

Studying Effect of Magnesium and Aluminum Ions on Structural Properties of M- type Barium Hexaferrite

Dr. Badr AL-aaraj*
Dr. Sallamah abuo alshamlat**
Zeina Jamea***

(Received 20 / 12 / 2023. Accepted 19 / 2 /2024)

□ ABSTRACT □

It was prepared ferrite hexagonal $BaFe_{12}O_{19}$ pure and ferrite substitutes $BaFe_{12-2x}Mg_xAl_xO_{19}$ with ($x=0,0.5,1,2$) using ceramic method .It was sintered $BaFe_{12}O_{19}$ at $1150^{\circ}C$ for two hours .The structural characterization of the composites are investigated by x-ray diffraction device.The results obtained using XRD technology revealed the formation of the hexa-ferrite M-type hexagon with average crystal lattice constants($a=5.871,c=23,119$) \AA ,it was found the replacement rate increased ,peak shift occurs at (114) plane to the large 2θ angle.The distance between the crystal planes d for undoped samples ($2.620_2.621$) \AA ,after it doped with aluminium and magnesium oxides decreased ($2.615_2.611$) \AA .After sample was sintered and the sintering process causes the increasing of intensity,but decreases the FWHM value,it shows that sintering process influences the grain growth of barium hexaferrite crystals from 34.291nm to 39.902nm and it was noticed whenferrite substitutes increase the values of the crystal lattice constants decrease.

Keywords: Barium hexferrite, Magnesium oxide,XRD,Aluminiumoxide

Copyright



:Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

* Professor, Physics Department, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

**Professor, Physics Department, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

***Master student, Physics Department, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

zeina.jamea@tishreen.edu

دراسة تأثير الإستبدال بأيونات المغنيزيوم والألمنيوم على الخواص البنيوية لفرايت الباريوم السداسي (نوع M)

د. بدر الأعرج*

د. سلامة أبو الشملات**

زينة جامع***

(تاريخ الإيداع 20 / 12 / 2023. قُبل للنشر في 19 / 2 / 2024)

□ ملخص □

تم تحضير الفرايت السداسي النقي $BaFe_{12}O_{19}$ والفرايت الناتج عن الاستبدال بأيونات المغنيزيوم والألمنيوم $BaFe_{12-2x}Mg_xAl_xO_{19}$ بالنسب (x=0, 0.5,1,2) باستخدام الطريقة السيراميكية، كما تم تلييد العينة النقية $BaFe_{12}O_{19}$ عند درجة حرارة $1150^{\circ}C$ لمدة ساعتين. درست الخواص البنيوية للمركبات المدروسة باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية X-ray للتحقق من بنية المواد. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها باستخدام تقانة XRD على تشكل جزئي هكسافرايت من نوع -M، ومتوسط ثوابت الشبكة البلورية $(a=5.871, c=23.119) \text{ \AA}$ ، حيث تبين أنه بزيادة نسبة الإشابة تنزاح القمة الموافقة للمستوي (114) بالاتجاه الذي تزداد فيه قيمة زاوية الانعراج θ ، كما تراوحت قيم المسافة بين المستويات البلورية d بين $(2.621_2.620) \text{ \AA}$ للعينات غير المشابه، وعند الإشابة بأكسيد الألمنيوم وأكسيد المغنيزيوم تناقصت من $(2.611_2.615) \text{ \AA}$ ، كما لوحظ أن عملية التلييد سببت زيادة في الشدة و انزياح القمة في مخطط انعراج الأشعة السينية باتجاه الزوايا الأصغر، و تناقص قيم FWHM التي ساهمت إلى حد كبير بزيادة الحجم الحبيبي للمادة من 34.291 nm إلى 39.902 nm ، كما تبين أنه بزيادة نسبة الاستبدال انخفضت قيم ثوابت الشبكة البلورية.

الكلمات المفتاحية: فرايت الباريوم السداسي، أكسيد المغنيزيوم، أكسيد الألمنيوم، XRD

حقوق النشر : مجلة جامعة تشرين- سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص



CC BY-NC-SA 04

* أستاذ - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

** أستاذ - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

*** طالبة ماجستير - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية. zeina.jamea@tishreen.edu.sy

مقدمة:

لقد ساهمت دراسة الأكاسيد المغناطيسية في تطوير إنتاجية التجهيزات التكنولوجية الحديثة نظراً لأهميتها التجارية [1]، وتعد مركبات الفرايت السداسي hexaferrite ذات أهمية كبيرة بسبب خصائصها المتنوعة والتي تغطي شريحة كبرى من التطبيقات الصناعية، وذلك بتعديل خصائصها المغناطيسية بالاستبدالات للاستفادة منها في عدة مجالات. [2]

- تقسم بنية الفرايت إلى أربعة أنواع رئيسية :

I فرايت السبينيل (Spinel ferrite)

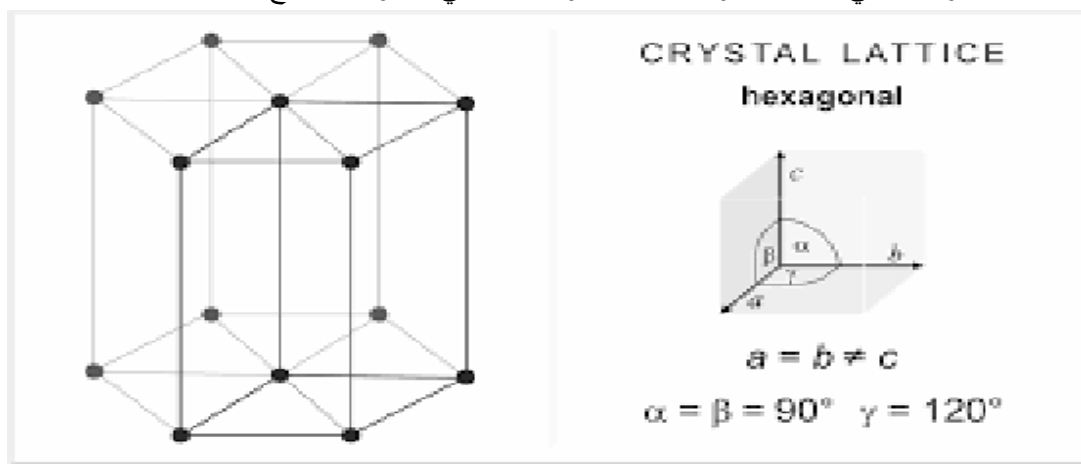
II فرايت العقيق (Garnet ferrite)

III الفرايت القائم (ortho ferrite)

IV الفرايت السداسي (Hexagonal ferrite) [3]

الفرايت السداسي:

تدعى مجموعة الفرايتات التي لها بنية بلورية سداسية بالفرايت السداسي ونميز ستة أنواع: M,W,Y,X,Z,U



الشكل (1) شكل خلية الوحدة في النظام السداسي [2]

تتكون البنية البلورية للفرايت السداسي من طبقات أيونات الأكسجين بحيث تتوضع الأيونات المعدنية الثنائية والثلاثية في الأماكن ما بين هذه الطبقات، إلا أن الأيونات الثقيلة مثل Ba^{2+} , Sr^{2+} تدخل في طبقات الأكسجين [4].

الطور M للفرايت السداسي:

يكتب هذا الطور بالصيغة $MeFe_{12}O_{19}$ ، و يتبلور في بنية سداسية تحتوي 64 أيوناً لكل وحدة خلية موزعين على 11 موقعاً مختلفاً [4,5,6,7] كما موضح في الجدولين (1، 2) والشكل (2).

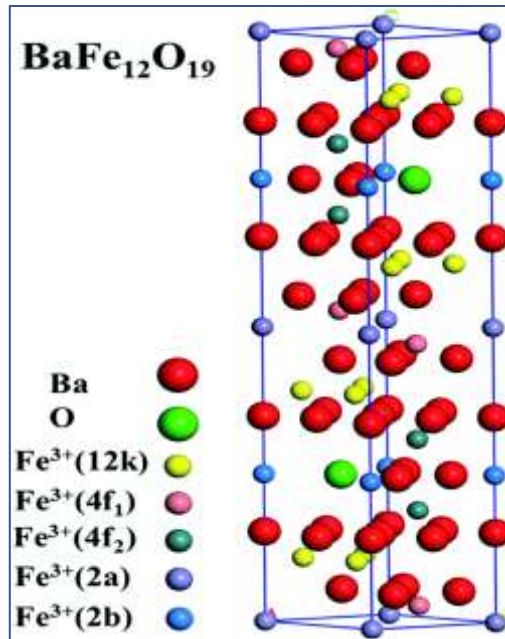
الجدول (1): عدد الأيونات التي تحتويها وحدة الخلية في الطور M:

Ions	O^{2-}	Fe^{3+}	Me^{2+}
Ions number	38	24	2

Me: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+}

الجدول(2): تتوزع أيونات Fe^{3+} على خمس مواقع مميزة

Symbols	12K	2a	2b	$4f_1$	$4f_2$	Total
Geometrical	Octahedral	Octahedral	Trigonalbipyramidal	Tetrahedral	Octahedral	-
$12Fe^{3+} \dots Spin$	$6\uparrow$	$1\uparrow$	$1\uparrow$	$2\downarrow$	$2\downarrow$	$4\uparrow$



الشكل (2) : توزع أيونات الحديد على المواقع في فرايت الباريوم.

اللاتماثل المغناطيسي:

إن طاقة المواد المغناطيسية تعتمد على اتجاه التمغنط بالنسبة لمحاور البلورة، حيث يؤثر اللاتماثل المغناطيسي على شكل حلقة البطء المغناطيسية وبالتالي على قيم الحقلين المغناطيسيين القسري والمتبقي. هذه الطاقة تعني بالنسبة للبلورات الوحيدة أنها الطاقة اللازمة لإعادة توجيه العزم المغناطيسي للبلورة من المحور البلوري السهل التمغنط (وهو اتجاه داخل البلورة بحيث تطبيق حقل مغناطيسي صغير يكفي لوصول المادة إلى تمغنط الإشباع) إلى محور التمغنط الصعب (هو اتجاه داخل البلورة يحتاج إلى تطبيق حقل مغناطيسي كبير لكي تصل المادة إلى حالة تمغنط الإشباع). تنشأ محاور التمغنط من التفاعل المتبادل بين العزم المغناطيسي السبيني و الشبكة البلورية. الفرايت السداسي يمتلك نوعين من اللاتماثل هما: اللاتماثل وفق المحور C واللاتماثل وفق المستوي [8].

أهمية البحث وأهدافه:

هدف البحث:

يهدف هذا البحث إلى دراسة الخواص البنيوية لفرايت الباريوم السداسي النقي من النوع - M صيغته الكيميائية $BaFe_{12}O_{19}$ والمركب $BaFe_{12-2x}Mg_xAl_xO_{19}$ ، حيث تمت الدراسة من خلال استبدال أيونات الحديد Fe^{3+} بأيونات الألمنيوم والمغنيزيوم، وتوصيف العينات باستخدام تقانة XRD.

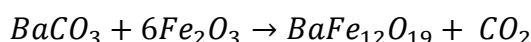
أهمية البحث:

تكمن أهمية البحث في إجراء دراسة تجريبية لتأثير استبدال أيونات الحديد بأيونات الألمنيوم والمغنيزيوم في المركب $BaFe_{12}O_{19}$ باستخدام الطريقة السيراميكية ، ودراسة الخصائص البنيوية للمركبات المحضرة.

طرائق البحث ومواده:

a. تحضير العينات بالطريقة السيراميكية:

نأخذ كميات محددة من العينات وفقاً للمعادلة:



BaFe _{12-x} Mg _x Al _x O ₁₉	
X	صيغة المركب
0	BaFe ₁₂ O ₁₉
0	BaFe ₁₂ O ₁₉ (1150°C)
0.5	BaFe ₁₁ Mg _{0.5} Al _{0.5} O ₁₉
1	BaFe ₁₀ MgAlO ₁₉
2	BaFe ₈ Mg ₂ Al ₂ O ₁₉

تم استخدام مساحيق خام نقاوتها عالية لتشكيل العينات، حيث وزنت المركبات $BaCO_3$ و Fe_2O_3 و MgO و Al_2O_3 وفقاً للنسب المولية المستخدمة، تم وزن العينات بميزان حساس 0.0001 gr نضع المساحيق المخلوطة في بيشر زجاجي ثم نضع ماء مقطر من أجل تجانس المكونات، بعد ذلك نضع محرك مغناطيسي في البيشر على الخلاط المغناطيسي لمدة أربع ساعات .بعدها يتم وضع المسحوق على مسخن بتماس مباشر مع الهواء كي يتم التخلص من الماء بالتبخير (عملية الحرق بالهواء)، ثم نجري عملية حرق أولية (Pre-Sinter) داخل الفرن بدرجة حرارة 900 °C ، ونبقي العينة داخل الفرن مدة أربع ساعات. تترك العينة داخل الفرن حتى تبرد بشكل كامل وتصبح درجة حرارتها بدرجة حرارة الغرفة عندها تكون العينة تخلصت من الشوائب التي تتبخر من أجل درجات الحرارة العالية. بعد ذلك نطحن المسحوق المحروق في المرحلة الأولى مدة أربع ساعات على الأقل، ثم ننخل المسحوق الناتج في منخل أبعاده من رتبة 90 ميكرون، بعدها نضع المسحوق على الخلاط مع إضافة ماء مقطر مدة أربع ساعات إلى ست ساعات ونعيد التجفيف على العينات بتماس مباشر مع الهواء، بعدها نقوم بعملية حرق ثانية (Sinter) نضع المسحوق الناتج في الفرن عند درجة حرارة 900 °C لنحصل على البنية البلورية للمركب المطلوب .ثم نجري قياس XRD للتأكد من الحصول على البنية المطلوبة [9].

الجدول(3):الوزن الجزيئي والوحدة الوزنية للمواد الداخلة في المركب $BaFe_{12-x}Mg_xAl_xO_{19}$:

Material	BaCO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO
Mwt(g)	197.335	159.688	101.944	40.301
Required oxide weight	$X_{BaCO_3}=1*Mwt=197.335$	$X_{Fe_2O_3}=11*159.688=1756.568$	$X_{Al_2O_3}=0.5*101.944=50.972$	$X_{MgO}=0.5*40.301=20.1505$
X_{tot}	2045.174			
$U_i=X_i/X_{tot}$	0.0964	0.858	0.024	0.009

U_i : الوحدة الوزنية لكل أكسيد.

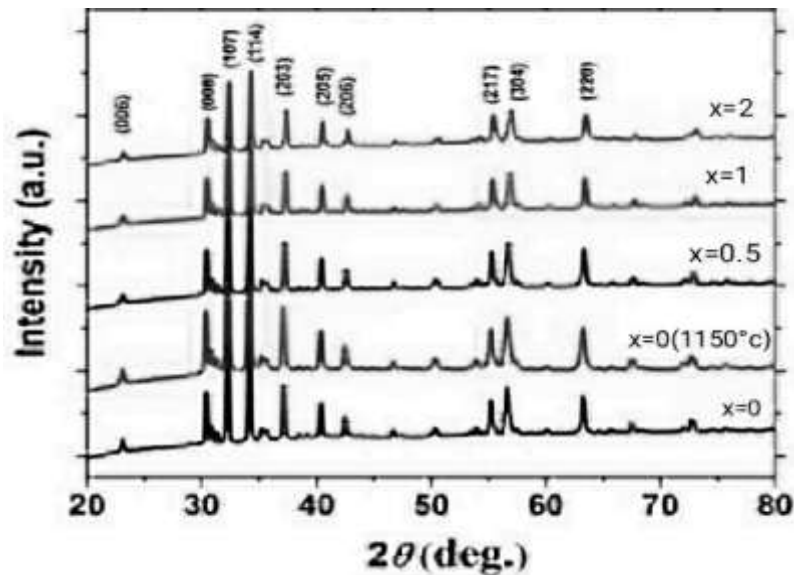
النتائج والمناقشة:

الخواص البنيوية:

تم استخدام جهاز قياس انعراج الأشعة X- من نوع Philips-1840 الموجود في قسم الفيزياء كلية العلوم-جامعة البعث والمعهد العالي للبحوث العلمية، الذي يعمل بمصعد من الكوبالت $\text{CoK}\alpha$ وبطول موجة $\lambda = 1.7889\text{\AA}$ للتأكد من البنية البلورية للعينات، ودراسة الأبعاد البلورية للفرايت السداسي النقي، و المشاب بأكسيد الألمنيوم والمغنيزيوم المحضر بالطريقة السيراميكية، حيث تمكننا هذه التقنية من تحديد نمط تبلور المركب المدروس، وحساب قرائن ميلر له، وإيجاد ثوابت الشبكة البلورية وحساب حجم الحبيبة، بالإضافة لإعطاء معلومات عن نقاوة المادة ووجود شوائب في الشبكة البلورية.

يعتمد الجهاز على هندسة Bragg_Brentano، حيث تم تحليل مخطط XRD بطريقة Rietveld بمساعدة برنامج High Score Plus لتحديد بارامترات الشبكة البلورية.

يوضح الشكل (3-a) مخطط انعراج الأشعة السينية ضمن المجال $2\theta = 20^0 - 80^0$ وبخطوات 0.02° وزمن خطوة 2_4 sec للمركب $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mg}_x\text{Al}_x\text{O}_{19}$.



الشكل (3): مخطط الانعراج XRD لـ $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mg}_x\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x=0, 0.5, 1, 2$)

بينت نتائج مخطط الحيود في الشكل (3) أن جميع العينات في شكل أحادي الطور، وجميع قمم الحيود التي شوهدت في نمط XRD متوافقة بشكل جيد مع النمط القياسي لفرايت الباريوم.

الجدول (4): قيم ثوابت الشبكة البلورية للمركب $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Mg}_x\text{Al}_x\text{O}_{19}$ عند المستوي البلوري (114) للعينات المدروسة:

العينة Sample	2θ (deg)	a (\AA)	c (\AA)	FWHM (deg)	V (\AA^3)	d (\AA)	D_g (nm)	c/a
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	34.159	5.880	23.140	0.236	693.360	2.621	34.291	3.935
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}(1150^\circ\text{C})$	34.150	5.888	23.174	0.201	695.922	2.620	39.902	3.936
$\text{BaFe}_{11}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{19}$	34.222	5.873	23.125	0.205	690.768	2.615	39.101	3.937
$\text{BaFe}_{10}\text{MgAlO}_{19}$	34.260	5.861	23.091	0.239	686.930	2.612	33.898	3.939
$\text{BaFe}_8\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_{19}$	34.277	5.857	23.060	0.266	685.048	2.611	30.400	3.937

تم الحصول على بارامترات الشبكة a,c, وحسبت النسبة c/a للمركب كنسبة محورية وتم حساب حجم وحدة الخلية V و d_{hkl} المقابلة للقيمة (114) بالاعتماد على العلاقات الآتية [10,11]:

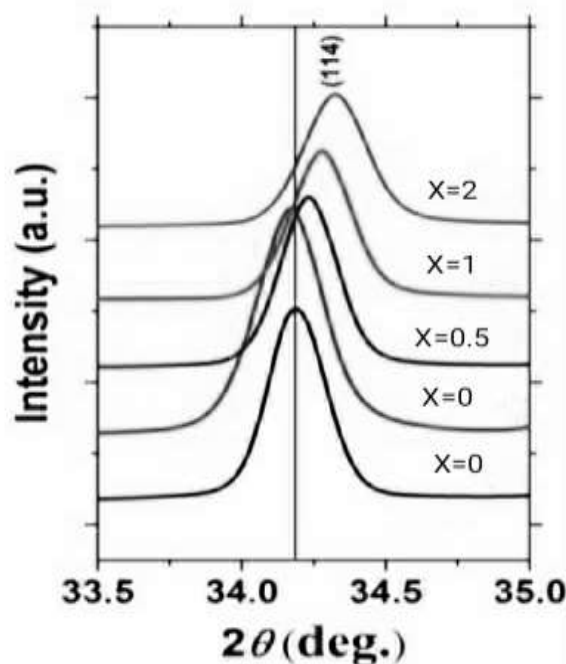
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$$

وحدد حجم الحبيبة من المستوي البلوري (114) باستخدام علاقة Debye-Scherrer الآتية:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

حيث a,c ثابتا الشبكة البلورية θ : زاوية الانعراج λ : طول موجة الأشعة السينية d: المسافة بين المستويات البلورية، β تمثل عرض قمة الحيود عند منتصف الشدة العظمى $k=0.94$ نلاحظ من الجدول (4) أن قيم d تتراوح بين $(2.620_2.621)\text{Å}$ للعينات غير المشابة، وعند الإشابة بأكسيد الألمنيوم وأكسيد المغنيزيوم تتناقص من $(2.611_2.615)\text{Å}$ ، أي بزيادة d تتزاح زاوية الإنعراج θ باتجاه مجال الزوايا المخفضة وذلك حسب قانون براغ، حيث أن التناسب عكسي بين المسافة بين المستويات البلورية d وزاوية الإنعراج θ ، كما نلاحظ أن عملية التليد أثرت إلى حد كبير في النمو الحبيبي لبلورات فرأيت الباريوم السداسي، وزيادة الحجم الحبيبي من 34.291 nm إلى 39.902 nm، حيث يعود السبب في ذلك إلى نوع الإشابة حيث أن نصف القطر الأيوني للألمنيوم والمغنيزيوم أكبر من نصف القطر الأيوني للحديد Fe^{3+} ، كما أن قيم بارامترات الشبكة a,c تناقصت بزيادة نسبة الإشابة.



الشكل (4): عرض وموقع قمة الحيود الأكثر شدة عند $2\theta=34.260$ (deg) والمستوي (114).

نلاحظ أن القمة تتزاح نحو قيمة أصغر من أجل العينة الملبدة، و بزيادة نسبة الإشابة تتزاح القمة بالإتجاه الذي تتزايد فيه قيمة زاوية الإنعراج.

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

- تم تحضير الفرايت السداسي $BaFe_{12-x}Mg_xAl_xO_{19}$ المشاب بالنسب $(x=0,0.5,1,2)$ وتم إيجاد بارامترات الشبكة البلورية للعينة المدروسة من تحليل طيوف الأشعة السينية وتبين منها ما يلي:
- البنية البلورية للعينات المحضرة توافق بنية الفرايت السداسي .
- تم تحديد أعلى شدة توافق قرائن ميللر (114) التي تدل على التوجه المنتظم لمكونات العينة الموافقة لهذا المستوي البلوري.
- متوسط ثوابت الشبكة البلورية $(a=5.871, c=23.119) \text{ \AA}$.
- حجم الحبيبات قبل الإشابة 34.291 nm ، أما بعد التليد إلى درجة حرارة 1150°C أصبح 39.902 nm ، بينما بعد الإشابة أصبح متوسط حجم الحبيبات 34.466 nm .

التوصيات:

- دراسة تأثير الاستبدال الجزئي لأيونات الحديد بعناصر أخرى.
- إجراء قياسات فيزيائية أخرى ودراسة تأثير الاستبدال الجزئي لأيونات الحديد بعناصر أخرى على هذه الخصائص.
- استخدام طرق تحضير أخرى لدراسة المركبات المحضرة.

References:

- [1] A.S. TEJA, P, YOONG KOH, Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2009, 55, P. 22-45.
- [2] H. G. MOHAMMED, Th. M. B. ALBARADY, H. K.M. ALJOTHERY, M. MUSTAPH, N.M. SUITAN, A study of Crystalline texture and anisotropic properties of hexagonal $BaFe_{12}O_{19}$ Sintered by in-situ magnetic-anisotropy spark plasma Sintering (MASPS), 2022, 553
- [3] M.SHIMZDA, Magnetics. IEEE Transaction on Magnetics, 35, 1999, 3154.
- [4] N.IDYATI, T, KRISTIANTORO, A. SEPTIAM, Magnetic Properties of Barium Ferrite after milling by high energy milling (hem), 101, 2017.
- [5] M.N.SHIPK, VGKOSTISHYM, I. IAEV, Propertyes and Local Parameters of crystal structure $BaFe_{12}O_{19}$ and $SrFe_{12}O_{19}$ Hexagonal Ferrites, Journal of Nano and Electronic Physics, 2016, 8(3), 03004.
- [6] S.H.MAHMOOD, M.D.ZAQSAW, O, E. MOHSEN, A. AWADALLAH. IBSOUL, M. AW AWDEH, Q. I MOHAIDAT. Modification of the Magnetic Properties of CO_2 Hexaferrites by Divalent and Trivalent Metal Substitutions, Solid State Phenomena, 241, 2016, P93_125.
- [7] S. A MATHEWS, D.R. BABU, Analysis of role of M. type hexaferrite-based materials in electromagnetic interference sheilding, Current Applied physics, 2021, 29, . 39-53.
- [8] D.LISJAK, A.MERTELJ, Anisotropic Magnetic nanoparticles: A review of their properties, Syntheses and potential applications, 95, 2018, P286_328.

[9]B.M.ALAARAJ,L.M.ISMAEEL,Study Of The Reaction Kinetics Of Barium Titanate By Heat Treatment,Tishreen University Journal,44(3),2022,29_39.

[10] G.R. GORDANI,A.GHASEMI,A.SAIDI., 2014-Enhanced magnetic properties of substituted Sr-hexa ferrite nanoparticles synthe sized by co-precipitation method,Ceram.Int.40:4945–4952.

[11] PING XU,XIJIANG HAN, MAOJU WANG,J. Phys. Chem. C., -2007 , 111 ;16,5866-5870.

