

تأثیر ابعاد ذرات بر روی خواص جذبی امواج رادار در کامپوزیت‌های نانوساختار فریت نوع Z / پلیمر

آزالیا ازلگینی^۱، مجتبی نصر اصفهانی^{۲*}

۱- کارشناس ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

۲- استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

* m-nasresfahani@iaun.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۹۱/۰۲/۰۳، تاریخ پذیرش: ۹۱/۰۷/۲۹)

چکیده

نانو ذرات فریت هگزائگونال نوع Z ($Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$) توسط روش سیتراتی سنتز شد. جهت بررسی تأثیر ابعاد ذرات بر روی خواص جذبی، نمونه‌های فریت در دو گروه متفاوت در نسبت مولی اسید سیتریک به اتیلن گلاکول (CA:EG) ۶:۴ و ۴:۶ و با نسبت‌های مولی مختلف اسید سیتریک به نیترات (Rc) در هر گروه، سنتز شد. خواص ساختاری و اندازه دانه فریت‌ها توسط آنالیزهای پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری مشخصه‌یابی شد. نتایج آنالیز اندازه ذرات فریت را متفاوت و بین ۱۹ تا ۷۹ نانومتر نشان داد. میزان جذب امواج رادار فریت‌های سنتز شده در کامپوزیت فریت/پلیمر و فریت/نیکل/پلیمر توسط آنالیز تحلیلگر برداری شبکه اندازه‌گیری شد. کامپوزیت ۶۰٪ فریت / ۴۰٪ پلیمر با فریت با نسبت‌های مولی CA:EG=۶:۴ و Rc=۳/۵ با ضخامت ۳ میلی‌متر، تلفات انعکاسی ۱۴ dB را در فرکانس ۱۱/۵ GHz به‌عنوان بالاترین جاذب امواج رادار نشان داد. افزودن پودر نیکل به کامپوزیت فوق به نسبت (۶۰٪ فریت + ۴۰٪ نیکل) / ۴۰٪ پلیمر، تلفات انعکاسی را به ۱۶ dB رساند.

واژه‌های کلیدی:

هگزائگونال فریت Z، نانوساختار، کامپوزیت، روش سیتراتی، جاذب امواج رادار

۱- مقدمه

ساختار کریستالی هگزائگونال هستند. این فریت‌ها به انواع $W = BaMe_2Fe_{16}O_{27}$ ، $M = BaFe_{12}O_{19}$ ، $Y = Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ و $Z = Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ طبقه‌بندی و نام‌گذاری می‌شود [۲-۳]. فریت مورد استفاده در این تحقیق فریت باریمی نوع Z و Me عنصر کبالت است. فریت مورد نظر با علامت اختصاری Co_2Z می‌باشد. ساختار کریستالی این نوع فریت از ۲۲ ردیف اتمی ساخته شده است و سلول اولیه آن از بلوک‌های

به‌طور کلی فریت به آن دسته از مواد مغناطیسی اطلاق می‌شود که جزء اصلی تشکیل دهنده آن‌ها اکسید آهن است و پارامترهای مغناطیسی مطلوبی نظیر ضریب نفوذپذیری مغناطیسی و مقاومت ویژه الکتریکی بالا از جمله اصلی‌ترین خصیصه‌های آن‌ها به شمار می‌رود. بدین جهت کاربردهای بسیار وسیعی را در زمینه صنایع برق، الکترونیک، مخابرات، کامپیوتر و... به خود اختصاص داده‌اند [۱]. گروهی از فریت‌ها با نام هگزائگونال فریت دارای

شد و بشر روی هیتر در دمای 60°C به مدت ۴ ساعت قرار داده شد. پس از گذشت ۴ ساعت، تمام نیترات‌ها و اسید سیتریک در داخل آب مقطر حل شده و تبدیل به محلولی شفاف و یکنواخت شد. پس از آن، اتیلن گلايکول به بشر اضافه شد و دما به 80°C افزایش یافت. در این مرحله، مواد داخل بشر به شدت با هم واکنش داده و گازهای قهوه‌ای رنگ از آن خارج می‌شود. پس از اتمام خروج گاز، دما به 180°C رسانده شد تا محلول غلیظ شود و در انتها با افزایش دما به 300°C به مدت ۱۲ ساعت، پودر پیرولیز شد تا پودر خشک و یکنواختی بدست آید. پودر حاصل در کوره با نرخ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ قرار گرفت و ۴ ساعت در دمای 1270°C نگه‌داشته شد. در این تحقیق، نمونه‌های فریتی در دو گروه الف و ب در نسبت‌های مختلف اسید سیتریک به اتیلن گلايکول و با نسبت‌های مختلفی از اسید سیتریک به نیترات در هر گروه مطابق با جدول (۱) سنتز شد. با توجه به اینکه نسبت مولی اسید سیتریک به اتیلن گلايکول در محدوده ۴۰ تا ۶۰ درصد مولی بهترین شرایط را برای تشکیل ژل بین اسید سیتریک و اتیلن گلايکول مهیا می‌کند و در چنین شرایطی امکان تشکیل نانو ذرات اکسیدهای چند جزئی [۷] وجود دارد، لذا در این تحقیق از دو نسبت مولی ۶:۴ و ۴:۶ بین اسید سیتریک و اتیلن گلايکول (CA:EG) استفاده شد. از سوی دیگر تغییر نسبت مولی اسید سیتریک به نمک‌های نیترات [۸] در یک اکسید فلز چند جزئی عامل موثر در تغییر ابعاد دانه اکسید فلزی حاصل از روش سیتراتی می‌باشد. در این تحقیق نسبت مولی اسید سیتریک به نیترات‌های فلزی با فاکتور RC در محدوده $1/7$ ، $2/5$ ، $3/5$ و ۴ مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۲- مشخصه یابی

جهت بررسی و مقایسه ساختار فازی در گروه الف و ب، از تمام نمونه‌های کلسینه شده در دمای 1270°C ، آنالیز پراش اشعه ایکس با لامپ مس ۴۰ KV در طول موج $2/96$ انگستروم و فیلتر نیکل گرفته شد. با توجه به داده‌های حاصل از نتایج آنالیز فازی، ابعاد تقریبی دانه‌ها توسط معادله شرر $X = \frac{0.89 \times \lambda}{B \times \cos \theta}$ که در آن

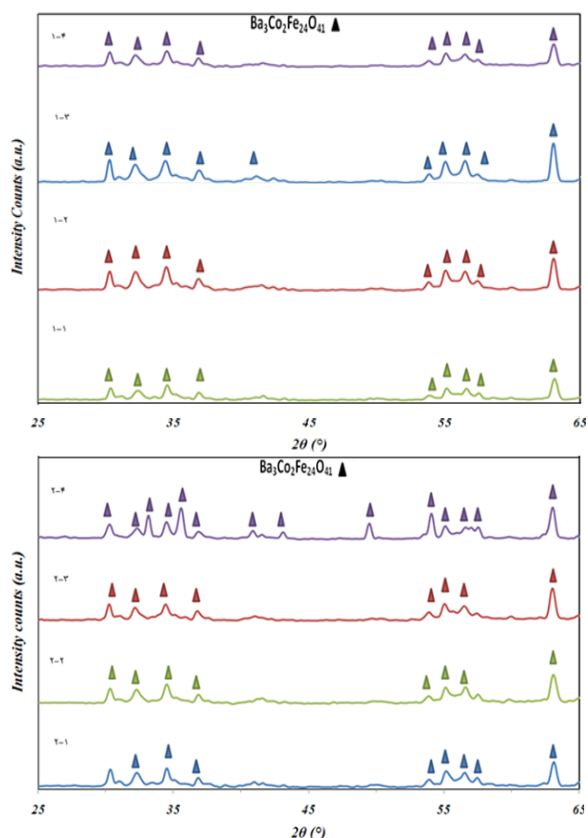
TSRS*T*S*R*S ساخته شده که بلوک‌های ستاره‌دار نسبت به محور C چرخش 180° درجه داشته‌اند [۴]. بلوک S دارای ساختار دو لایه‌ای از $(\text{Fe}_6\text{O}_8)^{2+}$ ، بلوک R دارای ساختار سه لایه‌ای از ترکیب $(\text{BaFe}_6\text{O}_{11})^{2-}$ و بلوک T شامل چهار لایه $(\text{Ba}_2\text{Fe}_8\text{O}_{14})$ می‌باشند [۵]. مجموع ساختار بلوک R و S یا T و S فریت هگزگونال نوع M یا Y را نتیجه می‌دهد. فریت نوع Z از جمع دو فریت نوع M و نوع Y ساخته می‌شود [۶]. فریت‌های هگزگونال نوع Z، موادی با ساختار مغناطیسی (Planar) هستند که می‌توانند خواص مغناطیسی بسیار عالی نسبت به دیگر فریت‌ها در فرکانس‌های بسیار بالا از خود نشان دهد. همچنین موادی با خواص جذب امواج رادار در محدوده امواج الکترومغناطیسی می‌باشد که آن‌ها را برای استفاده در فرکانس‌های بالا از ۳۰۰ مگاهرتز تا ۱۲ گیگاهرتز مناسب کرده است. از فریت‌ها معمولاً به عنوان آنتن‌های گیرنده در رادیوها استفاده می‌شود و به جرأت می‌توان گفت تقریباً تمام گیرنده‌های رادیویی از این آنتن‌ها استفاده می‌کنند. در تحقیق حاضر، ابتدا نانوفریت هگزگونال نوع Z توسط روش سیتراتی سنتز می‌گردد. هدف از تحقیق تغییر ابعاد کریستالی نمونه‌های فریتی و بررسی مقایسه خواص جذبی فریت‌های سنتز شده در کامپوزیت فریت/پلیمر می‌باشد و در نهایت میزان جذب امواج رادار توسط نانوفریت‌های سنتز شده در یک کامپوزیت سه جزئی فریت/پلیمر/نیکل مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- سنتز پودر فریت

مواد اولیه مصرفی برای سنتز فریت هگزگونال نوع Z شامل نیترات آهن نه آبه $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ نیترات باریم $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ، نیترات کبالت شش آبه $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، اسید سیتریک $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ و اتیلن گلايکول $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ است. میزان نیترات آهن، نیترات باریم، نیترات کبالت و اسید سیتریک مصرفی با توجه به محاسبات برای هر نمونه وزن شد. پس از آن مواد در داخل بشر ریخته شده و به میزان لازم آب مقطر دو بار تقطیر به بشر اضافه

۴ یکباره کاهش یافته است. این روند برای گروه ب نیز با افزایش Rc از ۱/۷ تا ۳/۵ با افزایش و یکباره در نسبت مولی ۴ با کاهش مواجه شده است. این نتایج نقش موثر Rc را بر ابعاد بلورک‌های فریت حاصل به وضوح نشان می‌دهد.



شکل (۱): مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس برای گروه الف و ب

جدول (۱): ابعاد بلورک‌های نمونه‌های فریتی سنتز شده در هر دو گروه

الف و ب				
گروه	نمونه‌ها	CA:EG	Rc	ابعاد دانه
الف	(۱-۱)	۶ : ۴	۱/۷	۲۹/۷
	(۱-۲)	۶ : ۴	۲/۵	۵۹/۴
	(۱-۳)	۶ : ۴	۳/۵	۷۹
	(۱-۴)	۶ : ۴	۴/۰	۲۳/۶
ب	(۲-۱)	۴ : ۶	۱/۷	۱۹/۷
	(۲-۲)	۴ : ۶	۲/۵	۲۶/۳
	(۲-۳)	۴ : ۶	۳/۵	۴۷/۳
	(۲-۴)	۴ : ۶	۴/۰	۲۹/۶

X اندازه بلورک، $\lambda=2/96$ طول موج اشعه X، $B=FWHM$ عرض در نصف ارتفاع پیک و θ زاویه پراش است، محاسبه شد. دو نمونه (۲-۳) و (۲-۴) به منظور مطالعه اندازه دانه در نمونه‌های فریت همگراگونیال سنتز شده جهت میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) انتخاب شد. به منظور بررسی خواص جذبی فریت‌های سنتز شده از دستگاه آنالیز تحلیلیگر برداری شبکه استفاده شد. از فوم پلی اورتان جهت کامپوزیت نمودن پودرهای فریتی استفاده شد و تمام نمونه‌های گروه الف و ب به نسبت ۶۰٪ فریت + ۴۰٪ پلیمر مخلوط شد. سپس به داخل قالب‌هایی از جنس آلومینیوم با ضخامت ثابت ۳ mm ریخته شد. جهت بررسی رفتار جذب در پلیمر خالص، یکی از قالب‌ها بدون فریت و فقط با پلیمر پر شد. در انتها نمونه نانو فریت با بالاترین میزان جذب جهت بررسی تاثیر فلز نیکل در بهبود رفتار جذبی به صورت کامپوزیت ۶۰٪ جزء معدنی (۶۰٪ فریت + ۴۰٪ نیکل) و ۴۰٪ پلیمر تهیه و میزان جذب آن اندازه‌گیری می‌شود.

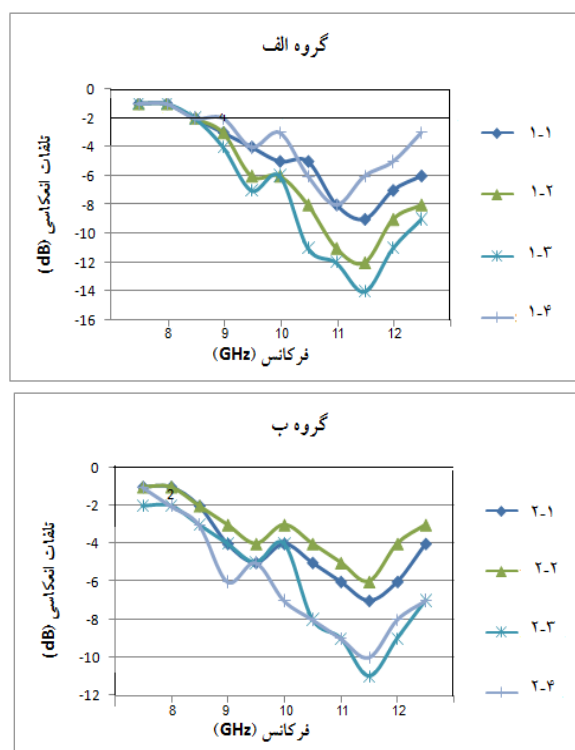
۳- نتایج و بحث

۳-۱- مطالعه طیف پراش اشعه ایکس در گروه الف و ب

الگوی پراش اشعه ایکس برای گروه الف با نسبت مولی اسید سیتریک به اتیلن گلایکول ۶:۴ در شکل (۱) نشان داده شده است که برای تمام نمونه‌های (۱-۱)، (۱-۲)، (۱-۳) و (۱-۴) در محدوده 2θ بین ۲۵ تا ۶۵، فاز $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ را نشان می‌دهد. این الگو از سمت راست به چپ دارای پیک‌هایی شارپ با صفحات کریستالی (۲۲۰)، (۳۰۲۵)، (۱۰۳۰)، (۳۰۳)، (۱۱۱۲)، (۱۱۱۰)، (۱۰۱۶) و (۱۱۰) مطابق با JCPDS 19-0097 می‌باشد [۹]. ابعاد بلورک‌های فریت نوع Z که در نسبت‌های مولی مختلف اسید سیتریک، اتیلن گلایکول و نیترات‌های فلزی سنتز شده به وسیله معادلات شرر محاسبه و در جدول (۱) آورده شده است (ابعاد کریستالی نمونه‌های فریتی از روی پیک (۲۲۰) به وسیله معادله شرر تخمین زده شده است).

همان‌طور که مشاهده می‌شود ابعاد کریستالی برای نمونه‌های گروه الف با افزایش Rc ابتدا تا ۳/۵ افزایش و در نسبت مولی

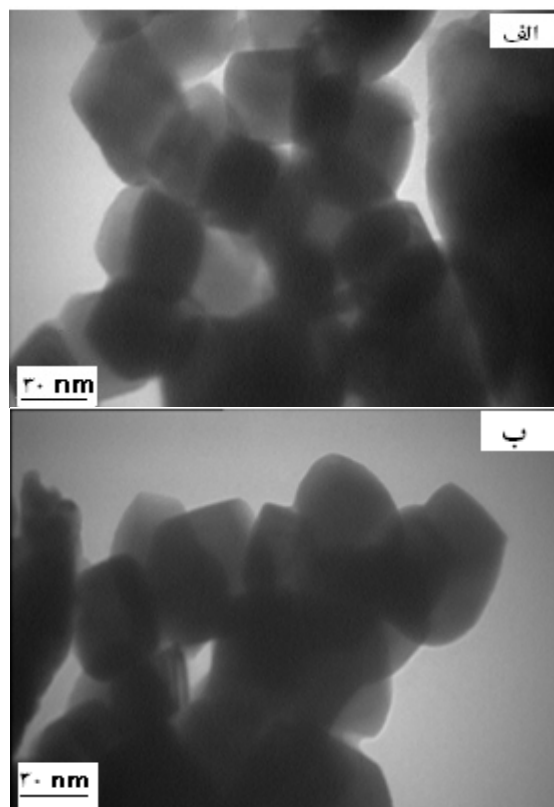
بررسی قرار گرفت. شکل (۳) نمودار تلفات انعکاسی بر حسب فرکانس را برای گروه الف را نشان می‌دهد. در گروه الف با افزایش نسبت مولی اسید سیتریک به نیترات از ۱/۷ به ۳/۵ در نمونه‌های کامپوزیتی (۱-۱) تا (۱-۳)، تلفات انعکاسی به ۱۴ dB در فرکانس ۱۱/۵ GHz می‌رسد. میزان تلفات انعکاسی در نمونه (۱-۴) با نسبت مولی اسید سیتریک به نیترات ۴، به شدت کاهش پیدا کرده است که با توجه به ابعاد بلورک در هر نمونه، می‌توان رفتار جذبی متفاوت در کامپوزیت‌ها را توجیه نمود. به طور کلی، با افزایش ابعاد بلورک از نمونه (۱-۱) به (۱-۳)، میزان تلفات انعکاسی افزایش پیدا کرده است. در گروه ب نمونه کامپوزیتی (۲-۳) با بزرگ‌ترین ابعاد بلورک دارای بالاترین میزان تلفات انعکاسی ۱۱ dB در فرکانس ۱۱/۵ GHz می‌باشد. کاهش میزان تلفات انعکاسی در فریت با ابعاد کریستالی کوچک را می‌توان به پایین بودن ضریب نفوذپذیری مغناطیسی (μ) نسبت داد [۱۱].



شکل (۳): مقایسه منحنی تلفات انعکاسی بر حسب فرکانس در کامپوزیت‌های ۶۰٪ فریت / ۴۰٪ پلیمر در گروه الف و ب

۳-۲- مطالعه تصاویر تهیه شده بوسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری از فریت Z

تصاویر تهیه شده بوسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) در شکل (۲)، نشان داده شده است. با توجه به توضیحات بخش قبل در رابطه با محاسبات ابعاد کریستالی نمونه‌ها توسط معادله شرر، دو نمونه (۲-۳) و (۲-۴) جهت بررسی اندازه دانه توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری انتخاب شد. مطابق تصاویر شکل (۲)، در نمونه‌های (۲-۳) و (۲-۴) دانه‌ها با ساختار همگراگونال سنتز شده است [۱۰].



شکل (۲): تصاویر تهیه شده بوسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری الف) نمونه (۲-۳) ب) نمونه (۲-۴)

۳-۳- مطالعه رفتار جذب امواج رادار در کامپوزیت فریت/پلیمر

خواص جذبی امواج رادار کامپوزیت‌های نانو ساختار ۶۰٪ فریت + ۴۰٪ پلیمر در باند ایکس، یعنی محدوده ۸ GHz تا ۱۲ مورد

جدول (۲): ماکزیمم تلفات انعکاسی در کامپوزیت‌ها با ابعاد کریستالی مختلف

گروه	نمونه	ماکزیمم تلفات انعکاسی (-dB)	فرکانس (GHz)	ابعاد کریستالی فریت (nm)
الف	(۱-۱)	۹	۱۱/۵	۲۹/۷
	(۱-۲)	۱۲	۱۱/۵	۵۹/۴
	(۱-۳)	۱۴	۱۱/۵	۷۹
	(۱-۴)	۸	۱۱	۲۳/۶
ب	(۲-۱)	۷	۱۱/۵	۱۹/۷
	(۲-۲)	۶	۱۱/۵	۲۶/۳
	(۲-۳)	۱۱	۱۱/۵	۴۷/۳
	(۲-۴)	۱۰	۱۱/۵	۲۹/۶
۱-۳)+ نیکل		۱۶	۱۱/۵	۱۰ μm + ۷۹ nm

۴- نتیجه گیری

۱- نانو فریت‌های هگزاگونال باریمی نوع Z به روش سیتراتی سنتز شد. تغییر ابعاد ذرات نانو فریت‌های حاصل بوسیله تغییر نسبت‌های مولی اسید سیتریک به یون‌های فلزی (نیترات‌ها) و اسید سیتریک صورت گرفت.

۲- نتایج به دست آمده از میکروسکوپ عبوری دلالت بر تشکیل نانو ذرات فریتی هگزاگونال دارد.

۳- کامپوزیت‌های نانو ساختار فریت / پلیمر و فریت / نیکل / پلیمر از نظر جذب امواج مایکروویو (رادار) مورد ارزیابی قرار گرفت و کامپوزیت ۶۰٪ فریت / ۴۰٪ پلیمر با نمونه (۱-۳) دارای تلفات انعکاسی ۱۴ dB و کامپوزیت ۶۰٪ فریت + ۴۰٪ نیکل / ۴۰٪ پلیمر با نمونه (۱-۳) دارای تلفات انعکاسی ۱۶ dB در فرکانس ۱۱/۵ GHz با ضخامت ۳ mm بود.

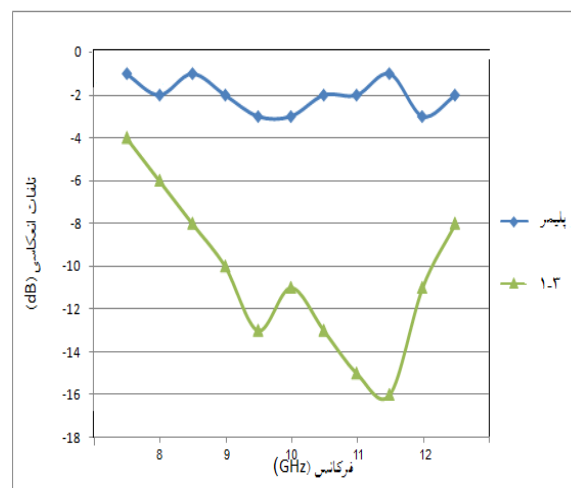
۵- تشکر و قدردانی

هزینه‌های این پژوهش با کمک مالی معاونت پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی نجف آباد انجام شده است.

۳-۴- مطالعه رفتار جذب امواج رادار در کامپوزیت

فریت / پلیمر / نیکل

شکل (۴) نمودار تلفات انعکاسی بر حسب فرکانس برای نمونه (۱-۳) به صورت کامپوزیت ۶۰٪ فریت + ۴۰٪ نیکل / ۴۰٪ پلیمر را نشان می‌دهد. با اضافه نمودن عنصر نیکل، میزان تلفات انعکاسی برای این کامپوزیت به ۱۶ dB در فرکانس ۱۱/۵ GHz می‌رسد. فریت به عنوان یک ماده سرامیکی فرومغناطیسی دارای ویژگی‌هایی نظیر ضریب مغناطیسی بالا و مقاومت الکتریکی بالا می‌باشد هنگامی که یک ماده رسانا با ذرات فلزی با فریت مخلوط می‌شود در بین فاصله ذرات فریتی در زمینه کامپوزیت قرار می‌گیرد. این ماده فلزی سبب افزایش هدایت الکتریکی و افزایش ثابت دی الکتریک در کامپوزیت می‌شود که این موارد در کل سبب کاهش تلفات جریان و افزایش تلفات انعکاسی در کامپوزیت می‌شود [۱۲]. در جدول (۲) میزان ماکزیمم تلفات انعکاسی در نمونه‌های کامپوزیتی با ابعاد بلورک مختلف فریتی آورده شده است.



شکل (۴): منحنی تلفات انعکاسی بر حسب فرکانس برای پلیمر خالص و کامپوزیت ۶۰٪ فریت + ۴۰٪ نیکل / ۴۰٪ پلیمر

۶- مراجع

- [8] Processing of Perovskite Powders: Part I. Optimization of Polymeric Precursors", *Journal of Materials Research*, Vol. 7, pp. 502-510, 1992.
- [9] Y. L. Chai, D. T. Ray, G.J. Chen, Y.H. Chang. "Synthesis of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\sigma}$ thin Films for High Sensitivity Co Sensing Material Using the Pechini Method", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 333, pp.147-153, 2002.
- [10] A.Sharbaty, S.Choopani, A.Ghasemi, I.Amri, C.F.Cerqueira Machado, A. Paesano, "Synthesis and Magnetic Properties of Nanocrystalline $\text{Ba}_3\text{Co}_{2(0.8-x)}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{2x}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ Prepared by Citrate Sol-Gel Method", *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, Vol. 1, No. 1, pp.187-198, 2011.
- [11] G. Mendoza-Suarez, J. A. Matutes-Aquino, J. I. Escalante-Garcia, H. Mancha-Molinar, D. Rios-Jara, K. K. Johal, "Magnetic Properties and Microstructure of Ba-ferrite Powders Prepared by Ball Milling", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, No. 223, pp.55-62, 2001.
- [12] G. R. Amiri, M. H. Yousefi. M. R. Abolhassani, "Magnetic Properties and Microwave Absorbption in Ni-Zn and Mn-Zn Ferrite Nanoparticles Synthesized by Low-Temperature Solid-State Reaction", *Journal of Magnetism and Magnet Matrial*, No. 323, pp.730-734, 2011.
- [13] B. Li, Y. Shen, Z. X. Yue, C. W. Nan, "Enhanced Microwave Absorption in Nickl/Hexagonal-Ferrite/Polymer Composites", *Applied Physics Letters* Vol. 89, No. 13, pp. 132504-3, 2006.
- [1] J. Huang, H. Zhuang, W. Li, "Optimization of the Microstructure of Low-Temperature Combustion-Synthesized Barium Ferrite Powder", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, No. 256, pp. 390-395, 2003.
- [2] X. H. Wang, L. Li, Z. Gui, S. Shu, J. Zhou, "preparation and Characterizations of Ultrafine Hexagonal ferrite Co_2Z Powders", *Materials Chemistry and Physics*, No. 77, pp. 248-253, 2002.
- [3] V. R. Caffarena, T. Ogasawara, J. L. Capitaneo, M. S. Pinho, "Magnetic Properties of Z-type $\text{Ba}_3\text{Co}_{1.3}\text{Zn}_{0.3}\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ Nanoparticles", *Materials Chemistry and Physics*", No. 101, pp.81-86, 2007.
- [4] L. Zhang, "Ferrites for UHF applications", *The Ohio State University*, Columbus OH 43210-1178, pp.2-7, 2006.
- [5] M. El. saadawy, "Thermal Conductivity and Thermoelectric Power of the $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{BaFe}_{16}\text{O}_{27}$ Hexagonal Ferrites System", *Materials Letters*, No. 39, pp.149-152, 1999.
- [6] S. Kracunovska, J. Topfer, "On the Thermal Stability of Co_2Z Hexagonal Ferrite for Low-Temperature Ceramic Cofiring Technologies", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, No. 320, pp.1370-1376, 2008.
- [7] L. W. Tai, P. A. Lessing, "Modified Resin-Intermediate