المجلد 13، العدد 4، 2020. ص ص. 263-277

المجلة الأردنية للفيزياء

ARTICLE

تحضير وتوصيف الفرايت السداسي المعوض جزئياً بالنيكل والتيتانيوم لتطبيقات التسجيل المغناطيسي عالي الكثافة

Doi : https://doi.org/10.47011/13.4.1

إبراهيم بصول[a]، سعاد السرحان[a]، سامي محمود[b, c]

a قسم الفيزياء، جامعة آل البيت، المفرق، الأردن.

b قسم الفيزياء، الجامعة الأردنية، عمان، الأردن.

c قسم الفيزياء والفلك، جامعة ولاية ميشيغان، إيست لانسنغ، ميشيغان، الولايات المتحدة.

Received on: 16/09/2020; *Accepted on: 12/10/2020*

الملخص: نورد في هذه الدراسة تقريراً حول تحضير طور نقي من فرايت السترونشيوم السداسي $SrFe_{12-2x}Ni_xTi_xO_{19}$ باستخدام الطحن الميكانيكي والتلبيد على درجة حراة 1100 °C. وقد أكدت نتائج حيود الأشعة السينية نقاوة الطور المغناطيسي في العينات المحضرة، وبينت أن حجم الكريستالة في العينات كافة يقع ضمن مقياس النانو. أما منحنيات المغنطة الابتدائية، فقد أظهرت ارتفاعاً في القابلية المغناطيسية الابتدائية، وليونة في الاستجابة المغناطيسية بزيادة x. ومن ناحية أخرى، فقد بينت نتائج الدراسة أن المجال القهري يتناقص بشكل مضطرد مع زيادة x من 4386 Oe عند $x = 0.0$، إلى 1150 Oe عند $x = 0.8$، دون تأثير كبير على مغنطة التشبع التي تراوحت بين 65.3 – 67.7 emu/g، أو على المغنطة المتبقية التي تراوحت بين 30.4 – 38.8 emu/g. كما بينت اقترانات توزيع المجال التقليبي انخفاضاً مضطرداً لمجال التباين المغناطيسي مع زيادة x، الذي يشكل العامل الأهم في خفض المجال القهري. وقد وُجِد أن خصائص العينات $x = 0.4$ –0.8 مناسبة لتطبيقات التسجيل المغناطيسي عالي الكثافة.

الكلمات المفتاحية: الفرايت السداسي، التعويض الجزئي، النيكل، التيتانيوم، التسجيل المغناطيسي عالي الكثافة.

Synthesis and Characterization of Ni-Ti Partially Substituted Hexaferrites for High-Density Magnetic Recording Applications

Ibrahim Bsoul[a], Suaad Assrhan[a], Sami H. Mahmood[b,c]

a Physics Department, Al al-Bayt University, Al-Mafraq 13040, Jordan.
b Physics Department, The University of Jordan, Amman 11942, Jordan.
c Department of Physics and Astronomy, Michigan State University, East Lansing, MI 48824, USA.

Executive Abstract

M-type hexaferrite ($AFe_{12}O_{19}$; A = Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}) is an important magnetic oxide exhibiting magnetic properties suitable for a wide range of technological and industrial applications. The magnetic properties of M-type hexaferrite can be tuned for a specific application by adopting suitable synthesis routes and/or using special cationic substitutions for either Fe^{3+} or A^{2+} cations. In particular, coercive fields in the range of ~ 1 – 3 kOe and remnant magnetization > 20 emu/g are required for data storage media in high-density magnetic recording applications. Partial substitution of Fe^{3+} ions by Co^{2+}-Ti^{4+} ions in BaM ($BaFe_{12}O_{19}$) or SrM ($SrFe_{12}O_{19}$) hexaferrite was long recognized as an effective procedure for reducing the coercivity to values appropriate for high- density magnetic recording, without decreasing the remnant magnetization appreciably. Also, the effects of other substitutions were extensively investigated. However, the M-type hexaferrite with Ni^{2+}-Ti^{4+} substitution was

Corresponding Author: Sami H. Mahmood **Email**: s.mahmood@ju.edu.jo

generally ignored, especially when compared with the extensively investigated Co^{2+}-Ti^{4+} substituted system. This work was motivated by the potential of Ni-Ti substitution to reduce the coercivity of SrM hexaferrite to appropriate levels and maintain the remnant magnetization high enough for high-density magnetic recording applications.

A set of $SrFe_{12-2x}Ni_xTi_xO_{19}$ hexaferrites was prepared by mixing and ball milling stoichiometric ratios of high-purity starting powders, pelletizing in the form of 4 cm-diameter disks and sintering in air at 1100° C for 2 hours. Rietveld analysis of the X-ray diffraction (XRD) patterns (Fig. 1) revealed that all samples examined in this work ($0.0 \leq x \leq 0.8$) consisted of a single $SrFe_{12}O_{19}$ (SrM) hexaferrite phase (standard pattern ICDD file: 00-033-1340), with no secondary phases. The refined lattice parameters decreased slightly (≤ 0.1%), but monotonically with the increase of x. Further, the crystallite size in all samples fluctuated in the range of 60 – 70 nm, without any systematic behavior.

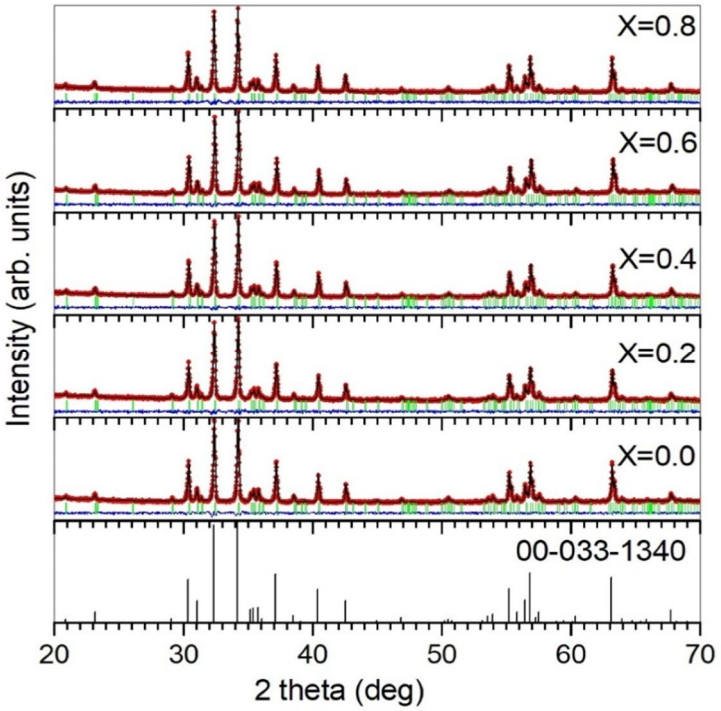


FIG. 1. XRD patterns for $SrFe_{12-2x}Ni_xTi_xO_{19}$ samples.

The initial magnetization curves indicated that Ni-Ti substitution resulted in lowering the mean switching field and softening the magnetic response of the hexaferrites with the increase of x. The magnetic softening was also confirmed by magnetic hysteresis loop measurements on all samples (Fig. 2).

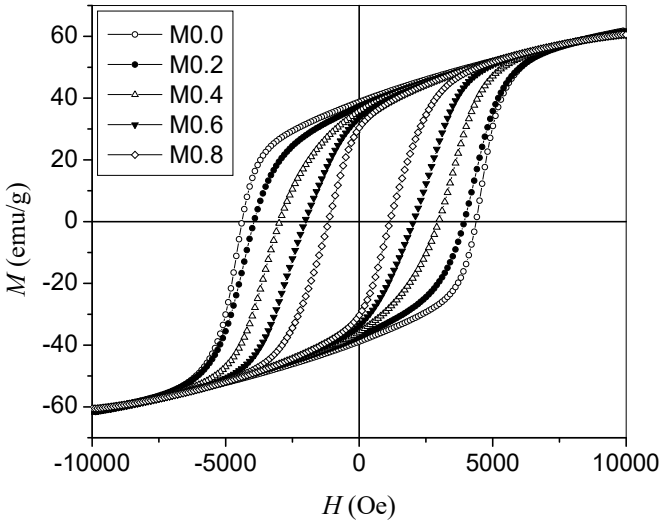


FIG. 2. Hysteresis loops for $SrFe_{12-2x}Ni_xTi_xO_{19}$ samples.

Analysis of the magnetic data revealed a slow decrease of the saturation magnetization (from 67.6 emu/g at $x = 0.0$ to 65.3 emu/g at $x = 0.8$) and remnant magnetization (from 38.8 emu/g at $x = 0.0$ to 30.4 emu/g at $x = 0.8$) with the increase of x. These values, however, remained relatively high for practical applications. The coercivity, on the other hand, exhibited a significant reduction with the increase of x (from 4386 Oe at $x = 0.0$ to 1150 Oe at $x = 0.8$)). The remnant magnetization of ~ 30 – 36 emu/g and intermediate coercivity of ~ 1.2 – 3 kOe for the samples with $0.4 \leq x \leq 0.8$ render these materials suitable for high-density magnetic recording media. The effectiveness of Ni-Ti substitution in reducing the coercivity without appreciably influencing the remnant magnetization is comparable with the reported effectiveness of Co-Ti substitution, thus providing a cheaper alternative by avoiding the use of Co.

The switching field distribution (SFD) revealed a progressive reduction of the mean magnetic anisotropy field, H_a, from 10 kOe at $x = 0.0$ to 2.8 kOe at $x = 0.8$. Fig. 3 shows representative curves of the reduced isothermal remnant magnetization (m_r) and their derivatives representing the SFD, from which the mean anisotropy field was evaluated. The behavior of the SFD and H_a is the main mechanism responsible for the monotonic decrease of the coercivity with the increase of x.

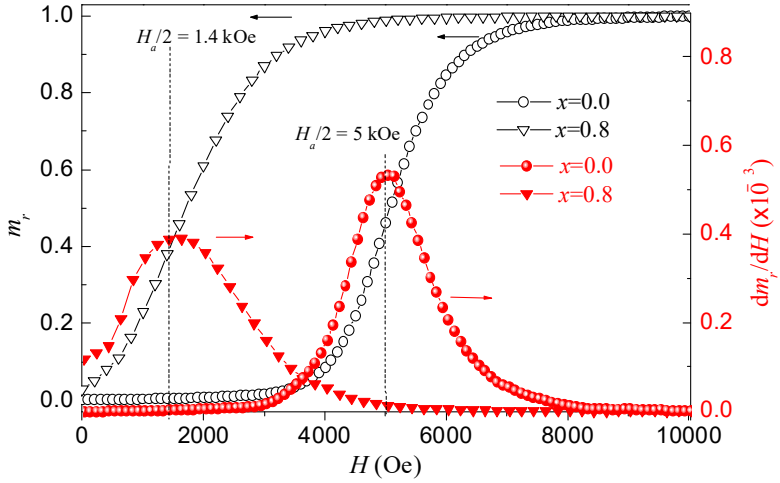


FIG. 3. Representative reduced IRM curves and their derivatives for the samples with $x = 0.0$ and 0.8.

The magnetization induced by an applied field of 100 Oe was measured *versus* temperature for all samples. The results indicated that the Ni-Ti substitution did not lead to a significant reduction of the Curie temperature, rendering the substituted hexaferrites suitable for high-density magnetic recording at relatively high operating temperatures.

Keywords: Hexaferrites, Partial substitution, Nickel, Titanium, High-density magnetic recording.

المقدمة

لقد أدى اكتشاف الاكاسيد المغناطيسية، والدور الهام الذي تلعبه في التطبيقات الصناعية والتكنولوجية، إلى تطوير كبير في إنتاجية التجهيزات التكنولوجية الحديثة، وبروز تطبيقات تكنولوجية جديدة مرتبطة باستخدام أمثل لهذه الأكاسيد [1-4] . وتعد مركبات الفرايت السداسي (hexagonal ferrites, or hexaferrites) جزءاً هاماً من الأكاسيد المغناطيسية التي تمتلك خصائص متباينة تناسب شريحة واسعة من التطبيقات التكنولوجية والصناعية [5-7]. فعلى سبيل المثال، يمكن تعديل الخصائص المغناطيسية للفرايت السداسي من نوع M (M-type hexaferrite, $AFe_{12}O_{19}$; $A^{2+} = Ba^{2+}$, Sr^{2+}, Pb^{2+}) لتناسب المتطلبات اللازمة للاستخدامات المختلفة [7-9]. وعلى وجه الخصوص، يمكن تصنيع فرايت سداسي من نوع M ذي مجال قهري (coercive field, or coercivity, H_c) مرتفع نسبيًا (≤ 4 kOe) وفق المتطلبات اللازمة للمغانط الدائمة (permanent magnets)، وذلك باتباع طرق تحضير مناسبة، واختيار مناسب لأيونات A^{2+}، وإحلال جزئي لأيونات مناسبة مكان أيونات الحديد Fe^{3+} [10, 11]. وفي الوقت ذاته، فإن المواد التي تمتلك مثل هذه المجالات القهرية المرتفعة لا تصلح لوسائط التسجيل المغناطيسي؛ إذ يتطلب التسجيل المغناطيسي عالي الكثافة (high-density magnetic recording) مجالات قهرية في

حدود 1 – 3 kOe [12-16]. إضافة لذلك، فإن المواد اللازمة لهذه التطبيقات تتطلب قيماً مرتفعة نسبياً للمغنطة المتبقية (remnant magnetization, M_r) [12,13]، وهذا يتطلب إجراءات دقيقة تتضمن اختيارات مناسبة لأيونات الإحلال مكان أيونات الحديد نوعا وكمّاً، وطرق التحضير والمعالجة الحرارية اللازمة لضمان الحصول على الخصائص المناسبة لهذه المواد.

وقد وجد أن استبدال مزيج من أيونات الكوبالت والتيتانيوم (Co-Ti substitution) بجزءٍ من أيونات الحديد يؤدي إلى تخفيض المجال القهري للفرايت السداسي إلى المستويات اللازمة للتسجيل المغناطيسي عالي الكثافة دون تأثير سلبي على مقدار مغنطة التشبع (saturation magnetization, M_s) أو المغنطة المتبقية [15, 17-20]. كما وجد الباحثون في هذا المجال أن الاستبدال الجزئي لأيونات أخرى بأيونات الحديد يؤدي إلى خصائص مناسبة للتسجيل المغناطيسي عالي الكثافة [21-24]. وقد أوضحنا حديثاً أن استخدام النحاس كأحد بدائل الحديد في الفرايت السداسي من نوع M يؤدي إلى خصائص مناسبة للتسجيل المغناطيسي عالي الكثافة [25-27]. كما وجد آخرون أن الاستتبدال الجزئي لأيونات النيكل، او مزيج من أيونات النيكل والزنك والروثينيوم (Ni, ZnRu) بأيونات الحديد يؤدي أيضاً إلى خفض المجال القهري إلى المستويات المطلوبة لتطبيقات التسجيل المغناطيسي [28, 29]. وقد ذُكِرَ أن للاستبدال الجزئي لأيونات Ni^{2+} بأيونات الحديد فوائد مختلفة، مثل خفض المعامل الحراري للمجال القهري، إضافة إلى التحكم الأفضل بمغنطة التشبع، والمجال القهري، وتوزيع المجال التقليبي (switching field distribution) [22]. وفي دراسة أخرى، وجد الباحثون أن الاستبدال الجزئي لمزيج من أيونات Ni^{2+}-Sn^{4+} بأيونات الحديد لا يؤدي إلى خصائص مغناطيسية جيدة بالمقارنة مع استبدال أيونات Co^{2+}-Sn^{4+} [23].

ويتضح من استعراض الدراسات السابقة تركيز بعض الباحثين على أثر الاستبدال الجزئي لمزيج من أيونات النيكل ثنائية التكافؤ وأيونات رباعية التكافؤ على الخصائص المغناطيسية للفرايت السداسي من نوع M. ولكن استكتشاف أثر الاستبدال الجزئي لأيونات النيكل والتيتانيوم (Ni-Ti) بأيونات الحديد كان مهملاً مقارنة بحجم الأعمال المكرّسة لدراسة أثر استبدال مزيج الكوبالت والتيتاينيوم في الفرايت السداسي المستخدم في وسائط التسجيل المغناطيسي. ومن الجدير بالذكر أن سعر الكوبالت في السوق العالمي مرتفع، ومعرّض لتغيرات حادة نتيجةً لاحتكار الإنتاج واقتصاره على عدد محدود من المنتجين، مما يستدعي البحث عن مواد بديلة أقل كلفة. وبذلك، فإن الدافع الأساسي لهذه الدراسة ينبع من إمكانية تصنيع مواد متقدمة باستخدام النيكل بدلاً من الكوبالت في وسائط التسجيل المغناطيسي عالي الكثافة، وبالتالي خفض الكلفة المترتبة على تصنيع هذه الوسائط.

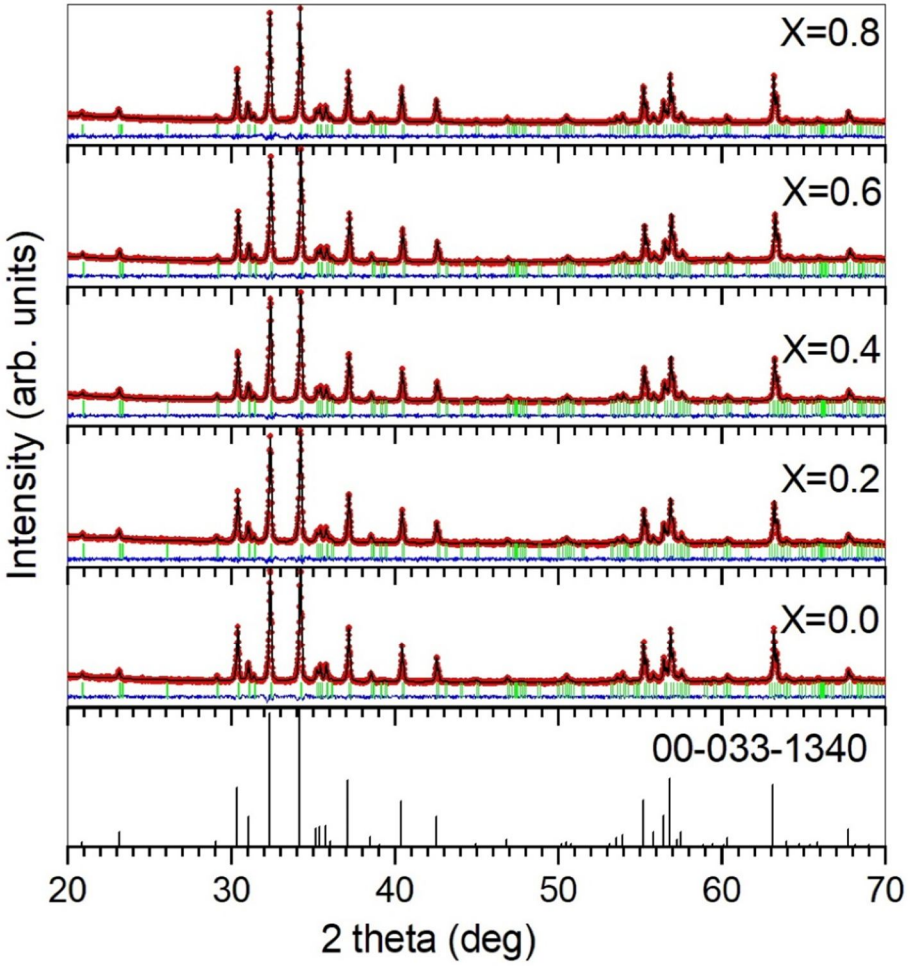
الإجراءات العملية

لتحضير مُركّبات الفرايت السداسي $SrFe_{12-2x}Ni_xTi_xO_{19}$، قمنا في البداية بمزج الكميات المناسبة من مساحيق عالية النقاوة ($\leq 99\%$) من أكسيد الحديد Fe_2O_3، وأكسيد التيتانيوم TiO_2، وأكسيد النيكل NiO، وكربونات السترونشيوم $SrCO_3$، وخلطها وطحنها للحصول على المساحيق الاولية للفرايت بتراكيز مختلفة للبدائل Ni-Ti (x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8). وقد تم طحن هذه المساحيق ميكانيكياً بواسطة مطحنة الكرات (Fritsch Pulverisette-7 ball mill) لمدة 16 ساعة، وبسرعة دورانية مقدارها 250 دورة في الدقيقة. وقد استخدمت لهذا الغرض كرات من الفولاذ المقوّى، وكانت نسبة كتلة الكرات ألى كتلة المسحوق 1:8. بعد ذلك تم تشكيل قرص بقطر مقداره 4 سم من كل مسحوق أولي باستخدام قوة مقدارها 50 kN في مكبس هيدروليكي. وللحصول على الفرايت السداسي بالتفاعل الكيميائي المحفز حرارياً، تم تلبيد القرص على درجة حرارة 1100 °C لمدة ساعتين. وقد استُخدِمت تقنية حيود الأشعة السينية (X-ray diffraction, XRD) لتوصيف مُركّبات الاقراص الملبدة بتوظيف جهاز الحيود من نوع (Philips X'pertPro PW3040/60) واستخدام الأشعة السينية للنحاس (CuK_α (λ = 1.54056 Å). وقد تم مسح أنماط الحيود ضمن المدى الزاوي $20° < 2\theta < 70°$ بخطوات مقدارها 0.02° وبسرعة مقدارها 1°/min. وقد عولجت انماط الحيود بواسطة تحليل ريتفلد (Rietveld analysis) باستخدام برمجية FullProf suite 2000 software للحصول على قيم مصقولة ومحسنة للمعاملات التركيبية (structural parameters) [30]. أما القياسات المغناطيسية، فقد تم إجراؤها باستخدام مقياس مغناطيسي متذبذب (vibrating sample magnetometer) من نوع (VSM MicroMag 3900, Princeton Measurements Corporation).

النتائج والمناقشة

الخواص التركيبية

يبين الشكل 1 أنماط الحيود للعينات المحضرة كافة لأغراض هذه الدراسة. وباستخدام برمجية X'pert HighScore، تمّ التحقق من تشكُّل مركب وحيد في كل عينة، هو فرايت السترونشيوم السداسي ($SrFe_{12}O_{19}$ (SrM؛ إذ توافقت أنماط الحيود كافة مع النمط القياسي (standard pattern, ICDD file: 00-033-1340) لهذا الفرايت، دون ملاحظة اية قمم إضافية قد تعود لأطوار تركيبية أخرى. ويدل ذلك بشكل واضح على إحلال أيونات النيكل Ni^{2+} والتيتانيوم Ti^{4+} مكان الحديد في بُنْية الفرايت السداسي. ويبين تحليل ريتفلد تطابق نمط الحيود المخبري (المُمَثَّل بالنقاط الحمراء) مع النمط النظري (الخط الأسود المتصل) الذي تم حسابه باعتماد التركيب البلوري للفرايت السداسي SrM؛ إذ تظهر جودة التطابق جلياً في الخط الأفقي (باللون الأزرق) الذي يمثل الفرق بين القيم المخبرية والنظرية، والقيم المتدنية لمعامل حسن المطابقة (Goodness of fit, χ^2) كما يتضح من القيم المدرجة في الجدول 1. وتبين القيم المحسنة لثوابت الشبيكة (lattice constants, a and c)، التي تم الحصول عليها من تحليل ريتفلد انخفاضاً طفيفاً ورتيباً مع ازدياد التركيز x، مما يؤدي إلى انخفاض طفيف في حجم خلية الوحدة (unit cell volume V) كما يتضح من القيم المدرجة في الجدول 1. وتتفق قيم ثوابت الشبيكة للعينة النقية ($x = 0$) مع القيم التي حصل عليها آخرون لفرايت السترونشيوم السداسي [34-31]. ومن الجدير بالذكر أن سلوك ثوابت الشبيكة هنا مخالف للتزايد التدريجي لثوابت الشبيكة مع ازدياد نسبة الكوبالت والتيتانيوم (Co-Ti) في الفرايت السداسي من نوع M [35]، وقد يعود ذلك للحجم الأكبر لأيون الكوبالت بالمقارنة مع أيون النيكل [36].



الشكل 1. أنماط حيود الأشعة السينية (XRD) لعينات الفرايت السداسي $SrFe_{12-2x}Ni_xTi_xO_{19}$. وقد تم تضمين النمط القياسي (ICDD file: 00-033-1340) للمقارنة.

الجدول 1. معامل حسن المطابقة (χ^2)، وثوابت الشبيكة a وc، وحجم خلية الوحدة (V)، وقطر الكريستالة (D) لعينات الفرايت السداسي $SrFe_{12-2x}Ni_xTi_xO_{19}$.

x	χ^2	$a = b$ (Å)	c (Å)	V (Å)^3	D (nm)
0.0	1.08	5.8814	23.0355	690.0652	62
0.2	0.95	5.8809	23.0272	689.6941	70
0.4	0.94	5.8796	23.0155	689.0417	66
0.6	1.08	5.8784	23.0116	688.6544	62
0.8	1.61	5.8773	23.0126	688.4088	60

وقد قمنا بتقدير قطر الكريستالة (crystallite diameter, D) من موقع وعرض قمة الحيود الأكثر شدة عند (2θ = 34.1º) باستخدام معادلة شيرر الشهيرة (Scherrer Equation) [37]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos(\theta)} \quad (1)$$

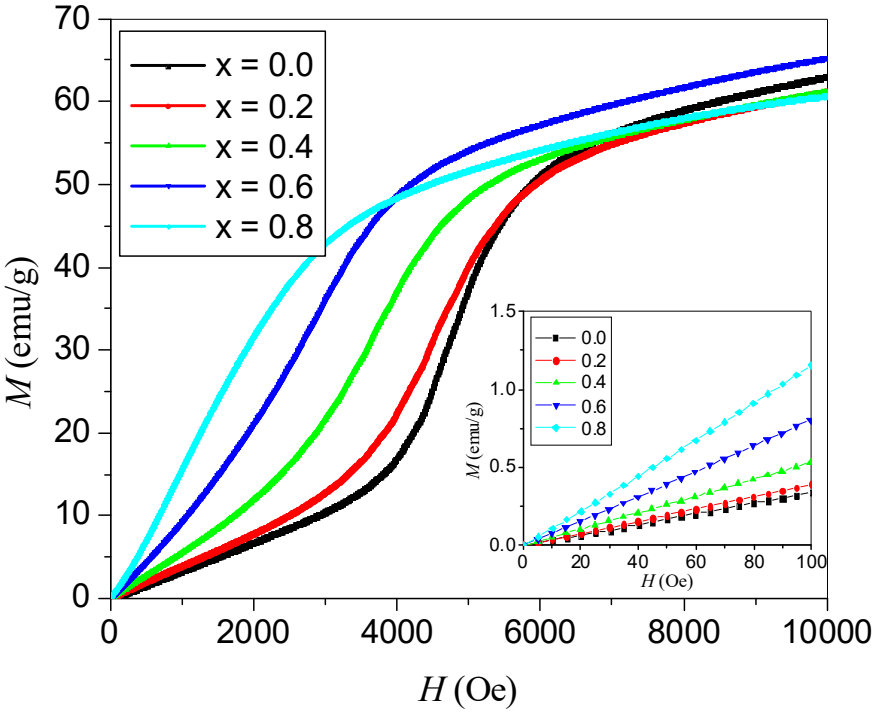
حيث k = 0.94، والطول الموجي للأشعة السينية λ = (1.54056 Å)، وβ تمثل عرض قمة الحيود عند منتصف الشدة العظمى (Full Width at Half Maximum).

ويتضح من النتائج المدرجة في الجدول 1 أن حجم الكريستالة في العينات كافة يقع ضمن مقياس النانو، وأن تعويض أيونات الحديد جزئيًا بأيونات Ni^{2+}-Ti^{4+} لا يؤثر بشكل ملحوظ على حجم الكريستالة؛ فقد تراوحت القيم بين 70 Å – 60 دون أي سلوك منهجي ملحوظ.

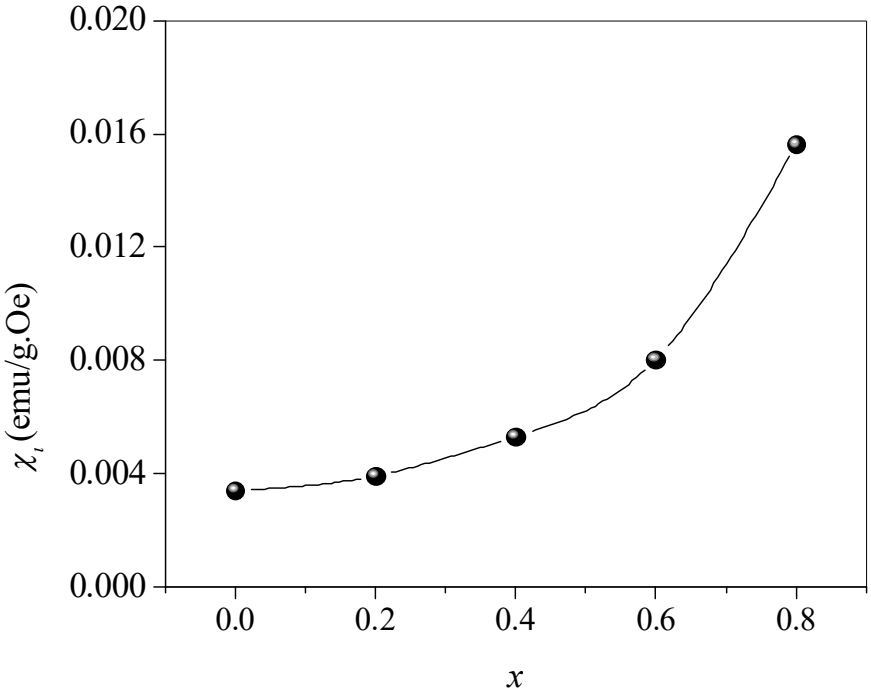
الخواص المغناطيسية

تم قياس منحنيات المغنطة الابتدائية (initial magnetization curves) لجميع العينات كما هو موضح في الشكل 2. ويبين منحنى العينة النقية (x = 0) تزايداً للمغنطة يكاد يكون خطياً مع ازدياد شدة المجال المغناطيسي حتى 3.5 kOe تقريباً. ويدل التزايد الخطي في هذا المدى على أن السلوك المغناطيسي محكوم بالتدوير التدريجي لاتجاه مغنطة النطاقات المغناطيسية (magnetic domains) باتجاه المجال المغناطيسي المطبق ضد تأثير مجال التباين البلوري - مغناطيسي (magnetocrystalline anisotropy). ويجدر بالذكر هنا أن الفرايت السداسي من نوع M أحادي المحور (uniaxial) [2]، وأن الاتجاه السهل (easy direction) لمغنطة النطاق، الذي يحدده التباين البلوري - مغناطيسي، يقع على محور الخلية السداسية، وبذلك فإن هناك اتجاهين سهلين في البلورة السداسية، الزاوية بينهما 180°. ولما كانت الحبيبات المغناطيسية في العينات الملبدة موزعة بشكل عشوائي، فإن عدد النطاقات المغناطيسية في نصف الكرة الخلفية (التي يصنع اتجاه مغنطتها زوايا تزيد على 90° مع اتجاه المجال المطبق) يساوي إحصائياً عدد النطاقات المغناطيسية في نصف الكرة الأمامية. فمع زيادة شدة المجال المطبق اكثر من 3.5 kOe، تبدأ مغنطة النطاقات في نصف الكرة الخلفية بالانقلاب إلى نصف الكرة الأمامية، مما يؤدي إلى ارتفاع حاد في المغنطة مع ازدياد شدة المجال ضمن المدى 6 kOe – 4، كما يتضح من المنحنى المغناطيسي للعينة في الشكل 2. وبعد إتمام عمليات انقلاب مغنطة النطاقات المغناطيسية، وبماتبعة زيادة شدة المجال المطبق، يصبح الارتفاع في المغنطة قليلاً نسبياً، حيث يكون ناجمًا عن تدوير مغنطة النطاقات في نصف الكرة الأمامية، فيميل منحني المغنطة إلى الوصول لمغنطة التشبع تحت تأثير مجالات مغناطيسية عالية الشدة.

ومن ناحية أخرى، وبشكل وصفي، تبين منحنيات العينات التي تضمنت إحلال النيكل والتيتانيوم مكان الحديد أن زيادة نسبة الإحلال تؤدي إلى خفض مجال التباين البلوري - مغناطيسي، والمجال التقليبي، مما يؤدي إلى ارتفاع المغنطة مع زيادة x في مدى المجالات التي تصل شدتها إلى 3.5 kOe (قبل الوصول إلى منطقة الميل نحو التشبع المغناطيسي). وفيما يأتي من هذه الدراسة، سنقدم تفصيلات كمية حول أثر الإحلال على توزيع المجال التقليبي (switching field distribution) ومقدار مجال التباين المغناطيسي (magnetic anisotropy field). وتبين المنحنيات في الشكل الداخلي من الشكل 2 أن العلاقة بين المغنطة وشدة المجال خطيةٌ في منطقة المجالات المنخفضة حتى (100 Oe)، حيث استخدمت لحساب القابلية المغناطيسة الابتدائية (initial magnetic susceptibility, $\chi_i = H/M$). ويبين الشكل 3 أن القابلية المغناطيسية الابتدائية تتزايد بزيادة x، مما يدل على أن الإحلال يؤدي إلى ليونة مغناطيسية (magnetic softening). ومن الجدير بالذكر أن هذا السلوك يتفق مع ارتفاع القابلية الابتدائية بزيادة نسبة Ni^{2+}-Sn^{4+} في الفرايت السداسي [22].



الشكل 2. منحنيات المغنطة الابتدائية لعينات الفرايت السداسي.



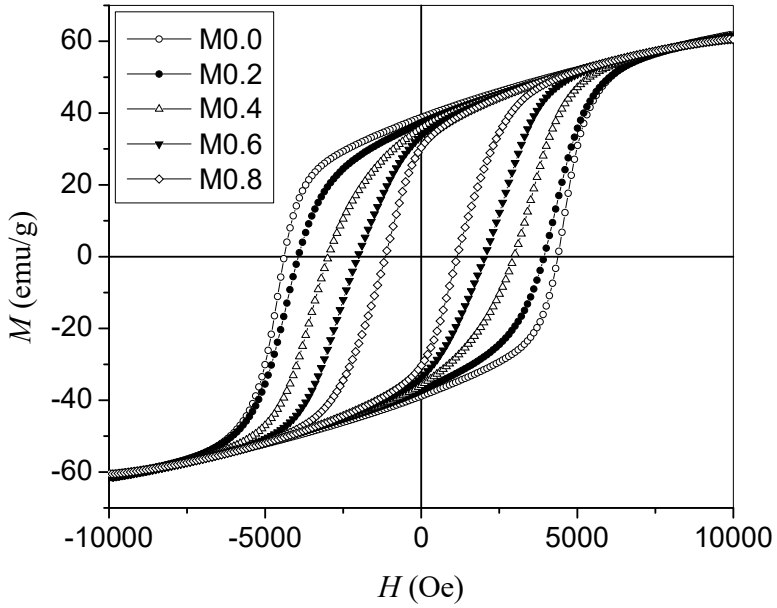
الشكل 3. سلوك القابلية المغناطيسية الابتدائية مع زيادة x في عينات الفرايت السداسي.

واستكمالاً لفهم الخواص المغناطيسية، قيست حلقات التخلّف المغناطيسي (hysteresis loops) لمركبات الفرايت السداسي المحضرة كافة (الشكل 4). وتبين هذه الحلقات انخفاضاً ملحوظاً في كل من المجال القهري (H_c) والمغنطة المتبقية (M_r) مع زيادة x، بينما لم تظهر قيم المغنطة عند المجالات العالية تأثراً ملحوظاً بزيادة تركيز Ni-Ti في العينات. ولأن المغنطة (M) لم تصل إلى مقدار التشبع عند الحدود القصوى للمجال المغناطيسي (10 kOe)، تم حساب مغنطة التشبع (M_s) للعينات باستخدام قانون نهج التشبع (law of approach to saturation) في منطقة المجالات العالية [38, 39]:

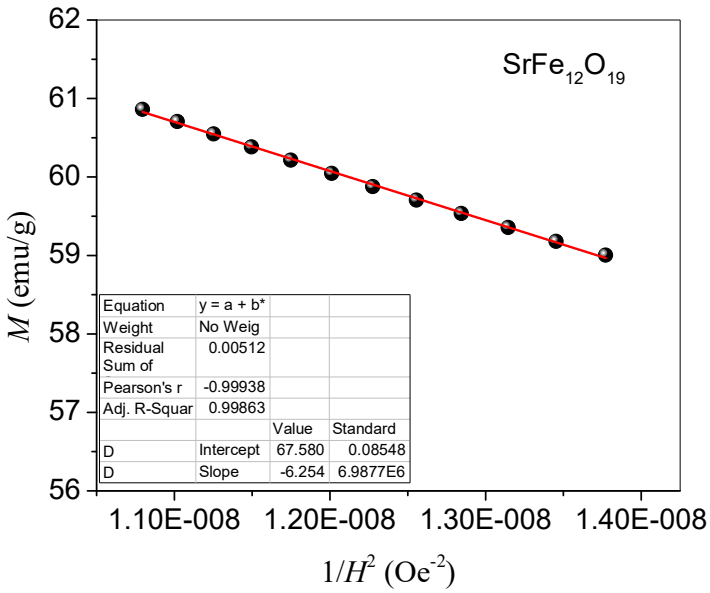
$$M = M_S\left(1 - \frac{A}{H} - \frac{B}{H^2}\right) + \chi H \qquad (2)$$

حيث يمثل A ثابتاً يعتمد على التركيب المجهري والتشوهات البلورية، ويمثل B ثابتاً يعتمد على مقدار مجال التباين البلوري - مغناطيسي، بينما يمثل الحد الأخير في المعادلة (2) مقدار التغير في مغنطة الإشباع للنطاق المغناطيسي عند المجالات العالية جداً (وعادة ما يكون هذا الحد مهملاً في الفرايت السداسي عند مجالات مغناطيسية كالمعتمدة في هذه الدراسة).

وقد أظهرت نتائج التمثيل البياني للمغنطة مع عكس مربع شدة المجال المغناطيسي في منطقة المجالات العالية (M vs. $1/H^2$) سلوكاً خطياً لجميع العينات، ويوضح الشكل 5 مثالاً على هذا السوك الخطي للعينة النقية ($x = 0$). ويدل ذلك على أن أثر التباين البلوري - مغناطيسي يطغى على عمليات المغنطة في مناطق المجالات المرتفعة، وأن اثر العوامل الأخرى يمكن إهماله. ويمكن الحصول على مغنطة التشبع من تقاطع الخط المستقيم الذي يمثل القياسات المخبرية مع محور المغنطة. ويبين الجدول 2 مقادير مغنطة التشبع التي تم الحصول عليها، إضافة إلى قيم المجال القهري والمغنطة المتبقية التي تم الحصول عليها من حلقات التخلف المغناطيسي مباشرة.



الشكل 4. حلقات التخلف المغناطيسي لعينات الفرايت السداسي المختلفة.

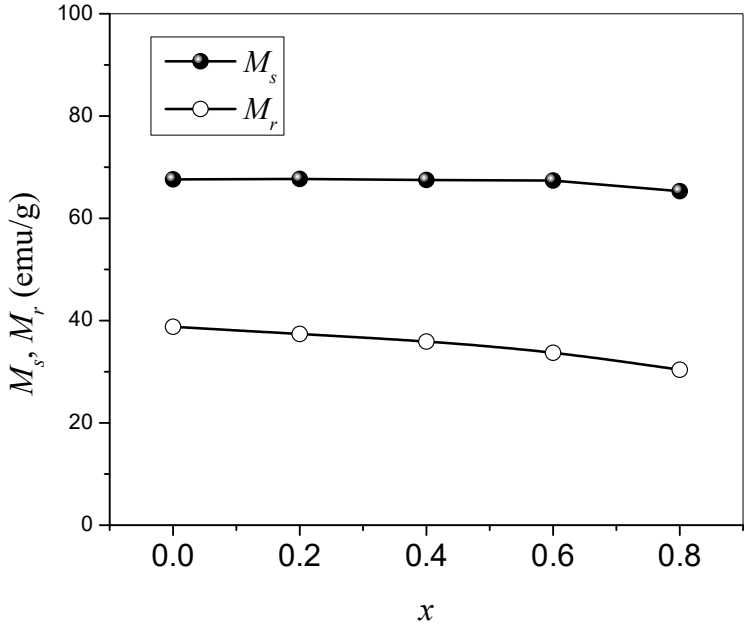


الشكل 5. المواءمة الخطية لاعتماد مغنطة العينة النقية ($x = 0$) على عكس مربع شدة المجال في منطقة المجالات العالية.

الجدول 2. المغنطة المتبقية (M_r)، ومغنطة التشبع (M_s)، والمجال القهري (H_c) لعينات الدراسة.

x	M_r (emu/g)	M_s (emu/g)	H_c (Oe)
0.0	38.8	67.6	4386
0.2	37.4	67.7	3930
0.4	35.9	67.5	2980
0.6	33.7	67.4	2030
0.8	30.4	65.3	1150

ويبين الشكل 6 انخفاضاً طفيفاً في مغنطة التشبع مع زيادة x، بينما كان أثر الإحلال في خفض المغنطة المتبقية أكثر وضوحاً. وبالرغم من ذلك، فإن قيم المغنطة المتبقية ما زالت مرتفعة للأغراض التطبيقية. وقد أبرزت نتائج دراسة سابقة لأثر الإحلال الجزئي للنيكل والتيتانيوم في فرايت الباريوم السداسي انخفاضاً في مغنطة التشبع يزيد على 20% ضمن مدى الإحلال المستخدم في هذه الدراسة [40]. وقد يشير ذلك إلى أن الخواص المغناطيسية لفرايت السترونشيوم السداسي المعالج بإحلال جزئي للنيكل والتيتانوم تتفوق على خصائص فرايت الباريوم السداسي المماثل.



الشكل 6. تغير مغنطة التشبع والمغنطة المتبقية بازدياد x في عينات الفرايت السداسي.

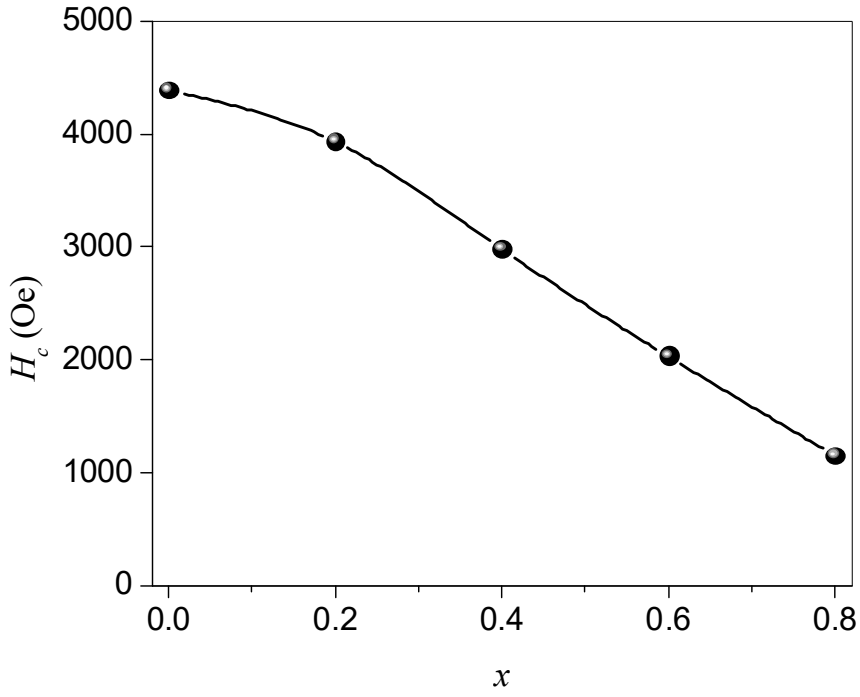
ولتفسير سلوك مغنطة التشبع مع زيادة x، لا بد من أن نأخذ بعين الاعتبار توزيع الأيونات المغناطيسية في المواقع البلورية المختلفة في خلية الوحدة، التي تحتوي على جزيئين من الفرايت السداسي $SrFe_{12}O_{19}$، حيث توجد أيونات الحديد في 24 موضعاً موزعة على خمسة مواقع بلورية مختلفة كالآتي: (2a, $4f_1$, 2b, $4f_2$, 12k) [1, 41, 42]. ونتيجة لتفاعلات التبادل الفائقة بين أيونات الحديد بوساطة أيونات الأكسجين (superexchange interactions)، تتجه العزوم المغناطيسية (magnetic moments) للأيونات المتموضعة في المواقع 2a, 2b, 12k باتجاه اللف الأعلى (spin-up)، بينما تتجه عزوم الأيونات المتموضعة في المواقع $4f_1$, $4f_2$ باتجاه اللف الأسفل (spin-down). وبهذا، فإن العزوم المغناطيسية في الفرايت السداسي عند درجة حرارة الصفر المطلق (لتجنب أثر التحريض الحراري thermal agitation) تصطف في خط مستقيم لتشكل هيكلاً مغناطيسياً خطياً (collinear magnetic structure). وبالتالي، يمكن حساب العزم المغناطيسي المحصل لجزيء الفرايت السداسي عند الصفر

المطلق باستخدام نموذج غورتر (Gorter's model) [43]:

$$\vec{m} = \vec{m}_{2a} + \vec{m}_{2b} + \vec{m}_{12k} - \vec{m}_{4f_1} - \vec{m}_{4f_2} \quad (3)$$

وباعتماد هذا النموذج، ومقدار العزم المغناطيسي (5 μ_B) لأيون الحديد Fe^{3+}، فإن العزم المحصل لجزيء الفرايت السداسي يساوي 20 μ_B، وهذا يكافئ مغنطة تشبع مقدارها 100 emu/g، تم الحصول عليها عمليًا من خلال دراسات سابقة [44, 45]. وبارتفاع درجة حرارة العينة، تنخفض مغنطة التشبع لتصل إلى 72 emu/g عند درجة حرارة الغرفة [2]. ويمكن تغيير مغنطة التشبع للفرايت السداسي بتعويض أيونات الحديد جزئياً بأيونات أخرى. فإحلال أيونات غير مغناطيسية كالتيتانيوم، أو أيونات تمتلك عزمًا مغناطيسياً أقل من عزم أيون الحديد كالنيكل (2 μ_B) في مواقع اللف الأسفل ($4f_1$ أو $4f_2$) يؤدي إلى ارتفاع مغنطة التشبع، بينما يؤدي إحلال هذه الأيونات في مواقع اللف الأعلى إلى انخفاض مغنطة التشبع. وبهذا، فإن عدم تغير مغنطة التشبع بزيادة تركيز النيكل والتيتانيوم إلى $x = 0.6$ في عينات الدراسة يدل على أن هذه الأيونات تتوزع بشكل عشوائي بين مواقع اللف الأعلى واللف الأسفل. ويتفق هذا الاستنتاج مع نتائج حيود النيوترونات التي أظهرت أن أيونات التيتانيوم تتوزع بالتساوي بين مواقع اللف الأسفل $4f_2$ ومواقع اللف الأعلى 12k [46]. كما بينت دراسات أخرى أن أيونات النيكل تحتل المواقع البلورية 2a و$4f_2$ و12k، ويزداد تفضيل مواقع اللف الأعلى 12k بزيادة تركيز أيونات النيكل [23, 40, 47]. وتؤدي الزيادة في الإحلال في مواقع اللف الأعلى إلى انخفاض في مغنطة التشبع، ما يفسر الانخفاض المشاهد للعينة ($x = 0.8$).

ومن ناحية أخرى، فإن زيادة x أدت إلى انخفاض ملحوظ في مقدار المجال القهري من 4386 Oe عند $x = 0$، الأمر الذي يتفق مع نتائج الدراسات السابقة [7, 48, 49]، إلى 1150 Oe عند $x = 0.8$ كما يتضح من القيم المدرجة في الجدول 2 والممثلة في الشكل 7. ونظرًا لأن المجال القهري في مدى الإحلال $x = 0.4 – 0.8$ تراوح بين 1.15 – 2.98 kOe، والمغنطة المتبقية بين 30.4 – 35.9 emu/g، فإن نتائج هذه الدراسة تدل على أن الإحلال الجزئي للنيكل والتيتانيوم في فرايت السترونشوم السداسي يتيح الحصول على مواد مهمة لتطبيقات التسجيل المغناطيسي عالي الكثافة، التي تحتاج إلى مغنطة متبقية مقدارها 20 emu/g في الحد الأدنى، ومجالات قهرية ضمن المدى 1 – 3 kOe [12, 13]. وتشبه فعالية إحلال Ni-Ti في خفض المجال القهري للفرايت السداسي دون تأثير كبير على المغنطة المتبقية تلك الفعالية لإحلال Co-Ti، المستخدم تقليديًا في مواد التسجيل المغناطيسي [7, 19, 50]، وتتيح (بتجنب استخدام الكوبالت مرتفع السعر) فرص خفض كلفة مواد التسجيل المغناطيسي عالي الكثافة.

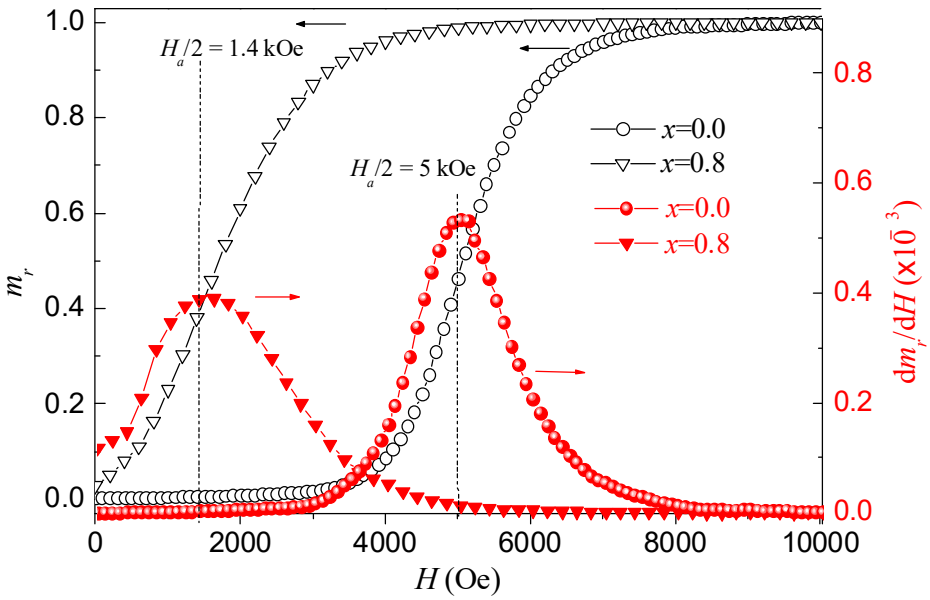


الشكل 7. سلوك المجال القهري للفرايت السداسي مع ازدياد تركيز الكوبالت والتيتانيوم (x).

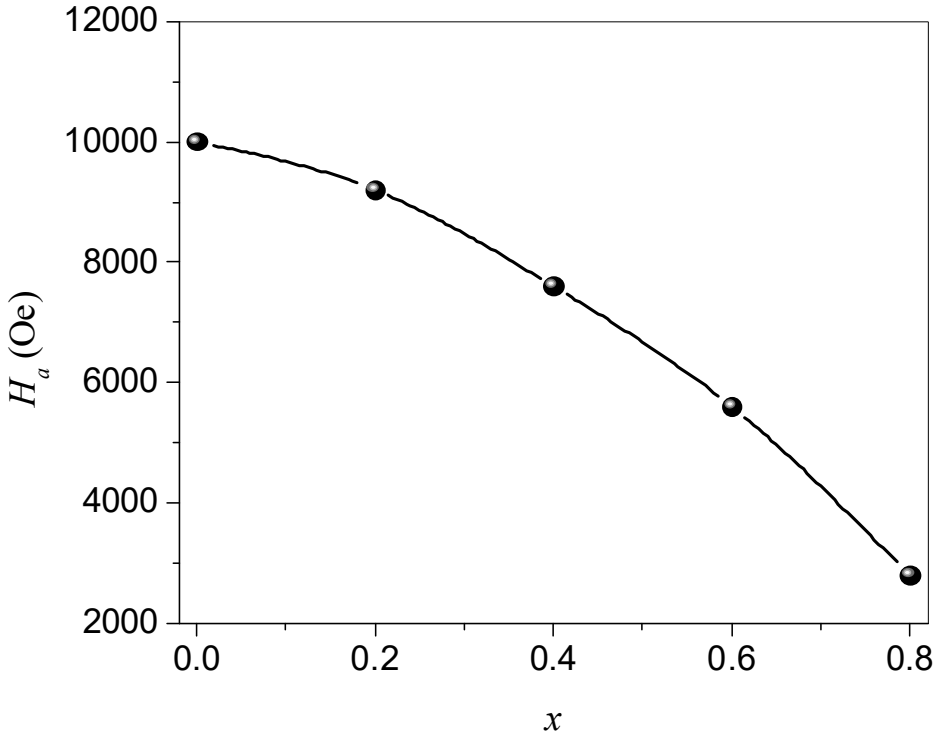
ويعتمد المجال القهري على عوامل خارجية (extrinsic) ترتبط بالظروف التجريبية لتصنيع العينات، وأخرى لدنية (intrinsic) أهمها مجال التباين البلوري-مغناطيسي. ويتناسب المجال القهري لنظام من الحبيبات وحيدة النطاق المغناطيسي (single magnetic domain particles) تناسباً طردياً مع مجال التباين المغناطيسي (magnetic anisotropy field H_a)، الذي يعتمد بدوره على مجال التباين البلوري - مغناطيسي وشكل الحبيبات المغناطيسية [42]. وبذلك يمكن خفض المجال القهري إلى القيم المرغوبة بتعويض بعض الأيونات التي تؤدي إلى خفض مجال التباين في الفرايت السداسي. ويمكن حساب اقتران توزيع مجال التباين المغناطيسي $f(H_a)$ وفقاً للمنهجية الموضحة في دراسات سابقة [51, 52]، من مشتقة منحنى المغنطة المتبقية، أو ما يعرف باقتران توزيع المجال التقليبي (switching field distribution, SFD) [52]:

$$f(H_a) = \left[\frac{dm_r}{dH}\right]_{H=\frac{H_a}{2}} \quad (4)$$

حيث $m_r = M_r(H)/M_{rs}$ هي النسبة بين المغنطة المتبقية $M_r(H)$ بعد إطفاء مجال مطبق H، والمغنطة المتبقية القصوى M_{rs} التي تنتج بعد إطفاء المجال المغناطيسي الأقصى. ويبين الشكل 8 منحنيات المغنطة المتبقية، واقترانات توزيع المجال التقليبي في العينتين (x = 0.0, 0.8) على سبيل المثال. ويتم تقدير معدّل مجال التباين الفعال (mean effective anisotropy field) من ضعف شدة المجال عند قمة اقتران التوزيع. ويبين الشكل 8 انخفاضاً كبيراً في معدل مجال التباين من 10 kOe إلى 2.8 kOe عند زيادة x من 0.0 إلى 0.8. كما يبين الشكل 9 تناقصاً مضطرداً في مجال التباين مع زيادة x، يتفق مع التزايد المضطرد للقابلية المغناطيسية الابتدائية، مؤكداً دور أيونات النيكل والتيتانيوم في إحداث ليونة مغناطيسية في الفرايت السداسي. ويؤدي هذا التناقص في مجال التباين إلى تناقص في المجال القهري كما أظهرت نتائج هذه الدراسة. ولكن المتمعن في النتائج يرى أن مقدار المجال القهري كان دون القيمة 0.48 H_a المتوقعة من نموذج ستونر - وولفارث لنظام عشوائي من الحبيبات المغناطيسية أحادية النطاق (randomly oriented single domain particles)، وقد يعزى ذلك لاتساع انتشار اقتران المجال التقليبي (width of the switching field distribution) [52].



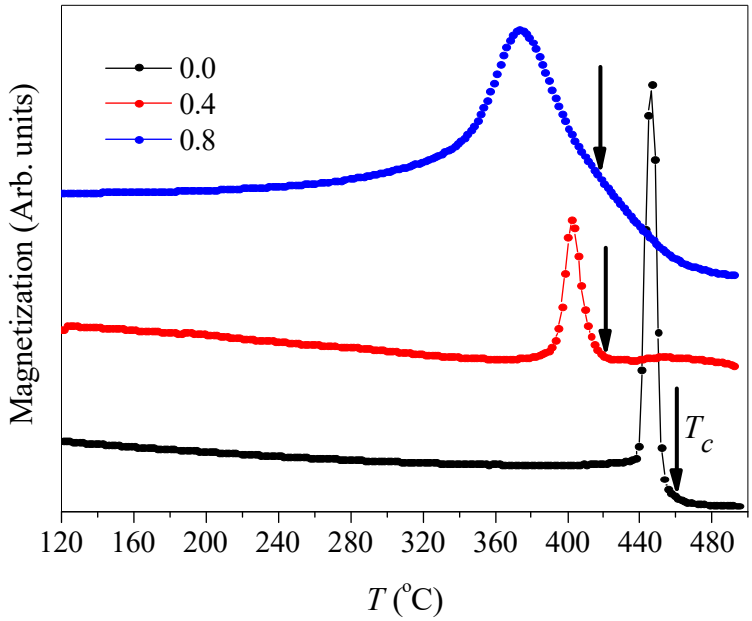
الشكل 8. منحنيات المغنطة المتبقية ومشتقاتها للعينتين x = 0.0 and 0.8.



الشكل 9. تغير معدل مجال التباين المغناطيسي الفعّال مع تركيز النيكل والتيتانيوم (x).

درجة حرارة كوري

تعتمد مغنطة الطور المغناطيسي على درجة حرارة العينة المقاسة، وتهبط المغنطة بشكل حاد إلى الصفر عند درجة حرارة كوري (Curie Temperature, T_c) حيث يتحول الطور المغناطيسي إلى طورٍ بارامغناطيسي عندما تتغلب الطاقة الحرارية على طاقة التفاعلات المغناطيسية. ولما كانت درجة حرارة كوري صفةً مميزةً للطور المغناطيسي، فإن قياسات المغنطة مع تغيير درجة حرارة العينة تستخدم لتحديد طبيعة العينة من حيث الأطوار المغناطيسية الموجودة فيها، وتعتبر منهجية مهمة لتوصيف العينة، ورافداً أساسيًا للدراسات التركيبية باستخدام الأشعة السينية أو حيود النيوترونات. وبناءً على ذلك، قيس تأثير درجة الحرارة على المغنطة الناجمة عن تطبيق مجال مغناطيسي ضعيف (100 Oe) في العينات كافة، ويبين الشكل 10 أمثلة على المنحنيات التي تم الحصول عليها. وتبين هذه المنحنيات وجود طورٍ مغناطيسي وحيد في كل عينة، مما يؤكد نتائج الدراسة التركيبية باستخدام حيود الأشعة السينة التي أظهرت طوراً بلوريًا وحيداً في كل عينة. كما تبين المنحنيات ظهور قمم هوبكنسون (Hopkinson peaks) قبل الهبوط الحاد عند الاقتراب من درجة حرارة كوري، ما يدل على وجود حبيبات فائقة البارامغناطيسية (superparamagnetic) في العينات [53]. وتبين المنحنيات أيضاً انخفاض القمم واتساعها تدريجيًا مع زيادة x، وقد يُعزى ذلك لانخفاض مستوى التجانس المغناطيسي (magnetic inhomogeneity) الناجم عن التوزيع الإحصائي لأيونات النيكل والتيتانيوم في المواقع البلورية المختلفة. وقد بينت نتائج هذه الدراسة أن درجة حرارة كوري (460 °C) للعينة النقية تتفق مع نتائج الدراسات السابقة لفرايت السترونشيوم السداسي [2]، وأن درجة حرارة كوري تنخفض مع ازدياد x لتصل إلى 422 °C للعينة $x = 0.4$. وبزيادة قيمة x، لوحظ اتساع انتشار درجة حرارة التحول من الطور المغناطيسي إلى الطور البارامغناطيسي كما يتضح من منحنى العينة $x = 0.8$ في الشكل 10، ولكن معدل درجة حرارة كوري (حيث يشير السهم)، وموقع قمة هوبكنسون يتغيران بشكل أبطأ في المدى $x = 0.4 – 0.8$. ويدل الانخفاض في درجة حرارة كوري على انخفاض شدة تفاعلات التبادل الفائقة (superexchange interactions) نتيجة لإحلال أيونات النيكل والتيتانيوم مكان الحديد.



الشكل 10. أمثلة على اعتماد المغنطة الناجمة عن تأثير مجال مغناطيسي ضعيف (100 Oe) على درجة الحرارة.

الاستنتاجات

لقد تم تحضير عينات فرايت السترونشيوم السداسي الذي يحتوي على تراكيز مختلفة من أيونات النيكل والتيتانيوم باستخدام منهجية الطحن الميكانيكي والتلبيد على درجة حرارة مقدارها 1100 °C. وقد تم التحقق من أحادية الطور البلوري المغناطيسي في كل عينة باستخدام حيود الأشعة السينية واعتماد المغنطة على درجة الحرارة. وقد أظهرت نتائج هذه الدراسة أن التعويض الجزئي لأيونات الحديد بأيونات النيكل والتيتانيوم لا يؤثر سلباً على مقدار مغنطة التشبع أو المغنطة المتبقية، فيما يؤدي هذا التعويض إلى خفض المجال القهري إلى المستويات اللازمة لتطبيقات التسجيل المغناطيسي عالي الكثافة. وبهذا فإن المواد المحضرة مرشحة لتحل محل الفرايت السداسي الذي يحتوي على الكوبالت والتيتانيوم المستخدم في هذه التطبيقات، وبالتالي خفض الكلفة المترتبة على تصنيع وسائط التسجيل المغناطيسي عالي الكثافة.

شكر وتقدير

يتقدم سامي محمود بالشكر والتقدير للجامعة الأردنية على الدعم الذي قدمته له خلال سنة التفرغ العلمي التي قضاها في جامعة ولاية ميشيغان في الولايات المتحدة الأمريكية.

المراجع

[1] Smit, J. and Wijn, H.P.J., "Ferrites", (Wiley, New York, 1959).

[2] Pullar, R.C., Progress in Materials Science, 57 (2012) 1191.

[3] Özgür, Ü., Alivov, Y. and Morkoç, H., Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 20 (2009) 789.

[4] Mahmood, S.H., "Permanent Magnet Applications", in: S.H. Mahmood and I. Abu-Aljarayesh (Eds.), Hexaferrite Permanent Magnetic Materials, (Materials Research Forum LLC, Millersville, PA, USA, 2016), pp. 153-165.

[5] Harris, V.G., Geiler, A., Chen, Y., Yoon, S.D., Wu, M., Yang, A., Chen, Z., He, P., Parimi, P.V. and Zuo, X., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 321 (2009) 2035.

[6] Kamishima, K., Hosaka, N., Kakizaki, K. and Hiratsuka, N., Journal of Applied Physics, 109 (2011) 013904.

[7] Mahmood, S.H. and Bsoul, I., "Tuning the magnetic properties of M-type hexaferrites", in: R.B. Jotania and S.H. Mahmood (Eds.) Magnetic Oxides and Composites, (Materials Research Forum LLC, Millersville, PA, USA, 2018), pp. 49-100.

[8] Topal, U., Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 25 (2012) 1485.

[9] Topal, U., Physica B: Condensed Matter, 407 (2012) 2058.

[10] Mahmood, S.H., "Ferrites with High Magnetic Parameters", in: S.H. Mahmood and I. Abu-Aljarayesh (Eds.), Hexaferrite Permanent Magnetic Materials, (Materials Research Forum LLC, Millersville, PA, USA, 2016), pp. 111-152.

[11] Rai, B.K., Mishra, S.R., Nguyen, V.V. and Liu, J.P., Journal of Alloys and Compounds, 550 (2013) 198.

[12] Bate, G., "Recording materials", in: P. E. Wohlfarth (Ed.), Ferromagnetic materials, (North-Holland Publishing Company, New York, 1980), pp. 381-508.

[13] Bate, G., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 100 (1991) 413.

[14] Sui, X., Scherge, M., Kryder, M.H., Snyder, J.E., Harris, V.G. and Koon, N.C., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 155 (1996) 132.

[15] Kubo, O., Ido, T. and Yokoyama, H., Magnetics, IEEE Transactions, 18 (1982) 1122.

[16] Chantrell, R. and O'Grady, K., Journal of Physics D: Applied Physics, 25 (1992) 1.

[17] Thompson, S., Shirtcliffe, N.J., O'Keefe, E.S., Appleton, S. and Perry, C.C., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 297 (2005) 100.

[18] Batlle, X., Obradors, X., Rodriguez-Carvajal, J., Pernet, M., Cabanas, M.V. and Vallet, M., Journal of Applied Physics, 70 (1991) 1614.

[19] Gruskova, A., Slama, J., Dosoudil, R., Kevicka, D., Jančárik, V. and Toth, I., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 242 (2002) 423.

[20] Kakizaki, K., Hiratsuka, N. and Namikawa, T., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 176 (1997) 36.

[21] Kubo, O. and Ogawa, E., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 134 (1994) 376.

[22] Gonzalez-Angeles, A., Mendoza-Suarez, G., Gruskova, A., Toth, I., Jančárik, V., Papanova, M. and Escalante-Garcı́, J., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 270 (2004) 77.

[23] Lisjak, D. and Drofenik, M., Journal of the European Ceramic Society, 24 (2004) 1841.

[24] González-Angeles, A., Mendoza-Suárez, G., Grusková, A., Sláma, J., Lipka, J. and Papánová, M., Materials Letters, 59 (2005) 1815.

[25] Mahmood, S.H., Awadallah, A.M., Maswadeh, Y. and Bsoul, I., IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 92 (2015) 012008.

[26] Mahmood, S.H., Ghanem, A.A., Bsoul, I., Awadallah, A. and Maswadeh, Y., Materials Research Express, 4 (2017) 036105.

[27] Awadallah, A.M., Mahmood, S.H., Maswadeh, Y., Bsoul, I., Awawdeh, M., Mohaidat, Q.I. and Juwhari, H., Materials Research Bulletin, 74 (2016) 192.

[28] Singhal, S., Garg, A.N. and Chandra, K., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 285 (2005) 193.

[29] González-Angeles, A., Mendoza-Suarez, G., Grusková, A., Lipka, J., Papanova, M. and Slama, J., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 285 (2005) 450.

[30] Rodriguez-Carvajal, J., IUCR Newsletter, 26 (2001) 12.

[31] Tabatabaie, F., Fathi, M., Saatchi, A. and Ghasemi, A., Journal of Alloys and Compounds, 474 (2009) 206.

[32] Obradors, X., Solans, X., Collomb, A., Samaras, D., Rodriguez, J., Pernet, M. and Font-Altaba, M., Journal of Solid State Chemistry, 72 (1988) 218.

[33] Kalogirou, O., Haack, G., Röhl, B. and Gunβer, W., Solid State Ionics, 63 (1993) 528.

[34] The, G.B., Wong, Y.C. and Tilley, R.D., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 323 (2011) 2318.

[35] Kuznetsov, M., Pankhurst, Q. and Parkin, I., Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 12 (2001) 533.

[36] Shannon, R.D., Acta Crystallographica A, 32 (1976) 751.

[37] Warren, B.E., "X-ray Diffraction", (Addison-Wesley, Reading, Massachsetts, 1969).

[38] Cullity, B.D. and Graham, C.D.,"Introduction to magnetic materials", 2nd ed., (John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2011).

[39] Awadallah, A.M., Mahmood, S.H., Maswadeh, Y., Bsoul, I. and Aloqaily, A.N., IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 92 (2015) 012006.

[40] Yang, Z.H., Wang, C.S., Li, X.H. and Zeng, H.X., Materials Science and Engineering: B, 90 (2002) 142.

[41] Maswadeh, Y., Mahmood, S.H., Awadallah, A.M. and Aloqaily, A.N., IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 92 (2015) 012019.

[42] Mahmood, S.H.,"Properties and Synthesis of Hexaferrites", in: S.H. Mahmood and I. Abu-Aljarayesh (Eds.), Hexaferrite Permanent Magnetic Materials, (Materials Research Forum LLC, Millersville, PA, USA, 2016), pp. 74-110.

[43] Gorter, E., Proceedings of the IEE-Part B: Radio and Electronic Engineering, 104 (1957) 255.

[44] Alsmadi, A.M., Bsoul, I., Mahmood, S.H., Alnawashi, G., Al-Dweri, F.M., Maswadeh, Y. and Welp, U., Journal of Alloys and Compounds, 648 (2015) 419.

[45] Alsmadi, A.M., Bsoul, I., Mahmood, S.H., Alnawashi, G., Prokeš, K., Siemensmeyer, K., Klemke, B. and Nakotte, H., Journal of Applied Physics, 114 (2013) 243910.

[46] Wartewig, P., Krause, M., Esquinazi, P., Rösler, S. and Sonntag, R., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 192 (1999) 83.

[47] Gruskova, A., Lipka, J., Papanova, M., Kevicka, D., Gonzalez, A., Mendoza, G., Toth, I. and Slama, J., Hyperfine Interactions, 156 (2004) 187.

[48] Bsoul, I., Mahmood, S.H., Lehlooh, A.-F. and Al-Jamel, A., Journal of Alloys and Compounds, 551 (2013) 490.

[49] Grusková, A., Jancarik, V., Slama, J. and Usakova, M., Acta Physica Polonica-Series A: General Physics, 113 (2008) 557.

[50] Mendoza-Suarez, G., Corral-Huacuz, J., Contreras-Garcı́a, M. and Juarez-Medina, H., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 234 (2001) 73.

[51] Bsoul, I., Mahmood, S.H. and Lehlooh, A.F., Journal of Alloys and Compounds, 498 (2010) 157.

[52] Pfeiffer, H. and Schüppel, W., Physica Status Solidi (a), 119 (1990) 259.

[53] Mahmood, S.H. and Bsoul, I., EPJ Web of Conferences, 29 (2012) 00039.