

سنتز و بررسی ویژگی‌های ساختاری و نوری هگزاریت باریم آلایش‌یافته با مس، بیسموت و تیتانیم

مطهره جعفرپور، محمد رستمی، محمدحسین مجلس‌آرا*
 دانشکده فیزیک، دانشگاه خوارزمی، تهران

چکیده

در پژوهش حاضر، هگزاریت باریم آلایش یافته با مس، بیسموت و تیتانیم ($\text{BaFe}_{12-3x}\text{Cu}_x\text{Bi}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$) با استفاده از روش هم‌رسوبی سنتز شده و سپس، ویژگی ساختاری و نوری آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. آنالیزهای XRD و FTIR برای بررسی ویژگی ساختاری نمونه‌ها انجام شد که براساس آن‌ها تشکیل فاز غالب هگزاریت باریم با گروه فضایی P63/mmc تایید شد. پارامترهای شبکه و اندازه نانوبلورک‌ها نیز برای نمونه‌های سنتز شده محاسبه شد. آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نیز برای بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌های سنتز شده به کار برده شد. همچنین، برای بررسی ویژگی نوری و تعیین گاف انرژی نمونه‌ها از آنالیز DRS استفاده شد. مقادیر گاف انرژی برای نمونه‌های با x برابر ۰،۳ و ۰،۲، ۰،۱ و ۰،۳ به ترتیب در حدود ۱،۶۶، ۱،۴۳ و ۱،۸۵ الکترون ولت به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: هگزاریت باریم، روش هم‌رسوبی، گاف انرژی

ایمیل نویسنده مسئول: majlesara@khu.ac.ir

۱- مقدمه

هگزاریت‌ها که دارای فرمول کلی $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ هستند. در دهه ۱۹۵۰ میلادی در آزمایشگاه‌های فیلپس کشف شدند و تا به امروز مورد مطالعات فراوانی قرار گرفته‌اند [۱]. این مواد به دلیل ویژگی‌های منحصربه فرد خود نظیر دمای کوری بالا، پایداری شیمیایی و مقاومت الکتریکی بالا، ناهمسانگردی مغناطیسی بزرگ و غیره دارای کاربردهای فراوان در زمینه‌های متفاوت مانند آهن‌رباهای دائمی، دستگاه‌های الکترونیکی و مایکروویو، سیستم‌های ذخیره اطلاعات، پوشش‌های ضد رادار در صنایع نظامی و حسگرها هستند [۲ و ۳]. همچنین، می‌توان با افزودن یون‌های متفاوت به ساختار آن‌ها ویژگی آن‌ها را بهبود بخشید [۴ و ۵]. هگزاریت‌ها به انواع متفاوت $X\text{W}, Y, Z, M$ و تقسیم‌بندی می‌شوند [۶] که روش‌های متفاوت زیادی برای سنتز هر یک از آن‌ها وجود دارد که از جمله مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به روش‌های سل-ژل [۵]، سل-ژل خوداحتراقی [۷ و ۸]، مکانیکی [۹ و ۱۰]، فعال‌سازی مکانیکی [۱۱]، آب گرمایی [۱۲] و هم‌رسوبی [۱۳] اشاره کرد.

یکی از مهم‌ترین هگزاریت‌ها، هگزاریت باریم است که از نوع M است. در سال‌های اخیر مطالعات زیادی روی ویژگی و کاربردهای متفاوت این هگزاریت و همچنین، تاثیر افزودن یون‌های متفاوت به ساختار آن انجام شده است. در این پژوهش نیز هگزاریت باریم آلایش‌یافته با یون‌های مس، بیسموت و تیتانیم به روش هم‌رسوبی سنتز شده و ویژگی ساختاری و نوری آن مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

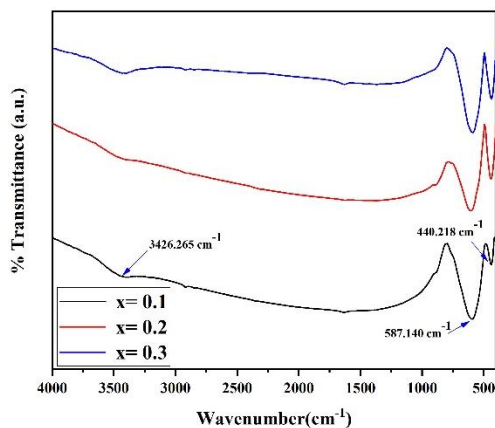
برای سنتز هگزاریت باریم آلایش یافته با یون‌های مس، بیسموت و تیتانیم با استفاده از روش هم‌رسوبی، ابتدا محلول ۱،۵ مولار سدیم هیدروکسید تهیه شد. مقادیر محاسبه شده از $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ، FeCl_3 ، CuCl_2 ، $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ و TiCl_4 با توجه به ضرایب استوکیومتری به ۳۵۰ سی سی آب دیونیزه با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد افزوده و با هم‌زن مغناطیسی به مدت حدود ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. پس از آن محلول ۱،۵ مولار سدیم هیدروکسید تا رسیدن به pH برابر ۱۳ قطره قطره به محلول افزوده شد. رسوب حاصل به وسیله آب دیونیزه چندبار شست و شو داده شد تا pH به ۷ رسید. رسوب به دست آمده نهایی برای خشک شدن به مدت ۲۴ ساعت درون آون با دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. در نهایت، پودر حاصله پس از آسیاب شدن، به مدت یک ساعت درون کوره با دمای ۹۵۰ سانتی‌گراد کلسینه شد. این مراحل برای سنتز هگزاریت باریم آلایش‌یافته با x های برابر ۰،۳ و ۰،۲، ۰،۱ و ۰،۳ انجام شد.

۳- تجزیه و تحلیل نتایج

۳-۱- آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

طرح‌های پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های سنتز شده در شکل شماره ۱ نشان داده شده است. این طرح‌های پراش نشان‌دهنده تشکیل فاز غالب هگزاریت باریم با اندکی فاز افزوده $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ هستند. اندازه بلورک‌ها با استفاده از معادله شرر [۱۴] و پارامترهای شبکه a و c با استفاده از رابطه زیر محاسبه شدند [۱۵]:

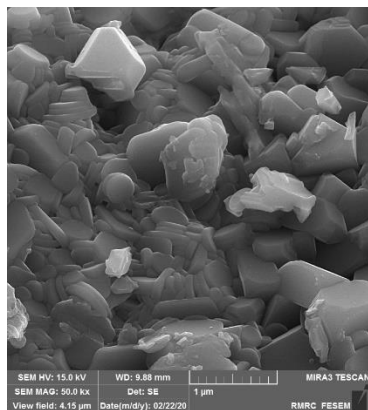
نشان می‌دهند. همچنین، یک پیک پهن در حدود 3426.265 cm^{-1} مربوط به جذب مولکولهای آب موجود در رطوبت هوا است.



شکل ۲. طیف‌های FTIR هگزافریت باریم آلایش‌یافته

۳-۳- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

شکل شماره ۳ نتیجه حاصل از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) هگزافریت باریم آلایش‌یافته با $x=0.3$ را نشان می‌دهد. مطابق این تصویر ذرات در برخی از قسمت‌ها به صورت کلوخه‌ای درآمده‌اند که علت آن می‌تواند برهم‌کنش‌های مغناطیسی بین ذرات باشد.



شکل ۳. تصویر FESEM نمونه با $x=0.3$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

که در آن kh و l ضرایب میلر و d فاصله بین صفحات است که از رابطه براگ به صورت زیر به دست می‌آید:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

در این رابطه، λ طول موج پرتو ایکس تابیده شده برابر با $1.54 \text{ \AA}$ و n عدد صحیح است.

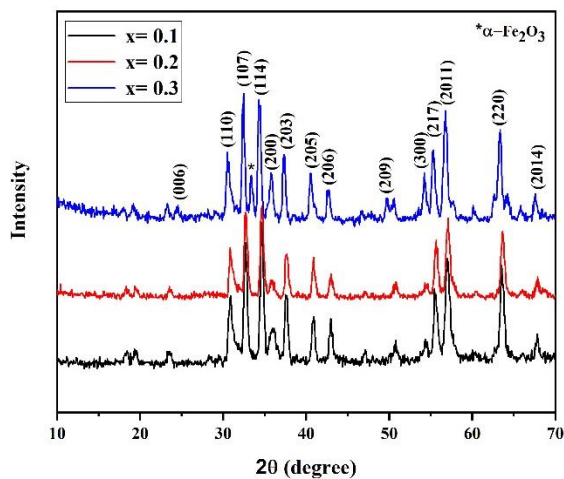
حجم سلول واحد نمونه‌ها نیز با استفاده از فرمول زیر تعیین شدند [۱۶]:

$$V_{\text{cell}} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (3)$$

مقادیر a ، c ، V_{cell} و اندازه نانوبلورک‌ها (D) برای نمونه‌های سنتز شده در جدول شماره ۱ آورده شده‌اند.

جدول ۱: پارامترهای ساختاری نمونه‌های سنتز شده

x	a (Å)	c (Å)	c/a	D (nm)	$V_{\text{cell}} (\text{\AA}^3)$
۰,۱	۵,۸۱۲	۲۲,۸۹۳	۰,۲۵۳	۲۰,۸۹۸	۶۶۹,۷۰۶
۰,۲	۵,۸۲۶	۲۲,۸۸۱	۰,۲۵۴	۵۵,۷۴۷	۶۷۲,۵۸۴
۰,۳	۵,۸۱۲	۲۳,۳۱۲	۰,۲۴۹	۳۳,۴۲۸	۶۸۱,۹۶۳



شکل ۱. طیف XRD نمونه‌های سنتز شده

۳-۲- بررسی طیف تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)

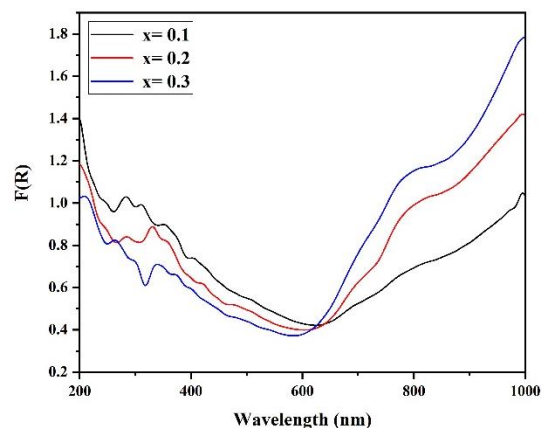
طیف‌سنجی FTIR جهت شناسایی نوع پیوندهای شیمیایی نمونه‌ها استفاده شد. شکل شماره ۲ طیف FTIR نمونه‌های هگزافریت باریم آلایش‌یافته با مقادیر متفاوت ناخالصی را نشان می‌دهد. نوارهای در حدود $440,218 \text{ cm}^{-1}$ و $587,140 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوندهای ارتعاشی - کششی اکسیژن - فلز مانند Fe-O به ترتیب در سایت‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی در شبکه بلوری شش‌وجهی است که تشکیل هگزافریت باریم را

۳-۴- بررسی طیف‌سنجی بازتابی پخشی (DRS)

برای بررسی ویژگی نوری و تعیین کاف انرژی نمونه‌های سنتز شده از آنالیز DRS استفاده شد. طیف‌های بازتاب پخشی نمونه‌ها برحسب طول موج در شکل شماره ۴ قابل مشاهده است. که مقدار $F(R)$ با استفاده از رابطه زیر که معادله کوپلکا- مانک نامیده می‌شود، محاسبه شده است [۱۷]:

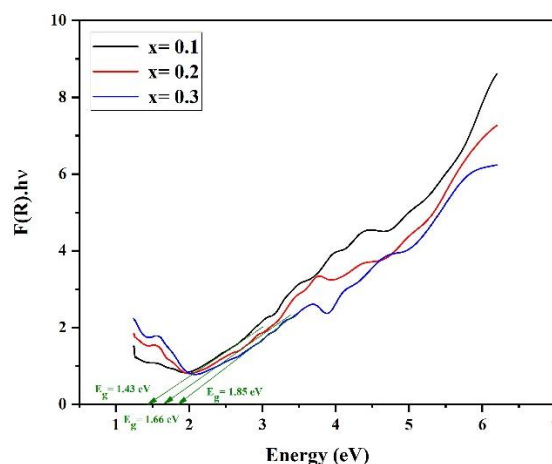
$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (4)$$

که در آن مقدار بازتاب نمونه سنتز شده است که با آنالیز DRS تعیین شده است.



شکل ۴. نمودارهای $F(R)$ برحسب λ

برای تعیین گاف انرژی نمونه‌ها نمودار $h\nu \cdot F(R)$ را برحسب $h\nu$ یا همان انرژی (E) رسم کرده و از طریق برون‌یابی مقادیر گاف انرژی را برای نمونه‌ها بدست آوردیم. مطابق شکل ۵ مقادیر گاف انرژی برای نمونه‌های با x برابر با ۰.۳، ۰.۲، و ۰.۱ به ترتیب در حدود ۱.۶۴، ۱.۸۵ و ۱.۸۵ الکترون ولت هستند که با نتایج مطالعات پیشین در توافق است [۱۹ و ۱۸].



شکل ۵. نمودارهای $F(R) \cdot h\nu$ برحسب انرژی

۴. نتیجه گیری

نمونه‌های هگزا فریت باریم آلیش یافته با مس، بیسموت و تیتانیم با مقادیر متفاوت ناخالصی به روش هم‌رسوبی سنتز شده و ویژگی ساختاری و نوری آن‌ها بررسی شدند. مطابق با آنالیزهای XRD و FTIR تشکیل فاز هگزاگونال تایید شد و با افزایش مقدار ناخالصی یک روند افزایشی در حجم سلول واحد مشاهده شد. همچنین، با توجه به نتایج حاصل از آنالیز DRS مقداری افزایش در گاف انرژی نمونه‌ها با افزایش مقدار ناخالصی وجود دارد.

۵. منابع

- [1]. M. Mahdiani, A. Sobhani, M. Salavati-Niasari, Separation and Purification Technology *J. Sol-Gel Sci. Technol*, 158, 140-148, (2017).
- [2]. F. Ansari, F. Soofivand, M. Salavati-Niasari Composites Part B: Engineering, 165, 500-509, (2019).
- [3]. S. Sen, P. Anand, M. Narjinary, Sk.Md Mursalin, R. Manna, *Ceramics International*, 42, 12581- 2020, (2016).
- [4] M. M. Syazwan, R. S. Azis, M. Hashim, I. Ismayadi, S. Kanagesan, and A. N. Hapishah, *the Australian Ceramic Society*, 53, 465-474, (2017).
- [5]. S. Kumar, S. Supriya, R. Pandey, L. K. Pradhan, R. K. Singh, and M. Kar, *Magnetism and Magnetic Materials*, 458, 30-38, (2018).
- [6]. R. C. Pullar, *Progress in Materials Science*, 57, 1191-1334, (2012).
- [7]. M. Rostami, M. Jafarpour, and M. H. Majles Ara, *Alloys and Compounds*, 872, 159656, (2021).
- [8]. G. Guo, R. Sun, H. Xiao, R. Qin, Q. Hu, W. Zhu, Z. Bao, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 95, 393-397, (2020).
- [9]. A. Hajalilou, S. A. Mazlan, *Applied Physics A*, 122, (2016).
- [10]. I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, *Arabian Journal of Chemistry*, 12, 908-931, (2019).
- [11]. A. Ataie and S. E. Zojaji, *Alloys and Compounds*, 431, 331-336, (2007).
- [12]. J. Wang, Y. Wu, Y. Zhu, P. Wang, *Materials Letters*, 61, 1522-1525, (2007).
- [13]. M. Montazeri-Pour, A. Ataie, *International Journal of Modern Physics B*, 22, 3144-3152, (2008).
- [14]. X. Zhao, A. Sun, W. Zhang, L. Yu, Z. Zuo, N. Suo, X. Pan, *Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 526-541, (2020).
- [15]. G. Qi, Y. Liu, Y. Chen, Q. Liu, J. Chen, Q. Yin, H. Zhang, *Materials Science: Materials in Electronics*, 1, 21-28, (2020).



- [16]. M. A. Rafiq, M. Waqar, Q. K. Muhammad, M. Waleed, M. Saleem, and M. S. Anwar, Materials Science: Materials in Electronics, 29, 5134–5142, (2018).
- [17]. F. Akhtari, S. Zorriasatein, M. Farahmandjou, S. M. Elahi, Applied Ceramic Thecnology, 12, 12-20,(2017).
- [18]. A. Baykal, I. A. Auwal, S. Güner, and H. Sözeri, Magnetism and Magnetic Materials, 430, 29–35, (2017).
- [19]. S. Asiri, S. Güner, A.D. Korkmaz, Md. Amir, K.M. Batoo, M.A. Almessiere, H. Gungunes, H. Sözeri, A. Baykal, Magnetism and Magnetic Materials, 451, 463-472, (2018).

Synthesis and study of structural and optical properties of barium hexaferrite contaminated with copper, bismuth and titanium

M. Jafarpor, M. Rostami, M.H. Majlesara*

Faculty of Physics, Kharazmi University, Tehran

Abstract

In the present study, barium hexaferrite doped with copper, bismuth and titanium ($\text{BaFe}_{12-3x}\text{Cu}_x\text{Bi}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$) was synthesized using the co-precipitation method and then their structural and optical properties were investigated. XRD and FTIR analyzes were used to investigate the structural properties of the samples, based on which, the formation of the dominant phase of barium hexaferrite with space group of P63 / mmc was confirmed. The lattice parameters and the size of the nanocrystals were also calculated for the synthesized samples. Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) analysis was also used to examine the morphology of the synthesized samples. DRS analysis was also used to investigate the optical properties and determine the energy band gap of the samples. The energy band gap values for samples with x equal to 0.1, 0.2 and 0.3 were obtained about 1.43, 1.66 and 1.85 eV, respectively.

Keywords: Barium hexaferrite, Co-precipitation method, Energy gap