

مطالعه ساختار و رفتار مغناطیسی نانوپودر $BaFe_{12}O_{19}$ دوپ شده با کاتیون‌های Mg^{2+} - Zn^{2+} - Ti^{4+} سنتز شده به روش فعال سازی مکانیکی

صاحبعلی منافی*، محسن صالحی و سید حسین بدیعی

دانشکده فنی و مهندسی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۱۱/۲۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۰۲/۱۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۰۳/۲۰

چکیده

در این پژوهش سنتز نانوذرات هگزافریت باریم نوع M دوپ شده با کاتیون‌های Mg^{2+} ، Zn^{2+} و Ti^{4+} در فرآیند فعال‌سازی مکانیکی انجام شد. سه نسبت Fe/Ba به ترتیب ۱۰، ۱۱ و ۱۲ با عملیات حرارتی در دمای $900^{\circ}C$ مورد بررسی قرار داده شد. در نسبت‌های Fe/Ba، ۱۰ و ۱۲ فاز آهن به عنوان فاز میانی مشاهده شد در ادامه در نسبت ۱۱ به عنوان نسبت بهینه برای سنتز ترکیب هگزافریت باریم تک فاز شناخته شد. ترکیب هگزافریت باریم سنتز و دوپ شده با مقادیر مختلف ۰/۵، ۰/۷ و ۰/۹ مورد بررسی‌های فازی، مورفولوژیکی و مغناطیسی به ترتیب با استفاده از آنالیزهای XRD، SEM و VSM قرار گرفت. محاسبات و رسم نمودارهای ویلیامسون-هال نشان دهنده وجود کرنش در ساختار و افزایش میزان دوپنت باعث افزایش کرنش در شبکه این ترکیب شد. تصاویر SEM نشان دهنده نانوذرات هگزافریت مجزا شده به واسطه مرزخانه‌ها بود. افزایش میزان دوپنت‌ها موجب رشد ترجیحی ذرات در جهات a و b کریستالوگرافی و ایجاد ساختارهای صفحه‌ای شد. افزایش میزان دوپنت‌ها و جانشینی کاتیون‌های Mg^{2+} ، Zn^{2+} و Ti^{4+} و قرارگیری این عناصر در جایگاه‌های بلورنگاری Fe^{3+} در تمام نمونه‌ها کاهش مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی را به همراه داشت. کمترین نیروی وادارندگی برای نمونه دوپ شده با $x=0.7$ برابر $50 Oe$ بدست آمد. در نهایت تبدیل هگزافریت باریم به عنوان یک ماده سخت مغناطیسی به یک ماده با رفتار نرم مغناطیس اتفاق افتاد.

واژه‌های کلیدی: هگزافریت باریم، عناصر دوپ شده، مغناطش اشباع، نیروی وادارندگی.

۱- مقدمه

پیشرفته مثل سیستم‌های مخابراتی و دستگاه‌های مورد استفاده در فرکانس‌های بالا تحت مطالعه گسترده قرار گرفته‌اند [۱]. اصولاً فریت‌ها بر مبنای ساختارشان طبقه‌بندی می‌شوند. یکی از ترکیبات شاخص در حوزه فریت‌ها هگزافریت

در بین انواع اکسیدهای فلزی فریت‌ها با بیش از ۵۰٪ آهن در ترکیب خود با قابلیت کاربرد در صنایع با تکنولوژی

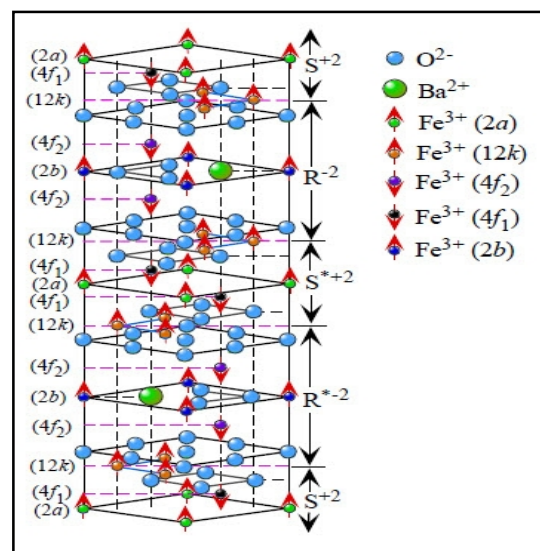
* عهده‌دار مکاتبات: صاحبعلی منافی

نشانی: شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، گروه مهندسی مواد

تلفن: ۰۲۳-۳۲۳۹۴۲۸۳، دورنگار: ۰۲۳-۳۲۳۹۴۲۸۳، پست الکترونیکی: manafi@iau-shahrood.ac.ir

ویژگی قابلیت ذخیره اطلاعات مغناطیسی و پایداری این اطلاعات بر روی محیط ضبط شده زیاد باشد، لذا دو پارامتر اصلی این پودر به ترتیب مغناطش اشباع (M_s) و نیروی وادارندگی مغناطیسی (H_c) می‌باشند زیرا در محیط‌های ذخیره اطلاعات، مهمترین پارامتر قابلیت ذخیره حداکثر اطلاعات در حداقل فضای ممکن است و این عملکرد دارای ارتباط زیادی با میزان مغناطش اشباع پودرها است. قدرت پایدار نگه داشتن این اطلاعات در مقابل میدان و امغناطش با نیروی وادارندگی مغناطیسی در ارتباط می‌باشد. مغناطش اشباع (M_s) جزوه خواص ذاتی ماده است و به خلوص فاز هگزا فریت وابسته است ولی (H_c) علاوه بر خلوص ماده به شدت به ریزساختار وابسته است. روش فعال سازی مکانیکی یکی از روش‌های مورد استفاده در تهیه ذرات نانومتری مختلف است [۳،۴]. در این روش پودرها پس از توزین برای کاهش اندازه ذرات در حد نانومتر آسیاب می‌شوند و در صورت لزوم عملیات حرارتی روی پودر انجام می‌پذیرد. فریت‌های هگزاگونال وابسته به گروه فضایی ($p63/mmc$) می‌باشند، همچنین ساختار این فریت‌های هگزاگونال شبیه به ساختار سنگ معدنی $PbFe_{7.5}Mn_{3.5}Al_{0.5}Ti_{0.5}O_{19}$ می‌باشد [۳-۵]. مطابق شکل ۱ سلول واحد این هگزا فریت‌ها شامل ۶۴ یون می‌باشد. در هر سلول واحد ۱۱ جایگاه متقارن مختلف که هر کدام حاوی ۱۰ لایه اکسیژنی فشرده هستند وجود دارد که به طور شش گوشه در راستای محور c قرار گرفته‌اند. یون‌های دو ظرفیتی M^{2+} ، در هر پنجمین لایه جایگزین یک اتم اکسیژن می‌شود. آنیون‌های اکسیژن جایگاه‌های شش گوشه و یون‌های فلزی کوچکتر فضای بین آنها را اشغال می‌کنند. یون Fe^{3+} ، در ۵ جایگاه متفاوت شامل سه جایگاه هشت وجهی ($2a$ ، $2b$ ، $4f_1$) یک جایگاه ($4f_2$) و یک جایگاه درون شبکه‌ای دو هرمی مثلث القاعده ($2b$) توزیع می‌شود. عوامل تعیین کننده در جاننشینی یون‌ها در شبکه شامل شعاع یونی و فضای خالی بین یون‌های اکسیژن می‌باشد. یکی از مهمترین عوامل در جاننشینی اندازه نسبی

فریت باریم با خاصیت منحصر به فرد ناهمسانگردی مغناطیسی در راستای محور c کریستالوگرافی می‌باشد که این ماده را مستعد مطالعات بیشتر کرده است [۲]. ظهور فریت‌های هگزاگونال نوع M با فرمول عمومی $MFe_{12}O_{19}$ ($M=Ba, Sr, Pb$) به عنوان مواد مغناطیسی شاخص به واسطه دمای کوری بالا، آنیزوتروپی مگنتو کریستالین بالا، اندازه ذرات ریز، مقاومت به خوردگی بالا، پایداری شیمیایی و میدان وادارندگی بالا منجر به گسترش علم و فناوری در این زمینه شده است [۱،۲]. هگزا فریت باریم به عنوان یک فریت سخت از لحاظ مغناطیسی با فرمول شیمیایی $BaFe_{12}O_{19}$ یک ترکیب تک محوری فری مغناطیس با ساختار منشوری مگنتوپلومیت مطابق شکل ۱ می‌باشد [۳].



شکل ۱: شماتیک ساختار هگزا فریت باریم نوع M [۳].

هگزا فریت باریم به روش‌های مختلف دوپ می‌شود و با این عمل خاصیت ناهمسانگردی در راستای محور c کاهش و در نتیجه این ترکیب به یک ماده با خاصیت همسانگرد و نرم مغناطیس تبدیل شده، که در اکثر پژوهش‌های انجام شده فرآیند دوپ به کاهش همزمان مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی منجر شده اما این موضوع بسته به نوع کاتیون مورد استفاده و کاربرد پودر تولید شده همیشه الزامی نیست. با توجه به اینکه در محیط‌های ذخیره اطلاعات باید دو

می‌کند. اخیراً پژوهش‌های زیادی با هدف جانشینی دوپنت‌های مختلف به جای Fe^{3+} و Ba^{2+} انجام شده است. لی و همکارانش [۱۱] به دوپترکیب هگزا فریت باریم با کاتیون‌های لانتانیم و روی پرداختند. آنها بر مبنای فرمول $Ba(ZnLa)_xFe_{12-2x}O_{19}$ مواد اولیه را تهیه و در شرایط x بین (۰/۵-۰) دوپ را با کاتیون‌های مذکور انجام دادند. همچنین از Bi_2O_3 به عنوان جوانه‌زا استفاده و در نهایت به بررسی ساختار و خواص مغناطیسی پودرهای تولیدی پرداختند. بررسی‌های آنها نشان داد ورود کاتیون‌های La^{2+} و Zn^{2+} به ترکیب هگزا فریت باریم تعادل یون‌های Fe^{3+} در مکان‌های 2a را برهم زده و موجب تغییر در رفتار مغناطیسی و منحنی هیستریزس آن شد. در ضمن آنها افزودن این یون‌ها را باعث بهبود توزیع اندازه ذرات و اثر مثبت بر مورفولوژی معرفی کردند. بیشترین مغناطش اشباع گزارش شده آنها برابر $67/2$ emu/g و کمترین نیروی وادارندگی برابر $1879/89$ Oe بود. در بررسی‌های باسول و همکارانش [۱۲] به منظور بررسی اشغال ترجیحی مکان‌های کریستالوگرافی توسط یون‌های ساختار هگزا فریت استرانسیم که دقیقاً ساختار مشابه هگزا فریت باریم است از آنالیز موزباور در دمای اتاق استفاده شد. پارامترهای این آنالیز تایید کننده حضور یون‌های Fe^{3+} در پنج جایگاه کریستالوگرافی شبکه هگزاگونال شامل 2b، 12k، $4f_2$ ، 2a و $4f_1$ بود. بررسی‌های آنها نشان داد افزایش میزان دوپ منجر به پیچیده‌تر شدن ترکیب و عدم انحلال اجزای مرتبط با مکان‌های 2a و $4f_1$ شده است [۱۱-۱۳].

از جمله پژوهش‌های انجام شده در این زمینه می‌توان به جانشینی کاتیون‌های $Co^{2+}-Ce^{3+}$ [۱۴]، $Zn^{2+}-Cr^{3+}$ [۱۵]، $Ni^{2+}-Zr^{4+}$ [۱۸]، $Eu^{2+}-Ce^{3+}$ [۱۷]، $Er^{3+}-Ni^{2+}$ [۱۶] و $Er^{3+}-Zr^{4+}$ [۲۰]، $Sn^{4+}-Mg^{2+}$ [۲۱] اشاره کرد. نقطه عطف در این پژوهش استفاده همزمان از کاتیون‌های منیزیم، روی و تیتانیم به عنوان دوپنت در ترکیب $BaFe_{12}O_{19}$ که با توجه به بررسی‌های انجام شده برای اولین بار صورت پذیرفته است. هدف از این پژوهش بررسی اثر ورود سه

یون در مقایسه با جایگاه شبکه است. از آنجا که شعاع یون‌های دو ظرفیتی بزرگتر از یون‌های سه ظرفیتی است و جایگاه‌های هشت وجهی بزرگتر از جایگاه‌های چهار وجهی هستند، لذا یون‌های سه ظرفیتی مثل Fe^{3+} ترجیحاً در جایگاه‌های چهاروجهی و یون‌های دو ظرفیتی مثل Zn^{2+} و Mg^{2+} در جایگاه‌های هشت وجهی قرار می‌گیرند [۵]. از ۱۲ یون Fe^{3+} در ساختار هگزا فریت باریم نوع M، ۸ یون در جایگاه‌های شبکه 2a و 2b با اسپین بالا و ۴ یون دیگر Fe^{3+} در جایگاه‌های $4f_1$ و $4f_2$ با اسپین پایین قرار می‌گیرند. سه زیرشبکه (2a، 2b و 12k) موازی و با دو زیرشبکه ($4f_1$ و $4f_2$) به صورت پادموازی قرار می‌گیرند که بواسطه برهمکنش‌های تبادلی با یون‌های O^{2-} ساختار فری مغناطیس را تشکیل می‌دهند [۶]. به طور کلی اگر M_s با جایگزینی کاهش یافت، یون دوپ شده در موقعیت‌های اسپینی بالا قرار گرفته است (2a، 12k، 2b) و اگر M_s افزایش یافت یون دوپ شده در موقعیت با اسپینی پایین، $4f_1$ و $4f_2$ قرار گرفته است. یون‌های بزرگتر در موقعیت‌های اکتاهدرال و یون‌های کوچکتر در مکان‌های تتراهدرال وارد می‌شوند [۷]. در کل هر دو خاصیت نیروی وادارندگی و مغناطش اشباع در هگزا فریت‌ها قابلیت تغییر و رسیدن به تناسب برای کاربردهای مختلف را با استفاده از جایگزینی کاتیون‌های چهار ظرفیتی مثل Ti^{4+} ، Zr^{4+} و دو ظرفیتی مانند Mg^{2+} ، Cu^{2+} و Zn^{2+} و غیره را دارد. هگزا فریت‌های نوع M دارای یک فرکانس رزونانسی به واسطه مغناطش و آنیزوتروپی بالا در محدوده ۴۰ GHz هستند [۷، ۸]. جانشینی بعضی کاتیون‌ها با کاهش آنیزوتروپی و مغناطش اشباع منجر به کاهش فرکانس رزونانسی می‌شود. خواص مغناطیسی این مواد مستقیماً وابسته به شکل افزودنی‌ها و نحوه اشغال جایگاه‌های Fe^{3+} توسط آنها در ساختار است. یون‌های تیتانیم دارای شعاع اتمی ۰/۶۰ nm و شعاع اتمی یون آهن برابر ۰/۵۵ n است در نتیجه انبساط شبکه آهن بعد از ورود تیتانیم به ساختار قابل پیش‌بینی می‌باشد [۹، ۱۰]. این موضوع هم در مورد دیگر افزودنی‌ها با توجه به شعاع اتمی آنها صدق

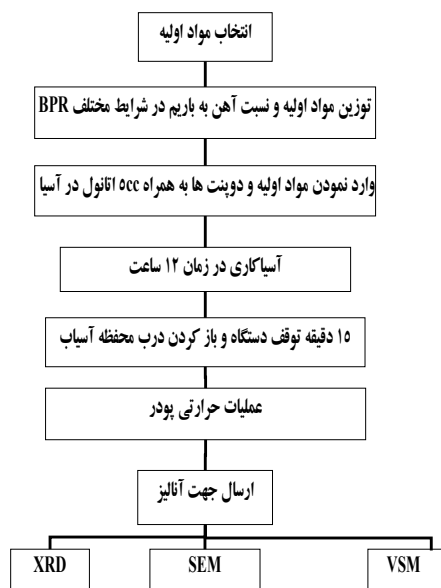
انجام شد. ابتدا دو نسبت Fe/Ba برابر ۱۰ و ۱۲ مورد بررسی و ارزیابی قرار داده شد. در ادامه با هدف دستیابی به یک مخلوط پودری تک فاز نسبت ۱۱ از اکسید آهن به کربنات باریم مورد ارزیابی قرار داده شد.

جدول ۱: مشخصات فیزیکی و شیمیایی مواد استفاده شده.

درصد خلوص	جرم مولکولی gmol^{-1}	فرمول شیمیایی	ترکیب
۹۸	۱۹۷/۳۴	BaCO_3	کربنات باریم
۹۹	۱۵۹/۶۹	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	اکسید آهن (III)
۹۹	۷۹/۹۰	TiO_2	اکسید تیتانیم
۹۹	۸۱/۴۰	ZnO	اکسید روی
۹۹	۴۰/۳۰	MgO	اکسید منیزیم

جدول ۲: طراحی آزمون‌ها برای دستیابی به نسبت بهینه.

آزمون	Fe/Ba	x	دما ($^{\circ}\text{C}$)	زمان آسیا (h)	BPR
۱	۱۰	۰/۵	۹۰۰	۱۲	۳۰:۱
۲	۱۲	۰/۵	۹۰۰	۱۲	۳۰:۱
۳	۱۱	۰/۵	۹۰۰	۱۲	۳۰:۱
۴	۱۱	۰/۷	۹۰۰	۱۲	۳۰:۱
۵	۱۱	۰/۹	۹۰۰	۱۲	۳۰:۱



شکل ۲: فلوجارت تهیه هگزا فریت باریم و آنالیزهای مربوطه.

کاتیون منیزیم، روی و تیتانیم در ساختار $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ به صورت همزمان و تعیین نسبت مولی بهینه این ترکیب و در نهایت مطالعه رفتار مغناطیسی، نمونه‌های تولید شده می‌باشد. سایر پارامترها نظیر دمای آنیل و نرخ حرارت‌دهی با توجه به تجربیات محققین پیشین ارزیابی و انتخاب شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه و ترکیب مورد استفاده

در این پژوهش به منظور سنتز و دوپ نمودن نانوپودرهای مغناطیسی هگزا فریت باریم ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) به روش فعال‌سازی مکانیکی (Mechanical Activation)، از مخلوط اکسید آهن (Fe_2O_3) و کربنات باریم (BaCO_3) به همراه اکسید منیزیم، اکسید روی و اکسید تیتانیم به عنوان دوپنت استفاده شد. شایان ذکر است این مواد با مشخصات آورده شده در جدول ۱ محصول شرکت مرک بودند.

۲-۲- روش ساخت نمونه‌ها

توزین مواد اولیه بر اساس جرم مولکولی و نسبت مولی مواد مورد استفاده انجام شد. بر این اساس در فرمول $\text{BaTi}_{2x}\text{Zn}_x\text{Mg}_x\text{Fe}_{12-4x}\text{O}_{19}$ در مواد دوپنت به عنوان ضریب مولی ماده وارد شده به ترکیب هگزا فریت باریم و در Fe ضریب مولی کم شده از این ترکیب به حساب آمد. در این روش ضریب مولی هر یک از مواد در جرم مولکولی آن ماده ضرب در نهایت همه این ضرایب با هم جمع می‌شود. عدد بدست آمده با توجه به BPR یا نسبت گلوله به پودر مورد استفاده با تشکیل تناسب مقدار مورد نیاز از آن ماده بدست آمد. مخلوط پودری به وزن ۷g به مدت ۱۲ ساعت در یک کاپ از جنس فولاد با گلوله‌های استیل در اندازه‌های مختلف تحت آسیاکاری قرار داده شد. شایان ذکر است وارد نمودن مواد اولیه و دوپنت‌ها به همراه ۵ cc اتانول در آسیا سیاره‌ای به عنوان عامل فعال‌کننده سطح همراه بود. سپس نمونه‌ها با نرخ $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ به مدت ۵ ساعت در دمای 900°C عملیات حرارتی شدند. طراحی آزمایش‌ها برای دستیابی به نسبت مولی Fe/Ba بهینه مطابق جدول ۲

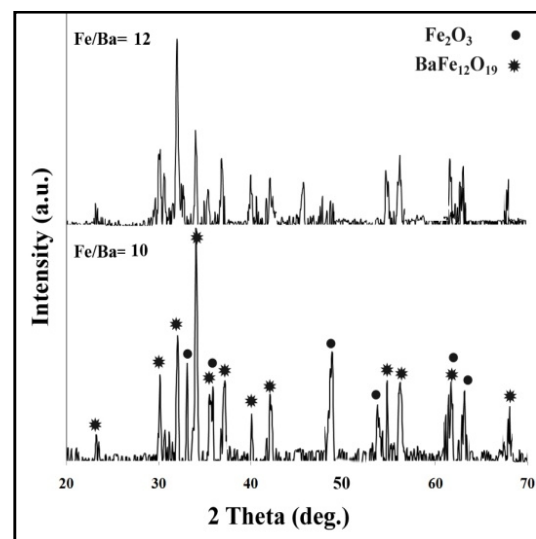
۳-۲- روش‌های ارزیابی خواص

بررسی فازی و ساختاری پودرهای سنتز شده به ترتیب با استفاده از دستگاه XRD مدل XMD 300 با تابش طول موج $\text{CuK}\alpha$ انجام شد. جهت بررسی مورفولوژی پودر از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل VEGA//TESCAN-LMU و با هدف مشخصه‌یابی مغناطیسی نمونه‌ها از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) مدل BHM-525 در دمای اتاق استفاده شد.

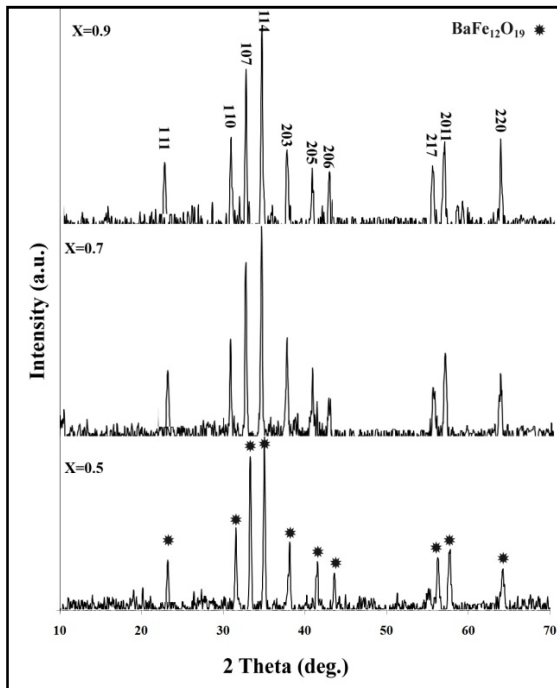
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی‌های فازی

شکل ۳ نشان‌دهنده بیانگر الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های تهیه شده با شرایط ۱۲ ساعت آسیاکاری و عملیات حرارتی شده در دمای 900°C با دو نسبت Fe/Ba مختلف شامل ۱۲ و ۱۰ می‌باشد. در این دو آزمون میزان x برابر $0/5$ در نظر گرفته شد. بر طبق این الگوها کریستال‌های فاز هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) به عنوان فاز میانی به همراه پیک‌های معرف ترکیب $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ به عنوان فاز غالب مشاهده شد و هیچ گونه اثری از فازهای مربوط به دوپنت‌ها مشاهده نشد [۲۱].



شکل ۳: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های تهیه شده با دو نسبت Fe/Ba برابر ۱۲ و ۱۰.



شکل ۴: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های تهیه شده با نسبت بهینه ($\text{Fe/Ba}=11$) و دوپ شده با مقادیر مختلف x .

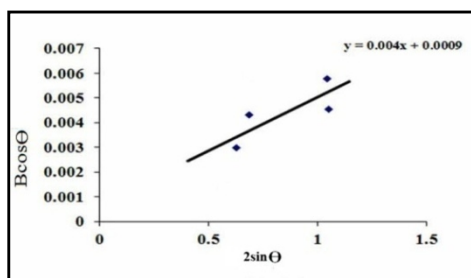
فاز میانی هماتیت به عنوان یک فاز مخرب در دستیابی به خواص مغناطیسی محسوب می‌شود. بر این اساس در ادامه در سه آزمون بعدی به منظور حذف این فاز و تکمیل فرآیند تشکیل $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ به صورت تک فاز نسبت $\text{Fe/Ba}=11$ در نظر گرفته شد. مطابق جدول ۲ با هدف بررسی اثر افزایش میزان دوپنت‌ها بر خواص فیزیکی و مغناطیسی نانوپودر هگزا فريت باریم x شامل $0/5$ ، $0/7$ و $0/9$ در نظر گرفته شد. بررسی الگوهای پراش اشعه ایکس در شکل ۴ تشکیل ترکیب هگزا فريت باریم نوع M به صورت تک فاز با گروه فضایی P63/mmc را نشان داد این در حالی است که با افزایش میزان دوپنت از $0/5$ به $0/7$ و در نهایت $0/9$ فازهای مربوط به دوپنت‌ها در الگوهای پراش مشاهده نشد [۱۵]. همچنین پیک‌های مربوط به ترکیب هگزا فريت باریم مشخص شده است. لذا در دمای 900°C تمامی پیک‌های موجود در زوایای $23/34$ ، $30/37$ ، $32/29$ ، $34/19$ ، $37/12$ ، $40/41$ ، $42/40$ ، $55/08$ ، $56/59$ و $67/36$ مربوط به ترکیب تک فاز هگزا فريت باریم می‌باشد که کاملاً با الگوی مرجع

خطی که از بیشترین داده‌ها عبور می‌کند رسم شد، میزان شیب خط رسم شده برابر با مقدار کرنش شبکه و مقدار عرض از مبدا آن برابر با عبارت $0.9\lambda/D$ می‌باشد که با توجه به ثابت بودن مقدار طول موج اشعه ایکس، مقدار متوسط اندازه دانه محاسبه می‌شود. شکل‌های ۵، ۶ و ۷ به ترتیب مربوط به نمونه‌های دوپ شده با $x=0/5$ ، $x=0/7$ و $x=0/9$ می‌باشد. در این نمودارها و روابط مقدار شیب منحنی تعیین کننده میزان کرنش شبکه و میزان عرض از مبدا به عنوان مشخصه اندازه دانه محسوب می‌شود [۲۲].

جدول ۳: مقادیر مورد استفاده در رابطه ویلیامسون- هال

برای نمونه دوپ شده با $x=0/5$.

$x=2\sin\theta$	۰/۵۹۸۷	۰/۸۰۵۸	۰/۹۸۵۴	۱/۱۳۵۳
$y=B\cos\theta$	۰/۳۴۵۶	۰/۳۴۵۶	۰/۴۳۰۷	۰/۴۶۵۲



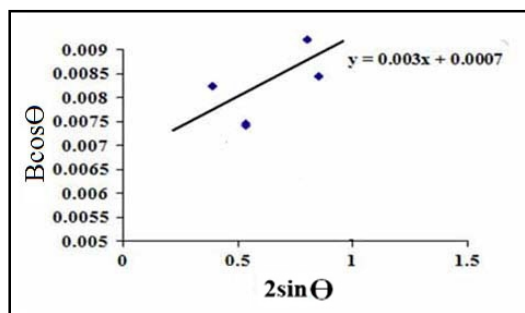
شکل ۵: نمودار مربوط به رابطه ویلیامسون- هال

برای نمونه دوپ شده با $x=0/5$.

جدول ۴: مقادیر مورد استفاده در رابطه ویلیامسون- هال

برای نمونه دوپ شده با $x=0/7$.

$x=2\sin\theta$	۰/۴۹۵۶	۰/۷۰۶۵	۰/۸۷۹۷	۲/۱۶۵۷
$y=B\cos\theta$	۰/۳۵۶۷	۰/۳۴۵۶	۰/۶۴۵۲	۰/۷۶۸۴



شکل ۶: نمودار مربوط به رابطه ویلیامسون- هال

برای نمونه دوپ شده با $x=0/7$.

به شماره کارت استاندارد ۰۲۷۶-۰۰۷ مطابقت دارد. با توجه به دوپ ترکیب هگزا فریت باریم با شرایط کاملاً غیراستوکیومتری و وجود جای خالی یون آهن در این صورت در تمامی شرایط صرفاً میزان دوپنت افزایش داده شد و تغییری در مول Fe_2O_3 داده نشد. به طور کلی مکان‌های خالی ناشی از کمبود یون‌های Ba^{2+} ، Fe^{3+} و O^{2-} می‌تواند بوسیله این دوپنت‌ها پر شود. شعاع یونی کاتیون‌های تیتانیم و منیزیم به ترتیب معادل $0/06$ و nm $0/72$ برآورد می‌شود این در حالی است که شعاع یون‌های آهن $0/064$ می‌باشد [۲۰، ۲۱]. اختلاف شعاع یون‌های مهمان و یون‌های آهن به عنوان میزان منجر به انحراف پیک‌ها به سمت زاویه‌های کمتر شد [۲۲].

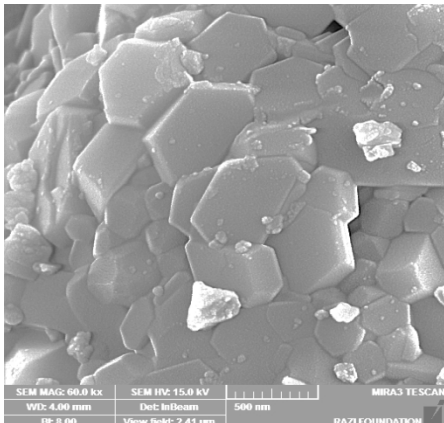
۳-۲- محاسبه کرنش شبکه

روش آلیاژسازی مکانیکی از جمله روش‌های تولید مواد نانو کریستالین می‌باشد که در آن ریز شدن دانه‌ها با ذخیره شدن کرنش در ساختار همراه می‌باشد، برای کاهش خطا در تعیین اندازه دانه بایستی بطور همزمان سهم ریز شدن دانه‌ها و افزایش کرنش در پهنای پیک‌ها را در نظر گرفت، لذا به منظور تعیین اندازه بلورک‌ها از رابطه ویلیامسون- هال (Williamson-Hall) استفاده گردید که شکل ۵ نشان دهنده نمودار حاصله می‌باشد [۲۲].

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

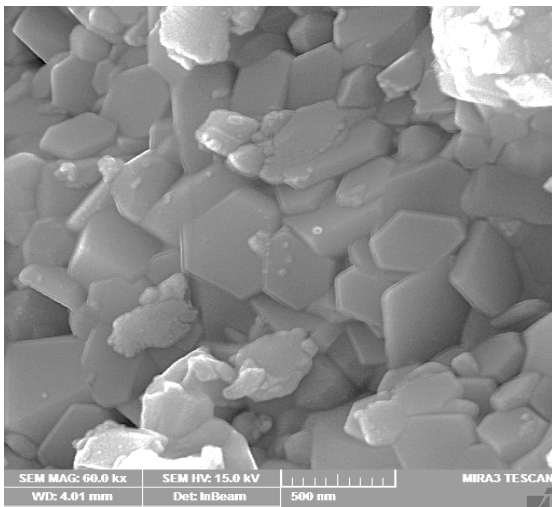
در این رابطه D اندازه دانه در مقیاس آنگستروم (\AA)، λ طول موج اشعه ایکس برابر با $B=1/54056 \text{\AA}$ پهنای پیک در نیمه حداکثر شدت برحسب رادیان، η کرنش شبکه و θ زاویه پراگ مربوط به پیک ناشی از پراش می‌باشد. با هدف محاسبه متوسط اندازه دانه با استفاده از رابطه ویلیامسون- هال و استفاده از مقدار زوایا و عرض پیک‌ها در نصف شدت پیشینه مربوط به پیک اصلی، با استفاده از جداول (۳، ۴) و (۵)، تمام داده‌ها در نمودارها بر حسب $2\sin\theta$ وارد کرده و

ترکیب منجر به افزایش آنیزوتروپی در محورهای a و b کریستالوگرافی (محور صفحه) و در نتیجه ایجاد ساختارهای هگزاگونال با رشد ترجیحی در جهت محور صفحه در اثر ورود افزودنی‌ها به سیستم شد که شدت این موضوع با افزایش میزان دوپنت بیشتر شد.



شکل ۸: تصویر SEM از نانوذرات هگزا فریت باریم دوپ شده با $x=0.5$.

با افزایش میزان دوپ اندازه ذرات افزایش پیدا کرده است. به طور کلی با رشد ذرات و تبدیل آنها به حالت چند حوزه ای، انرژی لازم جهت تغییر گشتاورهای مغناطیسی ماده به علت تغییر مکانیزم این فرآیند کاهش یافته و این گشتاورها راحت تر در جهت میدان قرار می گیرند و در نهایت نیروی وادارندگی مغناطیسی کاهش می یابد [۲۲].

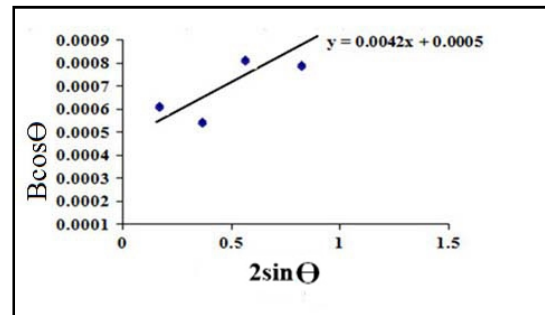


شکل ۹: SEM از نانوذرات هگزا فریت باریم دوپ شده با $x=0.7$.

جدول ۵: مقادیر مورد استفاده در رابطه

ویلیامسون- هال برای نمونه دوپ شده با $x=0.9$.

$x=2\sin \theta$	۰/۸۷۶۹	۰/۷۹۵۴	۰/۸۹۰۳	۱/۴۵۶۳
$y=B\cos \theta$	۰/۴۵۳۱	۰/۲۳۳۴	۰/۶۶۵۳	۰/۸۹۶۰



شکل ۷: نمودار مربوط به رابطه ویلیامسون- هال برای نمونه دوپ شده با $x=0.9$.

مطابق جدول ۶ که بیانگر مقادیر کرنش و اندازه دانه محاسبه شده برای نمونه‌های دوپ شده با مقادیر مختلف X می باشد، در هر یک از نمونه‌ها با افزایش میزان دوپنت از ۰/۵ به ۰/۹ ورود این عناصر به ساختار هگزا فریت باریم با برهم زدن غلظت تعادلی یون‌ها و گسترش ساختار منجر به افزایش میزان کرنش شبکه‌ای و در نهایت رشد اندازه ذرات شد [۲۲].

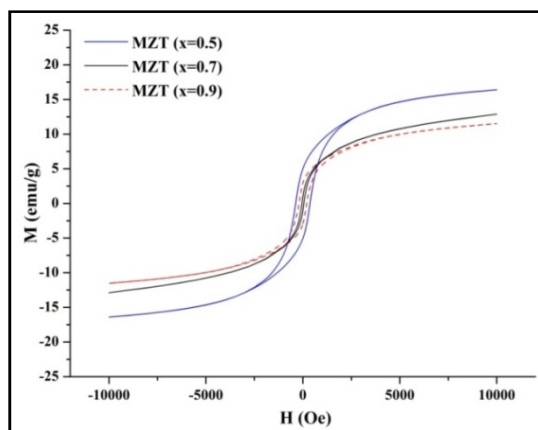
جدول ۶: مقایسه مقدار متوسط اندازه دانه محاسبه شده با استفاده از رابطه ویلیامسون- هال.

اندازه دانه (nm)	میزان کرنش شبکه	نمونه
۱۵۳	۰/۰۰۳	$x=0.5$
۱۹۸	۰/۰۰۴	$x=0.7$
۲۷۷	۰/۰۰۴۲	$x=0.9$

۳-۳- بررسی‌های ریزساختاری

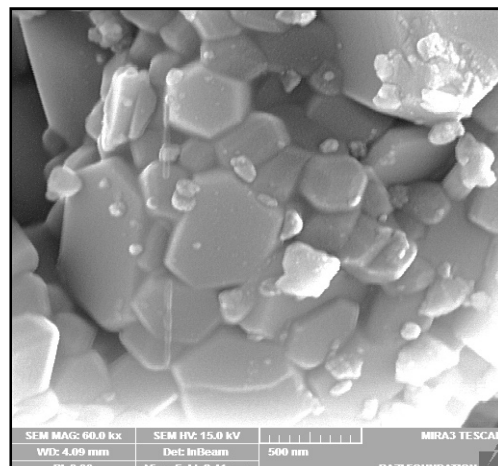
بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی مطابق شکل‌های ۸، ۹ و ۱۰ نشان داد در تمامی نمونه‌ها نانوذرات هگزاگونال هگزا فریت باریم دوپ شده به واسطه وجود مرز دانه‌ها از یکدیگر مجزا شده‌اند و ذرات به صورت آگلومره ظاهر نشدند. هگزا فریت باریم خالص دارای آنیزوتروپی در راستای محور c (محور طولی) می باشد لذا دوپ نمودن این

جایگزینی با یون Fe^{3+} در مکان‌های (2a، 12k، 2b) با اسپین پایین قرار می‌گیرند و با توجه حضور این کاتیون‌های غیرمغناطیس در ساختار به جای یون مغناطیسی Fe^{3+} منجر به کاهش مغناطش اشباع می‌شوند [۲۴].



شکل ۱۱: منحنی‌های هیستریزس نمونه‌های دوپ شده با مقادیر مختلف x.

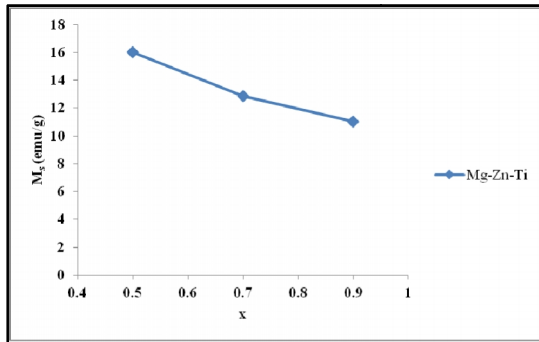
مشابه نتایج هانگ و همکارانش [۱]، در کار حاضر نیز در تمام مغناطش اشباع با ورود دوپنت‌ها به ساختار کاهش یافت، این موضوع نشان دهنده این است که یون‌های دوپ شده در موقعیت‌های اسپینی بالا (2a، 12k، 4f) قرار گرفته است. جانشینی یون‌های Mg^{2+} به جای Fe^{3+} و قرارگیری در مکان‌های 4f₁ تاثیر چندانی بر مغناطش ندارد لذا بیشترین سهم در کاهش پارامتر Mr در این نمونه‌ها مربوط به حضور یون Ti^{4+} با جایگزینی یون Fe^{3+} در مکان‌های 2a و 12k می‌باشد. یون Zn^{2+} با ورود و اشغال موقعیت‌های 4f₁ تضعیف برهمکنش‌های فوق تبادلی و ایجاد مکان‌های دارای اسپین‌هایی با جهت مخالف باعث کاهش مغناطش اشباع در شبکه هگزا فریت باریم می‌شود [۲۴، ۲۵]. در واقع حضور یون‌هایی با طبیعت غیر مغناطیس به جای یون‌های Fe^{3+} با تضعیف واکنش‌های فوق تبادلی بین یون‌های O^{2-} و Fe^{3+} منجر به ایجاد طیف وسیعی از تغییرات در شبکه مغناطیسی هگزا فریت باریم می‌شود که در نهایت منجر به بهبود خواص مغناطیسی خواهد شد. منشاء ناهمسانگردی مغناطیسی-بلوری بالای هگزا فریت باریم نوع M حضور



شکل ۱۰: SEM از نانوذرات هگزا فریت باریم دوپ شده با $x=0/9$.

۳-۴- بررسی رفتار مغناطیسی

به منظور مطالعه و بررسی رفتار مغناطیسی نمونه‌ها، مغناطش اشباع (M_s) نیروی وادارندگی (H_c) و مغناطش باقی‌مانده (M_r) در دمای اتاق از مغناطیس‌سنجی لرزشی (VSM) در دمای اتاق استفاده شد. مطابق شکل ۱۱ که نشان دهنده منحنی‌های هیستریزس نمونه‌های دوپ شده می‌باشد، در تمام نمونه‌ها افزایش میزان دوپنت منجر به کاهش میزان مغناطش اشباع شد که نتایج در جدول ۷ نشان داده شد. همچنین روند تغییرات پارامترهای مغناطیسی M_s و H_c ، M_r بر حسب میزان x در شکل‌های ۱۲، ۱۳ و ۱۴ آورده شده است. بالاترین مغناطش مربوط به نمونه دوپ شده با $x=0/5$ به میزان $16/02 \text{ emu/g}$ و کمترین نیروی وادارندگی برای نمونه دوپ شده با $x=0/7$ برابر با 50 Oe برآورد شد. طبق بررسی‌های شارما و همکارانش [۲۳] هگزا فریت باریم خالص به عنوان یک ماده سخت مغناطیسی (94 emu/g) $M_s=72$ و $H_c=1980-3300 \text{ Oe}$ محسوب می‌شود. در این نمونه‌ها با وارد شدن به حالت چند حوزهای بدلیل تغییر مغناطیس باقی‌مانده از چرخش حوز به حرکت دیواره، نیروی وادارندگی مغناطیسی کاهش یافته است. مغناطش اشباع تابعی از اندازه ذرات، مقدار کریستالی بودن و ناخالصی است در تمامی نمونه‌ها بعد از دوپ به دلیل ورود عیوب کریستالی و میکرو کرنش‌ها نیروی پسماندزدا و مغناطش اشباع کاهش یافت. کاتیون‌های Ti^{4+} و Zn^{2+} در اثر



شکل ۱۴: روند تغییرات اشباع بر مبنای میزان تغییرات x.

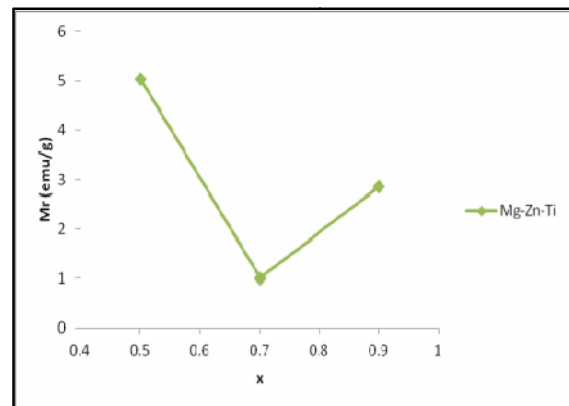
۴- نتیجه گیری

در این پژوهش از فرآیند فعال سازی مکانیکی با شرایط ۱۲ ساعت آسیاکاری و عملیات حرارتی در دمای ۹۰۰ °C برای سنتز نانوپودرهای مغناطیسی هگزا فریت باریم استفاده شد. الگوهای پراش اشعه ایکس نشان دهنده تشکیل هگزا فریت باریم نوع M با گروه فضایی P63/mmc بدون هیچ گونه فاز میانی ناشی از حضور افزودنی ها بود. در بررسی های میکروسکوپ الکترون روبشی SEM نانوذرات هگزاگونال به واسطه وجود مرزخانه ها به صورت کاملاً تفکیک شده مشاهده و افزایش میزان دوپنت ها باعث رشد ترجیحی ذرات در جهت a و b و افزایش آنیزوتروپی در راستای صفحه شد. دوپ نمودن ترکیب منجر به کاهش همزمان مغناطیس اشباع و نیروی وادارندگی به ۱۶/۰۲ emu/g و ۵۰ Oe، برای بهترین نمونه دوپ شده به عنوان نمونه ای که همزمان مغناطش بالا و نیروی وادارندگی بسیار پایین داشت گردید. در این پژوهش به میزان زیادی از سختی مغناطیسی ترکیب هگزا فریت باریم کاسته و صرف نظر از میزان مغناطش نیروی وادارندگی به میزان ۵۰ Oe در کمترین حالت دوپ شده رسید. با بررسی و مقایسه پژوهش های پیشین با شرایط کار حاضر، رسیدن به نیروی وادارندگی در این محدوده پنجره ای نو برای دستیابی به مواد بسیار نرم مغناطیسی به شمار می رود. در شرایطی که کاربرد مورد نظر نیاز به نیروی وادارندگی بسیار پایین داشته باشد می توان از ترکیب های تولید شده در این پژوهش استفاده نمود.

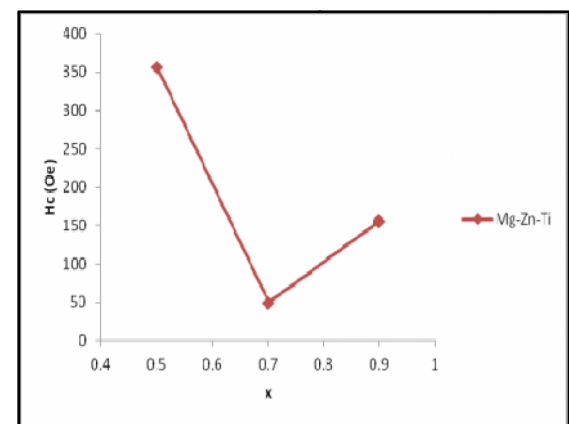
یون های آهن در مکان های ۲b و ۴f₂ با عدم تقارن بالا می باشد. کاهش نیروی وادارندگی با دوپ نمودن یون های مختلف در ترکیب هگزا فریت باریم حاکی از کاهش ناهمسانگردی مغناطیسی- بلوری در راستای محور c در این نمونه ها می باشد. کاهش در نیروی وادارندگی و رسیدن این نیرو به کمتر از میزان ۱۰۰۰ Oe در تمام نمونه های کار حاضر بیانگر تبدیل این ترکیب به حالت نرم مغناطیسی می باشد [۲۸-۲۶].

جدول ۷: پارامترهای مغناطیسی نمونه های دوپ شده با مقادیر x.

نمونه	مغناطش اشباع (emu/g)	مغناطش باقیمانده (emu/g)	نیروی وادارندگی (Oe)
x=۰/۵	۱۶/۰۲	۵/۴	۳۵۷
x=۰/۷	۱۲/۸۷	۱/۰۱	۵۰
x=۰/۹	۱۱/۰۳	۲/۸۵	۱۵۶



شکل ۱۲: تغییرات مغناطش باقی مانده بر اساس میزان تغییرات x.



شکل ۱۳: روند تغییرات نیروی وادارندگی بر حسب تغییرات x.

مراجع

- [16] I. Bsoul, S.H. Mahmood, A.F. Lehlooh, *J. Alloys Compd.*, **489**, 2010, 157.
- [17] G. Zhu, Q. Yang, X.B. Shi, W.Z. Zheng, Y.L. Liu, *Ceramics International.*, **30**, 2012, 985.
- [18] A. Francis, W. Daoush, *J. Mater. Process. Technol.*, **181**, 2007, 213.
- [19] V. Manisha, D. Bahadur, S.D. Kulkarni, S.K. Date, *J. Magn. Magn. Mater.*, **19**, 1999, 256.
- [20] N. Muhammad, J. Muhammad, N. Muhammad, H. Pablo, M. Ashfaq, *J. Mater. Process. Technol.*, **324**, 2012, 15.
- [21] H. Davoodi, B. Hashemi, *J. Alloys Compd.*, **231**, 2012, 509.
- [۲۲] صاحبعلی منافی، سید حسین بدیعی، مجتبی جعفریان، "آشنایی با آنالیز فازی نانومواد با استفاده از نرم افزار XPert HighScore"، انتشارات دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، ۱۳۹۱، ص ۸۳-۸۹
- [23] P.G. Berco, H.R. Bertorello, *J. Mater. Process. Technol.*, **187**, 1998, 169.
- [24] P. Sharma, R.A. Rocha, S.N. De-Medeiros, *J. Alloys Compd.*, **235**, 2012, 37.
- [25] O. Acher, *J. Magn. Magn. Mater.*, **321**, 2009, 2033.
- [26] K.S. Martirosyan, E. Galsan, S.M. Hossain, Y.J. Wang, D. Litvinov, *Materials Science and Engineering B.*, **176**, 2011, 8.
- [27] G. Mendoza-Suarez, J.A. Matutes-Aquino, J.I. Escalante-Garcia, H. Mancha-Molinar, D. Rios-Jara, K.K. Johal, *J. Magn. Magn. Mater.*, **223**, 2001, 55.
- [28] P. Xu, X. Han, M. Wang, *J. Phys. Chem. C.*, **111**, 2007, 5866.
- [1] X. Huang, J. Zhang, W. Wang, T. Sang, B. Song, H. Zhu, W. Rao, C. Wong, *J. Magn. Magn. Mater.*, **405**, 2016, 36.
- [2] J.S. Ghodake, R.C. Kambale, T.J. Shinde, P.K. Maskar, S.S. Suryavanshi, *J. Magn. Magn. Mater.*, **401**, 2016, 938.
- [3] C. Pullar, *Prog. Mater. Sci.*, **57**, 2012, 1191.
- [4] M.A. Malana, R.B. Qureshi, M.N. Ashiq, M.F. Ehsan, *Ceramics International.*, **42**, 2016, 2686.
- [5] R.C. Alangea, P.P. Khirade, S.D. Birajdar, A.V. Humbe, K.M. Jadhav, *Journal of Molecular Structure.*, **1106**, 2016, 460.
- [6] G.R. Gordani, M. Mohseni, A. Ghasemi, S.R. Hosseini, *Materials Research Bulletin.*, **76**, 2016, 187.
- [7] C. Wu, Z. Yu, Y. Yang, K. Sun, J. Nie, Y. Liu, X. Jiang, Z. Lan, *J. Alloys Compd.*, **664**, 2016, 406.
- [8] M.H. Shams, A.S. Rozatian, M.H. Yousefi, J. Valicek, V. Sepelak, *J. Magn. Magn. Mater.*, **399**, 2016, 10.
- [9] Z. Mosleh, P. Kameli, A. Poorbaferani, M. Ranjbar, H. Salamati, *J. Magn. Magn. Mater.*, **397**, 2016, 101.
- [10] M.M. Hessian, M. Radwan, M.M. Rashad, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, **78**, 2007, 282.
- [11] J. Li, H. Zhang, *Journal of Rare Earths.*, **31**, 2013, 983.
- [12] I. Bsoul, H. Mahmood, *J. Alloys Compd.*, **551**, 2013, 490.
- [13] L. Zhao, X. Lv, Y. Wei, C. Ma, L. Zhao, *J. Magn. Magn. Mater.*, **332**, 2013, 44.
- [14] Z. Liu, Q.C. Dai, *J. Magn. Magn. Mater.*, **152**, 2012, 849.
- [15] G. Asghar, M. Anisur-Rehman, *J. Alloys Compd.*, **526**, 2012, 85.