

سنتر و ارزیابی خواص فیزیکی و مغناطیسی پودر هگزافریت باریم دوپ شده با

ترکیب $BaZn_{0.6}Zr_{0.3}X_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$ (X=Ti,Ce,Sn)

سید سلمان سید افغهی^۱ و مجتبی جعفریان^{۲*}

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

۲- گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، تهران، ایران

پست الکترونیکی: Jafarian_67@yahoo.com

PACS Number: ۶۸.۷۰.۷۵

چکیده

در این پژوهش نمونه‌های هگزافریت باریم با ترکیب $BaZn_{0.6}Zr_{0.3}X_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$ (X=Ti,Ce,Sn) به روش فعال‌سازی مکانیکی سنتز و بوسیله آنالیزهای حرارتی همزمان (STA)، پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) و مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) مورد ارزیابی قرار گرفتند. تمامی نمونه‌های سنتز شده به صورت تقریباً تک فاز و با میانگین اندازه ذرات در حدود ۴۵۰ nm و ۲۵۰ nm به ترتیب برای نمونه دوپ نشده و دوپ شده بودند. تغییرات قابل توجهی در خواص مغناطیسی هگزافریت باریم در اثر جانشینی یون‌های آهن مشاهده شد. طبق نتایج بیشترین میزان مغناطش اشباع (۳۳/۱ emu/g) و کمترین نیروی پسماندزدا (۱۸/۱۴ Oe) مربوط به ترتیب مربوط به نمونه با ترکیب $BaZn_{0.6}Zr_{0.3}Ti_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$ و $BaZn_{0.6}Zr_{0.3}Sn_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$ بود.

واژه‌های کلیدی: هگزافریت باریم، فعال‌سازی مکانیکی، ریزساختار، خواص مغناطیسی.

Synthesis and evaluation of physical and magnetic properties of doped barium hexaferrite with $BaZn_{0.6}Zr_{0.3}X_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$ (X=Ti,Ce,Sn) composition

Seyyed Salman Seyyed Afghahi¹ and Mojtaba Jafarian^{*,2}

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

2- Department of Material Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

In this research, barium hexaferrite samples with $BaZn_{0.6}Zr_{0.3}X_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$ (X=Ti,Ce,Sn) composition were synthesized via mechanical activation method and were evaluated by simultaneous thermal analysis (STA), X-ray diffraction (XRD), field emission electron microscopy (FE-SEM) and vibrating sample magnetometer (VSM). All of the synthesized samples were almost single phase and with average particles size of about 450 nm and 250 nm for samples without and with dopant respectively. Significant change in magnetic properties of barium hexaferrite were observed with effect of substitution of Fe ions. According to the results maximum magnetic saturation (33.1 emu/g) and minimum coercivity force (8.14 Oe) were related to samples with composition of $BaZn_{0.6}Zr_{0.3}Ti_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$ and $BaZn_{0.6}Zr_{0.3}Sn_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$ respectively.

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

۱- مقدمه

فریت‌های هگزاگونال درصد بالایی از مغناطیس‌های دائمی جهان را شامل می‌شوند و دارای ساختار مگنتوپلمبیت $\text{PbFe}_{12}\text{Mn}_{18}\text{Al}_{10}\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$ هستند. یکی از انواع مهم فریت‌های هگزاگونال، هگزافریت باریم می‌باشد. ترکیبات زیادی بین BaO و Fe_2O_3 وجود دارد، اما نسبت ۱:۶ از لحاظ مغناطیسی مهمترین ترکیب می‌باشد [۱]. هگزافریت باریم خالص دارای ساختار کریستالی هگزاگونال می‌باشد، که پارامتر شبکه آن $a=5/89$ و $c=23/20$ آنگستروم و حجم سلول واحد $694/7$ آنگستروم مکعب می‌باشد. در هر سلول واحد دو مولکول $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ وجود دارد. از جمله دلایل استفاده از این ترکیب به عنوان آهنرباهای دائم و دستگاه‌های ذخیره اطلاعات، دارا بودن نیروی وادارندگی و مغناطش باقیمانده بالا بعلاوه پایداری شیمیایی، دمای کوری بالا و هزینه تولید پایین این ترکیب می‌باشد. از دیگر مزیت‌های این ترکیب می‌توان به امکان تغییر خواص فیزیکی آن بوسیله جانشینی یون‌های مختلف در ساختار کریستالی آن اشاره نمود. ساختار کریستالی هگزافریت باریم حاوی ۶۴ یون در هر سلول واحد می‌باشد. یکی از این یون‌ها مربوط به کاتیون دو ظرفیتی Ba^{2+} ، Sr^{2+} یا Pb^{2+} می‌باشد، ۳۸ یون مربوط به آنیون‌های O^{2-} و ۲۴ کاتیون Fe^{3+} بوده که یون‌های آهن در مکان‌های اکتاهدرال ($6f_2$)، تتراهدرال ($4f_1$) و بای پیرامید ($2b$) توزیع شده‌اند. اصلاح خواص مغناطیسی هگزافریت باریم با جانشینی کاتیون‌های مختلف با یون‌های آهن تغییرات عمده‌ای در مشخصه‌های فیزیکی و شیمیایی این ترکیب از جمله ناهمسانگردی مغناطیسی-بلوری، نیروی پسماندزدا و دمای کوری ایجاد می‌کند. خواص مغناطیسی هگزافریت باریم جانشین شده به شدت تابع شرایط سنتز، دما و زمان سینترینگ، ترکیب شیمیایی و یون‌های جانشین شونده می‌باشد [۴-۲]. روش‌های متعددی به منظور سنتز و جانشینی کاتیون‌های مختلف در ساختار هگزافریت باریم همچون سل-ژل [۵، ۶]، هیدروترمال [۷، ۸]، هم رسوبی [۹، ۱۰]، میکروامولسیون [۱۱، ۱۲]، آلیاژسازی مکانیکی [۱۳، ۱۴] و غیره بکار گرفته شده است. در میان این روش‌ها روش آلیاژسازی مکانیکی به عنوان یکی از ساده‌ترین و مقرون به صرفه‌ترین روش‌ها محسوب می‌شود، چرا که اصولاً مواد اولیه مورد نیاز در این روش در دسترس و ارزان می‌باشند. در روش آلیاژسازی مکانیکی بواسطه کنترل عواملی همچون میزان انرژی وارده، زمان آسیاکاری و به تبع آن دمای سینترینگ پودر نهایی، یکی از روش‌های مناسب برای تولید گستره وسیعی از پودرهای مغناطیسی و مواد نانوساختار محسوب می‌شود. یکی از مهمترین ویژگی‌های این روش فعال‌سازی واکنش با انرژی مکانیکی به جای انرژی حرارتی که مورد نیاز فرآیندهای واکنش حالت جامد می‌باشد، است [۱۵-۱۹]. پژوهش‌های اخیر به منظور اصلاح خواص مغناطیسی و الکتریکی هگزافریت باریم از یون‌های فلزی سه ظرفیتی همچون Cr [۲۰] و La [۲۱] یا ترکیب مناسبی از یون‌های دو ظرفیتی و سه ظرفیتی همچون La-Co [۲۲، ۲۳] یا ترکیبی از یون‌های دو ظرفیتی و چهار ظرفیتی همچون Ni-Ti [۲۴] استفاده نموده‌اند. خواص مغناطیسی هگزافریت باریم با جانشینی یون‌های دو ظرفیتی و چهار ظرفیتی در گستره وسیعی تغییر می‌نماید و کارایی این ترکیب را برای استفاده در دستگاه‌ها و وسایل مختلف افزایش می‌دهد [۲۵-۳۰]. در این مقاله به مطالعه هگزافریت باریم با ترکیب $\text{BaZn}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{X}_{0.2}\text{Fe}_{10.8}\text{O}_{19}$ ($X=\text{Ti, Ce, Sn}$) سنتز شده به روش فعال‌سازی مکانیکی پرداخته شد. هدف از این کار مطالعه تاثیر آلیاژ سه تایی با کاتیون‌های روی و زیرکونیوم به همراه کاتیون‌های تیتانیوم، سریوم و قلع بر خواص فیزیکی و مغناطیسی نمونه‌های سنتز شده بود.

۲- مواد و روش انجام کار

پودر مغناطیسی با ترکیب $\text{BaZn}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{X}_{0.2}\text{Fe}_{10.8}\text{O}_{19}$ ($X=\text{Ti, Ce, Sn}$) از مواد اولیه شامل کربنات باریم (BaCO_3)، اکسید آهن (Fe_2O_3)، اکسید روی (ZnO)، اکسید زیرکونیوم (ZrO_2)، دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2)، دی‌اکسید سریوم (CeO_2) و

دی‌اکسید قلع (SnO_2) به روش فعال‌سازی مکانیکی تهیه شد. مواد اولیه با توجه به نسبت استوکیومتری و نسبت وزنی گلوله به پودر (۳۰:۱) در قندان‌های آسیاب سیاره‌ای (Retsch PM100) قرار گرفته و به مدت ۲۰ ساعت در اتمسفر هوا آسیاکاری و سپس به مدت ۵ ساعت در دمای 1000°C و با نرخ $5^\circ\text{C}/\text{min}$ عملیات حرارتی شدند. در تمام شرایط به میزان ۱ cc اتانول به عنوان عامل کنترل‌کننده فرآیند (Process Control Agent: PCA) به مخلوط پودری اضافه شد. به منظور بررسی دمای استحاله و کاهش وزنی مربوط به انجام واکنش، آنالیز توزین حرارتی (TGA) و آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) بوسیله دستگاه آنالیز حرارتی همزمان (STA, Bahr STA503) تحت اتمسفر هوا با نرخ گرمایش $10^\circ\text{C}/\text{min}$ بر روی نمونه آسیا شده بدون افزودنی انجام شد. بررسی فازی پودرهای سنتز شده با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD, XMD 300) در محدوده $10-70^\circ\text{C}$ با استفاده از تابش $\text{CuK}\alpha$ با طول موج $1/0.54$ آنکستروم صورت گرفت. جهت بررسی مورفولوژی پودر از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM, TESCAN MIRA3 LMU) استفاده شد. اندازه ذرات نمونه‌ها بوسیله تصاویر FE-SEM تعیین شد. حلقه‌های M-H و منحنی مغناطش اولیه نمونه‌های پودری تهیه شده، در دمای K ۲۹۸ با استفاده از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) اندازه‌گیری شد. میدان پسماندزدا و مغناطش باقیمانده به طور مستقیم از حلقه‌های هیستریزس بدست آمد. جدول ۱ نشان‌دهنده کدهای مربوط به نمونه‌های آرایش شده می‌باشد.

جدول ۱: کدهای مربوط به نمونه‌های آرایش شده.

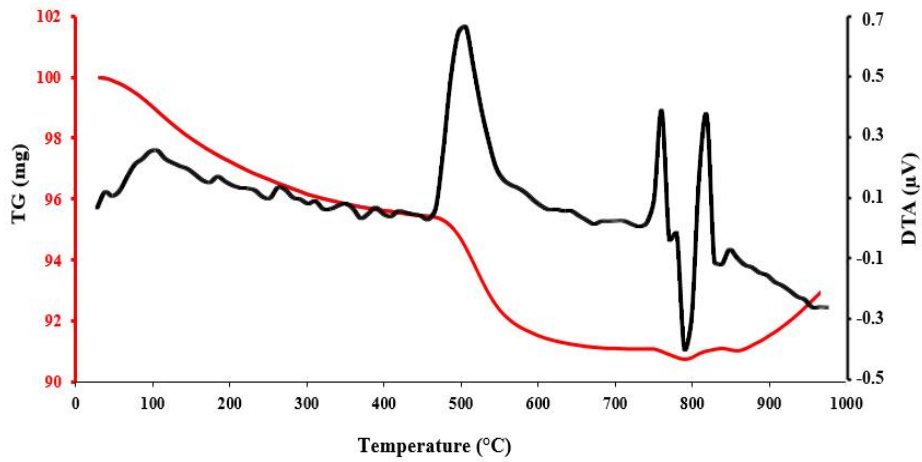
کد نمونه	ترکیب
ZZT	$\text{BaZn}_{0.76}\text{Zr}_{0.23}\text{Ti}_{0.01}\text{Fe}_{0.98}\text{O}_{19}$
ZZC	$\text{BaZn}_{0.76}\text{Zr}_{0.23}\text{Ce}_{0.01}\text{Fe}_{0.98}\text{O}_{19}$
ZZS	$\text{BaZn}_{0.76}\text{Zr}_{0.23}\text{Sn}_{0.01}\text{Fe}_{0.98}\text{O}_{19}$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز حرارتی

شکل ۱ نشان‌دهنده منحنی‌های TG-DTA از نمونه دوپ نشده و آسیا شده به مدت ۲۰ ساعت می‌باشد. منحنی توزین حرارتی نشان‌دهنده چند مرحله پیوسته کاهش وزن می‌باشند. با توجه به نمودار TG در محدوده دمایی $100-450^\circ\text{C}$ کاهش وزن $4/6$ درصدی مشاهده می‌شود که می‌تواند مربوط به خروج رطوبت از سیستم و تشکیل اکسیدهای فلزی باشد. کاهش وزن بعدی معادل $4/3$ درصد وزنی می‌باشد که در دمای 450°C آغاز شده و در دمای 760°C خاتمه می‌یابد که این مقدار کاهش وزن با خروج گاز دی‌اکسید کربن حاصل از تجزیه کربنات باریم متناسب است. در نهایت افزایش وزن در منحنی TG نشان‌دهنده تشکیل فاز هگزافریت باریم می‌باشد. در منحنی DTA واکنش گرمای انجام شده در دمای 460°C می‌تواند مربوط به واکنش اکسیداسیون آهن باشد. آهن در اثر سایش محفظه آسیا در طول آسیاکاری وارد سیستم شده و احتمالاً بدلیل حضور اتانول به عنوان عامل فعال‌کننده سطح، امکان انجام واکنش اکسیداسیون آن فراهم شده است. پیک بعدی در دمای 740°C اتفاق افتاده که به صورت گرمازا بوده و نشان‌دهنده شکل‌گیری و انتقال از فاز بلوری می‌باشد. پیک گرماگیر مربوط به واکنش تشکیل مونوفریت باریم می‌باشد که از دمای 800°C آغاز شده و در دمای 820°C به پایان می‌رسد. واکنش تشکیل مونوفریت باریم واکنشی گرماگیر بوده و کاهش وزن اندکی در نمونه رخ داده است. واکنش گرمای انجام شده در دمای 850°C مربوط به تشکیل هگزافریت باریم می‌باشد. بنابراین ضروری به نظر می‌رسد که نمونه‌های دوپ شده در دماهای بالاتری

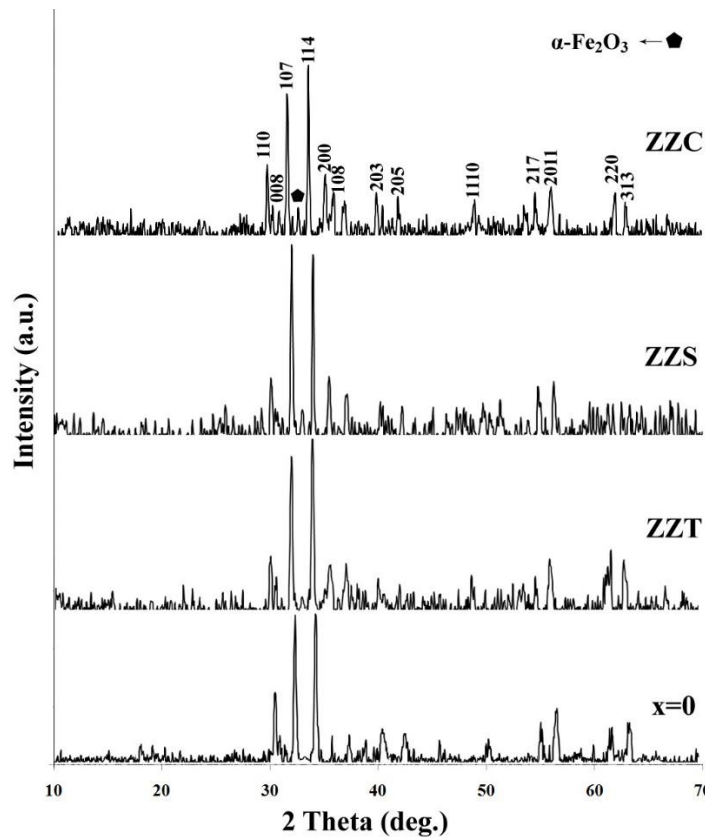
از دمای ۸۵۰ °C سبتر شوند. بنابراین نمونه‌ها در دمای ۱۰۰۰ °C به مدت ۵ ساعت سبتر شدند.



شکل ۱: منحنی های TG-DTA از نمونه دوپ نشده آسیا شده به مدت ۲۰ ساعت.

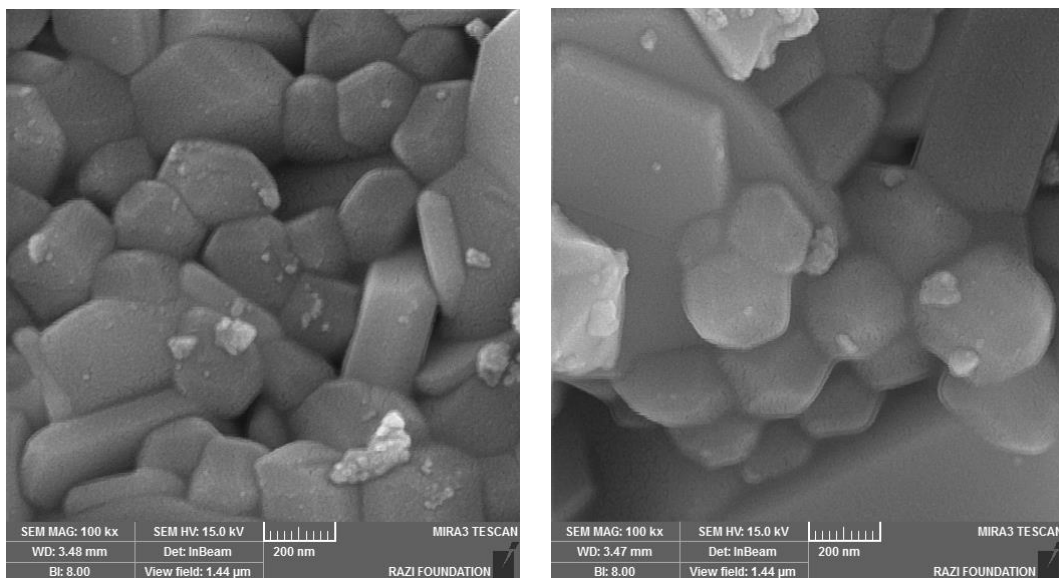
۱-۳- آنالیز فازی و بررسی مورفولوژی با FE-SEM

آنالیز پراش اشعه ایکس به منظور بررسی ساختار کریستالی نمونه‌های سنتز شده انجام شد. شکل ۲ نشان دهنده الگوهای پراش اشعه ایکس از تمامی نمونه‌های تهیه شده می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد.



شکل ۲: الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های هگزا فیت باریم خالص و دوپ شده.

در نمونه بدون دوپنت تمامی پیک‌های الگوهای پراش اشعه ایکس می‌تواند به ساختار مگنتوپلمبیت مربوط بوده و نشان‌دهنده حضور تک فاز هگزافریت باریم منطبق با الگوی استاندارد به شماره کارت ۰۲۷۶-۰۰۷ باشد. بررسی الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های دوپ شده نشان‌دهنده پهن‌شدگی و جابجایی جزئی موقعیت پیک‌ها به سمت مقادیر ۲θ کمتر که به ترتیب نمونه‌های ZZC و ZZT دارای بیشترین و کمترین جابجایی پیک‌ها می‌باشند. بنابراین دوپ نمودن عناصر منجر به افزایش پارامترهای شبکه هگزافریت باریم می‌شود. این اثر با در نظر گرفتن شعاع یونی کاتیون‌های جانشین‌شونده ($\text{Sn}^{4+} = 0.069 \text{ nm}$ ، $\text{Ce}^{4+} = 0.087 \text{ nm}$ ، $\text{Ti}^{4+} = 0.06 \text{ nm}$) نسبت به شعاع یونی Fe^{3+} ($\text{Fe}^{3+} = 0.064 \text{ nm}$) در فریت قابل توجیه می‌باشد. بعلاوه نتایج نشان می‌دهد که در نمونه‌های دوپ شده کسر کوچکی از فاز ثانویه ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) وجود دارد. همچنین بواسطه حد تشخیص اشعه ایکس حضور فازهای مربوط به اکسیدهای دوپ شونده نیز در الگوهای پراش مشاهده نمی‌شود. تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه‌های خالص و نمونه دوپ شده با ترکیب $\text{BaZn}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{1.0}\text{O}_{19}$ در شکل ۳ آورده شده است. ساختار صفحه‌ای و هگزاگونال ذرات در هر دو حالت مشاهده می‌شود. متوسط اندازه ذرات در نمونه خالص و دوپ شده به ترتیب برابر 450 nm و 250 nm می‌باشد و همانطور که به نظر می‌رسد اندازه ذرات نمونه خالص نسبت به نمونه دوپ شده تا حدودی بزرگتر می‌باشد. این مساله به دلیل حضور یون‌های جانشین شونده در ترکیب هگزافریت باریم می‌باشد که به عنوان موانع رشد دانه عمل می‌کنند [۲۰-۲۳]. با توجه به شعاع یونی متفاوت کاتیون‌های جانشین شونده نسبت به یون‌های Fe^{3+} ممکن است اعوجاج شبکه منجر به عیوب مرزخانه‌ای و نابجایی سطحی شده که همین امر باعث جلوگیری از رشد دانه‌ها می‌شود که این مساله در توافق خوبی با سایر پژوهش‌های صورت گرفته می‌باشد [۲۰-۲۳]. در هر دو حالت خالص و دوپ شده ملاحظه می‌شود که نمونه‌ها به صورت تک دامنه می‌باشند. چرا که قطر بحرانی تعیین شده برای حالت تک دامنه در حدود 450 nm [۲۵] بوده که در حالت دوپ شده کمتر و در حالت خالص برابر با این مقدار می‌باشد.



(ب)

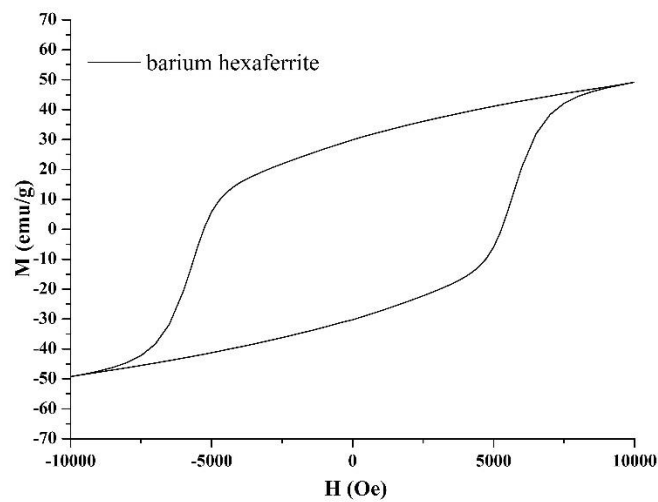
(الف)

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

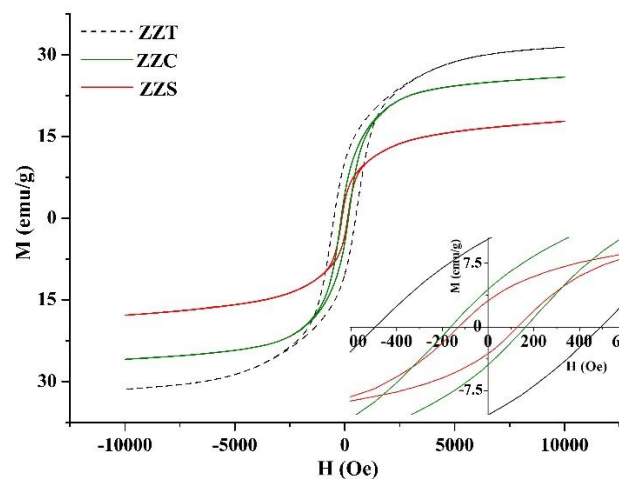
۲-۳- بررسی خواص مغناطیسی

طبق پیشینه تحقیقات انجام شده، مغناطش اشباع و نیروی پسماندزدا هگزافریت باریم خالص به ترتیب در محدوده emu/g

۷۲-۹۴ و $1/98-3/2$ kOe متغیر می‌باشد. این ماده همچنین دارای ثابت ناهمسانگردی بالا، $k_1=3/3 \times 10^6$ erg/cm³ و ناهمسانگردی مغناطیسی-بلوری نسبتاً بالا در حدود ۱۷ kOe در راستای محور c می‌باشد [۲۱-۲۶]. شکل ۴ نشان دهنده حلقه‌های هیستریزس از نمونه خالص و نمونه‌های دوپ شده می‌باشد که در دمای اتاق تهیه شده‌اند. پارامترهای مغناطیسی کاربردی همچون مغناطش اشباع، نیروی وادارندگی و مغناطش باقیمانده نمونه‌ها در جدول ۲ آورده شده است. تاکنون بیشترین مقدار مغناطش اشباع گزارش شده برای هگزافریت باریم خالص ۷۲ emu/g می‌باشد [۱۵]. در تحقیق حاضر میزان این پارامتر برابر ۴۹/۲ emu/g بدست آمد. مقدار مغناطش اشباع کمتر بدست آمده در این تحقیق می‌تواند به دلیل چرخش اسپین‌ها و غیرهموژن بودن نمونه سنتز شده باشد. همانطور که ملاحظه می‌شود نمونه خالص در اثر میدان اعمالی به اشباع نمی‌رسد و این مساله به دلیل مقدار بالای میدان ناهمسانگردی این ترکیب می‌باشد. طبق مطالعات انجام شده در رابطه با هگزافریت باریم این ترکیب به روش‌های مختلفی و با گستره وسیعی از یون‌ها دوپ شده و مقادیر متنوعی از پارامترهای مغناطیسی (مغناطش اشباع، نیروی پسماندزدا و مغناطش باقیمانده) برای این ترکیب گزارش شده است [۲۴-۳۰].



(الف)



(ب)

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

جدول ۲: مقادیر مغناطش اشباع (M_s) و نیروی وادارندگی (H_c) نمونه‌های هگزافریت باریم خالص و دوپ شده.

ترکیب	مغناطش اشباع (emu/g)	مغناطش باقیمانده (emu/g)	نیروی وادارندگی (Oe)
$BaFe_{12}O_{19}$	۴۹/۲	۲۹/۹۴	۵۲۴۷
$BaZn_{0.7}Zr_{0.3}Ti_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$	۳۳/۱	۱۰/۱	۴۸۵
$BaZn_{0.7}Zr_{0.3}Ce_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$	۲۷/۲۴	۴/۳۱	۱۷۴
$BaZn_{0.7}Zr_{0.3}Sn_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$	۱۸/۱۴	۲/۹	۱۱۸

آنچه که در این مطالعه حاصل شد کاهش هر سه مشخصه مغناطیسی در هر سه حالت دوپ نمودن بوده که این کاهش در رابطه با نیروی وادارندگی به مقدار بسیار چشمگیری بود. بیشترین تغییرات نیروی وادارندگی مربوط به نمونه با ترکیب ZZS بود که میزان کاهش نیروی وادارندگی نسبت به نمونه خالص تهیه شده برابر ۹۷/۷۵٪ کاهش بود. در هگزافریت باریم مکان‌های $12k$ ، $4f_2$ و $2b$ سهم عمده‌ای در ناهمسانگردی مغناطو کریستالی این ساختار دارند. قرارگیری یون‌ها در این مکان‌ها تاثیر منفی بر ناهمسانگردی مغناطیسی-بلوری داشته و متعاقباً نیروی وادارندگی کاهش می‌یابد. همچنین کاهش میزان نیروی وادارندگی در تمامی نمونه‌های دوپ شده، بدلیل 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) می‌باشد [۲۵-۳۰]. هگزافریت باریم خالص با دو زیرشبکه از یون‌های آهن می‌باشد که اسپین یون‌های آهن قرار گرفته در مکان‌های کریستالوگرافی $4f_1$ و $4f_2$ به صورت پادموازی با یون‌های آهن قرار گرفته در مکان‌های $2a$ ، $2b$ و $12k$ می‌باشد [۲۸-۲۴]. طبق مطالعات انجام شده یون‌های Zn^{2+} منحصراً مکان‌های $4f_1$ را اشغال می‌کنند که یکی از مکان‌های تتراهدرال با اسپین پایین محسوب می‌شود [۲۶]. همچنین یون‌های Zr^{4+} در بین مکان‌های اکتاهدرال و تتراهدرال توزیع می‌شوند و مکان ترجیحی مشخصی برای این یون وجود ندارد [۲۷]. در رابطه با یون‌های Ti^{4+} [۲۸]، Ce^{4+} [۲۸] و Sn^{4+} [۳۰] نیز بررسی‌های مزوبار پژوهش‌های صورت گرفته نشان می‌دهد یون‌های تیتانیوم به طور ترجیحی مکان‌های $2b$ را اشغال می‌کنند ولی زمانیکه روی و تیتانیوم همزمان با یکدیگر وارد ساختار می‌شوند به طور ترجیحی یون‌های تیتانیوم در مکان‌های $4f_1$ و $4f_2$ با یون‌های Fe^{3+} با اسپین پایین جانشین می‌شوند [۲۶، ۲۸]. همچنین یون‌های Sn^{4+} مکان‌های بای پیرامید ($2b$) و یون‌های Ce^{4+} مکان‌های تتراهدرال ($4f_1$) را اشغال می‌کنند. به طور کلی جانشینی یون‌های دوپ شونده با گشتاورهای مغناطیسی (μ_B)، $Sn^{4+}=2 \mu_B$ ، $Ce^{4+}=2 \mu_B$ ، $Ti^{4+}=2 \mu_B$ ، $Zr^{4+}=0 \mu_B$ ، $Zn^{2+}=0 \mu_B$ کمتر از یون آهن ($Fe^{3+}=5 \mu_B$) منجر به اختلال در آرایش مغناطیسی در مکان‌های خالی و عدم تعادل بین یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} شده که همین امر منجر به تغییر خواص مغناطیسی می‌شود. از طرفی همچنین کاهش کلی مغناطش اشباع ناشی از حضور فاز غیرمغناطیسی هماتیت در نمونه‌های دوپ شده می‌باشد که منجر به افت خواص مغناطیسی نمونه شده است. در این تحقیق بیشترین میزان کاهش مغناطش اشباع و نیروی پسماندزدا در نمونه با ترکیب ZZS رخ داد.

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله خواص فیزیکی و مغناطیسی پودر هگزافریت باریم دوپ شده با ترکیب ($X=Ti, Ce, Sn$) $BaZn_{0.7}Zr_{0.3}X_{0.3}Fe_{10.8}O_{19}$ به روش فعال‌سازی مکانیکی بررسی شد. نتایج حاکی از تشکیل تقریباً تک فاز هگزافریت باریم پس عملیات حرارتی در دمای $1000^\circ C$ به مدت ۵ h در نمونه‌های دوپ شده بود. طبق تصاویر میکروسکوپ الکترونی

رویشی گسیل میدانی ذرات با مورفولوژی هگزاگونال و اندازه‌ای در حدود ۴۵۰ nm و ۲۵۰ nm برای به ترتیب نمونه‌های دوپ نشده و دوپ شده بودند. اندازه‌گیری پارامترهای مغناطیسی با مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش حاکی از تشکیل ماده‌ای نرم مغناطیس به واسطه آلایش با دوپنت‌های دو ظرفیتی و چهار ظرفیتی بود که به واسطه افزایش ناهمسانگردی صفحه‌ای c در ترکیب هگزا فریت باریم بود. بیشترین میزان مغناطش اشباع در نمونه‌ای با ترکیب $BaZn_{0.7}Zr_{0.3}Ti_{0.7}Fe_{1.0}O_{19}$ و به میزان $33/1 \text{ emu/g}$ اندازه‌گیری شد. همچنین نتایج نشان داد آلایش با یون‌های روی، زیرکونیوم و قلع منجر به تبدیل شدن ترکیب به پودری با خواص نرم مغناطیس می‌شود که این مساله بدلیل نحوه قرارگیری یون‌های مذکور در مکان‌های پنجگانه یون‌های آهن و کاهش برهمکنش‌های فوق تبادلی توجیه شد.

مراجع

- [1] L. Zhao, X. Lv, Y. Wei, C. Ma, L. Zhao, J. Magn. Magn. Mater., 332, 2013, 44.
- [2] X. Xu, J. Park, Y.K. Hong, A.M. Lane, J. Solid State Chem, 222, 2015, 84.
- [3] Y. Wang, Y. Huang, Q. Wang, J. Magn. Magn. Mater., 324, 2012, 3024.
- [4] M.J. Molaei, A. Ataie, S. Raygan, S.J. Picken, Mater. Character., 101, 2015, 78.
- [5] S.S. Fortes, J.G.S Duque, M.A. Macedo, Phys. B: Condens. Matter, 384, 2006, 88.
- [6] G. Xu, H. Ma, M. Zhong, J. Zhou, Y. Yue, Z. He, J. Magn. Magn. Mater., 301, 2006, 383.
- [7] L. Zhao, X. Lv, Y. Wei, C. Ma, L. Zhao, J. Magn. Magn. Mater., 332, 2013, 44.
- [8] X. Xu, J. Park, Y.K. Hong, A.M. Lane, J. Solid State Chem, 222, 2015, 84.
- [9] H.F. Yu, J. Magn. Magn. Mater., 341, 2013, 79.
- [10] M.M. Rashad, I.A. Ibrahim, J. Magn. Magn. Mater., 323, 2011, 2158.
- [11] V. Pillai, P. Kumar, M.S. Multani, D.O. Shah, Coll. Surf. A: Phys. Eng. Asp., 80, 1993, 69-75.
- [12] G. Nabyouni, D. Ghanbari, A. Yousofnejad, M. Seraj, J. Ind. Eng. Chem., 20, 2014, 3425.
- [13] K.V.P.M. Shafi, A. Gedanken, Nanostruct. Mater., 12, 1999, 29.
- [14] J. Qiu, H. Shen, M. Gu, Powder Technol., 154, 2005, 116.
- [15] S. Dursun, R. Topkaya, N. Akdogan, S. Alkoy, Ceram. Int., 38, 2012, 3801.
- [16] R. Mendonca Almeida, W. Paraguassu, D. Soares Pires, R. Ribeiro Correa, C.W de-Araujo Paschoal, Ceram. Int., 35, 2009, 2443.
- [17] P.G. Berco, H.R. Bertorello, High-energy ball milling of Ba-hexaferrite/Fe magnetic composite, J. Magn. Magn. Mater., 187, 1998, 169.
- [18] A.M. Gadaila, H.W. Henniscke, Formation of Barium Hexaferrite, J. Magn. Magn. Mater., 1, 1975, 144.
- [19] O. Acher, J. Magn. Magn. Mater., 321, 2009, 2033.
- [20] M. Awawdeh, I. Bsoul, S.H. Mahmood, J. Alloy Compd., 585, 2014, 465.
- [21] S. Verma, O.P. Pandey, A. Paesano, P. Sharma, Phys. B: Condens. Matter, 448, 2014, 57.
- [22] J. Li, H. Zhang, Q. Li, Y. Li, G. Yu, J Rare Earth, 31, 2013, 983.
- [23] T. Kaur, B. Kaur, B. Bhat, S. Kumar, A.K. Srivastava, Phys. B, 456, 2015, 206.
- [24] M. Zhang, Z. Zi, Q. Liu, X. Zhu, C. Liang, Y. Sun, J. Dai, J. Magn. Magn. Mater., 369, 2014, 23.
- [25] M. Kishimoto, S. Kitahata, M. Amemiya, J. Appl. Phys., 61, 2011, 101.
- [26] A. Xia, D. Du, P. Li, Y. Sun, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 22, 2011, 223.
- [27] M. Sharma, S.C. Kashyap, H.C. Gupta, Phys. B: Condens. Matter, 448, 2014, 24.
- [28] Z.F. Zi, Q.C. Liu, J.M. Dai, Y.P. Sun, Solid State Communications, 152, 2012, 894.
- [29] V.V. Soman, V.M. Nanoti, D.K. Kulkarni, Phys. Procedia, 54, 2014, 30.
- [30] M. Jamalain, J. Magn. Magn. Mater, 378, 2015, 217.