

بررسی مکانیزم تشکیل، خواص مغناطیسی و ریز ساختاری هگزافریت کلسیم

بهزاد آبشت، علی بیت الهی، سید محمد میر کاظمی

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

abasht@gmail.com

چکیده: در این تحقیق هگزافریت کلسیم، جایگزین شده با لاتانم، با فرمول شیمیایی $Ca_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0/0$ تا $0/6$) در این تحقیق هگزافریت کلسیم، جایگزین شده با لاتانم، با فرمول شیمیایی $Ca_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0/0$ تا $0/6$) و نسبت مولی Fe^{+3}/Ca^{+2} برابر ۱۱، به روش هم‌رسوبی شیمیایی سنتز شد. محلول حاوی نیترات کلسیم، نیترات آهن و نیترات لاتانم توسط محلول هیدروکسید سدیم در دمای محیط رسوب داده شد. رسوب به دست آمده در دمای 1200 درجه سانتیگراد و زمان نگهداری یک ساعت، در اتمسفر هوا کلسینه شد. تاثیر روش سنتز و جایگزینی لاتانم بر روی مکانیزم تشکیل هگزافریت کلسیم، مورفولوژی و خواص مغناطیسی آن، توسط روش‌های پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و مغناطیس‌سنج با نمونه ارتعاشی (VSM) مورد مطالعه قرار گرفت. فاز هگزافریت کلسیم، با اندازه ذرات کمتر از 2 میکرومتر، از تجزیه $CaO.2Fe_2O_3$ توسط افزودنی لاتانم تشکیل شد که میزان آهنربایی و میدان پسماندزادی نمونه بهینه (CFL) به ترتیب برابر با $50/65 \text{ emu.g}^{-1}$ و $210/91 \text{ Oe}$ بود. همچنین مطابق با فرمول $Ca_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$ ، میزان تبلور فاز هگزافریت کلسیم در نمونه‌ها، با افزایش x از $0/2$ تا $0/4$ افزایش و برای مقادیر بالاتر x کاهش یافت.

کلید واژه: هگزافریت کلسیم، مکانیزم تشکیل، هم‌رسوبی، خواص مغناطیسی.

۱- مقدمه

فریت‌های هگزگونال نوع M به صورت $MFe_{12}O_{19}$ ($M=Ba, Sr, Pb$) با ساختار مگنتوپلمبایت^۱ در دسته‌بندی فریت‌های مغناطیسی به گروه مواد سخت مغناطیس تعلق دارند و دارای کاربردهای وسیعی به عنوان آهنرباهای دائم، حافظه‌های مغناطیسی، قطعات میکروویو و غیره می‌باشند [۱].

مطابق با دیاگرام فازی سیستم $CaO-Fe_2O_3$ [۲]، هیچ فریت هگزگونالی از نوع M بر خلاف شباهت نزدیک شیمیایی کلسیم با استرانسیم و باریم، وجود ندارد. این موضوع می‌تواند به دلیل شعاع یونی کوچکتر Ca^{+2} ($0/106$ نانومتر) در مقایسه با Ba^{+2} ($0/143$ نانومتر) و Sr^{+2} ($0/127$ نانومتر) باشد [۳]. همچنین با توجه به دیاگرام فازی سیستم مذکور، در دمای بالای 1100 درجه سانتیگراد، تقابل مابین CaO و Fe_2O_3 به طور کامل رخ داده و موجب تشکیل مخلوطی از فریت‌ها $2CaO.Fe_2O_3$ و $CaO.Fe_2O_3$ می‌گردد [۴].

اچینوس^۲ و همکارانش [۵، ۶]، کشف کردند که هگزافریت کلسیم می‌تواند به وسیله افزودن مقادیر کم اکسید لاتانم تشکیل

¹ Magnetoplumbite

² Ichinose

شود. اگر چه یاماموتو^۱ و همکاران [۷] و لتگرینگ^۲ و همکاران [۸] مطالعات وسیعی درباره هگزافریت کلسیم انجام داده‌اند، اما مکانیزم تشکیل آن را مشخص نکرده‌اند. فانگ^۳ و همکاران [۵]، مکانیزم احتمالی برای تشکیل هگزافریت کلسیم ارائه داده‌اند که در آن $\text{CaO-2Fe}_2\text{O}_3$ نقش آغازگر را بازی می‌کند.

به منظور حذف مرحله خردایش و جلوگیری از ناهمگنی شیمیایی نامطلوب ناشی از روش‌های معمول سنتز مواد سرامیکی، روش شیمیایی هم‌رسوبی، روشی مناسب جهت تولید هگزافریت با خواص مناسب و هزینه تولید پایین است. از ویژگی‌های مهم این روش، اختلاط مواد اولیه در مقیاس یونی است بدین ترتیب جوانه زنی و تبلور در دمای پایین‌تر رخ می‌دهد [۹]. با توجه به بررسی‌های صورت گرفته، تعداد مقالات منتشر شده در زمینه هگزافریت کلسیم محدود می‌باشد. لذا روند عملی این تحقیق به گونه‌ای طراحی شده است که به بررسی تاثیر روش سنتز هم‌رسوبی شیمیایی همراه با افزودنی اکسید لانتانم بر روی مکانیزم تشکیل، خواص مغناطیسی و ریزساختار هگزافریت کلسیم پرداخته شود.

۲- فعالیت‌های تجربی

نیترات آهن و مقادیر متفاوتی از نیترات کلسیم و نیترات لانتانم به طور جداگانه، مطابق با فرمول $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($X=0/0$ تا $0/6$) و نسبت مولی $\text{Fe}^{+3}/\text{Ca}^{+2}$ برابر ۱۱، در آب دیونیزه حل شدند. پس از این مرحله، ابتدا محلول نیترات کلسیم و به دنبال آن محلول نیترات لانتانم، به داخل محلول نیترات آهن اضافه شد و برای همگنی بیشتر به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. با تزریق محلول حاوی یون‌های Ca^{+2} ، Fe^{+3} و La^{+3} ، به داخل محلول قلیایی هیدروکسید سدیم ۲ مولار در دمای محیط، رسوب تشکیل شد. برای دستیابی به یکنواختی بیشتر، محلول قلیایی حاوی رسوب، به مدت ۵ ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. رسوب تشکیل یافته با استفاده از کاغذ صافی و طی چندین مرحله شستشو با آب دیونیزه جهت رساندن pH به حالت نرمال، از محلول قلیایی جدا شده و به مدت ۲۴ ساعت در داخل آون دمای ۸۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد. رسوب خشک شده، شدیداً آگلومره بود، به همین منظور قبل از مرحله کلسیناسیون در داخل هاون عقیق نرم‌سایی شد. مرحله کلسیناسیون به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد در داخل کوره مافلی انجام شد. تاثیر جایگزینی لانتانم بر روی تشکیل هگزافریت کلسیم، مورفولوژی و خواص مغناطیسی آن توسط روش‌های پراش اشعه ایکس (CoK_α -XRD) (طول موج ۱/۷۸۹ آنگستروم) مدل Philips-Xperto میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA//TESCAN و مغناطیس‌سنج با نمونه ارتعاشی (VSM) مدل MDK مورد مطالعه قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

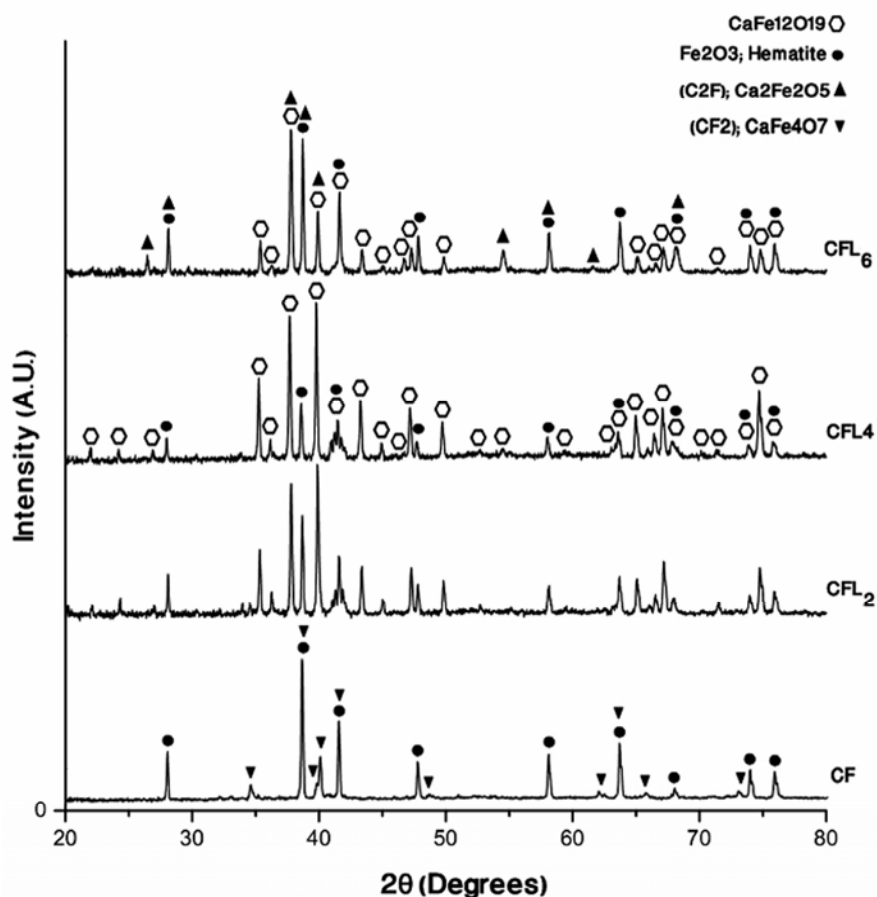
بر اساس نتایج کارهای قبلی [۵]، [۱۰] مشخص گردید که جهت تشکیل هگزافریت کلسیم، عملیات کلسیناسیون باید در دمای

¹ Yamamoto

² Lotgering

³ Fang

بالتر از ۱۱۸۰ درجه سانتیگراد انجام گیرد. بدین ترتیب نتایج حاصل از الگوی پراش اشعه ایکس نمونه بدون افزودنی و همچنین نمونه‌های حاوی مقادیر متفاوتی از لانتانم، کلسینه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت، در شکل ۱ آورده شده است. کد گذاری نمونه‌ها بر اساس فرمول $Ca_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$ بدین صورت انجام گرفت که برای نمونه بدون افزودنی کد CF و برای نمونه‌های حاوی افزودنی، به ازای مقادیر $X = 0/2, 0/4$ و $0/6$ به ترتیب کدهای CFL_2, CFL_4 و CFL_6 اختصاص داده شد.



شکل ۱- آنالیز فازی نمونه بدون افزودنی و نمونه‌های حاوی مقادیر متفاوتی از افزودنی لانتانم، کلسینه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد

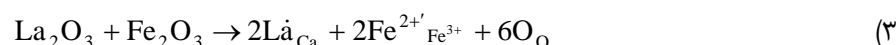
مقایسه الگوهای به دست آمده با کارتهای استاندارد، نشان داد که در نمونه بدون افزودنی لانتانم (CF) پیک‌های اصلی مربوط به هماتیت $\alpha-Fe_2O_3$ می‌باشد که در کنار آن فاز $CaFe_4O_7$ تشکیل شده است. مطابق با دیاگرام فاز، $CaFe_4O_7$ در محدوده دمایی باریک، مابین ۱۱۵۵-۱۲۲۶ سانتیگراد، وجود دارد اما تایید شده است که این فاز می‌تواند به صورت فراپایدار در دمای اتاق باقی بماند [۱۱].

تشکیل فریت، مبتنی بر واکنش شیمیایی در مرز بین فازها و نفوذ اکسید در فاز جدید است. نشان داده شده است که ضریب نفوذ، برای Ca^{+2} و Fe^{+3} در سیستم $CaO-Fe_2O_3$ ، به ترتیب $3/2 \text{ cm}^2/\text{s}$ و $3/0 \text{ cm}^2/\text{s}$ که این امر، دلیل نفوذ بیشتر یون‌های کلسیم در مقایسه با یون‌های آهن و تشکیل فریت است [۴].

مطابق با بررسی‌های قبلی که بر روی سیستم $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ انجام شده است، فاز M در نمونه بدون افزودنی تشکیل نشد. همان طور که در مقدمه اشاره شد، علت این موضوع شعاع یونی کوچک Ca^{+2} می‌باشد [۳].

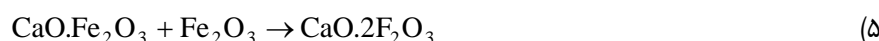
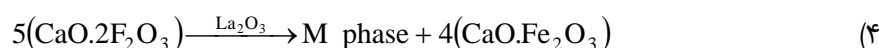
مطابق با شکل ۱ و با در نظر گرفتن کارت‌های استاندارد و مقایسه آنها با الگوهای به دست آمده، مشاهده شد که برای نمونه‌های حاوی افزودنی اکسید لاتانم، پیک‌های اصلی مربوط به فاز هگزافریت کلسیم پایدار شده با لاتانم بوده که در کنار هماتیت تشکیل شده است.

با مقایسه شعاع یونی Ca^{+2} ، Fe^{+3} و La^{+3} ، به نظر می‌رسد که لاتانم جایگزین کلسیم خواهد شد. جایگزینی کلسیم دو ظرفیتی توسط لاتانم سه ظرفیتی موجب تغییر ظرفیت Fe^{+3} به Fe^{+2} می‌شود که با توجه به این مطلب، معادله عیوب را می‌توان به صورت زیر بیان نمود [۷، ۱۰]:



با توجه به آن که جایگزینی Ca^{+2} توسط La^{+3} باعث افزایش عیوب می‌گردد، نفوذ سریعتر شده و موجب تشکیل ترکیب هگزافریت کلسیم می‌گردد [۳].

مکانیزم تشکیل فاز M در سیستم $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ دوپ شده با La^{+3} در 1180°C درجه سانتیگراد به صورت واکنش‌های (۴) و (۵) است [۵]:



این چرخه تا زمانی که La_2O_3 به طور کامل در فاز M حل شود ادامه می‌یابد.

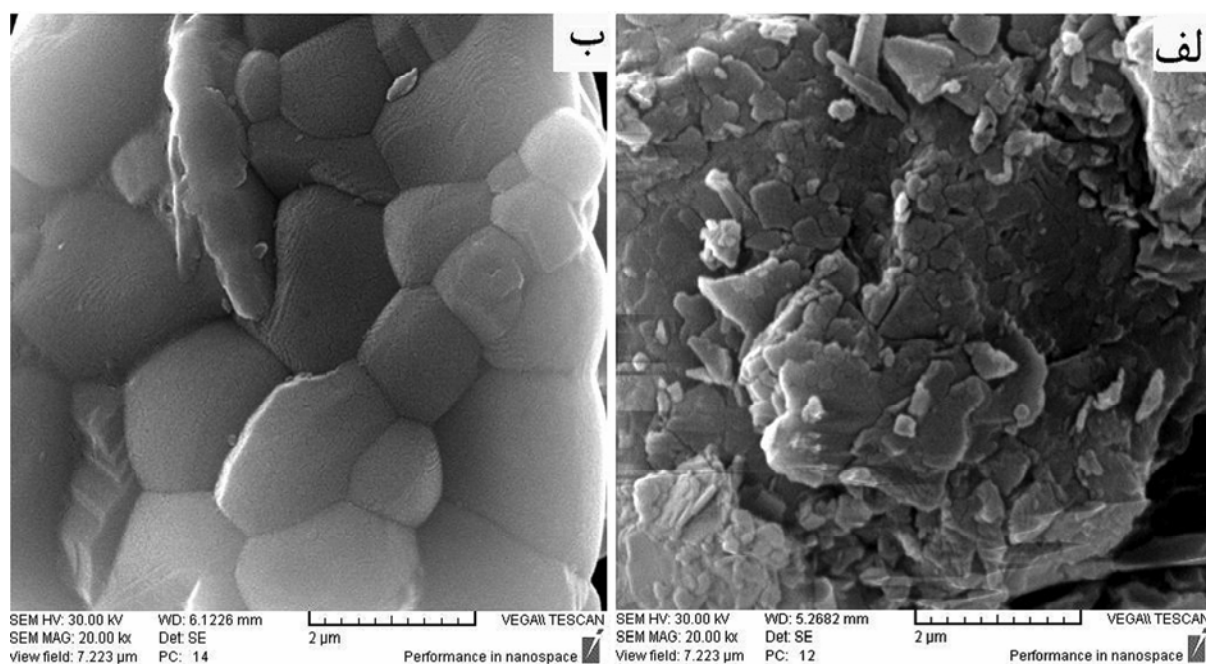
در مورد $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ دوپ شده با لاتانم، Fe_2O_3 و $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ برای تشکیل $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ به علت عدم حضور Fe_2O_3 ، با یکدیگر واکنش نمی‌کنند. بنابراین تمام واکنش‌ها از حالت (۴) پیروی می‌کنند و مقدار فاز M و $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ با افزایش مقدار La_2O_3 افزایش می‌یابد. اثر La_2O_3 بر $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ، تجزیه آن به فاز M و $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ و نیز پایدار کردن فاز M است. مطابق واکنش (۵) حضور فازهای $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ و Fe_2O_3 به منظور تشکیل $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ لازم بوده و از آنجایی که برای $\text{CaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ دوپ شده با لاتانم هر دو فاز مذکور حضور دارند بدین ترتیب واکنش‌ها از مکانیزم‌های (۴) و (۵) پیروی می‌کنند [۵].

جهت تشکیل فاز هگزافریت کلسیم، حضور $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ضروری است و از آنجایی که فاز $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ در بالای دمای 1200°C درجه سانتیگراد تشکیل می‌شود، بنابراین فاز M در سیستم $\text{CaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ همراه با افزودنی لاتانم در مقایسه با سیستم‌های فریتی باریم و استرانسیم در دمای کلسیناسیون بالاتر تشکیل می‌شود.

به علت حضور برخی ناخالصی‌ها ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) در نمونه‌های کلسینه شده، به نظر می‌رسد مدت زمان کلسیناسیون در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد پایین بوده و جهت انجام کامل مکانیزم‌های پشی‌بینی شده باید آن را افزایش داد. با افزایش زمان کلسیناسیون واکنش ۵ و به دنبال آن واکنش ۴ به طور کامل انجام شده بدین ترتیب میزان فاز M افزایش و ناخالصی‌ها کاهش خواهند یافت [۵].

همان طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، برای $X=0/4$ (نمونه CFL_4) در مقایسه با $X=0/2$ (نمونه CFL_2) میزان فاز M افزایش می‌یابد و از شدت پیک مربوط به هماتیت کاسته می‌شود. حال برای $X=0/6$ (نمونه CFL_6) مشاهده می‌شود که ضمن کاهش شدت نسبی پیک‌های فاز M در مقایسه با $X=0/4$ ، فاز CaFe_2O_4 ، در اثر افزایش میزان افزودنی تشکیل شده است. لذا برای نمونه حاوی مقادیر زیادی از افزودنی، تحت شرایط سنتز هم‌رسوبی، به علت واکنش ناقص مابین Ca^{+2} و Fe^{+3} ، افزودنی La^{+3} به طور کامل در ساختار فاز M جایگزین نمی‌شود، بدین ترتیب شاهد فازهای دیگری در کنار فاز M خواهیم بود [۱۲].

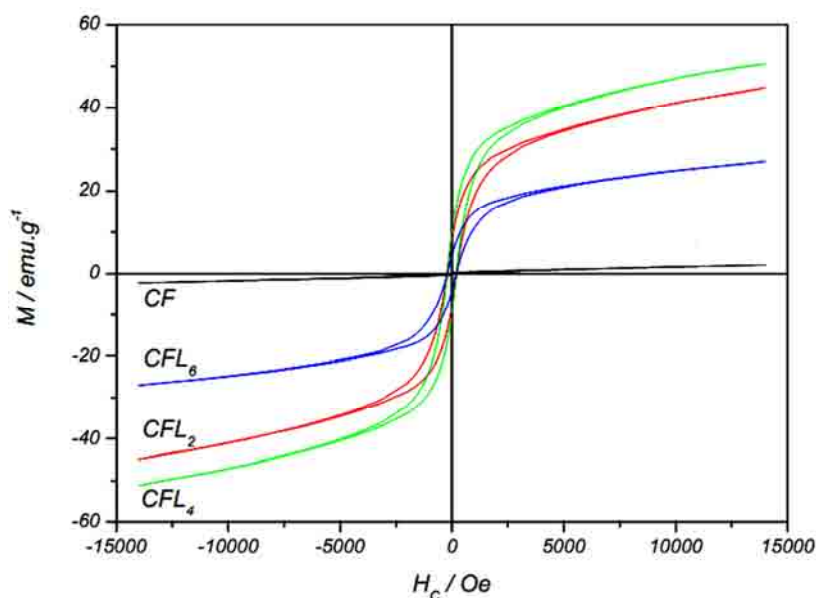
شکل ۲ (الف) و (ب) به ترتیب مورفولوژی نمونه بدون افزودنی و حاوی افزودنی و کلسینه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد.



شکل ۲- مورفولوژی نمونه (الف) بدون افزودنی (CF) و (ب) حاوی افزودنی (CFL_4) و کلسینه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد

با کلسیناسیون نمونه بدون افزودنی در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد، شکل ۲- (الف)، پودرهای کلسینه شده به صورت متراکم درآمده‌اند. وقوع این امر می‌تواند به دلیل ذوب جزئی در محدوده دمایی ۱۲۰۰-۱۵۵۰ درجه سانتیگراد باشد که در نتیجه این امر پودرها به علت سینتر در حضور فاز مایع کاملاً متراکم شده‌اند. مطابق با شکل ۲- (ب) مورفولوژی برای نمونه حاوی افزودنی، کلسینه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد متفاوت است. با توجه به این تصویر، دانه‌های هگزاگونالی شکل قابل مشاهده

هستند و لذا احتمال وجود فاز هگزا فریت کلسیم، در تطابق با نتایج XRD را افزایش می دهد. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، اندازه دانه هگزا فریت کلسیم پایدار شده با لانتانم، ۲-۱ میکرومتر می باشد. شکل ۳ و جدول ۱ مربوط به اندازه گیری خواص مغناطیسی، با استفاده از مغناطیس سنج با نمونه ارتعاشی، نمونه بدون افزودنی و نمونه های دارای مقادیر متفاوتی از لانتانم، کلسینه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد می باشد.



شکل ۳- منحنی پسماند نمونه های دارای مقادیر متفاوتی از لانتانم، کلسینه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد

جدول ۱- خواص مغناطیسی نمونه های کلسینه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد

	$M_r/\text{emu.g}^{-1}$	$M_{\text{max}}/\text{emu.g}^{-1}$	H_c/Oe
CF	۰/۲۱	۲/۱۵	۱۹۵/۰۹
CFL_2	۸/۲۹	۴۴/۸۷	۲۱۵/۱۵
CFL_4	۱۰/۱۷	۵۰/۶۵	۲۱۰/۹۱
CFL_6	۴/۳۷	۲۷/۱۸	۱۹۸/۴۶

اندازه میدان پسماندزدا، بیانگر شدت میدان مغناطیسی است که بعد از اینکه نمونه تحت میدان به آهنربایش اشباع رسیده، بایستی در جهت عکس به نمونه اعمال کرد تا آهنربایش آن صفر گردد [۱۳]. مقدار H_c به دست آمده در این آزمایش (Oe) ۲۱۵/۱۵ کمتر از میزان گزارش شده برای هگزا فریت کلسیم پایدار شده با لانتانم (۲۰۵۰ Oe) است [۸]. سائیز بحرانی یک ذره تک سامان از رابطه ۶ محاسبه می شود [۱۳]:

$$D_m = \frac{9\sigma_w}{2\pi M_s^2} \quad (6)$$

$$\sigma_w = (2k_B T_C |K_1| / a)^{1/2} \quad (7)$$

در روابط فوق، σ_w دانسیته انرژی دیوار، $|K_1|$ ثابت ناهمسانگردی مغناطوسکریستالی، M_S آهنربایش اشباع، k_B ثابت بولتزمن و a ثابت شبکه است. برای $D > D_m$ ذرات دارای ساختار چندسامانه و برای $D < D_m$ ذرات دارای ساختار تک سامان هستند. با توجه به اندازه ذرات به دست آمده تصاویر SEM و با در نظر گرفتن این که سایز بحرانی برای هگزافریت‌ها کمتر از ۱ میکرومتر است [۱۴] لذا دانه‌های به دست آمده چندسامانه خواهند بود. تشکیل رفتار چندسامانه و حرکت آسان دیوارهای سامان در نتیجه کاهش میدان پسماندزدا است. از طرفی در هگزافریت نوع M، جهت آسان مغناطیسی در صفحه پایه قرار گرفته است. فاکتور آهنربازدایی در ذرات صفحه‌ای شکل $CaFe_{12}O_{19}$ پایدار شده با لاتانم، با افزایش نسبت عرض به ضخامت افزایش می‌یابد که منجر به کاهش میدان پسماندزدا می‌شود. در نتیجه، مورفولوژی صفحه‌ای شکل هگزگونالی که در شکل ۲-ب نشان داده شده است منجر به میدان پسماندزدا پایین می‌شود [۱۳].

به طور کلی غلظت‌های مختلفی از یون La^{+3} ، تاثیر متفاوتی روی برهم کنش تبدالی بین یون‌های مغناطیسی و به دنبال آن بر روی آهنربایش اشباع دارد [۱۵]. از آنجایی که میزان میدان اعمالی دستگاه مغناطیس سنج مورد استفاده، کمتر از میزان میدان لازم جهت رسیدن نمونه‌ها به آهنربایش اشباع بود، لذا آهنربایش بیشینه نمونه‌ها با هم مقایسه شده‌اند. آهنربایش بیشینه و میدان پسماندزدا برای نمونه $X=0/4$ ، بیشترین مقدار در مقایسه با سایر نمونه‌ها می‌باشد. مطابق با نتایج حاصل از XRD شکل ۱، میزان فاز M در نمونه $X=0/4$ از سایر نمونه‌ها بیشتر بوده، در نتیجه افزایش در آهنربایش را می‌توان به این امر نسبت داد. برای نمونه $X=0/6$ ، به دلیل تشکیل فازهایی با خواص مغناطیسی ضعیف، آهنربایش نمونه کاهش می‌یابد [۱، ۱۲].

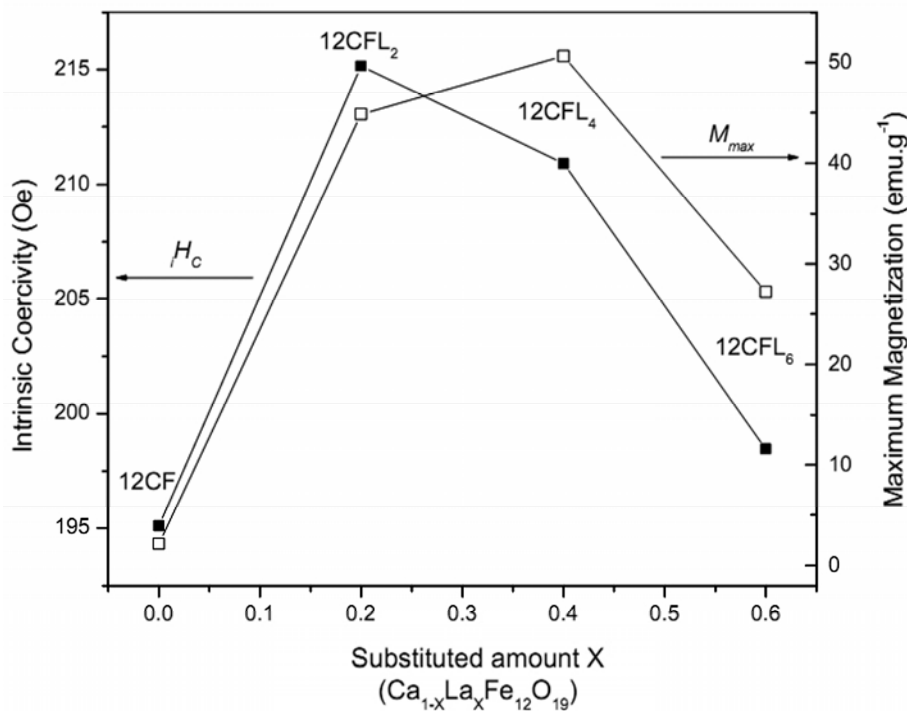
حضور فازهای ثانویه در ترکیب هرچند به میزان کم، خواص مغناطیسی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. فریت‌ها به لحاظ پروسه تهیه شان دارای تخلخل یا احیانا فازهای غیر مغناطیسی هستند و لذا آهنربایش ممکن است در سرتاسر آنها یکنواخت نباشد. وجود میدان‌های آهنربازدا محلی در نزدیکی تخلخل‌ها باعث کاهش ضریب نفوذ مغناطیسی و کم شدن کارایی قطعه می‌شود [۱۴]. با در نظر گرفتن نتایج به دست آمده از XRD و اندازه‌گیری خواص مغناطیسی، حضور فاز آنتی‌فری مغناطیس $2CaO-Fe_2O_3$ در نمونه CFL_6 موجب کاهش آهنربایش و میدان پسماندزدا نمونه می‌شود.

از طرف دیگر در تمامی نمونه‌ها شاهد حضور فاز آنتی‌فری مغناطیس $\alpha-Fe_2O_3$ در کنار سایر فازها هستیم. میزان این فاز در تمامی نمونه‌ها متفاوت است، علاوه بر این با تغییر میزان افزودنی در نمونه، به علت تاثیر بر روی فاز مغناطیسی تشکیل شده، موجب تغییر خواص مغناطیسی می‌گردد.

در نمونه‌های حاوی مقادیر متفاوتی از لاتانم، فاز هگزافریت نسبت به سایر فازهای تشکیل شده بیشتر بوده لذا رفتار فری مغناطیس، علیرغم وجود فاز آنتی‌فری مغناطیس، رفتار غالب در نمونه خواهد بود.

وابستگی میدان پسماندزدا و آهنربایش به میزان لاتانم در شکل ۴ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که برای $X=0/2$ و $X=0/4$ آهنربایش بیشینه به ترتیب به $44/87$ و $50/65 \text{emu.g}^{-1}$ می‌رسد در حالی که برای $X=0/6$ آهنربایش بیشینه به $27/18 \text{emu.g}^{-1}$ به دلیل به حضور فازهای غیرمغناطیسی در ترکیب شیمیایی کاهش می‌یابد [۱۶].

¹ Basal plane



شکل ۴- وابستگی میدان پسماندزدا و آهنربایش به میزان لانتانم، نمونه کلسینه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد

۴- نتیجه گیری

- فاز هگزافریت کلسیم تنها در نمونه‌های حاوی افزودنی لانتانم و کلسینه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد تشکیل شد.
- میزان شدت نسبی پیک‌های (وضعیت تبلور) فاز هگزافریت کلسیم در نمونه‌ها، با افزایش میزان لانتانم از ۰/۲ تا ۰/۴، افزایش و برای مقادیر بالاتر لانتانم کاهش می‌یابد.
- جایگزینی Ca^{+2} توسط La^{+3} باعث افزایش عیوب می‌گردد، در نتیجه نفوذ سریعتر شده و موجبات تشکیل و پایداری ترکیب هگزافریت کلسیم فراهم می‌گردد.
- با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، اندازه دانه هگزافریت کلسیم پایدار شده با لانتانم، ۱-۲ میکرومتر می‌باشد.
- جایگزینی Ca^{+2} توسط La^{+3} از لحاظ تشکیل فاز سخت مغناطیس هگزافریت کلسیم، دارای محدوده خاصی می‌باشد که تجاوز از آن مقدار باعث تشکیل فاز ثانویه می‌گردد.
- تشکیل فازهای ثانویه خواص مغناطیسی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. آهنربایش بیشینه و نیروی پسماندزدا بهینه در نمونه CFL_4 ، به ترتیب $50/65 \text{ emu.g}^{-1}$ و $210/91 \text{ Oe}$ به دست آمد.

مراجع

- [1] J. F. Wang, C. B. Ponton, and I. R. Harris, *A Study of the Magnetic Properties of Hydrothermally Synthesised Sr Hexaferrite with Sm Substitution*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2001. 234: p. 233-240.
- [2] B. Phillips and A. Muan, *Phase Equilibria in the System CaO-Iron Oxide in Air and at 1 Atm*.

- O₂ Pressure*. Journal of the American Ceramic Society, 1958. 41(11): p. 445-454.
- [3] T. T. Fang and K. T. Lee, *The Role of Dopants on the Formation and Defect Structures of the M-Type of Calcium Ferrite*. Journal of Materials Science, 1990. 25: p. 4828-4835.
- [4] B. S. Boyanov, *Solid State Interactions in the Systems CaO(CaCO₃)-Fe₂O₃ and CuFe₂O₄-CaO*. Journal of Mining and Metallurgy, 2005. 41 B: p. 67-77.
- [5] T. T. Fang, H. B. Lin, and K. T. Lee, *Formation Mechanisms of La³⁺-Doped CaO.6Fe₂O₃ with the Magnetoplumbite Structure*. Journal of the American Ceramic Society, 1988. 71(8): p. C-368-C-370.
- [6] N. Ichinose and K. Kurihara, *A New Ferrimagnetic Compound*. Journal of the Physical Society of Japan, 1963. 18: p. 1700-1701.
- [7] H. Yamamoto, T. Kawaguchi, and M. Nagakura, *A New Permanent Magnet Material: Modified Ca Ferrite*. IEEE Transactions on Magnetics, 1979. 15: p. 1141-1146.
- [8] F. K. Lotgering and M. A. H. Huyberts, *Composition and Magnetic Properties of Hexagonal Ca, La Ferrite with Magnetoplumbite Structure*. Solid State Communications, 1980. 34(1): p. 49-50.
- [9] M. H. Makled, T. Matsui, H. Tsuda, H. Mabuchi, M. K. El-Mansy and K. Morii, *Effect of Particle Size and Its Distribution on the Fabrication and Magnetic Properties of Barium Ferrite Powders Prepared from Coprecipitation Precursors*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2004. 112(4): p. 200-203.
- [10] T. T. Fang and J. B. Hwang, *Structural Instability and Microstructural Change of La³⁺-Doped M-Type Calcium Ferrite*. Journal of the American Ceramic Society, 1992. 75(4): p. 915-919.
- [11] H. Chessin and E. T. Turkdogan, *A Crystallographic Investigation of Calcium Diferrite*. Journal of the American Ceramic Society, 1962. 45(12): p. 597-599.
- [12] J. F. Wang, C. B. Ponton, R. Grössinger and I. R. Harris, *A Study of La-Substituted Strontium Hexaferrite by Hydrothermal Synthesis*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. 369: p. 170-177.
- [13] Z. F. Zi, Y. P. Sun, X. B. Zhu, Z. R. Yang, J. M. dai and W. H. Song, *Structural and Magnetic Properties of SrFe₁₂O₁₉ Hexaferrite Synthesized by a Modified Chemical Co-Precipitation Method*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008. 320: p. 2746-2751.
- [14] A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. 1990: Chapman & Hall.
- [15] N. Rezlescu, C. Doroftei, E. Rezlescu and P. D. Popa, *The Influence of Heat-Treatment on Microstructure and Magnetic Properties of Rare-Earth Substituted SrFe₁₂O₁₉*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. 451: p. 492-496.
- [16] F. Haberg and F. Kools. *The Effect of Silica Addition in M-Type Ferrite*. in *Proceedings of International Conference on Ferrites*. 1980. Japan.