

سنتز و مشخصه یابی فریت‌های نیکل گرافن بعنوان تغییر فاز دهنده

امواج‌های الکترومغناطیسی در رادارها

قبادی، نادر* لئید علی حسینی مرادی^۲ محمدفرخزادی^۳

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه ملایر- دانشیار دکتری فیزیک دانشگاه ملایر

۲- گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه ملایر- دانشجوی دکتری فیزیک دانشگاه ملایر

۳- گروه ریاضی دانشگاه فنی و حرفه ای تهران ایران

(دریافت: ۱۴۰۰/۰۷/۱۲، پذیرش: ۱۴۰۰/۱۰/۲۳)

چکیده

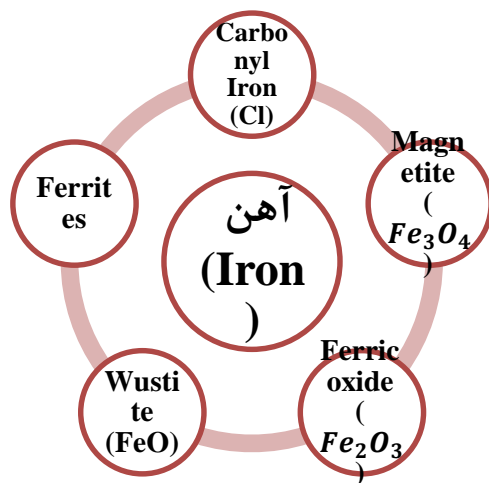
در این مقاله اسپینل فریت‌های نیکل گرافن ساخته شده‌اند. هدف از ساخت این فریت‌ها استفاده و بررسی آن‌ها بعنوان ماده شیفته دهنده فاز در باند فرکانسی 2-18 گیگاهرتز است. ابتدا این مواد از طریق روش سنتز هم‌رسوبی ساخته شدند. سپس تست‌های فیزیکی این مواد شامل تست‌های پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) و هیستوگرام توزیع اندازه ذرات گرفته شدند. پس از آن نیز تست‌های شبکه VNA برای این مواد گرفته شد. پارامترهای حقیقی و موهومی گذردهی دی الکتریک و پارامترهای حقیقی و موهومی نفوذپذیری مغناطیسی پس از کدنویسی در نرم‌افزار متلب بدست آمدند. تانژانت تلفاتی دی الکتریک و افت بازگشتی نیز برای این مواد بدست آمد. در نهایت عملکرد این مواد در حلقه هیستریزیس با استفاده از تست VSM مورد بررسی قرار گرفت. مواد فریتی ساخته شده پاسخ خوبی را به تست‌های مغناطیسی در باند فرکانسی ۲ تا ۱۸ گیگاهرتز نشان دادند. نتایج بدست آمده برای پارامترهای اصلی در راستای پارامترهای مورد مطالعه در شیفته دهنده‌های رادار نتایج خوبی را برآورده ساخت.

کلیدواژه‌ها: فریت اسپینل، فریت نیکل گرافن، شیفته دهنده فاز، آنتن آرایه فازی

۱. مقدمه

مواد فریتی که در بسیاری از تجهیزات میکروویوی استفاده می‌شوند، معمولاً به عنوان یک عنصر غیر هم‌پاسخ رفتار می‌کنند. از مهمترین کاربردهای فریت‌ها در تجهیزات میکروویوی می‌توان به ایزولاتورهای رزونانسی و جابجایی میدان انواع سیرکولاتورها شیفت دهنده‌های فاز می‌توان اشاره کرد. [1]. برای توسعه مواد شیفت‌دهنده فاز با عملکرد مناسب، نانو ساختارهای مغناطیسی در چند سال گذشته مورد توجه بسیار زیادی قرار گرفته‌اند. دلیل اصلی تمرکز بر روی علم نانوتکنولوژی این است که امکان تغییر خواص مغناطیسی مواد را از طریق روش‌های سنتز فراهم می‌کند. در این بین، بیشترین توجهات را نانوذرات فریت به خود جلب کرده‌اند. تحقیقات علمی در ارتباط با فریت‌ها از اواسط قرن نوزدهم آغاز شد. پس از آن تحقیقات به طور جدی توسط دو دانشمند ژاپنی به نام‌های تاکشی و یوگورو در جهت کاربردهای صنعتی دنبال شد. نتایج تحقیقات آن‌ها بر روی فریت‌های مس و کبالت در سال ۱۹۳۲ ارایه گردید. پس از جنگ جهانی دوم در سال ۱۹۴۶ شخصی به نام اسنوک وجود ماده‌ای مغناطیسی از نوع سرامیک (فریت) را با خاصیت تراوایی مغناطیسی بسیار بالا، مقاومت الکتریکی خوب و تلفات رسانی کم، جهت استفاده در رادارها کشف و در سال ۱۹۴۷ نتیجه تحقیقات خود را منتشر کرد. در سال ۱۹۴۸ شخصی به نام نیل نظریه خود را بر مبنای فری مغناطیس ارائه داد. پس از آن، تحقیقات در حوزه مغناطیس بر اساس فریت‌ها گسترش یافت و دانشمندان دیگر توانستند ترکیبات مختلفی از مخلوط اکسیدهای آهن، نیکل، منگنز و روی را مورد آزمایش قرار دهند و به نتایج بسیار مطلوبی برای فریت‌ها رسیدند که نسبت به فلزات علاوه بر ویژگی‌های مغناطیسی، دارای مقاومت الکتریکی بالا بودند. با وجودی که آلیاژهای مغناطیسی و سامانه‌های فلزی، بالاترین تراوایی مغناطیسی را در حدود ۱۰۵ دارا می‌باشند، اما به دلیل مقاومت الکتریکی پایین، امکان استفاده از آن‌ها در فرکانس‌های بالاتر از ۱kHz عملاً میسر نیست. با این وجود، امکان استفاده از فریت‌های مغناطیسی سرامیکی از این حیث در محدوده فرکانسی وسیعی وجود دارد. استفاده گسترده‌تر از دستگاه‌های میکروویو در مصرف کننده‌ها و سامانه‌های راداری مورد استفاده در خودرو و صنعت، جوامع علمی را برای بهبود و تکامل بیشتر ویژگی‌های این مواد ترغیب خواهد کرد. فریت‌ها، ترکیبی از ویژگی‌های یک ماده مغناطیسی و یک عایق الکتریکی را دارا هستند. با توجه به مقاومت ویژه بسیار بالا، سهولت آماده‌سازی، قیمت مناسب، گستردگی وسیع ویژگی‌های مغناطیسی و عملکرد مطلوب، فریت‌ها به‌عنوان مواد انتخابی مناسبی برای کاربردهای میکروویو شناخته

می‌شوند. با این حال، محدوده فرکانسی کار، ظرفیت کارکرد توانی و حساسیت به دما در دستگاه‌های فریتی باید بهبود یابد. این نانوذرات که شامل ترکیبی از اکسید آهن و فلزهای دو ظرفیتی همانند کبالت، باریوم، منگنز، سرب، مس، نیکل و غیره هستند، را می‌توان از طریق روش‌های مختلف سنتز در فاز مایع بدست آورد. سنتز آسان، هزینه کم آن‌ها به همراه قابلیت تجزیه‌پذیری بالا و مزایای زیست‌محیطی زیاد آهن و سایر اجزای سازنده باعث شده که این مواد از نظر کاربردهای بالقوه نسبت به سایر فلزات انتقالی مناسب‌تر باشند. در پوسته زمین، فلز گذار آهن، چهارمین ماده پرطرفدار است که سطح داخلی و خارجی آن را تشکیل می‌دهد. آهن یکی از امیدوارکننده‌ترین گزینه‌ها برای چندین کاربرد از جمله شیفت دهنده فاز، جاذب امواج ماکروویو، کاتالیزور تصفیه آلودگی آب و مواد مغناطیسی و موارد دیگر است. یون آهن می‌تواند از حالت اکسیداسیون $2+$ تا $7+$ به نمایش گذاشته شود، باین‌حال حالات $2+$ و $3+$ به دلیل سهولت در پرتاب حامل‌های بار رایج‌تر هستند. آهن به‌عنوان بالاترین ماده فرو مغناطیسی در دمای اتاق با بزرگنمایی اشباع بالای در دمای 293 کلوین و درجه حرارت کری، $T_C=431043$ K بالاتر از دمای اتاق شناخته‌شده است. علاوه بر این، آهن یک ماده مغناطیسی بسیار نرم در مقایسه با کبالت بوده و دارای ناهمسانگردی مغناطیسی بلوره‌ای کم است. چند دهه است که طراحی نانو ساختارهای مبتنی بر آهن بسیار افزایش یافته؛ زیرا مواد نانو ساختار دارای مزایای بسیاری از جمله نسبت ابعاد بالا، تخلخل خوب و مغناطیس لحظه‌ای بالا (رفتار فوق پارامغناطیسی) نانو مواد در مقایسه با مواد توده‌ای هستند. آهن خالص چه در ساختار مکعب مرکزیت بدنی (bcc) و چه در ساختار مکعب مرکزیت سطحی (fcc) یافت می‌شوند، اما حساسیت شدید ساختار آهن را نسبت به تغییرات در شرایط هوایی (اورتورومبیک، اسپینال) و بدین ترتیب خواصی (مانند الکتریکی، مغناطیسی و نوری) از ماده آهن به نمایش می‌گذارد. رایج‌ترین گونه‌های آهن، گونه کربونیلی آهن، اکسید فریت، مگنتیت، اکسیدهای آهن (FeO) و (Fe_2O_3)، هیدروکسید آهن (FeOOH) هستند که در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل. Error! No text of specified style in document. انواع مختلف اجزای آهن

مواد فریتی گارنت با فرمول عمومی $A_3B_5O_{12}$ کاربرد زیادی را در صنایع مایکروویو از خود نشان داده اند. گارنت ایتیریم ($Y_3Fe_5O_{12}$) یک ماده فریتی با خاصیت عالی مغناطیسی و الکترومغناطیسی است که آن را به بهترین ماده مغناطیسی برای فرکانس‌های بالا تبدیل می‌کند. گارنت ایتیریم بدلیل داشتن مقاومت الکتریکی بالا، پایداری تابشی زیاد، باریک ترین خط در رزونانس فرومغناطیسی و در نهایت کمترین افت در میان مواد مغناطیسی، توجه زیادی را در ساخت شیفت دهنده‌ی فاز، سیرکولاتورها و ایزولاتورها را به خود جلب داده است [12]. علاوه بر این‌ها، این فریت گارنتی دارای مغناطیس اشباع^۲ (M_s) قابل کنترل نیز است. سه زیرشبکه در ساختار ماده فریتی گارنت وجود دارد که در زیر به صورت مختصر معرفی شده‌اند:

۱. شبکه دوازده ضلعی (c): سایت اشغال شده بوسیله سه یون ایتیریم
۲. شبکه هشت ضلعی (a): سایت اشغال شده بوسیله دو یون آهن
۳. شبکه چهار ضلعی (d): سایت اشغال شده بوسیله سه یون آهن

^۱Yttrium Iron Garnet

^۲Saturation Magnetization

به طور کلی در گارنت‌ها عناصر نادر خاکی در سایت دوازده ضلعی قرار می‌گیرند که دارای ممان مغناطیسی هستند که در راستای مخالف ممان مغناطیسی کاتیون قرار گرفته شده در سایت چهار ضلعی می‌باشند. جایگزینی یا اضافه کردن یک عنصر کمیاب به عنصر کمیاب دیگر در سایت دوازده ضلعی می‌تواند باعث اصلاح خواص مهم شیفت دهنده فاز مانند بهبود مغناطیس اشباع (M_s) و مغناطش باقی‌مانده (M_r)، میدان اجباری (H_c)، دامنه فرکانس و بالا بردن دمای کوری (T_c) شود. همانطور که در ردیف اول جدول ۱ نشان داده شده است، با اضافه کردن ساماریوم (Sm^{3+}) به گارنت ایتیریم و ساخت گارنت فریتی $Y_{3-x}Sm_xFe_5O_{12}$ ، M_s کاهش یافت. این اضافه کردن باعث یک به هم‌ریختگی کوچک در ساختار سایت‌های هشت و چهار ضلعی می‌شود که این خود باعث تغییر شیمیایی در محیط اطراف آهن و رزونانس مغناطیسی آن می‌شود. با ساخت گارنت گادولونیوم (Gd) یا به عبارت دیگر با ساخت $Gd_3Fe_5O_{12}$ ، محققان موفق به ساخت یک فریت شدند که در بین دمای T_c و T_{comp} مغناطش مستقل از دما را داشت که باعث کاربرد آن در دستگاه‌های میکروویو می‌شود. در مورد تحقیقاتی دیگر محققان موفق به تولید گارنت $Sm_3Fe_5O_{12}$ شدند که یک نفوذپذیری دی الکتریک زیاد را برای کاربرهای ذخیره انرژی از خود نشان داد. اضافه کردن یورپیم (Eu) و ساخت گارنت $Eu_3Fe_5O_{12}$ نشان داد که این ماده نفوذپذیری مغناطیسی بالا و افت دی الکتریک کمی را در محدوده گسترده‌ای از فرکانس‌ها و دماها ارائه می‌دهد. در تحقیق دیگری، محققان موفق شدند با ساخت گارنت فریتی اصلاح شده $Er_{2.5}Y_{0.5}Fe_5O_{12}$ (با اضافه کردن عنصر اریبوم به گارنت ایتیریم) باعث تغییر در میزان چرخش موج در طیف چرخش فارادی شد [13]. زنگ و همکاران گزارش کرده‌اند که با اضافه شدن آلومینیوم به ایتیریم گارنت و ساخت $Y_3Al_{5-x}Fe_xO_{12}$ ، یک افزایش در مقدار M_s بوجود می‌آید، به گونه‌ای که یون Al^{3+} جایگزین یون‌های آهن می‌شود [14]. نایک و دیگر همکاران گزارش کردند که یک کاهش اولیه در ممان مغناطیسی گارنت سربوم-ایتیریم ($Ce_{0.1}Y_{2.9}Fe_5O_{12}$) با دوپ کردن ایندیوم (In)، بدلیل گزینش پذیری یون‌های ایندیوم بعداً باعث افزایش آن می‌شود [15].

جدول ۱ پیشینه تحقیق ساخت فریت گارنت بعنوان شیفتهنده فاز

شماره رفرنس	بهبود انجام شده	ماده فریت گارنت
[12]	مقاومت الکتریکی بالا، پایداری تابشی زیاد، باریک ترین خط در رزونانس فرومغناطیسی و در نهایت کمترین افت در میان مواد مغناطیسی	$Y_3Fe_5O_{12}$
[13]	بهبود M_s	$Y_{3-x}Sm_xFe_5O_{12}$
[13]	مغناطش مستقل از دما	$Gd_3Fe_5O_{12}$
[13]	نفوذپذیری دی الکتریک زیاد	$Sm_3Fe_5O_{12}$
[14]	نفوذپذیری مغناطیسی بالا و افت دی الکتریک کم در محدوده گسترده‌ای از فرکانس‌ها و دماها	$Eu_3Fe_5O_{12}$
[15]	افزایش ممان مغناطیسی	$Er_{2.5}Y_{0.5}Fe_5O_{12}$

قابل ذکر است که بجز مواد فریت گارنت، مواد فریت اسپینل هم بعنوان یک گزینه بسیار مناسب بعنوان نانوذرات مغناطیسی با کاربرد میکروبیو شناخته شده‌اند. تا کنون تکنیک های زیادی برای تولید اینگونه مواد فریتی به کار گرفته شده است. همانطور که در **جدول ۱ نشان** داده شده است، چند نمونه از این مواد فریتی که در باند فرکانسی (باز ۲ تا ۱۸ گیگاهرتز) کاربردی هستند آورده شده است. این مواد با روش‌های مختلفی سنتز شده‌اند که در ادامه به بررسی روش تولید آنها پرداخته می‌شود. آسیاب توپی^۱

^۱Ball Milling

که یکی از روش‌های سنتز از بالا به پایین در فاز جامد است، برای تولید گارنت به کار گرفته شده است، اما معایبی مانند غیر همگن کردن ماده فریتی سنتز شده بدلیل بالا رفتن دما و اتفاق افتادن پدیده سینترینگ^۱ و اضافه شدن ناخالصی را دارد. اخیراً محققان از روش هیدروترمال مایکروویو^۲ در مقایسه با روش‌های سنتز یاد شده، روش سنتز هم‌رسوبی یا ترسیب شیمیایی بعنوان ساده‌ترین روش به لحاظ فرآیندی و بهینه‌ترین روش به لحاظ اقتصادی برای سنتز پودر فریت است. این برتری به این دلیل است که برای تولید با ظرفیت زیاد پیش‌ماده‌ها می‌توانند بدون نیاز به تجهیزات خاص به راحتی در آب حل شوند، بجای اینکه در یک حلال شیمیایی آلی حل شوند. این بحث از این جهت بسیار حائز اهمیت است که امروزه استفاده از حلال‌های غیر شیمیایی بدلیل دوست‌دار محیط زیست بودن آنها بعنوان یک رویکرد جدید در نظر گرفته شده است و طراحی همه فرآیندها با در نظر گرفتن صدمه کمتر به محیط زیست انجام می‌شود. عامل رسوب‌دهنده در فرآیند هم‌رسوبی می‌تواند سدیم هیدروکسید (NaOH) یا آمونیوم هیدروکسید (NH₄OH) باشد. در سنتز نانوذرات فریت گارنت و غیر گارنت اضافه کردن عامل رسوب‌دهنده باید به صورت بسیار تدریجی باشد. در صورتیکه اضافه شدن عامل رسوب‌دهنده به یکباره باشد، باعث تجمع ذرات فریتی و تشکیل فازهای دیگر که مطلوب نیستند می‌شود [16].

۲. مواد و روش‌ها

در این پژوهش از کلرید آهن و کلرید منگنز و کلرید نیکل به‌عنوان منابع تأمین‌کننده یون‌های آهن و کبالت و هیدروکسید سدیم به‌عنوان عامل رسوب‌دهنده (احیاکننده) استفاده شد. همچنین به‌منظور سنتز کامپوزیت قابل استفاده در فیز شیفترها از فریت نیکل با GO و pva استفاده گردید. مشخصات فیزیکی و شیمیایی مواد اولیه مورد استفاده در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲- مشخصات مواد اولیه به‌کاربرده شده در این پژوهش

ماده مصرفی	ترکیب شیمیایی	جرم مولکولی (g/mol)	خلوص (%)	شرکت سازنده
------------	---------------	---------------------	----------	-------------

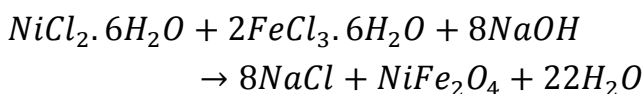
^۱Sintering

^۲Microwave-Hydrothermal

Merck	۹۹	۲۷۰/۳	FeCl ₃ .6H ₂ O	کلرید آهن
Merck	۹۸	۲۳۷/۹	۶H ₂ O NiCl ₂	کلرید نیکل
Merck	۹۸	۴۰	NaOH	هیدروکسید سدیم
شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان	۹۹	-	GO	اکسید گرافن

۱-۱- سنتز پودر نیکل منگنز به روش هم رسوبی

برای سنتز فریت نیکل (NiFe₂O₄) از پیش ماده‌های کلرید نیکل ۶ آبه، کلرید آهن ۶ آبه و سدیم هیدروکسید طبق واکنش زیر استفاده می‌کنیم:



۱. برای تهیه محلول ۳ مولار سدیم هیدروکسید، ۳۰ گرم از سدیم هیدروکسید را توزین کرده و در داخل یک بالن حجمی ۲۵۰ سی‌سی ریخته می‌شود، سپس حجم آن را با استفاده از آب مقطر (دو بار تقطیر) به ۲۵۰ سی‌سی رسانده می‌شود. ۲. برای تهیه محلول ۰٫۲ مولار کلرید نیکل، ۲٫۳۷۷ گرم از کلرید نیکل ۶ آبه را توزین کرده و در داخل یک بالن حجمی ریخته می‌شود، سپس حجم آن را با استفاده از آب مقطر (دو بار تقطیر) به ۵۰ سی‌سی رسانده می‌شود. ۳. برای تهیه محلول ۰٫۴ مولار کلرید آهن III، ۵٫۴۰۷ گرم از کلرید آهن ۶ آبه را در ۵۰ سی‌سی آب مقطر حل شود. محلول‌های آماده شد در مرحله ۲ و ۳ را مخلوط و به مدت ۳۰ دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی هم می‌زنیم تا به خوبی حل شوند. برای انجام واکنش، لازم است که محلول سود نیز اضافه شود، به منظور شروع و انجام واکنش محلول سدیم هیدروکسید ۳ مولار با استفاده از بورت ۲۵ سی‌سی شیردار، به صورت قطره‌قطره به محلول اضافه می‌شود تا واکنش به آرامی پیش رفته و تکمیل شود. هم‌زمان با اضافه شدن سدیم هیدروکسید PH بالا می‌رود و نقطه پایانی واکنش با رسیدن عدد PH به بالای ۱۲ فرا می‌رسد. در این نقطه هیدروکسید نیکل رسوب می‌کند. به منظور جلوگیری از چسبیده شدن ذرات رسوب یافته‌ی هیدروکسید نیکل - آهن، ۳ تا ۵ قطره اسید اولئیک به عنوان یک سورفکتانت و عامل بازدارنده‌ی لخته شدن، اضافه می‌شود. دمای محلول را به ۸۰ درجه سانتی‌گراد رسانده و آن را به مدت ۶۰ دقیقه در این دما به وسیله همزن مغناطیسی هم می‌زنیم.

هدف از این کار پراکنده شدن ذرات و دستیابی به ذرات یکنواخت‌تر هست. سپس به منظور جداسازی ناخالصی‌ها، در این مرحله محلول را دو بار با آب مقطر شست شو داده می‌شود. به منظور جداسازی و ته‌نشین کردن ذرات، محلول را توسط دستگاه سانتریفیوژ با دور ۲۰۰۰ rpm به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ می‌شود. سپس دوغاب ته‌نشین را در یک شیشه ساعت و آن را به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد در یک آون خشک کنیم. ذرات خشک ایجادشده را توسط بوته چینی به صورت پودر درمی‌آوریم. به منظور تشکیل بلورهایی با اندازه مناسب و رشد ذره و تبدیل ساختار آن‌ها از حالت آمورف به حالت بلوره‌ای فرآیند کلسیناسیون را در یک کوره با دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود. سپس توسط روش Ball milling به صورت پودر در خواهد آمد. برای کامپوزیت کردن این نانوذرات با اکسید گرافن از روش آسیاب گلوله‌ای و اولتراسونیک به صورت همزمان استفاده شد. کامپوزیت شدن این مواد، بدین صورت بود که ابتدا نانوذرات مورد نظر و اکسید گرافن، تحت فرآیند خردایش به روش آسیاب گلوله‌ای قرار گرفتند. این روش باعث می‌شود توزیع اندازه ذرات اکسید گرافن و نانوذرات فریتی یکسان شود و همچنین تا حدی خوبی کامپوزیت شوند. در مرحله بعد این ترکیب در حمام اولتراسونیک تحت امواج مافوق صوت قرار گرفت تا کامپوزیت به خوبی تشکیل شود. بعد از این مرحله، ذرات به خوبی کامپوزیت شده و به خوبی در هم تنیده می‌شوند. جدول ۱ نام مواد کامپوزیت شده و سهم یا درصد هر یک از مواد اکسید گرفتن و نانوذره فریتی را نشان می‌دهد.

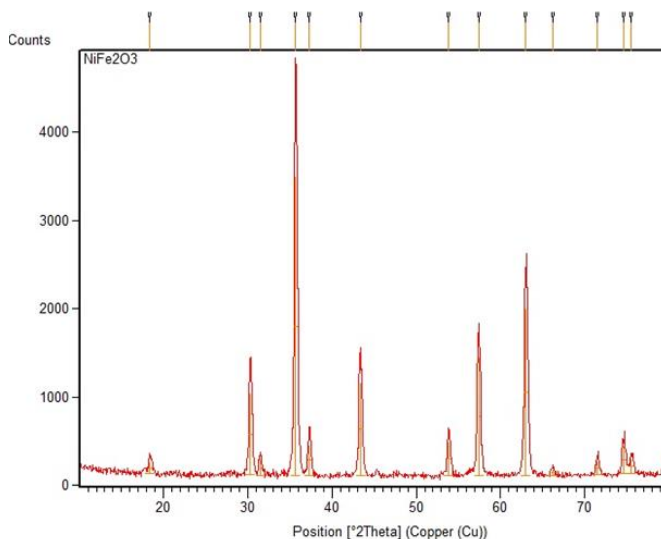
جدول ۱ نام و ترکیب درصد مواد تشکیل دهنده کامپوزیت فریت-اکسید گرافن

نام کامپوزت	درصد ترکیب فریتی	درصد اکسید گرافن
GO/NiFe ₂ O ₄	NiFe ₂ O ₄ = 21 %	79 %
pva/GO/NiFe ₂ O ₄	GO/NiFe ₂ O ₄ /pva= 19 %	81 %

۳. مطالعات ساختاری

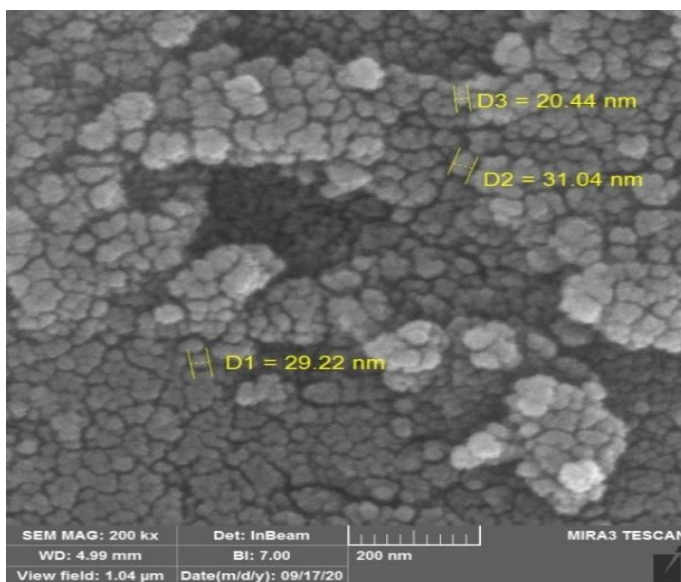
۳-۱ پراش اشعه ایکس

در شکل ۲ نتایج حاصل از XRD نمونه GO/NiFe₂O₄ آورده شده است، پیک‌های به دست آمده با پیک‌های مرجع در نقاط گفته شده در جدول ۲ مطابقت دارد و همچنین بلوره‌ای سایز به دست آمده از فرمول شرر عدد ۲۹ نانومتر است.

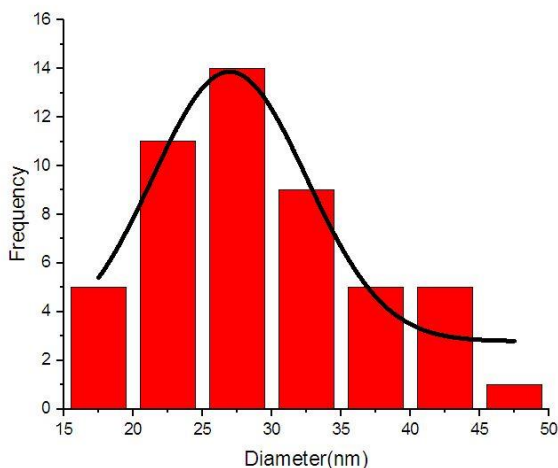


شکل ۲ نتیجه آزمون XRD فریت نیکل

همچنین با توجه به اینکه نمودار نویزی نیست نمونه کاملاً کریستالی است. طبق شکل ۳ آزمون SEM گرفته شده از نمونه با XRD مطابقت کامل دارد. شکل SEM ساختاری همگن را نشان می دهد که با نتایج کریستالی بودن XRD مطابقت دارد. همچنین با توجه به شکل ۴ که نمودار histogram نمونه رسم شده است میزان میانگین سایز نمونه برابر ۲۷,۵nm است.

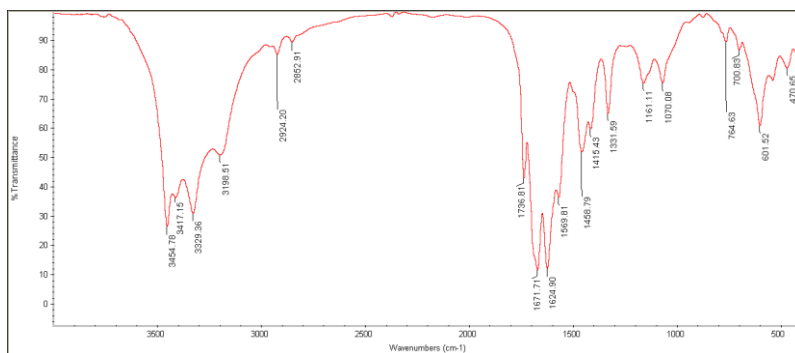


شکل ۳ نتیجه آزمون SEM نمونه نیکل فریت



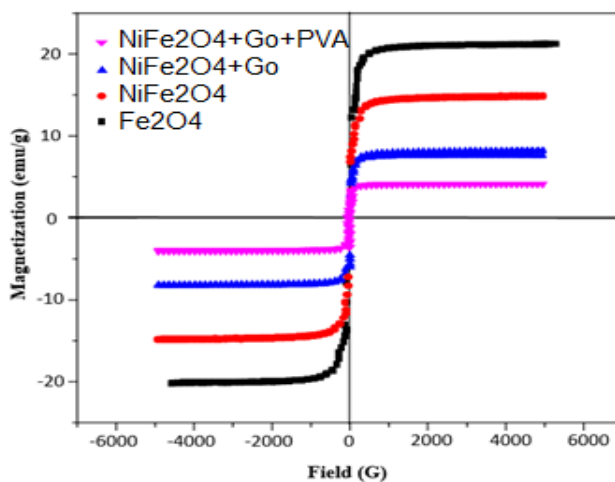
شکل ۴ هیستوگرام نمونه نیکل فریت

نتایج FT-IR در شکل ۴ آورده شده است با مرجع ... مطابقت دارد. در اینجا دو محدوده باند جذب در محدوده $1000 - 4000\text{cm}^{-1}$ و $1000 - 370\text{cm}^{-1}$ پیشنهاد شده است. در محدوده $1000 - 4000\text{cm}^{-1}$ ارتعاشات CO_3^{2-} و Ne^{3-} و رطوبت مشاهده می‌گردند. باند پهن شدید در 3417cm^{-1} و باند با شدت کمتری در 160cm^{-1} به علت ارتعاش مربوط به انبساط متقابل در باندهای H است. باند 1070cm^{-1} مربوط به یون‌های نیترات می‌باشند بنابراین ارتعاشات CO_2^- ، CO_3^{2-} زمانی که دمای حرارتی عملیاتی بالا می‌رود ناپدید می‌شوند. در رنج $100 - 1000\text{cm}^{-1}$ دو باند مهم اکسیژن و فلز در 601cm^{-1} و 470cm^{-1} در طیف FT-IR همه نمونه‌های NiFe_2O_4 مشاهده شد که این دو باند معمولاً به ارتعاش یون‌های شبکه‌ای بلوره می‌باشند. باند 470cm^{-1} مربوط به ارتعاشات انبساطی ذاتی فلز در سایت تتراهدال (Fe → O) است.



شکل ۵ نتیجه آزمون FT-IR نمونه نیکل فریت گرافن اکساید

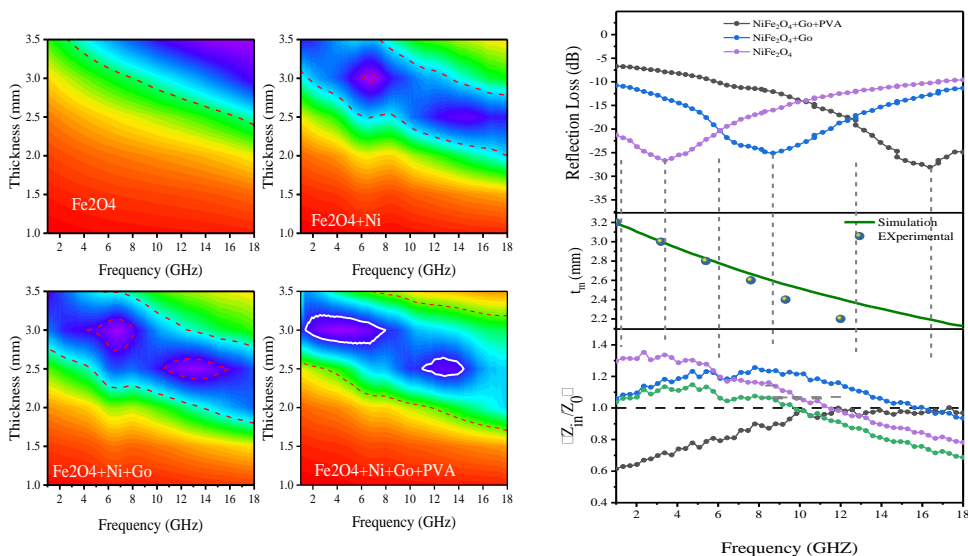
نتایج آنالیز VSM برای مواد فریت، فریت نیکل- فریت نیکل گرافن اکساید، فریت نیکل گرافن اکساید در شکل ۶ آورده شده است. با افزودن گرافن اکساید به نیکل مقدار مغناطش اشباع کاهش پیدا می‌کند که در راستای اهداف تولید ماده شیفتهنده‌ی فاز است. در بین مواد فریت موجود در این شکل، ماده فریت-گرافن اکساید $\text{pva/GO/NiFe}_2\text{O}_4$ دارای کمترین مقدار مغناطش اشباع است که آن را به بهترین گزینه برای انتخاب بعنوان یک ماده شیفتهنده فاز می‌کند. دلیل این بهبود این است که با اضافه شدن سرب به ساختار، یک نقص در ساختار فریت اسپینل ایجاد می‌شود و این نقص می‌تواند مقدار نفوذپذیری مغناطیسی را تغییر داده و باعث شیفته فاز شود.



شکل ۶ نتیجه آنالیز VSM (حلقه هیستریزس)

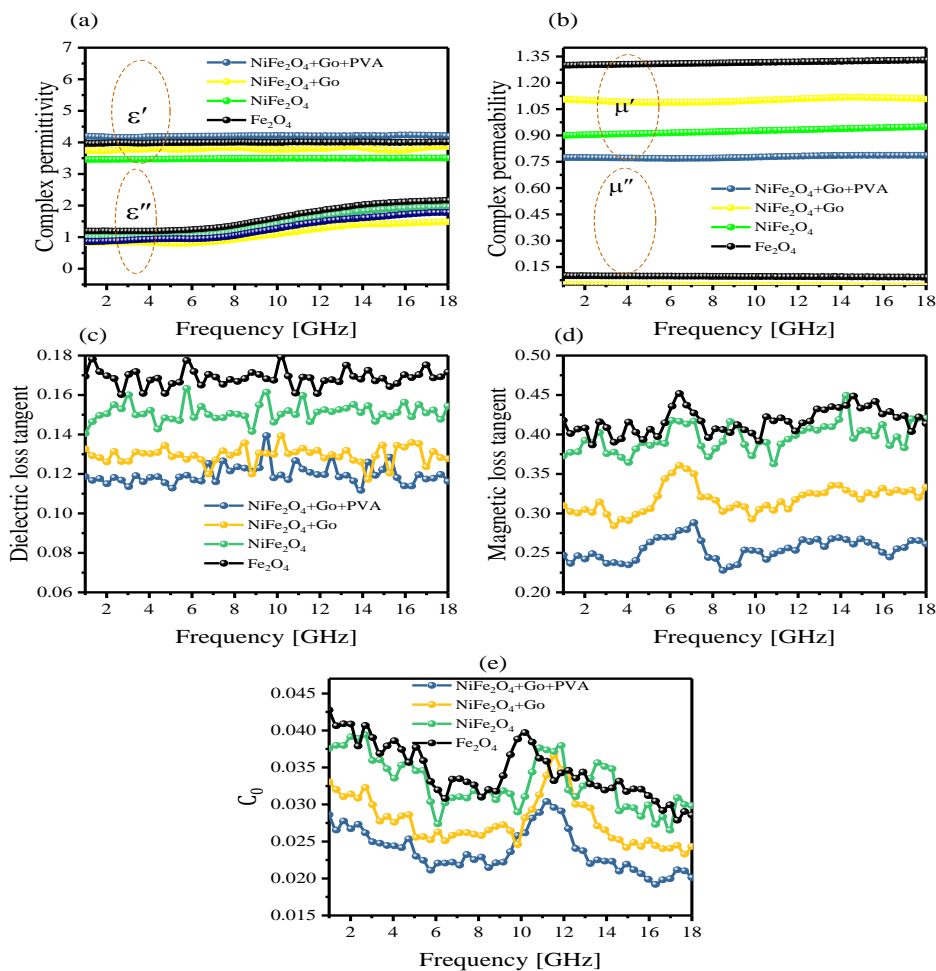
۲. تست‌های الکترو مغناطیسی

مقادیر حقیقی و موهومی گذردهی دی‌الکتریک (ϵ' و ϵ'') و نفوذپذیری مغناطیسی (μ' و μ'') از طریق انجام تست VNA و همچنین نوشتن کد الگوریتم NRW در نرم‌افزار متلب بدست آمدند. هدف اصلی از بدست آوردن این مقادیر، محاسبه میزان افت مغناطیسی و دی‌الکتریکی است که از طریق محاسبه تاثرات اتلاف یا تاثرات تلفاتی بدست می‌آید. پس از محاسبه مقادیر μ' ، μ'' ، ϵ' و ϵ'' و استفاده از نرم افزار متلب، تاثرات تلفاتی نیز بدست آمد. همانطور که در شکل ۷ نشان داده شده است، ضریب گذردهی دی‌الکتریک از مدل Deby electric relaxation پیروی می‌کند. مقدار گذردهی برای توسعه یک شیفت-دهنده فاز از اهمیت زیادی برخوردار است.



شکل ۷ نتیجه آنالیز الف ضخامت بر حسب فرکانس در بازه ۲ تا ۱۸ گیگاهرتز ب: امپدانس

خروجی بر حسب ورودی و ضریب انعکاس



شکل ۸ (a) گذردهی الکتریکی حقیقی و موهومی دی الکتریک فریت نیکل - گذردهی

مغناطیسی حقیقی و موهومی دی الکتریک شکل اتلاف موج بازگشتی فریت های نیکل فریت گرافن اکساید

آنچنان که نمونه های تجاری سازی شده و مقالات نشان می دهند، در صورتیکه مقدار ϵ' حدود ۱۵ باشد، می تواند باعث تغییر نفوذپذیری و شیف فاز موج شود. با افزودن گرافن اکساید به فریت نیکل و ساخت فریت NiFe₂O₄/GO مشاهده می شود که عدد نفوذپذیری در فرکانس ۱۰،۵۴ گیگاهرتز مقدار حقیقی نفوذپذیری خود را به ۹،۳ می رساند. دلیل این افزایش اضافه شدن گرافن اکساید و ایجاد یک

تفاوت در نحوه چینش عناصر در سلول واحد اسپینل است. نمونه $\text{Go/PVA/NiFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ که دارای مقدار ۱۰ درصد وزنی گرافن و ۱۰ درصد وزنی پلی وینیل الکل در کنار ۸۰ درصد وزنی فریت نیکل-گرافن است، بیشترین مقدار ϵ' را در باند فرکانسی ۲-۱۸ را دارد. دلیل این مورد بیشتر شدن اثر هم‌افزایی بین ذره کربنی و ذره فریتی است. بطور کلی دلیل افت در فرکانس‌های بالا، حالت رزونانس مغناطیسی مربوط به قطبیده شدن اتمی و الکترونیکی است. شکل ۸ نیز گذردهی دی‌الکتریک فریت‌های $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ را نشان می‌دهد. قابل مشاهده است که حالت رزونانس مغناطیسی مربوط به قطبیده شدن اتمی و الکترونیکی باعث افت دوباره ϵ' در فرکانس‌های بالاتر می‌شود.

نتیجه‌گیری

مواد سنتز شده فریت نیکل $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ پاسخ خوبی را به تست‌های مغناطیسی و دی‌الکتریک نشان دادند. بعد از افزودن GO به فریت‌های نیکل و ساخت فریت‌های $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ ، یک آرایش متفاوت از چینش مواد در سلول واحد فاز اسپینل ماده بوجود آمد که باعث تغییر ضریب نفوذپذیری مغناطیسی ماده فریتی شد. با تغییر ضریب نفوذپذیری مغناطیسی ماده، موج ورودی در باند فرکانسی ۲-۱۸ گیگا هرتز دچار یک تغییر فاز یا همان شیفت فاز می‌شود که در واقع اصول کارکرد یک شیفت‌دهنده فاز فریتی است. مهم‌ترین آنالیزی که برای یک شیفت‌دهنده‌ی فاز گرفته می‌شود آنالیز VSM یا همان حلقه هیستریزس است که نحوه مغناطیسی شدن ماده را نشان می‌دهد. ماده فریت $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ که پاسخ بهتری را نسبت به فریت NiFe_2O_4 در تست VSM از خود نشان داد، بعنوان یک گزینه مناسب برای استفاده به عنوان یک ماده شیفت‌دهنده فاز معرفی می‌شود. این پاسخ خوب نشأت گرفته از رفتار مغناطیسی شدن متفاوت این ماده، مغناطش اشباع کمتر آن می‌باشد. پارامتر دیگری که بر رفتار شیفت-دهنده فاز موثر است اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات سنتز شده است. فریت $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ با داشتن یک توزیع ذرات همگن (با توجه به آنالیز SEM) و توزیع اندازه ذرات حدود ۳۸٫۸ نانومتر (با توجه به آنالیز هیستوگرام و XRD) پذیرفتاری مغناطیسی بسیار مناسبی را از خود نشان می‌دهد. با افزودن گرافن (بعنوان یک ماده ابر رسانا) و پلیمر پلی وینیل الکل، میزان افت بازگشتی فریت $\text{G/PVA/NiFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$

به کمتر از 32.8- دسی بل و برای فریت $\text{Go/PVA/NiFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ به کمتر از 16.8- کاهش یافت. بنابراین این مواد از لحاظ میزان افت نیز به موادی مناسب جهت استفاده بعنوان شیفت دهنده فاز و دیگر کاربردهای میکروویو تبدیل شدند. با توجه به نتایج آنالیز VSM و VNA که این مواد پذیرفتاری مغناطیسی خوب، مغناطیس اشباع کم و مغناطش نرم که از خود نشان دادند و همچنین تغییر ضریب نفوذپذیری مغناطیسی در باند فرکانسی 2-18، این مواد را به گزینه مناسب جهت بررسی و کاربرد در دیگر کاربردهای میکروویو مانند سیرکولاتور و غیره می‌کند.

۵. منابع

- [1] W. D. Callister, "Materials science and engineering: An introduction (2nd edition)," Mater. Des., vol. 12, no. 1, p. 59, 1991, doi: 10.1016/0261-3069(91)90101-9.
- [2] ع. قاسمی، Ed., فریت های مغناطیسی. انتشارات دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ۱۳۹۷.
- [3] M. Aggarwal and B. S. Matheru, "Virtual Prototyping and Development of Rotary Field Ferrite Phase Shifter," Def. Sci. J., vol. 66, no. 2, pp. 156–161, 2016, doi: 10.14429/dsj.66.9309.
- [4] A. J. Seeds, "Microwave photonics," IEEE Trans. Microw. Theory Tech., vol. 50, no. 3, pp. 877–887, 2002, doi: 10.1109/22.989971.
- [5] T. N. Ross, "Gallium Nitride Phase Shifters," 2015, [Online]. Available: <https://onchip.ca/phdthesis.pdf>.
- [6] R. R. Romanofsky, "1. Imp Phase Shifter," no. October, 2007.
- [7] S. P. Arrays, "Collimation of Row-and-Column," vol. 56, no. 11, pp. 8–11, 1968.
- [8] A. Mizobuchi and H. Kurebayashi, "Nonreciprocal Remanence Ferrite Phase Shifters Using the Grooved Waveguide," IEEE Trans. Microw. Theory Tech., vol. 26, no. 12, pp. 1012–1016, 1978, doi: 10.1109/TMTT.1978.1129537.
- [9] H. How, W. Hu, C. Vittoria, L. C. Kempel, K. D. Trott, and H. How, "Single-crystal yttrium iron garnet phase shifter at X band Microwave and MM Wave Devices Thomas Crawford , Chairman Single-crystal yttrium iron garnet phase shifter at X band," vol. 4853, no. 1999, pp. 6–9, 2010, doi: 10.1063/1.370043.
- [10] C. L. Hogan, "The Ferromagnetic Faraday Effect at Microwave Frequencies and its Applications: The Microwave Gyrator," Bell Syst. Tech. J., vol. 31, no. 1, pp. 1–31, 1952, doi: 10.1002/j.1538-7305.1952.tb01374.x.
- [11] NASA ' s Technological Edge and Paving the Way for a New Era PREPUBLICATION COPY Subject to Further Editorial Correction NASA SPACE TECHNOLOGY ROADMAPS AND PRIORITIES Restoring NASA ' s Technological Edge and Paving the Way for a New Era in Space. 2012.

- [12] M. Abdullahi, S. Azis, N. Huda, and J. Hassan, "Results in Physics Structural and magnetic properties of yttrium iron garnet (YIG) and yttrium aluminum iron garnet (YAlG) nanoferrite via sol-gel synthesis," *Results Phys.*, vol. 7, pp. 1135–1142, 2017, doi: 10.1016/j.rinp.2017.02.038.
- [13] A. M. M. Rivera, J. E. R. López, J. Munevar, E. B. Saitovitch, L. C. M. Aldana, and C. A. P. Vargas, "Synthesis and characterization of the structural and magnetic properties of the $\text{Sm}^{3+}\text{-xGdxFe}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0.0\text{--}1.0$) garnets using solid-state reaction and citrate methods," *J. Alloys Compd.*, vol. 12, p. 157883, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.157883.
- [14] M. Zeng, "CO-precipitation synthesis of iron-containing garnets $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{-xFexO}_{12}$ and their magnetic properties," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 393, pp. 370–375, 2015, doi: 10.1016/j.jmmm.2015.05.082.
- [15] S. R. Naik and A. V. Salker, "Variation in the magnetic moment of Indium doped $\text{Ce}_{0.1}\text{Y}_{2.9}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ garnet relative to the site inversion," *J. Alloys Compd.*, vol. 600, pp. 137–145, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.02.101.
- [16] B. Huang, R. Ren, Z. Zhang, and S. Zheng, "The improvement of dispersibility of YIG precursor prepared via chemical coprecipitation," *J. Alloys Compd.*, vol. 558, pp. 56–61, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.01.037.
- [17] S. Aslam, M. Khanna, V. Veenugopal, and B. K. Kuanr, "Microwave monolithic filter and phase shifter using magnetic nanostructures," *AIP Adv.*, vol. 8, no. 5, 2018, doi: 10.1063/1.5006293.
- [18] A. Raveendran, M. T. Sebastian, and S. Raman, "Applications of Microwave Materials: A Review," *J. Electron. Mater.*, vol. 48, no. 5, 2019, doi: 10.1007/s11664-019-07049-1.
- [19] M. Green and X. Chen, "Recent progress of nanomaterials for microwave absorption," *J. Mater.*, vol. 5, no. 4, pp. 503–541, 2019, doi: 10.1016/j.jmat.2019.07.003.
- [20] C. Hu et al., "3D graphene- Fe_3O_4 nanocomposites with high-performance microwave absorption," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 31, pp. 13038–13043, 2013, doi: 10.1039/c3cp51253c.
- [21] F. Paquin, J. Rivnay, A. Salleo, N. Stingelin, and C. Silva, "Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, pp. 10715–10722, 2015, doi: 10.1039/b000000x.
- [22] M. Serhan et al., "Total iron measurement in human serum with a smartphone," *AIChE Annu. Meet. Conf. Proc.*, vol. 2019-Novem, 2019, doi: 10.1039/x0xx00000x.
- [23] H. Xu et al., "Synthesis and Microwave Absorption Properties of Core-Shell Structured $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-PANI}$ Nanocomposites," *J. Nanomater.*, vol. 2015, pp. 1–9, 2015, doi: 10.1155/2015/845983.
- [24] L. Jin, X. Zhao, J. Xu, Y. Luo, D. Chen, and G. Chen, "The synergistic effect of a graphene nanoplate/ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@BaTiO}_3$ hybrid and MWCNTs on enhancing broadband

- electromagnetic interference shielding performance,” *RSC Adv.*, vol. 8, no. 4, pp. 2065–2071, 2018, doi: 10.1039/c7ra12909b.
- [25] C. L. Zhu, M. L. Zhang, Y. J. Qiao, G. Xiao, F. Zhang, and Y. J. Chen, “Fe₃O₄/TiO₂ core/shell nanotubes: Synthesis and magnetic and electromagnetic wave absorption characteristics,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 39, pp. 16229–16235, 2010, doi: 10.1021/jp104445m.
- [26] C. Leostean et al., “New properties of Fe₃O₄@SnO₂ core shell nanoparticles following interface charge/spin transfer,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 427, pp. 192–201, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.07.267.
- [27] C. Wang et al., “The electromagnetic property of chemically reduced graphene oxide and its application as microwave absorbing material,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 7, pp. 2011–2014, 2011, doi: 10.1063/1.3555436.
- [28] A. Meidanchi and O. Akhavan, “Superparamagnetic zinc ferrite spinel-graphene nanostructures for fast wastewater purification,” *Carbon N. Y.*, vol. 69, pp. 230–238, 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2013.12.019.
- [29] W. Zhu, L. Wang, R. Zhao, J. Ren, G. Lu, and Y. Wang, “Electromagnetic and microwave-absorbing properties of magnetic nickel ferrite nanocrystals,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 7, pp. 2862–2864, 2011, doi: 10.1039/c1nr10274e.

Synthesis and characterization of nickel graphene ferrites as a phase changer of electromagnetic waves in radars

Nader Ghobadi²Seyed Ali Hoseini Moradi,¹

1- Department of Physics, Faculty of Science, Malayer University - Associate Professor of Ph.D. Physics, Malayer University

2- Department of Physics, Faculty of Science, Malayer University - Ph.D. student of Physics at Malayer University

3- Department of Mathematics, Technical and Vocational University of Tehran, Iran

Abstrac

In this article, nickel graphene spinel ferrites are made. The purpose of making these ferrites is to use and examine them as a phase shifting material in the frequency band of 2-18 GHz. First, these materials were made through co-precipitation synthesis method. Then the physical tests of these materials including X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscope (SEM) and histogram of particle size distribution were taken. After that, VNA network tests were taken for these materials. Real and imaginary parameters of dielectric permittivity and real and imaginary parameters of magnetic permeability were obtained after coding in MATLAB software. Dielectric loss tangent and return loss were also obtained for these materials. Finally, the performance of these materials in the hysteresis loop was evaluated using the VSM test. The manufactured ferrite materials showed a good response to magnetic tests in the frequency band of 2 to 18 GHz. The results obtained for the main parameters in line with the studied parameters in radar shifters produced good results

keywords: Spinel ferrite, nickel graphene ferrite, phase shifter, phased array antenna

1- Assistant Professor, Department of Physics, Malayer University, Iran, Corresponding Author E-mail: n.ghobadi@malayeru.ac.ir

2- PhD student in Physics, Department of Physics, Malayer University, Iran