجود ندارد [۷-۵]. از این رو، تلاش‌های بسیاری برای دست‌یابی به هگزافریت‌ها به منظور استفاده در فرکانس‌هایی در محدوده گیگاهرتز شده است. فریت هگزاگونال نوع Z یکی از ترکیبات کاربردی در این فرکانس است که به دلیل ناپایداری ترکیب فازی و دماهای بالای سنتز (بالتر از 1300 درجه سانتی‌گراد) کاربرد این ترکیب را به شکل چشم‌گیری کاهش داده است [۱۵-۸]. در این میان هگزافریت باریم نوع M یکی از بهترین و شناخته شده‌ترین ترکیبات خانواده هگزافریت‌ها است [۱۶ و ۱۷]. هگزافریت باریم خالص به‌عنوان یکی از شاخص‌ترین مواد مغناطیسی سخت با ناهمسان‌گردی مغناطیسی-بلوری بالا در راستای محور c است که با جایگزینی کاتیون‌های مختلف با یون‌های Fe^{3+} در ساختار بلوری آن، هم‌چون، Co^{2+} [۱۸]، $Zn^{2+}-Ti^{4+}$ [۱۹]، $Co^{2+}-La^{3+}$ [۲۰] و $Ce^{4+}-Ti^{4+}$ [۲۱] می‌تواند به یک ماده مغناطیسی نرم با ناهمسان‌گردی مغناطیسی-بلوری صفحه‌ای تبدیل شود.

قلع بر ریزساختار و خواص مغناطیسی هگزا فريت باریم نوع M، این ترکیب به وسیله کاتیون‌های اشاره شده به روش فعال‌سازی مکانیکی دوپ شد و ریزساختار و خواص مغناطیسی آن پس از دوپ شدن مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

هگزا فريت باریم نوع M با فرمول شیمیایی $BaCo_xCr_xSn_xFe_{12-3x}O_{19}$ به روش فعال‌سازی مکانیکی دوپ شد. برای دستیابی به این ترکیب، از مخلوط حاوی مقادیر استوکیومتری از کربنات باریم ($BaCO_3$)، اکسید آهن (Fe_2O_3)، اکسید کبالت (CoO)، اکسید کروم (Cr_2O_3) و دی‌اکسید قلع (SnO_2) استفاده شد. میزان دوپ (x) برای شرایط مختلف مقادیر ۰/۳ و ۰/۵ (این مقادیر طبق نتایج حاصل شده در پژوهش‌های صورت گرفته [۲۷، ۲۸ و ۳۷-۳۴] به عنوان مقادیر بهینه احتمالی انتخاب شد) در نظر گرفته شد. مخلوط مورد نظر با توجه به نسبت وزنی گلوله به پودر برابر با ۱:۲۰ در درون کاپ آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای مدل Retsch PM100 که حاوی ۲ محفظه فولادی و ۱۱ گلوله از جنس فولاد زنگ‌نزن با میانگین قطر ۱۵/۷۵ میلی‌متر بود قرار گرفت و با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ ساعت آسیاب‌کاری شد. در تمام شرایط به میزان ۱ میلی‌لیتر اتانول به عنوان عامل کنترل کننده فرایند (Process Control Agent: PCA) به مخلوط پودری اضافه شد. عامل کنترل کننده فرایند اغلب به منظور خنثی‌سازی نیروی محرکه جوش سرد حین آلیاژسازی مکانیکی استفاده می‌شود. با جذب این عامل روی سطح ذرات به علت کاهش تنش سطحی مواد جامد، از جوش سرد بیش از حد و آگلومره شدن ممانعت می‌شود. به منظور جلوگیری از ایجاد گرمای اضافی پس از هر یک ساعت آسیاب‌کاری، دستگاه به مدت ۱۵ دقیقه خاموش شد. پس از انجام عملیات آسیاب‌کاری، به منظور حذف آلودگی‌های Fe/Cr تا حد ممکن، ۳۰ میلی‌لیتر محلول حاوی ۲ میلی‌لیتر HCl، ۵ میلی‌لیتر H_2O_2 و ۲۳ میلی‌لیتر آب مقطر تهیه و مخلوط پودری به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق در این محلول هم‌زده شد [۴۴]. سپس نمونه‌ها به مدت ۵ ساعت در دمای

۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و با نرخ ۵ درجه در دقیقه عملیات حرارتی شدند. بررسی فازی و ساختاری پودرهای سنتز شده به ترتیب با استفاده از دستگاه XRD مدل XMD 300 در محدوده ۱۰-۷۰ درجه سانتی‌گراد و دستگاه FT-IR مدل Bruker صورت گرفت. برای بررسی مورفولوژی پودر از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA/TESCAN-LMU استفاده شد. در نهایت به منظور بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌های دوپ شده از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) استفاده شد. جدول ۱ کدهای مربوط به نمونه‌های دوپ شده (به‌عنوان مثال کد CCS03 نشان‌دهنده نمونه دوپ شده با کاتیون‌های کبالت، کروم و قلع به میزان ۰/۳ است) را نشان می‌دهد.

روش فعال‌سازی مکانیکی از جمله روش‌های تولید مواد بلوری است که در آن ریز شدن دانه‌ها با ذخیره شدن کرنش در ساختار همراه است. برای کاهش خطا در تعیین اندازه دانه بایستی به‌طور هم‌زمان سهم ریز شدن دانه‌ها و افزایش کرنش در پهنای پیک‌ها را در نظر گرفت، برای همین به‌منظور تعیین اندازه بلورک‌ها، از رابطه ۱ یا ویلیامسون-هال (Williamson-Hall) [۱۰] استفاده شد.

$$B \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 2\eta \sin \theta \quad (1)$$

که در آن D اندازه بلورک در مقیاس آنگستروم (Å)، λ طول موج اشعه ایکس برابر با ۱/۵۴۰۵۶ آنگستروم، B پهنای پیک در نیمه شدت حداکثر برحسب رادیان، η کرنش شبکه و θ زاویه براگ مربوط به پیک ناشی از پراش است. به‌منظور محاسبه متوسط اندازه بلورک با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال، با استفاده از مقدار زوایا و عرض پیک‌ها در نصف شدت بیشینه مربوط به ۴ پیک اصلی، با استفاده از جدولی مشابه با جدول ۲، تمام داده‌ها در نمودار $B \cos(\theta)$ بر حسب $2\sin(\theta)$ وارد شده، خطی که از بیشترین داده‌ها عبور می‌کند رسم می‌شود، میزان شیب خط رسم شده برابر با مقدار کرنش شبکه و عرض از مبدأ برابر با عبارت $0.9\lambda/D$ است که با توجه به ثابت بودن مقدار طول موج اشعه ایکس، مقدار متوسط اندازه بلورک‌ها محاسبه می‌شود.

جدول ۱- کدهای مربوط به نمونه‌های دوپ شده

کد نمونه	ترکیب
CCS03	BaCo _{0.3} Cr _{0.3} Sn _{0.3} Fe _{11.1} O ₁₉
CCS05	BaCo _{0.5} Cr _{0.5} Sn _{0.5} Fe _{10.5} O ₁₉

شعاع یونی یون‌های مهمان (که برای Co^{+2} ، Cr^{+3} و Sn^{+4} به ترتیب ۰/۷۲، ۰/۶۴ و ۰/۶۹ آنگستروم است) نسبت به شعاع یونی یون‌های میزبان (Fe^{+3} برابر با ۰/۶۳ آنگستروم) است و این به معنای قرارگیری کاتیون‌های مورد نظر در جایگاه‌های بلوری هگزافریت باریم است.

به منظور تعیین اندازه بلورک‌ها از رابطه ویلیامسون-هال استفاده شد و نتایج در جدول ۲ و ۳ آورده شد.

با توجه به نمودارهای شکل ۳، مقدار شیب منحنی که تعیین کننده میزان کرنش شبکه است برای نمونه‌های CCS03 و CCS05 به ترتیب برابر با مقادیر ۰/۰۰۴ و ۰/۰۰۶ درصد بدست آمد و از طرفی با استفاده از میزان عرض از مبدأ، محاسبه اندازه دانه صورت گرفت. با توجه به مقدار ثابت طول موج اشعه ایکس تابیده شده به نمونه که برابر با ۱/۵۴۰۵۶ آنگستروم است، متوسط اندازه بلورک برای نمونه‌های CCS03 و CCS05 به ترتیب برابر ۶۹ و ۱۳۸ نانومتر محاسبه شد.

۲-۳- بررسی نتایج FT-IR

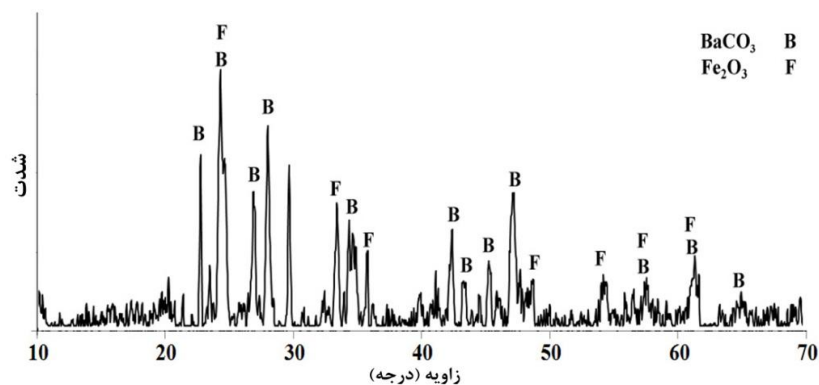
به منظور بررسی پیوندهای موجود در نمونه‌های دوپ شده با کاتیون‌های کبالت، کروم و قلع از تحلیل طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه استفاده شد. طیف FT-IR نشان‌دهنده تشکیل باندهای کششی M-O در فریت‌ها است. طبق نتایج هر دو نمونه شامل ۲ باند جذبی است که متناظر با ارتعاش‌های کششی پیوندهای فلز-اکسیژن در فریت‌ها است $580-560\text{ cm}^{-1}$ و 460 cm^{-1} پیوندهای جذبی در گستره 430 به ترتیب متناظر با تشکیل خوشه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی‌اند که حضور پیوند کششی فلز-اکسیژن را در ترکیب هگزافریت باریم تأیید می‌کند. طبق بررسی‌های صورت گرفته موده‌های ارتعاشی حاصل از خوشه‌های تتراهدرال نسبت به خوشه‌های اکتاهدرال بلندترند که این مساله به دلیل طول کوتاه‌تر باندهای موجود در خوشه‌های تتراهدرال است. اصولاً ارتعاشات اکسیدهای فلزی در کم‌تر از

۳- نتایج و بحث

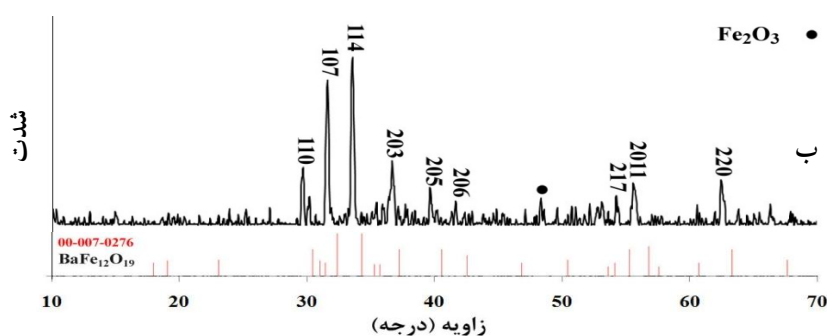
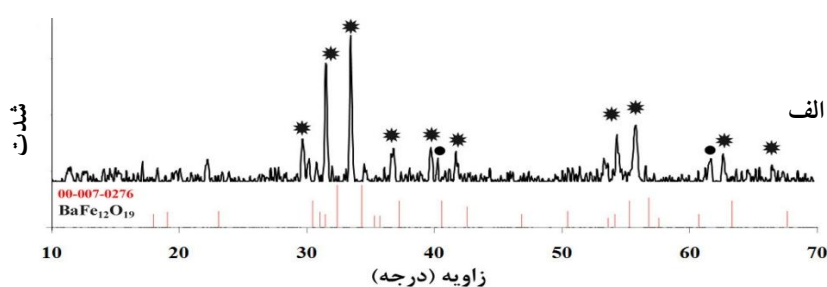
۳-۱- بررسی فازی (XRD)

شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس از مخلوط پودری حاوی مواد اولیه آسیاب نشده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود فازهای هماتیت با ساختار بلوری رمبوهدرال و کربنات باریم با ساختار بلوری ارتورومبیک در الگوی پراش حضور دارند.

شکل ۲ نشان‌دهنده نتایج تحلیل پراش اشعه ایکس از نمونه‌های CCS03 و CCS05 پس از آسیاب‌کاری و کلسینه کردن است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پیک‌های موجود در نمونه‌های دوپ شده دقیقاً در زوایای قرارگیری پیک‌های مربوط به هگزافریت باریم خالص هستند و تنها تفاوت آن‌ها در شدت پیک‌هاست که علت آن پر شدن برخی جاهای خالی ناشی از فقدان یون Fe^{+3} موجود در شبکه هگزگونال فریت باریم توسط یون‌های مورد نظر است. تمامی پیک‌های موجود در زوایای $30/37$ ، $32/29$ ، $34/19$ ، $37/12$ ، $40/41$ ، $42/40$ ، $55/08$ ، $56/59$ و $63/06$ درجه مربوط به ترکیب فاز هگزافریت باریم هستند که کاملاً با الگوی مرجع به شماره کارت استاندارد ۰۲۷۶-۰۰۷ مطابقت دارند. هم‌چنین حضور پیک‌های فاز هماتیت مربوط به آلودگی آهن ناشی از سایش گلوله‌ها و محفظه آسیاب‌کاری با توجه به شرایط اعمال نیروی شدید به صورت موضعی که حین آسیاب‌کاری وجود دارد نشان‌دهنده عدم امکان حذف کامل این آلودگی توسط شستشو با اسید است. با دوپ نمودن ترکیب هگزافریت باریم مشاهده می‌شود که پیک‌ها به سمت زوایای کم‌تر جابجا شده‌اند که علت آن افزایش ثابت شبکه به دلیل بیش‌تر بودن اندازه



شکل ۱- الگوی پراش نمونه آسیاب کاری نشده از مخلوط مواد اولیه



شکل ۲- الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های، الف) CCS03 و ب) CCS05

جدول ۳- مقادیر مورد استفاده در رابطه ویلیامسون-هال

برای نمونه CCS05

2θ	B	x=2sinθ	y=Bcosθ
۳۰/۰۱۲۱	۰/۰۰۴۶۵	۰/۵۱۷۸	۰/۰۰۴۵۰
۳۱/۸۰۹۶	۰/۰۰۵۲۱	۰/۵۴۸۰	۰/۰۰۵۰۱
۳۴/۰۵۹۳	۰/۰۰۵۴۶	۰/۵۸۵۷	۰/۰۰۵۲۲
۳۷/۰۸۹۷	۰/۰۰۵۵۷	۰/۶۳۶۰	۰/۰۰۵۲۸

جدول ۲- مقادیر مورد استفاده در رابطه ویلیامسون-هال

برای نمونه CCS03

2θ	B	x=2sinθ	y=Bcosθ
۳۰/۰۵۵۷	۰/۰۰۳۹۴	۰/۵۱۸۵	۰/۰۰۳۸۰
۳۱/۹۷۳۹	۰/۰۰۵۱۷	۰/۵۵۰۸	۰/۰۰۴۹۷
۳۴/۰۷۰۱	۰/۰۰۴۵۷	۰/۵۸۵۹	۰/۰۰۴۳۷
۳۷/۱۴۱۶	۰/۰۰۴۷۸	۰/۶۳۷۰	۰/۰۰۴۵۳

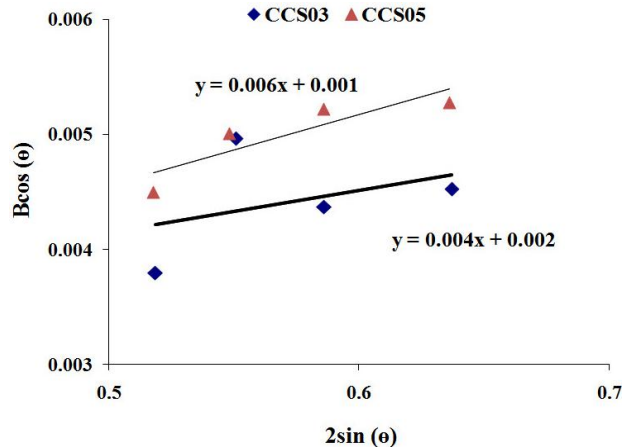
cm^{-1} ۴۴۰ متعلق به باند خمشی Fe-O ($Fe-O_4$) و کششی Fe-O ($Fe-O_6$) هستند. شکل ۴ نشان‌دهنده نتایج تحلیل

cm^{-1} ۱۰۰۰ رخ می‌دهد. جذب پهنی در حوالی cm^{-1} ۵۷۵ به واسطه باند کششی Fe-O است [۲۹]. پیک موجود در

فریت بلکه به ریزساختار پودر حاصل شامل اندازه دانه نیز بستگی دارد [۳۰ و ۳۱].

۳-۴- بررسی خواص مغناطیسی

به منظور بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌های دوپ شده از مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) استفاده شد. با جانشین‌سازی یون‌های مختلف در ساختار هگزافریت باریم، نیروی پسماندزدایی نسبت به نیروی پسماندزدایی هگزافریت باریم خالص که در حدود $5300-5000$ Oe [۲۸] است، کاهش می‌یابد. کاهش میزان نیروی وادارندگی (H_c) در نمونه هگزافریت باریم دوپ شده، به دلیل افت ناهمسان‌گردی مغناطیسی-بلوری و تغییر جهت آسان مغناطش از محور c در ساختمان بلوری شش وجهی هگزافریت باریم به صفحه موازی با صفحه قاعده آن (ناهمسان‌گردی صفحه‌ای) است. به طور کلی در ساختار هگزافریت باریم، یون‌های آهن با اسپین بالا در مکان‌های اکتاهدرال (۱۲k و ۲a) و بای پیرامید (۲b) توزیع شده‌اند، این در حالی است که یون‌های آهن با اسپین پایین در مکان‌های تتراهدرال (۴f_۱) و اکتاهدرال (۴f_۲) قرار گرفته‌اند. با توجه به ماده اولیه مورد استفاده (Fe₂O₃) برای تأمین یون آهن و هم‌چنین خنثی بودن ترکیب از نظر فرمول شیمیایی (BaFe₁₂O₁₉) در صورت حضور Fe³⁺، نتیجه می‌شود که حضور Fe²⁺ در ترکیب از احتمال کم‌تری برخوردار است. از ۱۲ یون Fe³⁺ در ساختار هگزافریت باریم نوع M، ۸ یون در جایگاه‌های شبکه ۱۲k، ۲a و ۲b با اسپین بالا و ۴ یون دیگر Fe³⁺ در جایگاه‌های ۴f_۱ و ۴f_۲ با اسپین پایین قرار می‌گیرند. بنابراین سه زیرشبکه (۱۲k، ۲a و ۲b) موازی و با دو زیرشبکه (۴f_۱ و ۴f_۲) به صورت پادموازی قرار می‌گیرند که به واسطه برهم‌کنش‌های تبدیلی، با یون‌های O²⁻ ساختار فری مغناطیس را تشکیل می‌دهند [۳۴-۲۹]. خواص هگزافریت باریم علاوه بر جانشینی، به ریزساختار، شرایط تولید، پیکربندی الکترونی، چگونگی اشغال جایگاه‌های بلوری Fe³⁺ به وسیله کاتیون‌های مختلف وابسته است [۴۰-۳۵]. همان‌طور که اشاره شد در

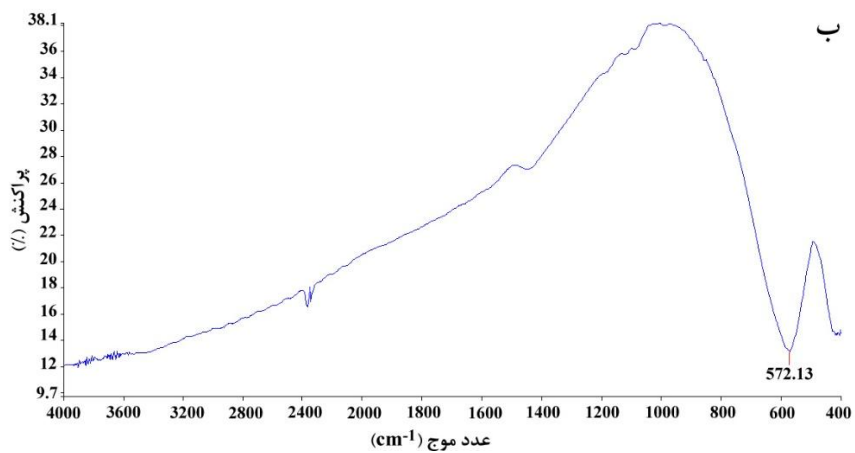
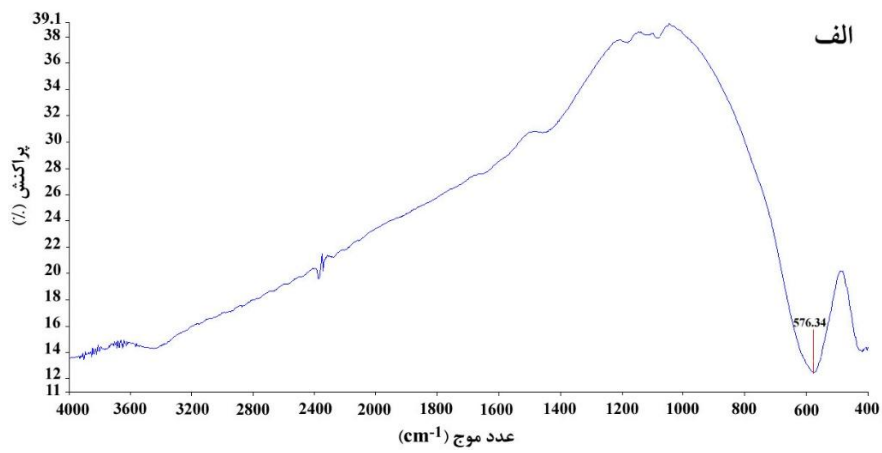


شکل ۳. نمودارهای مربوط به رابطه ویلیامسون-هال برای مقادیر جداول ۲ و ۳ برای نمونه‌های CCS03 و CCS05

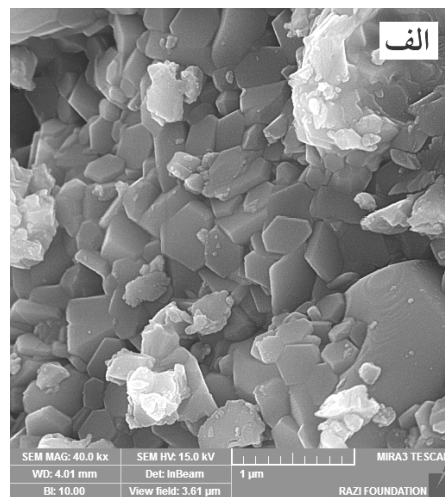
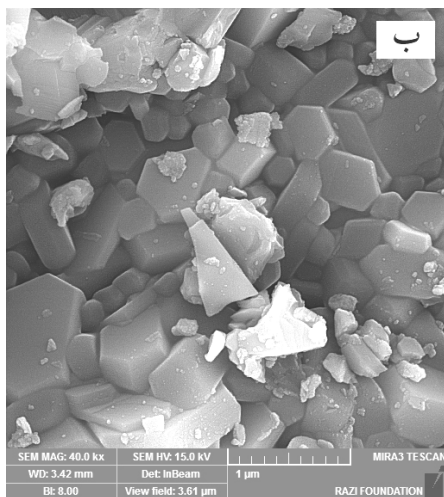
طیف‌سنجی مادون قرمز از نمونه‌های CCS03 و CCS05 است. این نتایج بیانگر قرارگیری یون‌های مهمان در درون جایگاه‌های شبکه بلوری هستند. به علاوه با افزایش میزان دوپ، فرکانس مربوط به پیک‌های جذبی به عدد موج‌های کم‌تری جابجا شده است که علت آن وزن اتمی بیش‌تر یون‌های جانشین شده (Sn^{4+} (۱۱۸/۷۱)، Co^{2+} (۵۸/۹۳) و Cr^{2+} (۵۱/۹۹)) نسبت به وزن اتمی یون‌های Fe³⁺ (۵۵/۸۴۵) است چرا که عدد موج نسبت عکس با وزن اتمی دارد [۲۹].

۳-۳- بررسی ریزساختاری

شکل ۵ نشان‌دهنده تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های CCS03 و CCS05 است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود ذرات هگزافریت باریم نوع M، با توزیع تقریباً یکنواخت و مورفولوژی هگزاگونال با رئوس کاملاً مشخص‌اند و به طور میانگین دارای اندازه‌ای در حدود ۲۵۰-۲۰۰ نانومتر و توزیع تقریباً باریکی در اندازه بلوری هستند. بیش از ۹۰٪ ذرات دارای مورفولوژی هگزاگونال‌اند. به علاوه حضور آگلومره‌هایی در قسمت‌هایی از تصویر مشاهده می‌شود که از به هم پیوستن ذرات کوچک‌تر برای کاهش انرژی آزاد سطحی رخ داده است و فاقد مورفولوژی مشخصی هستند. نفوذپذیری مغناطیسی مختلط ترکیب هگزافریت باریم نه تنها به ترکیب شیمیایی



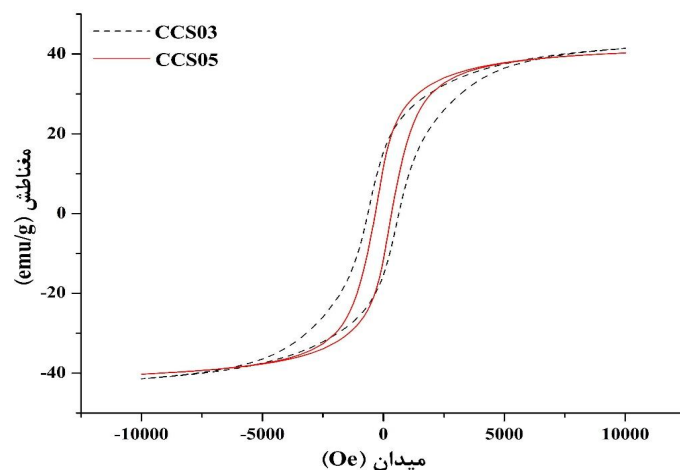
شکل ۴- نتایج تحلیل FT-IR از نمونه‌های الف (CCS03) و ب (CCS05)



شکل ۵- تصاویر حاصل از الکترون‌های ثانویه از نمونه‌های الف (CCS03) و ب (CCS05)

در اثر پدیده رقت مغناطیسی کاهش مغناطش اشباع رخ می‌دهد، چرا که خواص مغناطیسی وابسته به برهمکنش‌های فوق تبادل $Fe^{+2}-O-Fe^{+3}$ است. همان‌طور که در شکل ۶ ملاحظه می‌شود

حالت خالص یون‌های Fe^{+3} در مکان‌های درون شبکه‌ای قرار می‌گیرند اما پس از دوپ نمودن کاتیون‌های مختلف در ساختار منجر به تبدیل Fe^{+3} به Fe^{+2} در مکان‌های 2a می‌شود. در نتیجه



شکل ۶- حلقه پسماند نمونه هگزافریت باریم دوپ شده با کاتیون‌های کبالت، کروم و قلع با مقادیر دوپ ۰/۳ و ۰/۵

در تمام موقعیت‌های Fe^{+3} به جز موقعیت تتراهدرال $4f_1$ ، امکان حضور دارد [۴۳-۴۱]. هم‌چنین احتمال اشغال مکان‌های $2b$ و $4f_2$ توسط یون Co^{+2} وجود دارد [۲۰، ۲۱، ۲۷ و ۲۸]. بنابراین می‌توان این چنین بیان نمود که با توجه به کاهش مغناطش اشباع (M_s) هر دو نمونه احتمال اشغال مکان‌های اکتاهدرال توسط یون‌های مهمان وجود دارد و همین امر باعث کاهش مغناطش اشباع (M_s) در هر دو نمونه شده است. منشا ناهمسان‌گردی مغناطیسی-بلوری بالای هگزافریت باریم نوع M حضور یون‌های آهن در مکان‌های $2b$ با عدم تقارن بالا است [۲۸ و ۲۷، ۲۱]. یون‌های کبالت با یون‌های آهن در مکان‌های $2b$ و $4f_2$ جانشین خواهند شد و بنابراین به طور موثر ناهمسان‌گردی مغناطیسی-بلوری کلی را کاهش می‌دهند. یون کبالت دارای ناهمسان‌گردی مغناطیسی-بلوری قوی در راستای صفحه c است بنابراین دوپ نمودن ترکیب هگزافریت باریم با کاتیون کبالت منجر به کاهش ناهمسان‌گردی در راستای محور c یا اصلاح و تغییر ناهمسان‌گردی از محور c به صفحه c می‌شود. از آنجایی که نیروی وادارندگی (H_c) ارتباط نزدیکی با ناهمسان‌گردی در هگزافریت باریم دارد، کاهش در میزان نیروی وادارندگی (H_c) با افزایش میزان دوپ مربوط به کاهش ناهمسان‌گردی است. از طرفی کاهش نیروی وادارندگی نشان می‌دهد که حرکت دیواره‌های حوزه‌ها، مکانیزم غالب در فرایند مغناطش است [۳۰، ۴۱ و ۴۳] و نمونه‌ها به صورت نرم

کاهش مغناطش اشباع نسبت به حالت خالص (60 emu/g) رخ داده است ولی در نمونه CCS05 کاهش جزئی مغناطش اشباع (M_s) نسبت به نمونه CCS03 ایجاد شده است. هم‌چنین نیروی وادارندگی (H_c) در هر دو نمونه نسبت حالت خالص [۲۸] دارای کاهش بسیاری بوده است. همان‌طور که اشاره شد ریزساختار یکی از عوامل موثر در تغییر خواص مغناطیسی ترکیب هگزافریت باریم است. طبق تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و محاسبات ویلیامسون-هال متوسط اندازه ذرات در حالت $x=0/5$ نسبت به حالت $x=0/3$ از مقدار بیش‌تری برخوردار بود. افزایش اندازه ذرات تا زمانی که در حد تک حوزه‌اند، سبب افزایش نیروی وادارندگی مغناطیسی می‌شود. اما با وارد شدن به حالت چند حوزه‌ای به دلیل تغییر مغناطیس باقی‌مانده از چرخش حوزه به حرکت دیواره، نیروی وادارندگی مغناطیسی کاهش می‌یابد. در نتیجه این احتمال وجود دارد که با توجه به کم‌تر بودن متوسط اندازه ذرات در نمونه CCS03 نیروی وادارندگی از مقدار بیش‌تری برخوردار باشد و با افزایش متوسط اندازه ذرات در حالت $x=0/5$ و گذر از حالت تک حوزه‌ای نیروی وادارندگی در این حالت کاهش پیدا کند. طبق مطالعات انجام شده، یون‌های Sn^{+4} تمایل زیادی به جایگزینی با یون‌های آهن در مکان‌های بای پیرامید ($2b$) و تتراهدرال ($4f_1$) دارند [۳۸-۴۰]. از طرفی طبق نتایج بررسی‌های Mossbauer پژوهشگران ثابت نمودند که یون Cr^{+3}

جدول ۴- مقادیر مغناطش اشباع (M_s) و نیروی وادارندگی (H_c) پس از دوپ

ترکیب	مغناطش اشباع (emu/g)	نیروی وادارندگی (Oe)
BaCo _{0.3} Cr _{0.3} Sn _{0.3} Fe _{11.1} O ₁₉	۴۲/۲۱	۶۵۶
BaCo _{0.5} Cr _{0.5} Sn _{0.5} Fe _{10.5} O ₁₉	۴۰/۱۳	۳۴۳

فعال‌سازی مکانیکی بررسی شد. نتایج حاکی از تشکیل تک فاز هگزافریت باریم پس عملیات حرارتی در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت بود. هم‌چنین حضور دو باند جذبی در طیف‌های FT-IR تایید کننده تشکیل خوشه‌های چهاروجهی و هشت وجهی اکسیدهای فلزی بود. طبق تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ذرات با مورفولوژی کاملاً هگزاگونال و توزیع باریک بودند. اندازه‌گیری متغیرهای مغناطیسی با مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش حاکی از تشکیل ماده‌ای نرم مغناطیس به واسطه دوپ با کاتیون‌های کبالت، کروم و قلع بود. بیشترین میزان مغناطش اشباع در نمونه‌ای با ترکیب BaCo_{0.3}Cr_{0.3}Sn_{0.3}Fe_{11.1}O₁₉ و به میزان ۴۲/۲۱ emu/g اندازه‌گیری شد. هم‌چنین نتایج نشان داد که افزایش میزان دوپ از ۰/۳ به ۰/۵ تأثیر چندانی در میزان مغناطش اشباع ندارد ولی منجر به کاهشی چشم‌گیر در میزان نیروی وادارندگی هگزافریت باریم دوپ شده می‌شود که به دلیل احتمال حضور یون‌های کبالت، کروم و قلع در مکان‌های ۲b و کاهش ناهمسان‌گردی مغناطیسی-بلوری است.

مغناطیس هستند. با توجه به حلقه پسماند نمونه دوپ شده با کبالت، کروم و قلع مقادیر مربوط به مغناطش اشباع (M_s) و نیروی وادارندگی (H_c) حاصل از دوپ نمودن در جدول ۴ آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود با افزایش میزان دوپ از میزان نیروی وادارندگی (H_c) نمونه کاسته شده است. در رابطه با دوپ نمودن این ترکیب با کاتیون‌های کبالت و تیتانیوم [۲۷] با مقدار x برابر ۰/۵ طبق نتایج پژوهش‌های صورت گرفته مقادیر مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی به ترتیب ۵۶ emu/g و ۳۳۰ Oe حاصل شده است. هم‌چنین در رابطه با دوپ نمودن ترکیب هگزافریت باریم با کاتیون‌های لانتانیم و کبالت [۲۸] با مقدار x برابر ۰/۵ مقادیر مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی به ترتیب ۵۷ emu/g و ۲۰۰۰ Oe حاصل شده است.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش خواص ساختاری و مغناطیسی پودر هگزافریت باریم دوپ شده با یون‌های کبالت، کروم و قلع به روش

واژه‌نامه

1. Very High Frequency (VHF)

مراجع

- Ozeri, H.S., Kucuk, I. and Zkan, H.O., "Improvement in Magnetic Properties of La Substituted BaFe₁₂O₁₉ Particles Prepared with an Unusually Low Fe/Ba Molar Ratio", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 323, pp. 1799-1804, 2011.
- Wang, L., Zhang, J., Zhang, Q., Xu, N. and Song, J., "XAFS and XPS Studies on Site Occupation of Sm³⁺ Ions in Sm Doped M-type BaFe₁₂O₁₉", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 377, pp. 362-367, 2015.
- Zhao, L., Lv, X., Wei, Y., Ma, C. and Zhao, L., "Hydrothermal Synthesis of Pure BaFe₁₂O₁₉ Hexaferrite Nanoplatelets under High Alkaline System", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 332, pp. 44-47, 2013.

4. Xu, X., Park, J., Hong, Y.K. and Lane, A.M., "Synthesis and Characterization of Hollow Mesoporous BaFe₁₂O₁₉ Spheres", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 222, pp. 84-89, 2015.
5. Wang, Y., Huang, Y. and Wang, Q., "Preparation and Magnetic Properties of BaFe₁₂O₁₉/Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ Nanocomposite Ferrite", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 324, pp. 3024-3028, 2012.
6. Choi, M., Cho, S., Song, Y., Choi, D., Park, S. and Kim, Y., "Novel Synthesizing Method of BaFe₁₂O₁₉ Microrod and its Superior Coercivity with Shape Anisotropy", *Materials Letters*, Vol. 139, pp. 292-295, 2015.
7. Hongfei, L., Jianjiang, W., Baocai, X., Guoshun, W., Yongshen, H., Haitao, G. and Weimin, Y., "Effects of Mg or Sr Doping on the Intrinsic Characteristics and Absorption Properties of Micro-Nano BaFe₁₂O₁₉ Hollow Multiphase Ceramic Microspheres", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 374, pp. 530-538, 2015.
8. Widanarto, W., Jandra, M., Ghoshal, S.K., Effendi, M. and Cahyanto, W.T., "BaCO₃ Mediated Modifications in Structural and Magnetic Properties of Natural Nanoferrites", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 79, pp. 78-81, 2015.
9. Molaei, M.J., Ataie, A., Raygan, S. and Picken, S.J., "Role of Intensive Milling in the Processing of Barium Ferrite/Magnetite/Iron Hybrid Magnetic Nano-Composites via Partial Reduction of Barium Ferrite", *Materials Characterization*, Vol. 101, pp. 78-82, 2015.
10. Vinnik, D.A., Zherebtsov, D.A., Mashkovtseva, L.S., Nemrava, S., Semisalova, A.S., Galimov, D.M., Gudkova, S.A., Chumanov, I.V., Isaenko, L.I. and Niewa, R., "Growth, Structural and Magnetic Characterization of Co- and Ni-Substituted Barium Hexaferrite Single Crystals", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 628, pp. 480-484, 2015.
11. Luo, J., Xu, Y. and Mao, H., "Magnetic and Microwave Absorption Properties of Rare Earth Ions (Sm³⁺, Er³⁺) Doped Strontium Ferrite and its Nanocomposites with Polypyrrole", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 381, pp. 365-371, 2015.
12. Castro, W.S., Correa, R.R., Paulim Filho, P.I., Rivas Mercury, J.M. and Cabral, A.A., "Dielectric and Magnetic Characterization of Barium Hexaferrite Ceramics", *Ceramics International*, Vol. 41, pp. 241-246, 2015.
13. Liu, M., Yang, H., Lin, Y. and Yang, Y., "One-step Synthesis of Homogeneous BaFe₁₂O₁₉/Y₃Fe₅O₁₂ Composite Powders", *Materials Research Bulletin*, Vol. 60, pp. 195-200, 2014.
14. Lisjak, D., "The Influence of Magnetic Interactions and Shape Anisotropy on the Alignment and Assembly of BaFe₁₂O₁₉ and Er₂O₃ Nanoplates", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 148, pp. 311-318, 2014.
15. Wang, Y., Huang, Y. and Ding, J., "Synthesis and Electromagnetic Absorption Properties of Polypyrrole/BaFe₁₂O₁₉-Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄/Multi-walled carbon Nanotube Composites", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 26, pp. 632-641, 2014.
16. Nabiyouni, G., Ghanbari, D., Yousofnejad, A. and Seraj, M., "A Sonochemical-Assisted Method for Synthesis of BaFe₁₂O₁₉ Nanoparticles and Hard Magnetic Nanocomposites", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, pp. 3425-3429, 2014.
17. Verma, S., Pandey, O.P., Paesano, A. and Sharma, P., "Comparison of Structural and Magnetic Properties of La³⁺ Substituted BaFe₁₂O₁₉ Prepared by Different Substitution Methods", *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 448, pp. 57-59, 2014.
18. Kishimoto, M., Kitahata, S. and Amemiya, M., "Structural and Magnetic Properties of BaCo_xFe_{12-x}O₁₉ (x=0.2, 0.4, 0.6, 1) Nanoferrites Synthesized via Citrate Sol-Gel Method", *Journal of Applied Physics*, Vol. 61, pp. 101-104, 2011.
19. Xia, A., Du, D., Li, P. and Sun, Y., "Crystalline Structures and Intrinsic Magnetic Properties of ZnTi-Substituted Hexagonal M-type Ba Ferrite Powder", *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, Vol. 22, pp. 223-227, 2011.
20. Kaur, T., Kaur, B., Bhat, B., Kumar, S. and Srivastava, A.K., "Effect of Calcinations Temperature on Microstructure, Dielectric, Magnetic and Optical Properties of Ba_{0.7}La_{0.3}Fe_{11.7}Co_{0.3}O₁₉ Hexaferrites", *Physica B*, Vol. 456, pp. 206-212, 2015.
21. Zi, Z.F., Liu, Q.C., Dai, J.M. and Sun, Y.P., "Effects of Ce-Co Substitution on the Magnetic Properties of M-type Barium Hexaferrites", *Solid State Communications*, Vol. 152, pp. 894-897, 2012.
22. Choi, M., Cho, S., Song, Y., Baek, S., Kim, H., Jung, J., Lee, H., Park, C., Park, S. and Kim, Y., "Synthesis and Characterization of Hollow BaFe₁₂O₁₉ Submicron Spheres for Advance Functional Magnetic Materials", *Current Applied Physics*, Vol. 14, pp. 1208-1211, 2014.
23. Soman, V.V., Nanoti, V.M. and Kulkarni, D.K., "Effect of Substitution of Zn-Ti on Magnetic and Dielectric Properties of BaFe₁₂O₁₉", *Physics Procedia*, Vol. 54, pp. 30-37, 2014.
24. Sharma, M., Kashyap, S.C. and Gupta, H.C., "Effect

- of Mg-Zr Substitution and Microwave Processing on Magnetic Properties of Barium Hexaferrite", *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 448, pp. 24-28, 2014.
25. Manikandan, M. and Venkateswaran, C., "Effect of High Energy Milling on the Synthesis Temperature, Magnetic and Electrical Properties of Barium Hexagonal Ferrite", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 358-359, pp. 82-86, 2014.
26. Zhang, M., Zi, Z., Liu, Q., Zhu, X., Liang, C., Sun, Y. and Dai, J., "Solvothermal Synthesis and Magnetic Properties of $BaFe_{12-2x}(NiTi)_xO_{19}$ Nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 369, pp. 23-26, 2014.
27. Dong, C., Wang, X., Zhou, P., Liu, T., Xie, J. and Deng, L., "Microwave Magnetic and Absorption Properties of M-type Ferrite $BaCo_xTi_xFe_{12-2x}O_{19}$ in the Ka band", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 354, pp. 340-344, 2014.
28. Li, J., Zhang, H., Li, Q., Li, Y. and Yu, G., "Influence of La-Co Substitution on the Structure and Magnetic Properties of Low-Temperature Sintered M-type Barium Ferrites", *Journal of Rare Earths*, Vol. 31, pp. 983-987, 2013.
29. El-Sayed, S.M., Meaz, T.M., Amer, M.A. and El-Shersaby, H.A., "Magnetic Behavior and Dielectric Properties of Aluminum Substituted M-Type Barium Hexaferrite", *Physica B*, Vol. 426, pp. 137-143, 2013.
30. Gairola, S.P., Verma, V., Singh, A., Purohit, L.P. and Kotnala, R.K., "Modified Composition of Barium Ferrite to Act as a Microwave Absorber in X-Band Frequencies", *Solid State Communications*, Vol. 150, pp. 147-151, 2010.
31. Ghasemi, A., Hossienpour, A., Morisako, A., Saatchi, A. and Salehi, M., "Electromagnetic Properties and Microwave Absorbing Characteristics of Doped Barium Hexaferrite", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 302, pp. 429-435, 2006.
۳۲. نوربخش، ا.ع.، نوربخش، م.، شایگان، م. و غریبان، س.، "تأثیر افزودن یون کروم بر آنالیز فازی، ریزساختاری و خواص مغناطیسی بدنه‌های هگزافریت استرانسیوم تهیه شده به روش حالت جامد"، *فصلنامه علمی پژوهشی مهندسی مواد مجلسی*، جلد چهارم، ۲۵-۳۴، ۱۳۸۹.
۳۳. زرگر شوشتری، م.، رنجبر، ف.، موسوی قهفرخی، س.ا.، "ساخت و بررسی خواص مغناطیسی نانوذرات هگزافریت استرانسیوم نوع M آلانیده شده با کبالت"، *مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران*، جلد ۲۱، ۱۶۷-۱۷۸، ۱۳۹۲.
۳۴. مسلمی، س.، عطائی، ا. "بررسی تأثیر افزایش La-Sn بر ساختار فازی نانوذرات هگزافریت باریم سنتز شده به روش هم‌رسوبی"، *نهمین کنگره سالانه انجمن مهندسی متالورژی ایران*، شیراز، دانشگاه شیراز، دانشکده مهندسی، ۱۳۸۴.
۳۵. کیان‌وش، ع.، میرنصیری، ف.س. "سنتز هگزافریت باریم آلانیده شده با یون‌های تیتانیوم، کبالت و منگنز و مطالعه جذب میکروویو آن به صورت رنگ جاذب در باند X"، *هشتمین کنگره سرامیک ایران*، تهران، انجمن سرامیک ایران، ۱۳۹۰.
۳۶. عباسی، ح.، پسندیده، م.، بروجردیان، پ.، "بررسی تأثیر دما بر سنتز و خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت هگزافریت باریم نوع W جاذب امواج رادار"، *دومین همایش بین‌المللی و هفتمین همایش مشترک انجمن مهندسی متالورژی ایران و انجمن ریخته‌گری ایران*، سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، ۱۳۹۲.
۳۷. مقنی اوچانی، و.، مجتهدی، ف. و کیان‌وش، ع. "خواص جذب امواج الکترومغناطیس در کامپوزیت زمینه پلیمری فریت باریم نوع M با جایگزینی کاتیون‌های Zr, Mn"، *هفتمین کنگره سرامیک ایران*، شیراز، انجمن سرامیک ایران، ۱۳۸۸.
38. Jamaljan, M., "An Investigation of Structural, Magnetic and Microwave Properties of Strontium Hexaferrite Nanoparticles Prepared by a Sol-gel Process with Doping Sn and Tb", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 378, pp. 217-220, 2015.
39. Davoodi, A. and Hashemi, B., "Magnetic Properties of Sn-Mg Substituted Strontium Hexaferrite Nanoparticles Synthesized via Co-precipitation Method", *Journal of Alloys Compound*, Vol. 509, pp. 5893-5896, 2011.
40. Jamaljan, M., Ghasemi, A. and Paimozd, E., "Sol-gel Synthesis of Mn-Sn-Ti Substituted Strontium Hexaferrite Nanoparticles: Structural, Magnetic and Reflection Loss Properties", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 43, pp. 1076-1082, 2014.
41. Qiu, J., Gu, M. and Shen, H., "Microwave Absorption Properties of Al- and Cr-Substituted M-

- type Barium Hexaferrite", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 295, pp. 263-268, 2005.
42. Ashiq, M.N., Iqbal, M.J. and Hussain-Gul, I., "Effect of Al-Cr Doping on the Structural, Magnetic and Dielectric Properties of Strontium Hexaferrite Nanomaterials", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 323, pp. 259-263, 2011.
43. Awawdeh, M., Bsoul, I. and Mahmood, S.H., "Magnetic Properties and Mossbauer Spectroscopy on Ga, Al, and Cr Substituted Hexaferrites", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 585, pp. 465-473, 2014.
44. Manafi, S. and Jafarian, M., "Synthesis of Perovskite CaTiO_3 Nanopowders with Different Morphologies by Mechanical Alloying without Heat Treatment", *International Journal of Physical Sciences*, Vol. 8, pp. 1277-1283, 2013.