

بررسی اثر آرایش همزمان روی - کروم بر ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی نانوذرات فریت کبالت

مهین اشراقی^{۱*}، زهرا مصلح^۲ و مؤده رحیمی^۲

۱. گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، ایران

۲. دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۵/۲۴ - دریافت نسخه نهایی: ۹۷/۸/۲۳)

چکیده- در این پژوهش، ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی فریت کبالت آرایش داده شده با روی و کروم (Cr و Zn)، با فرمول شیمیایی $Co_{1-x}Zn_xFe_{2-x}Cr_xO_4$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$)، که به روش سل-ژل تهیه شده، مطالعه شده است. ویژگی‌های ساختاری، ریخت‌شناسی و مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده با آنالیزهای مختلفی از جمله پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنج مادون قرمز (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و مغناطش‌سنج ارتعاشی (VSM) بررسی شد. نتایج پراش پرتو ایکس به همراه آنالیز ریتولد نشان داد که نمونه‌های تهیه شده تک‌فاز و دارای گروه فضایی Fd-3m هستند. نتایج میکروسکوپ الکترونی نشان داد که اندازه ذرات در محدوده نانومتری هستند. بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها نشان داد که به ازای آرایش $x=0.1$ مغناطش کاهش یافته و به کمترین میزان خود می‌رسد و سپس افزایش می‌یابد. این رفتار به توزیع کاتیون‌ها در جایگاه‌های چهار و هشت‌وجهی ساختار اسپینلی مربوط می‌شود. میدان وادارندگی نمونه‌ها نیز با آرایش به طرز چشمگیری کاهش یافت که علت اصلی آن کاهش ناهمسانگردی مغناطوبلوری به دلیل جایگزینی یون غیرمغناطیسی روی است.

واژه‌های کلیدی: فریت کبالت، ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی، آرایش با عناصر روی و کروم.

The Effect of Zn- Cr Substitution on the Structural and Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles

M. Eshraghi^{1*}, Z. Mosleh² and M. Rahimi²

1. Department of Physics, Payamenoor University, Iran.

2. Department of Physics, Isfahan University of Technology, Iran.

Abstract: In this investigation, the structural and magnetic properties of Cr and Zn substituted Co ferrite with the general formula $Co_{1-x}Zn_xFe_{2-x}Cr_xO_4$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) as prepared by sol- gel method were studied. The structural, morphological and magnetic properties of the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR), Scanning electron microscopy (SEM) and Vibrating sample magnetometer (VSM). XRD measurements along with the Rietveld refinement indicated that the prepared samples were single phase with the space group of Fd-3m. Results of SEM images also

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: eshraghi@nj.isfpnu.ac.ir

showed that the particles were in the nanosize range. Also, the magnetic properties of the samples indicated that the magnetization was first decreased, reaching the minimum value for $x=0.1$ sample; then it was increased. This behavior was related to the cation distribution at the tetrahedral and octahedral sites. Moreover, coercivity was significantly decreased with increasing the doping level due the decrease of magnetocrystalline anisotropy because of the nonmagnetic Zn ion substitution.

Keywords: Cobalt ferrite, Structural and magnetic properties, Cr and Zn substituted.

۱- مقدمه

فریت‌ها به آن دسته از مواد مغناطیسی اطلاق می‌شوند که جزء اصلی تشکیل‌دهنده آنها اکسید آهن است. از مهم‌ترین فریت‌ها می‌توان به اسپینل‌ها، هگزا فریت‌ها و گارنت‌ها اشاره کرد. فریت‌های اسپینلی فرمول شیمیایی MFe_2O_4 دارند که M یک یا چند یون فلزی دو ظرفیتی مانند Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} و غیره است. این نوع از فریت‌ها ساختار مکعبی دارند و گروه فضایی ساختار بلوری آنها $Fd-3m$ است [۱]. اسکلت ساختار اسپینلی را یون‌های اکسیژن می‌سازند. در این ساختار یون‌های اکسیژن یک شبکه fcc به وجود آورده و اتم‌های یونیزه شده M و Fe در یک‌هشتم از مکان‌های چهاروجهی (که آنها را مکان A می‌نامند) و نصف مکان‌های هشت‌وجهی (که آنها را مکان B می‌نامند)، قرار می‌گیرند.

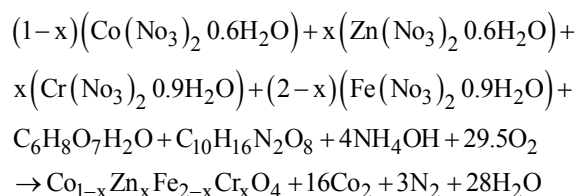
ترجیح کاتیون‌ها به حضور در هر یک از جایگاه‌ها به عوامل مختلفی از جمله شعاع یونی کاتیون‌ها، دما، اندازه ذرات و ترجیح اوربیتال برای مختصات‌های خاص وابسته است [۲]. بسته به نحوه قرارگیری کاتیون‌ها در دو جایگاه اسپینلی، سه ساختار متفاوت اسپینل نرمال، اسپینل معکوس و اسپینل آمیخته ایجاد می‌شود. هنگامی که یون M^{2+} در جایگاه A و Fe^{3+} در جایگاه B قرار گیرد، ساختار اسپینلی نرمال ایجاد می‌شود. چنانچه یون‌های M^{2+} در جایگاه B و یون‌های Fe^{3+} به‌طور مساوی در جایگاه‌های A و B قرار گیرند، ساختار اسپینل معکوس به وجود می‌آید. توزیع کاتیون‌ها در جایگاه‌های A و B در حالت کلی با رابطه $[M_{1-\delta}^{2+}Fe_{1+\delta}^{3+}]_B [M_{\delta}^{2+}Fe_{1-\delta}^{3+}]_A$ مشخص می‌شود [۱]. در این رابطه δ درجه وارونگی نام دارد. هنگامی که $\delta=1$ باشد ساختار اسپینلی نرمال داریم و اگر $\delta=0$ باشد ساختار، اسپینل معکوس خواهد بود. در حالتی که $0 < \delta < 1$ باشد ساختار اسپینلی آمیخته است. ویژگی‌های

مغناطیسی فریت‌ها به شدت به δ وابسته است.

فریت‌های اسپینلی به دلیل ویژگی‌های مغناطیسی مناسب، پایداری شیمیایی بسیار بالا و روش‌های ساخت متنوع و ارزان‌قیمت، کاربردهای زیادی در صنایع مختلف دارند. از جمله این کاربردها، استفاده از این نانوذرات در دارورسانی هدفمند، افزایش وضوح تصاویر ام آر آی^۱ (MRI) و گرمادرمانی برای بین بردن تومورها است [۳]. در سال‌های اخیر کاربرد نانوذرات مغناطیسی گسترش چشمگیری یافته است. مطالعات اخیر حاکی از آن است که رفتار مغناطیسی این نانوذرات به شدت به نوع، توزیع کاتیون‌ها و روش ساخت آنها وابسته است. برای ساخت این نانوذرات روش‌های مختلفی وجود دارد که از آن جمله می‌توان به روش سل-ژل خود احتراقی [۴]، هم‌رسوبی [۵]، هیدروترمال [۶] و ... اشاره کرد. فریت کبالت با فرمول شیمیایی $CoFe_2O_4$ و ساختار اسپینل معکوس یکی از فریت‌هایی است که مطالعات زیادی به‌ویژه روی نانوذرات آن به‌منظور بهبود ویژگی‌های مغناطیسی، انجام شده است [۷ و ۸]. نتایج مطالعات نشان می‌دهد که روش ساخت، اندازه ذرات و آلایش عناصر تأثیر زیادی بر ویژگی‌های این ماده مغناطیسی دارد. به‌عنوان مثال نشان داده شده است که آلایش روی در جایگاه کبالت ابتدا باعث افزایش مغناطش و سپس کاهش آن می‌شود [۹]. همچنین آلایش کروم به‌جای آهن در این ترکیب رفتارهای متفاوتی را دارد. توکشا و همکاران نشان دادند که با آلایش کروم در جایگاه آهن مغناطش کم شده ولی میدان وادارندگی زیاد می‌شود [۱۰]. همچنین جان و همکاران نشان دادند که آلایش کروم در جایگاه آهن باعث کاهش میدان وادارندگی می‌شود [۱۱]. لذا در این تحقیق به‌منظور مطالعه اثر آلایش همزمان روی و کروم در ساختار فریت کبالت، به ساخت و بررسی ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی نانوذرات

۲- ساخت نمونه و آزمایش‌ها

برای ساخت نانو ذرات ضریب کبالت آلایش یافته، نیترات آهن (Fe(NO₃)₃·9H₂O)، نیترات کبالت (Co(NO₃)₂·6H₂O)، نیترات روی (Zn(NO₃)₂·4H₂O)، نیترات کروم (Fe(NO₃)₃·9H₂O)، اتیلن دی آمین تترااستیک اسید ((EDTA(C₁₀H₁₆N₂O₁₆))، اسید سیتریک (C₆H₇O₈·H₂O) و آب یونزدایی شده به عنوان مواد اولیه انتخاب شدند. ابتدا میزان مشخص از نیترات‌ها در آب یونزدایی شده به مدت یک ساعت و نیم حل شدند تا محلول اولیه به دست آید. سپس به آماده سازی محلول پایه پرداخته شد. به این منظور میزان مشخص EDTA در آب حل شد و با توجه به اینکه EDTA در آب به راحتی حل نمی شود به آن محلول آمونیاک اضافه شد تا به طور کامل در آب حل و محلول شفافی حاصل شود. سپس محلول حاصل از نیترات‌ها با استفاده از دکانتور قطره قطره به محلول پایه اضافه شد. به منظور جلوگیری از رسوب کاتیون‌ها در این مرحله باز هم از آمونیاک استفاده شد و pH محلول روی ۷ تنظیم شد. محلول به دست آمده روی همزن مغناطیسی در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد تا به ژل تبدیل شود. بعد از گذشت ۱۲ ساعت، دمای ژل به ۲۰۰ درجه سانتی گراد رسانده شد تا ژل خشک و پودر مورد نظر حاصل شود. پودر حاصل را درون هاون دستی سایش داده و در نهایت درون کوره در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت سه ساعت بازپخت شد. فرمول شیمیایی ترکیب تهیه شده به صورت زیر است:



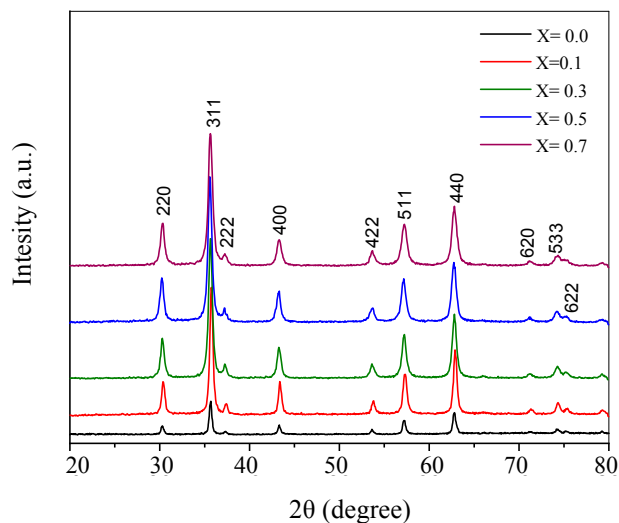
به منظور بررسی ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده، مشخصه‌یابی‌های مختلفی روی نمونه‌ها انجام شد. طیف پراش پرتو ایکس^۲ (XRD) نمونه‌ها با استفاده از دستگاه

پراش پرتو ایکس شرکت ASENWARE مدل AW-XDM300 با اشعه Cu-ka و با طول موج نانومتر $\lambda=1/5405$ تهیه شد. برای اندازه‌گیری طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه^۳ (FTIR) نمونه‌ها از دستگاه شرکت Jasco مدل 680plus با قابلیت اندازه‌گیری در گستره فرکانسی ۴۰۰-۴۰۰۰ بر سانتی متر استفاده شد. در ضمن مغناطش نمونه‌ها با استفاده از دستگاه مغناطش سنج ارتعاشی^۴ (VSM)، (ساخت مغناطیس دقیق کاشان)، که قابلیت اعمال حداکثر میدان ۱۵۰۰۰ Oe را دارد، اندازه‌گیری شد.

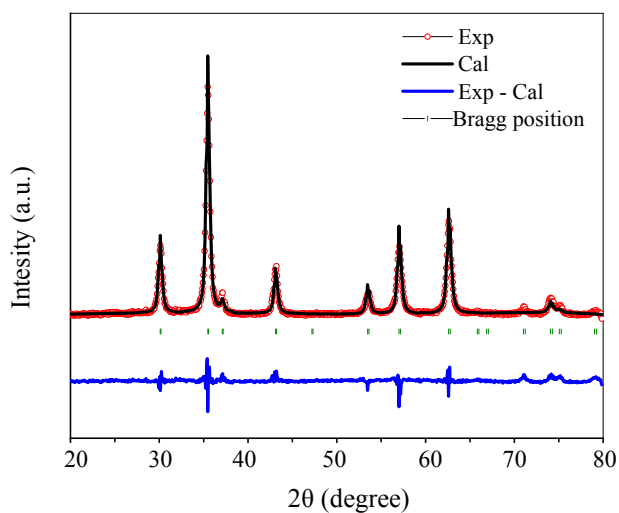
۳- نتایج و بحث

شکل (۱) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. در الگوی پراش نمونه‌های تهیه شده (در حد دقت دستگاه اندازه‌گیری) ناخالصی مشاهده نمی‌شود. در این طیف، صفحات بلوری (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰)، (۶۲۰)، (۵۳۳) و (۶۲۲) مشاهده شد که موقعیت این قله‌ها نشان‌دهنده تک فاز بودن نمونه و تأییدکننده تشکیل ساختار اسپینلی مکعبی با گروه فضایی fd-3m در این نمونه‌ها است.

به منظور تعیین دقیق مقادیر ثابت شبکه، با کمک گرفتن از طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها و استفاده از نرم افزار Fullprof و تحلیل ریتولد^۵، پارامتر شبکه و حجم یاخته واحد نمونه‌های تهیه شده محاسبه شد. شکل (۲) به طور نوعی تحلیل ریتولد نمونه Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.5}Cr_{0.5}O₄ را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از این تحلیل در جدول (۱) آورده شده است. نتایج نشان داد که پارامتر شبکه و حجم یاخته واحد در اثر آلایش، تغییر منظمی نداشته است. با افزایش درصد روی-کروم در ساختار، یون‌های Zn²⁺ با شعاع یونی (۰/۶۰۷۵ آنگستروم) جانشین یون‌های Co²⁺ با شعاع یونی (۰/۶۱۵ آنگستروم) می‌شوند. همچنین یون‌های Cr³⁺ (۰/۶۱۵ آنگستروم) جانشین یون‌های Fe³⁺ (۰/۶۴۵ آنگستروم) شوند. انتظار می‌رود کاهش شعاع یون‌های جانشین شده در ساختار باعث کوچک شدن حجم یاخته واحد نمونه‌های آلایش شده شود، لیکن این اتفاق صورت نگرفته است. به نظر می‌رسد



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های خالص و آلیش یافته به‌ازای درصدهای مختلف آلیش روی- کروم



شکل ۲- تحلیل ریتولد نمونه $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_4$

جدول ۱- نتایج حاصل از تحلیل ریتولد نمونه‌های آلیش یافته با درصدهای مختلف

پارامتر	$x=0/0$	$x=0/1$	$x=0/3$	$x=0/5$	$x=0/7$
a (Å)	۸/۳۹۰۱	۸/۳۴۹۴	۸/۳۸۸۲	۸/۳۸۷۶	۸/۳۸۶۳
a_{th} (Å)	۸/۳۸۴۳	۸/۴۳۴۳	۸/۴۴۸۱	۸/۳۶۷۸	۸/۲۰۶۴
$V(\text{Å}^3)$	۵۹۰/۶۰۰۵	۵۸۲/۰۴۹۷	۵۹۰/۲۰۰۸	۵۹۰/۰۹۳۱	۵۸۹/۸۱۹۲

مختلف متفاوت است. لذا با تغییر توزیع کاتیونی حجم یاخته واحد به شدت می‌تواند تغییر کند [۱۲]. در ادامه توزیع کاتیونی برآورد خواهد شد.

دلیل این موضوع به تغییر و نحوه توزیع کاتیون‌ها در جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی در ساختار اسپینلی نمونه‌ها باشد. شعاع یون‌های Co، Fe، Zn و Cr در جایگاه‌های

جدول ۲- نتایج حاصل از توزیع کاتیون‌ها در مکان‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی نمونه‌های آلایش یافته با درصد‌های مختلف

نمونه	موقعیت A	موقعیت B
X=۰/۰	(Co _{0.05} ²⁺ Fe _{0.95} ³⁺)	(Co _{0.95} ²⁺ Fe _{1.05} ³⁺)
X=۰/۱	(Co _{0.66} ²⁺ Zn _{0.1} ²⁺ Fe _{0.75} ³⁺)	(Co _{0.24} ²⁺ Cr _{0.1} ³⁺ Fe _{1.15} ³⁺)
X=۰/۳	(Co _{0.46} ²⁺ Zn _{0.3} ²⁺ Fe _{0.67} ³⁺)	(Co _{0.24} ²⁺ Cr _{0.3} ³⁺ Fe _{1.03} ³⁺)
X=۰/۵	(Co _{0.27} ²⁺ Zn _{0.5} ²⁺ Cr _{0.3} ³⁺ Fe _{0.48} ³⁺)	(Co _{0.23} ²⁺ Cr _{0.2} ³⁺ Fe _{1.02} ³⁺)
X=۰/۷	(Co _{0.06} ²⁺ Zn _{0.7} ²⁺ Cr _{0.62} ³⁺ Fe _{0.27} ³⁺)	(Co _{0.24} ²⁺ Cr _{0.08} ³⁺ Fe _{1.03} ³⁺)

جدول ۳- نتایج حاصل از تعیین شعاع یونی در مکان‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی و ثابت

تئوری نمونه‌های آلایش یافته با درصد‌های مختلف

پارامتر	x=۰/۱	x=۰/۳	x=۰/۵	x=۰/۷
r _A (Å)	۰/۹۲۲	۰/۸۵۳	۰/۹۱۷	۰/۹۶۹
r _B (Å)	۰/۵۰۷	۰/۵۱۴	۰/۴۷۶	۰/۳۵۶
a _{th} (Å)	۸/۵۳۵	۸/۴۴۸	۸/۴۶۶	۸/۲۰۶

کرد [۱۳]:

$$a_{th} = \frac{8}{3\sqrt{3}} [(r_A + R_0) + \sqrt{3}(r_B + R_0)] \quad (۳)$$

در این رابطه R₀ شعاع اکسیژن و برای جایگاه چهاروجهی و هشت‌وجهی به ترتیب برابر ۱/۳۶ و ۱/۳۸ آنگستروم است. نتایج حاصل از این محاسبات در جدول (۳) آورده شده است. نتایج به دست آمده با پارامترهای شبکه به دست آمده از تحلیل ریتولد نمونه‌ها سازگاری خوبی دارد.

برای بررسی اندازه ذرات و مورفولوژی نمونه‌ها، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۶ (SEM) از نمونه‌ها گرفته شد. شکل (۳) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه‌های خالص و آلایش یافته با درصد‌های مختلف روی-کروم را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، می‌توان دریافت که نانوذرات به صورت کروی شکل رشد یافته‌اند. با افزایش مقدار روی-کروم در ساختار همان‌طور که مشاهده می‌شود اندازه متوسط نانوذرات کاهش یافته است، هرچند که با توجه به اگلومره بودن ذرات تشخیص اندازه دقیق ذرات آن بسیار سخت است. این رفتار در مطالعات دیگران نیز گزارش شده است [۱۴].

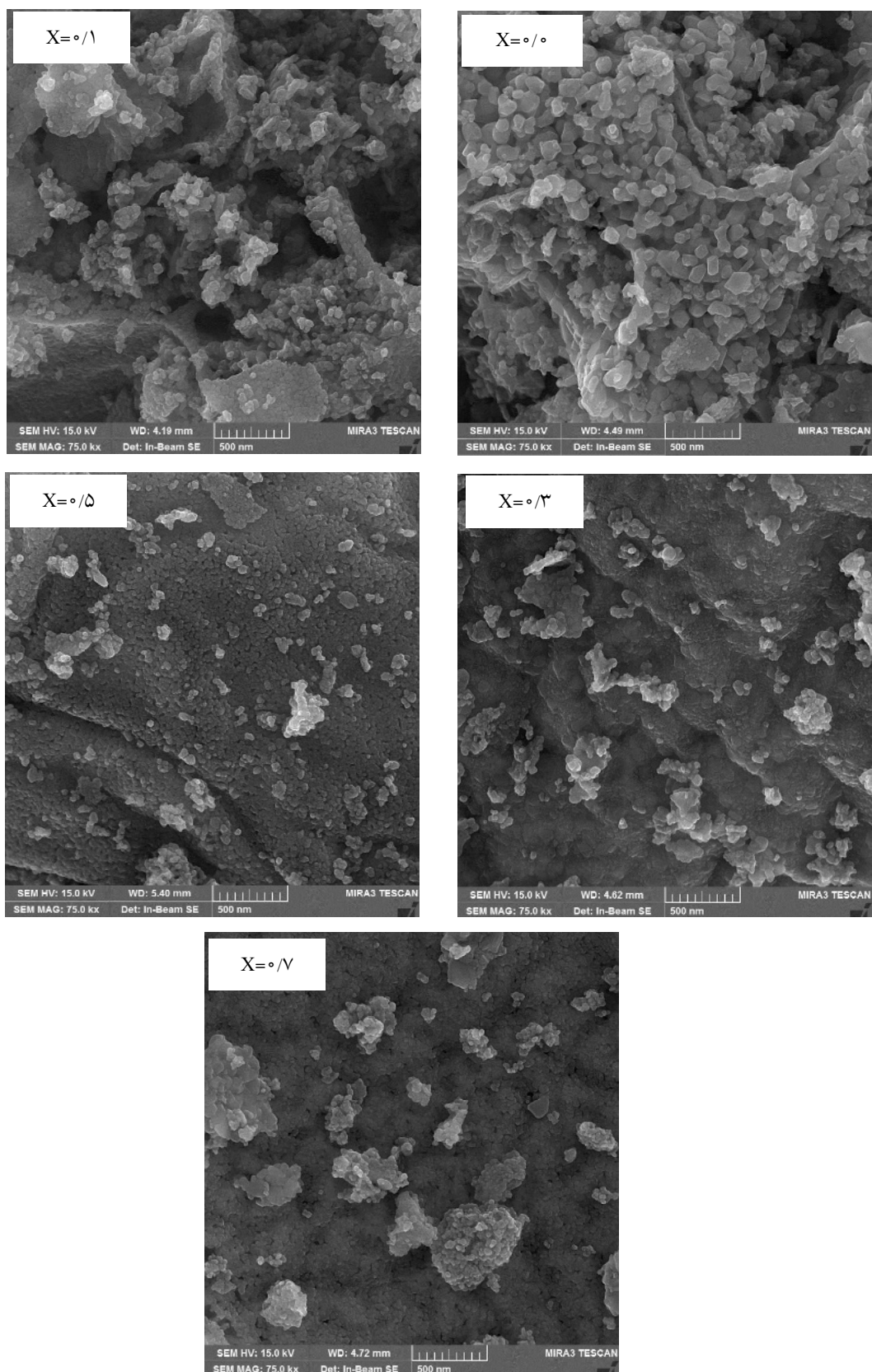
به منظور درک بهتر ساختار نمونه‌های تهیه شده نحوه توزیع

کاتیون‌ها در مکان‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی درون ساختار تعیین شد. توزیع کاتیون‌های نمونه‌های تهیه شده در جدول (۲) آورده شده است. با توجه به توزیع کاتیون‌ها در دو جایگاه چهاروجهی و هشت‌وجهی می‌توان شعاع یونی این دو جایگاه را محاسبه کرد. شعاع یونی جایگاه چهاروجهی و هشت‌وجهی به ترتیب با روابط زیر تعیین می‌شوند [۱۳]:

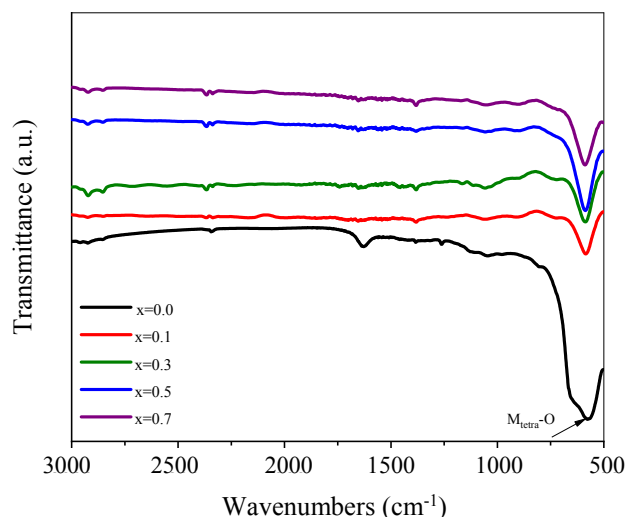
$$r_A = \sum_i \alpha_i r_i \quad (۱)$$

$$r_B = \frac{1}{2} \sum_i \alpha_i r_i \quad (۲)$$

در این روابط α_i مقدار یون جانشین شده در جایگاه‌های A و B است. r_i نیز شعاع یونی در این دو جایگاه است. شعاع یون‌های Co²⁺, Zn²⁺ و Fe³⁺ در جایگاه A به ترتیب برابر ۰/۷۵، ۰/۶۹ و ۰/۶ آنگستروم است. همچنین شعاع یون‌های Co²⁺, Cr³⁺ و Fe³⁺ در جایگاه B به ترتیب برابر ۰/۷۵، ۰/۶۱۵ و ۰/۶۴۵ آنگستروم است [۱۲]. با معلوم بودن شعاع r_A و r_B و با کمک گرفتن از رابطه زیر می‌توان ثابت شبکه نظری را محاسبه



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه‌های فریت کبالت آلاینش یافته با کروم به‌ازای درصدهای مختلف آلاینش



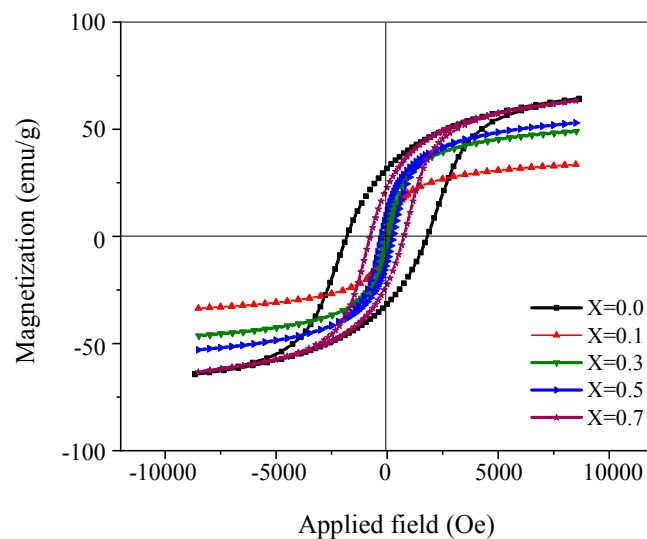
شکل ۴- طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه نمونه‌های آلایش‌یافته به‌ازای درصدهای مختلف آلایش روی- کروم

مشاهده می‌شود که ساختار فریت اسپینلی شکل گرفته و در اثر آلایش مدهای مشاهده شده در جایگاه چهاروجهی تغییر چندانی ندارند. معمولاً در اثر آلایش یک یون متفاوت در هر کدام از جایگاه‌های چهار و هشت‌وجهی، قدرت پیوند در جایگاه تغییر می‌کند و لذا مد ارتعاشی عوض خواهد شد. اما با توجه به توزیع کاتیونی اشاره شده و تغییر توزیع یون‌ها در جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی و اثر متفاوت آن بر قدرت پیوند فلز- اکسیژن، مدهای ارتعاشی تغییر چندانی نکرده‌اند.

به‌منظور بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده، آنالیز مغناطش‌سنج ارتعاشی روی نمونه‌ها انجام شد. نمودار حاصل از این آنالیز در شکل (۵) آورده شده است. نتایج حاصل از این آنالیز در جدول (۴) خلاصه شده است.

نتایج حاکی از آن است که مغناطش اشباع^۷ نمونه‌ها در اثر آلایش ابتدا کاهش می‌یابد و به کمترین مقدار خود به‌ازای آلایش $x=0.1$ می‌رسد و سپس با افزایش درصد آلایش، افزایش می‌یابد. علت مشاهده چنین رفتاری آن است که ویژگی فریت‌ها به‌شدت به توزیع کاتیون‌ها در مکان‌های چهاروجهی (A) و هشت‌وجهی (B) وابسته است. یون‌های فلزی در یک ساختار اسپینلی جایگاه‌های مختلف A و B را اشغال می‌کنند.

برای اطمینان از تشکیل پیوندهای موجود در ساختار، از نمونه‌های تهیه شده طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه گرفته شد. نتایج حاصل از این آزمون در شکل (۴) آورده شده است. در حالت کلی در طیف مادون قرمز فریت‌های مکعبی دو ناحیه جذب وجود دارد که مربوط به جایگاه‌های A و B است و به‌ترتیب در محدوده ۵۰۰-۸۰۰ بر سانتی‌متر و ۳۰۰-۴۵۰ بر سانتی‌متر مشاهده می‌شوند [۱۵]. بسته به جرم کاتیون و قدرت پیوند بین کاتیون و اکسیژن، در یکی از موقعیت‌های این محدوده فرکانسی جذب صورت می‌گیرد. در شکل (۴) گروه‌های عاملی مربوط به قله‌های موجود در طیف مشخص شده‌اند. به‌طور معمول مدهای واقع در فواصل ۳۸۵-۶۰۰ بر سانتی‌متر به پیوندهای مشخصه فریت کبالت مربوط می‌شوند. از این محدوده، مدهای مشاهده شده در محدوده ۵۷۸-۵۹۰ بر سانتی‌متر به برهم‌کنش میان اکسیژن با یون فلزی موجود در جایگاه چهار وجهی ($M_{tetra} \leftrightarrow O$) مربوط می‌شوند. همچنین مدهای موجود در محدوده ۳۹۷-۳۹۹ بر سانتی‌متر که به‌دلیل محدودیت اندازه‌گیری دستگاه به‌کار برده شده در این تحقیق در طیف‌ها دیده نمی‌شوند، به برهم‌کنش میان اکسیژن با یون فلزی موجود در جایگاه هشت وجهی ($M_{octa} \leftrightarrow O$) مربوط می‌شوند. با توجه به طیف به‌دست آمده



شکل ۵- نمودار مغناطش سنج ارتعاشی نمونه خالص و نمونه‌های آلاش یافته به‌ازای درصدهای مختلف آلاش کروم- روی (رنگی در نسخه الکترونیکی)

جدول ۴- نتایج حاصل از آنالیز مغناطش سنج ارتعاشی نمونه‌های آلاش یافته با درصدهای مختلف

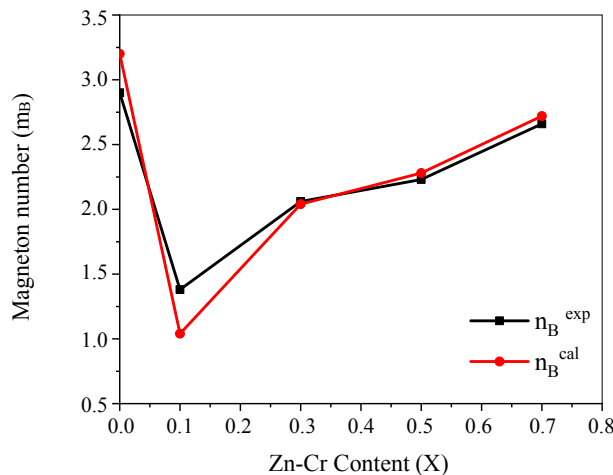
$x=0/7$	$x=0/5$	$x=0/3$	$x=0/1$	$x=0/0$	
۶۳	۵۳	۴۹	۳۳	۶۹	$M_s(\text{emu/g})$
۸۵۰۱	۸۴۹۸	۸۵۴۷	۸۴۹۸	۱۴۴۹۹	$H_c(\text{Oe})$

اشغال کنند. در این میان حالت استثنایی وجود دارد. یون‌های Zn^{2+} ترجیح می‌دهند جایگاه چهاروجهی را اشغال کنند. علت چنین رفتاری را می‌توان به پیکربندی این یون برای تشکیل پیوند با یون‌های اکسیژن مربوط دانست [۱۶]. درنهایت مغناطش کل با در نظر گرفتن سهم گشتاورهای مغناطیسی یون‌های موجود و نحوه جهت‌گیری اسپین آنها در زیرشبکه‌های A و B که به صورت پادموازی جهت‌گیری می‌کنند، به دست می‌آید. از این رو برای تعیین مغناطش کل بایستی اختلاف گشتاور مغناطیسی برابند یون‌های واقع در مکان B (M_B) و گشتاور مغناطیسی برابند یون‌های واقع در مکان A (M_A) را محاسبه کرد ($M=M_B-M_A$).

گشتاور مغناطیسی Cr^{3+} ($3\mu_B$) نسبت به Fe^{3+} ($5\mu_B$) کمتر است از این رو انتظار داریم با جانشانی کروم در ساختار، مغناطش اشباع کاهش یابد. با توجه به نحوه توزیع کاتیون‌ها به نظر می‌رسد در درصدهای پایین آلاش، کروم ترجیح می‌دهد

برهم‌کنش تبدیلی بین این دو جایگاه بر اساس نظریه نیل منفی است. از این رو در این ساختار، شبکه‌ای از یون‌های A وجود دارد که در یک راستا به طور خودبه‌خودی مغناطیده شده‌اند و شبکه دیگر متشکل از یون‌های B است که مغناطشی خلاف مغناطش شبکه قبلی دارند. با توجه به اینکه اندازه‌های مغناطش زیرشبکه‌های A و B در یک فری مغناطیس برابر نیست دو گشتاور مغناطیسی مخالف، اثرات یکدیگر را خنثی نمی‌کنند و یک مغناطش خودبه‌خودی در ساختار ایجاد می‌شود.

با این وجود به نظر می‌رسد مهم‌ترین عامل در توزیع کاتیون‌ها اندازه نسبی یون‌های فلزی در مقایسه با مکان شبکه‌ای باشد. با توجه به اینکه یون‌های سه ظرفیتی نسبت به یون‌های دو ظرفیتی کوچک‌تر هستند و همچنین شعاع مکانی جایگاه هشت‌وجهی به مراتب بزرگ‌تر از مکان چهاروجهی است، بنابراین انتظار می‌رود که یون‌های سه ظرفیتی جایگاه چهاروجهی و یون‌های دو ظرفیتی جایگاه هشت‌وجهی را



شکل ۶- نمودار مقایسه مقادیر n_B^{exp} و n_B^{cal} در نمونه‌های آلایش یافته به‌ازای درصدهای مختلف آلایش روی- کروم

$$n_B^{exp} = \frac{M_w M_s}{5585} \quad (۴)$$

در این رابطه M_w وزن مولکولی و M_s مغناطش اشباع مربوط به نمونه است. نتایج حاصل از محاسبات انجام شده در شکل (۶) آورده شده است. نتایج حاکی از آن است که توافق خوبی میان داده‌های نظری و تجربی برقرار است.

همچنین جدول (۴) نشان می‌دهد که میدان وادارندگی^۸ (H_c) ابتدا به‌شدت کاهش می‌یابد و سپس تغییر چندانی با آلایش نشان نمی‌دهد. همان‌طور که قبلاً گفته شد مطالعات نشان می‌دهد که آلایش روی باعث کاهش میدان وادارندگی می‌شود و آلایش کروم بسته به شرایط ساخت و نحوه توزیع آن در جایگاه‌های A و B رفتار متفاوتی را نشان می‌دهد. در اینجا به‌نظر می‌رسد در آلایش‌های کم، روی نقش غالب را داشته و باعث کاهش میدان وادارندگی شده است. در آلایش‌های بالاتر، رفتار رقابتی روی و کروم باعث ثابت ماندن میدان وادارندگی با افزایش میزان آلایش شده است.

به‌منظور تحلیل دقیق‌تر نتایج به‌دست آمده از نمودار مغناطش سنج ارتعاشی، به برازش منحنی‌های مغناطش با روابط میان پارامترهای مغناطیسی پرداختیم. در حالت کلی وابستگی میان مغناطش اشباع و میدان وادارندگی با رابطه $H_c = 2K_1 / \mu_0 M_s$ بیان می‌شود. در این رابطه K_1 اولین ثابت ناهمسانگردی، M_s مغناطش اشباع و μ_0 ثابت تراوایی است.

جایگاه B را اشغال کند بنابراین گشتاور مغناطیسی جایگاه B را کاهش می‌دهد و باعث کاهش مغناطش می‌شود.

همچنین یون‌های Zn^{2+} ترجیح می‌دهند مکان‌های چهاروجهی را در ساختار اشغال کنند. در هر گام از آلایش Zn^{2+} ، تعدادی از یون‌های Fe^{3+} از جایگاه‌های چهاروجهی (A) به جایگاه هشت‌وجهی (B) مهاجرت می‌کنند که باعث کاهش گشتاور مغناطیسی کل مربوط به مکان‌های A و افزایش گشتاورهای مغناطیسی کل موجود در مکان B، و به‌دنبال آن باعث افزایش مقدار تفاضل این دو مقدار و به‌تبع آن افزایش مقدار مغناطش اشباع کل نمونه می‌شود. بنابراین رفتار مغناطش نهایی نمونه‌ها را اثر رقابتی مخالف آلایش Zn و Cr تعیین می‌کند.

با توجه به توزیع کاتیون‌ها، مقادیر نظری مغناطش به‌دست آمد و با مقادیر تجربی آن مقایسه شد. مقادیر نظری مربوط به مغناطش از رابطه $n_B = M_B - M_A$ برحسب مگنتون بوهر (μ_B) محاسبه می‌شود. در این رابطه M_B گشتاور مغناطیسی در جایگاه هشت‌وجهی و M_A گشتاور مغناطیسی در جایگاه چهاروجهی است. با معلوم بودن توزیع کاتیون‌ها در جایگاه‌های A و B می‌توان مغناطش مربوط به هر جایگاه را محاسبه و مقدار n_B^{cal} را به‌دست آورد. برای محاسبه گشتاور مغناطیسی تجربی نیز از رابطه (۴) استفاده شد [۱۳]:

جدول ۵- نتایج حاصل از برازش نمودار مغناطش سنج ارتعاشی نمونه‌های آلایش یافته با درصد‌های مختلف

پارامتر	x=۰/۰	x=۰/۱	x=۰/۳	x=۰/۵	x=۰/۷
s	۷۱/۹	۳۲/۷	۵۰/۱	۵۱/۷	۶۵/۴
b	$۸/۹ \times ۱۰^{-۶}$	$۱/۰۸ \times ۱۰^{-۶}$	$۲/۳۲ \times ۱۰^{-۶}$	$۱/۱۲ \times ۱۰^{-۶}$	$۳/۱۴ \times ۱۰^{-۶}$
K ₁	$۶/۸۰ \times ۱۰^{-۶}$	$۱/۰۸ \times ۱۰^{-۶}$	$۲/۴۴ \times ۱۰^{-۶}$	$۱/۷۵ \times ۱۰^{-۶}$	$۳/۷۱ \times ۱۰^{-۶}$

باعث کاهش میدان وادارندگی می‌شود. همچنین کروم در مقایسه با آهن برهم‌کنش اسپین-مدار قوی‌تری دارد که باعث افزایش ناهمسانگردی مغناطوبلوری می‌شود. رقابت این دو رفتار ثابت ناهمسانگردی مغناطوبلوری را تعیین می‌کند.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق به بررسی اثر آلایش همزمان روی-کروم بر ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی نانوذرات فریت کبالت تهیه شده با استفاده از روش سل-ژل پرداخته شده است. نتایج حاصل از طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها حاکی از آن است که نمونه‌های تهیه شده در حد دقت دستگاه اندازه‌گیری خالص هستند. همچنین نتایج حاکی از آن است که در اثر آلایش روی-کروم در ساختار اندازه متوسط نانوذرات کاهش یافته است. اندازه‌گیری ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها نشان داد که مغناطش ابتدا کاهش یافته و به کمترین مقدار خود (emu/g) ۳۳ به‌ازای آلایش x=۰/۱ می‌رسد و پس از آن افزایش می‌یابد. میدان وادارندگی نمونه‌های تهیه شده نیز در مقایسه با نمونه بدون آلایش کاهش چشمگیری یافته است و از ۱۴۴۹۹ اورستد برای نمونه بدون آلایش به ۸۵۰۱ اورستد برای نمونه x=۰/۷ می‌رسد که علت این کاهش، تضعیف ناهمسانگردی مغناطوبلوری به دلیل جایگزینی یون غیرمغناطیسی روی است.

برای تعیین ثابت ناهمسانگردی از رابطه (۵) استفاده می‌شود:

$$K_1 = \mu_0 M_s \sqrt{\frac{105b}{8}} \quad (5)$$

در این رابطه b ثابت است و با رابطه $M = M_s(1 - b/H^2)$ به مغناطش در دمای اتاق مربوط می‌شود [۱۲]. در این رابطه مقادیر M_s و b از برازش کردن منحنی مغناطش برحسب میدان اعمالی به دست می‌آیند. از این رو به منظور تعیین اولین ثابت ناهمسانگردی نمونه‌های تهیه شده، نمودار M برحسب H تمامی نمونه‌ها با معادلات بیان شده برازش و با اطلاعات به دست آمده از آن، ثابت ناهمسانگردی تعیین شد. مقادیر مربوط به پارامترهای برازش برای تمامی نمونه‌ها و نیز ثابت ناهمسانگردی آنها در جدول (۵) آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود آلایش روی-کروم در ساختار فریت کبالت بر مقدار ثابت ناهمسانگردی تأثیرگذار بوده است و برای نمونه x=۰/۱ باعث کاهش خیلی زیاد اولین ثابت ناهمسانگردی شده است. با توجه به نتایج حاصل از این آنالیز ملاحظه می‌شود ثابت ناهمسانگردی برای آلایش‌های بالاتر تغییرات زیادی با آلایش ندارد. در واقع کاهش میدان وادارندگی را می‌توان به کاهش ناهمسانگردی مغناطوبلوری نسبت داد. یون کبالت به دلیل غیرصفر بودن اندازه حرکت زاویه‌ای مداری، دارای برهم‌کنش اسپین-مدار قوی است که خود باعث افزایش ناهمسانگردی مغناطوبلوری در فریت کبالت می‌شود. با آلایش روی به جای کبالت برهم‌کنش اسپین-مدار تضعیف شده و

واژه‌نامه

1. Magnetic Resonance Imaging
2. X-ray diffraction

3. Fourier transform infrared
4. vibrating sample magnetometer

5. Rietveld refinement
6. scanning electron microscopy

7. saturation magnetization
8. coercivity

مراجع

1. Özgür, Ü., Alivov, Y., and Morkoç, H., "Microwave Ferrites, Part 1: Fundamental Properties", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 20, pp. 789-834, 2009.
2. Kumar, A., Sharma, P., and Varshney, D., "Structural, Vibrational and Dielectric Study of Ni Doped Spinel Co Ferrites: $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.0, 0.5, 1.0$)", *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 12855-12860, 2014.
3. Nayerhoda, R., Asjadi, F., Seifi, P., and Salimi, M., "Analysis of Structural and Magnetic Characteristics of Nickel Ferrite Nanoparticles Prepared by Hydrothermal Method", *Journal of Advanced Materials in Engineering (Esteghlal)*, Vol. 34, No. 1, pp. 35-43, 2015.
4. Alamolhoda, S., Mirkazemi, S. M., Shahjooyi, T., and Benvidi, N., "Evaluating Phase Constituents, Magnetic Properties and Microstructure of Nickel Ferrite Nanoparticles Synthesized by Sol-gel Auto-combustion", *Journal of Advanced Materials in Engineering (Esteghlal)*, Vol. 36, No. 2, pp. 47-54, 2017.
5. Houshiar, M., Zebhi, F., Razi, Z. J., Alidoust, A., and Askari, Z., "Synthesis of Cobalt Ferrite (CoFe_2O_4) Nanoparticles using Combustion, Coprecipitation, and Precipitation Methods: A Comparison Study of Size, Structural, and Magnetic Properties", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 371, pp. 43-48, 2014.
6. Köseoğlu, F., Alan, F., Tan, M., Yilgin, R., and Öztürk, M., "Low Temperature Hydrothermal Synthesis and Characterization of Mn Doped Cobalt Ferrite Nanoparticles", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 3625-3634, 2012.
7. Aslibeiki, B., "Magnetic Interactions and Hysteresis Loops Study of $\text{Co/CoFe}_2\text{O}_4$ Nanoparticles", *Ceramics International*, Vol. 42, pp. 6413-6421, 2016.
8. Rahimi, M., Eshraghi, M., and Kameli, P., "Structural and Magnetic Characterizations of Cd Substituted Nickel Ferrite Nanoparticles", *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 15569-15575, 2014.
9. Arulmurugan, R., Jeyadevan, B., Vaidyanathan, G., and Sendhilnathan, S., "Effect of Zinc Substitution on Co-Zn and Mn-Zn Ferrite Nanoparticles Prepared by Co-Precipitation", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 288, pp. 470-477, 2005.
10. Toksha, B., Shirsath, S. E., Mane, M., Patange, S., Jadhav, S., and Jadhav, K., "Autocombustion High-Temperature Synthesis, Structural, and Magnetic Properties of $\text{CoCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.0$)", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115, pp. 20905-20912, 2011.
11. Ma, L. J., Chen, L. S., Chen, S. Y., "Studies on redox $\text{H}_2\text{-CO}_2$ Cycle on $\text{CoCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ", *Solid State Sciences*, Vol. 11, pp. 176-181, 2009.
12. Karimi, S., Kameli, P., Ahmadvand, H., and Salamati, H., "Effects of Zn-Cr-substitution on the Structural and Magnetic Properties of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ Ferrites", *Ceramics International*, Vol. 42, pp. 16948-16955, 2016.
13. Saffari, F., Kameli, P., Rahimi, M., Ahmadvand, H., and Salamati, H., "Effects of Co-substitution on the Structural and Magnetic Properties of $\text{NiCo}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ Ferrite Nanoparticles", *Ceramics International*, Vol. 41, pp. 7352-7358, 2015.
14. Gabal, M., Al Angari, F., and Al-Agel, F., "Synthesis, Characterization and Magnetic Properties of Cr-substituted Co-Zn Ferrites Nanopowders", *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1035, pp. 341-347, 2013.
15. Eshraghi, M., and Kameli, P., "Magnetic Properties of CoFe_2O_4 Nanoparticles Prepared by Thermal Treatment of Ball-milled Precursors", *Current Applied Physics*, Vol. 11, pp. 476-481, 2011.
16. Rahimi, M., Kameli, P., Ranjbar, M., Hajihashemi, H., and Salamati, H., "The Effect of Zinc Doping on the Structural and Magnetic Properties of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ", *Journal of Materials Science*, Vol. 48, pp. 2969-2976, 2013.