

## بررسی تأثیر افزودن دیسپرسیم بر خواص ساختاری و مغناطیسی نانوذرات فریت Mn-Zn

محمود شایسته‌فر، علیرضا مشرقی\* و سعید حسنی

دانشگاه یزد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، بخش مهندسی مواد و متالورژی، یزد، ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۸/۱۱ - دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۱/۱۷)

**چکیده-** در این پژوهش، نانوذرات  $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_{2-x}Dy_xO_4$  ( $x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ ) برای اولین بار توسط روش سل-ژل احتراقی تهیه شد. تأثیر افزودن دیسپرسیم بر خواص ساختاری، مغناطیسی و همچنین ریزساختار نمونه‌های تولید شده با استفاده از روش پراش پرتوی ایکس (XRD)، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، مغناطش‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) بررسی شد. نتایج بررسی‌ها نشان داد که در تمام نمونه‌های تولید شده ساختار اسپینل مکعبی تشکیل شده است. همچنین مشخص شد افزودن دیسپرسیم سبب افزایش پارامتر شبکه و کاهش اندازه بلورک‌ها شده است. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نیز نشان دادند که حضور دیسپرسیم نه تنها نقش مؤثری در کاهش آگلومراسیون نانوذرات و توزیع یکنواخت آنها دارد بلکه سبب کاهش میانگین اندازه آنها نیز می‌شود، به گونه‌ای که میانگین اندازه ذرات از  $130$  به  $33$  نانومتر کاهش یافت. بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌ها نیز نشان داد که با حضور دیسپرسیم مغناطش اشباع و نیروی پسماندزدا مغناطیسی هر دو کاهش می‌یابند، به نحوی که مغناطش نمونه‌ها از  $66/3$  به  $58/4$  emu/g و نیروی پسماندزدا مغناطیسی نیز از  $78/5$  به  $71/9$  Oe کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی: فریت منگنز-روی، سل-ژل، نانوذرات، خواص مغناطیسی، خواص ساختاری.

### فهرست علائم

A	فضای چهاروجهی در ساختار	M	وزن مولکولی فریت تولید شده واحد آن گرم بر مول
B	فضای هشت‌وجهی در ساختار	$M_{\text{ferrite}}$	وزن مولکولی فریت واحد آن گرم
Co	عصر کبالت	$M_r$	مغناطش باقی‌مانده واحد آن گشتاور دوقطبی مغناطیسی واحد جرم
d	اسم یک نوع از اوربیتال اتمی	$M_s$	مغناطش اشباع واحد آن گشتاور دوقطبی مغناطیسی واحد جرم
f	اسم یک نوع از اوربیتال اتمی	Na	عدد آووگادرو واحد آن تعداد اتم بر مول
h	معرف اندیس میلر صفحه پراش	$\theta$	زاویه براگ برحسب رادیان
Hc	نیروی پسماندزدا واحد آن اورستد	$\lambda$	طول موج مشخصه پرتوی ایکس واحد آن آنگستروم

\* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: amashreghi@yazd.ac.ir

پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشترین پراش واحد آن رادیان	$\beta$	معرف اندیس میلر صفحه پراش	l
چگالی تئوری سلول واحد، واحد آن گرم بر سانتی‌متر مکعب	$\rho_{th}$	معرف اندیس میلر صفحه پراش	k
گشتاور مغناطیسی واحد آن مگنتون بوهر	$\mu_B$	بیانگر یک عنصر دو ظرفیتی	M

## ۱- مقدمه

از جمله مواد مغناطیسی که در چند دهه اخیر همواره مورد توجه پژوهشگران بوده است، فریت‌های اسپینلی هستند. از مهم‌ترین این نوع فریت‌ها می‌توان به فریت‌های نرم Mn-Zn اشاره کرد که به واسطه دارا بودن خواص مطلوب، کاربردهای وسیع و متنوعی را به‌خود اختصاص داده‌اند. از خواص جالب توجه این فریت‌ها می‌توان به مغناطش اشباع بالا، نفوذپذیری زیاد و مقاومت الکتریکی بالا اشاره کرد [۱ و ۲]. به‌کارگیری در هسته ترانسفورماتورها، تجهیزات ماکروویو، تجهیزات مخابرات، کاربردهای پزشکی و سنسورهای گازی نمونه‌ای از کاربردهای این نوع از فریت‌ها هستند [۳-۷].

فریت‌های اسپینلی دارای فرمول کلی  $MOMe_2O_3$  هستند که در آن M معرف یک عنصر دو ظرفیتی مانند منگنز، روی، کبالت، نیکل و Me نیز بیانگر یک عنصر سه ظرفیتی است که معمولاً آهن است. هر سلول واحد در ساختار اسپینلی دارای هشت مکان چهاروجهی (A) و ۱۶ مکان هشت‌وجهی (B) است که توسط کاتیون‌های فلزی اشغال می‌شوند. همچنین در هر سلول واحد اسپینلی ۳۲ مکان برای آنیون‌های اکسیژن وجود دارد. خواص مغناطیسی فریت‌ها به‌شدت به نحوه توزیع کاتیون‌ها در فضاهای تتراهدرال و اکتاهدرال وابسته است. چگونگی توزیع یون‌های فلزی در جایگاه‌های فوق نیز به عوامل مختلفی همچون شعاع یونی، ظرفیت یون‌ها، ساختار الکترونی و انرژی الکترواستاتیکی در ساختار اسپینل بستگی دارد [۸].

تاکنون پژوهش‌های متعددی با هدف افزودن عناصر دو یا سه ظرفیتی به ساختار فریت‌های Mn-Zn و بررسی تغییرات ایجاد شده ناشی از حضور این عناصر در خواص مغناطیسی و ساختاری این فریت‌ها انجام شده است [۹-۱۱]. از مهم‌ترین این عناصر می‌توان به لانتانیدها اشاره کرد. این عناصر که

زیرمجموعه‌ای از عناصر نادر خاکی (RE) هستند دارای اوربیتال‌های ۴f تکمیل نشده هستند، به‌نحوی که هنگام افزودن این عناصر به فریت‌های Mn-Zn جایگزین کاتیون‌های  $Fe^{3+}$  در ساختار می‌شوند. پژوهش‌ها نشان می‌دهد با ورود عناصر نادر خاکی به ساختار فریت‌ها یک جفت‌شدگی قوی بین اوربیتال‌های ۳d-۴f ایجاد می‌شود. این امر سبب بهبود خواص مغناطیسی فریت‌ها می‌شود و در نتیجه کارایی بهتر این ترکیبات را در کاربردهای فرکانس بالا و پایین و همچنین در پزشکی به‌همراه دارد [۱۲ و ۱۳].

دیسپرسیم (Dy) یکی از عناصر سری لانتانیدهاست، به‌نحوی که با دارا بودن گشتاور مغناطیسی برابر با ۱۰ مگنتون بوهر بالاترین میزان گشتاور مغناطیسی را در سری لانتانیدها داراست. تاکنون در زمینه افزودن دیسپرسیم به فریت‌های Mn-Zn تحقیقات بسیار محدودی انجام شده است. نتایج این تحقیقات حاکی از آن است که افزودن دیسپرسیم به فریت‌های Mn-Zn سبب بهبود خواص مغناطیسی این فریت‌ها می‌شود [۱۴ و ۱۵]. در پژوهشی با استفاده از روش هم‌رسوبی تأثیر افزودن دیسپرسیم بر خواص مغناطیسی و ساختاری فریت Mn-Zn بررسی شد. نتایج این تحقیق نشان داد که حضور دیسپرسیم علاوه بر کاهش مغناطش اشباع، موجب افزایش نیروی پسماندزدا نیز می‌شود و از این‌رو نانوذرات Mn-Zn-Dy قابلیت به‌کارگیری در فروفلوئیدهای حساس به دما را نیز دارند [۱۶]. در پژوهشی دیگر با استفاده از روش سرامیکی حالت جامد به بررسی تأثیر حضور عناصر نادر خاکی از قبیل نئودیمیم، لانتانیم، گادولونیم، ساماریم و دیسپرسیم بر خواص مغناطیسی و الکتریکی فریت Mn-Zn پرداخته شده است [۱۷]. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد با افزودن دیسپرسیم به فریت Mn-Zn کوچک‌ترین محدوده اندازه ذرات در مقایسه با افزودن سایر عناصر نادر خاکی دیگر حاصل می‌شود.

جدول ۱- مشخصات مربوط به مواد اولیه مصرفی

نام ماده اولیه	ترکیب شیمیایی	خلوص (درصد)	شرکت تولید کننده
نونا هیدرات - نیترات آهن III	(Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O)	۹۹	مرک
تترا هیدرات - نیترات منگنز II	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O	۹۸/۵	مرک
هگزاهیدرات - نیترات روی II	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	۹۹	مرک
هیدرات - نیترات دیسپرسیم III	Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . xH <sub>2</sub> O	۹۹/۹	سیگما آلدريج
اسید سیتریک	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> . H <sub>2</sub> O	۹۹/۵	مرک

همچنین نتایج آنها نشان می‌دهد با حضور دیسپرسیم مغناطش اشباع فریت‌های Mn-Zn کاهش می‌یابد. تاکنون روش‌های مختلفی برای تولید فریت‌های Mn-Zn گزارش شده است که هر کدام مزایای خاص خود را دارند. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش هم‌رسوبی، سل-ژل و هیدروترمال اشاره کرد [۲۰-۱۸]. در این بین، روش سل-ژل به‌عنوان یک روش کارآمد برای رسیدن به ساختاری در ابعاد نانو، توزیع یکنواخت ذرات به‌همراه درجه بلورینگی بالا از اهمیت خاصی برخوردار است. در این روش امکان کنترل نسبت استوکیومتری و همچنین اندازه بلورک‌ها که اثر قابل توجهی بر خواص مغناطیسی ساختار دارند، وجود دارد [۲۱].

بر اساس بررسی‌های صورت گرفته تاکنون گزارشی مبنی بر تولید فریت‌های Mn-Zn-Dy با استفاده از روش سل-ژل ارائه نشده است. بنابراین با توجه به مزایایی که این روش در تولید نانوذرات مغناطیسی دارد در این تحقیق از این روش برای تولید نانوذرات فریت‌های Mn-Zn-Dy استفاده شد. به این منظور تأثیر افزودن عنصر دیسپرسیم بر فریت Mn-Zn و تغییرات ایجاد شده در خواص مغناطیسی و ساختاری این فریت‌ها بررسی شده است. هدف از این تحقیق تولید نانوذرات فریت نرم Mn-Zn-Dy با بالاترین مغناطش اشباع و پایین‌ترین میزان نیروی پسماندزدا به‌منظور استفاده در کاربردهای زیست‌پزشکی است.

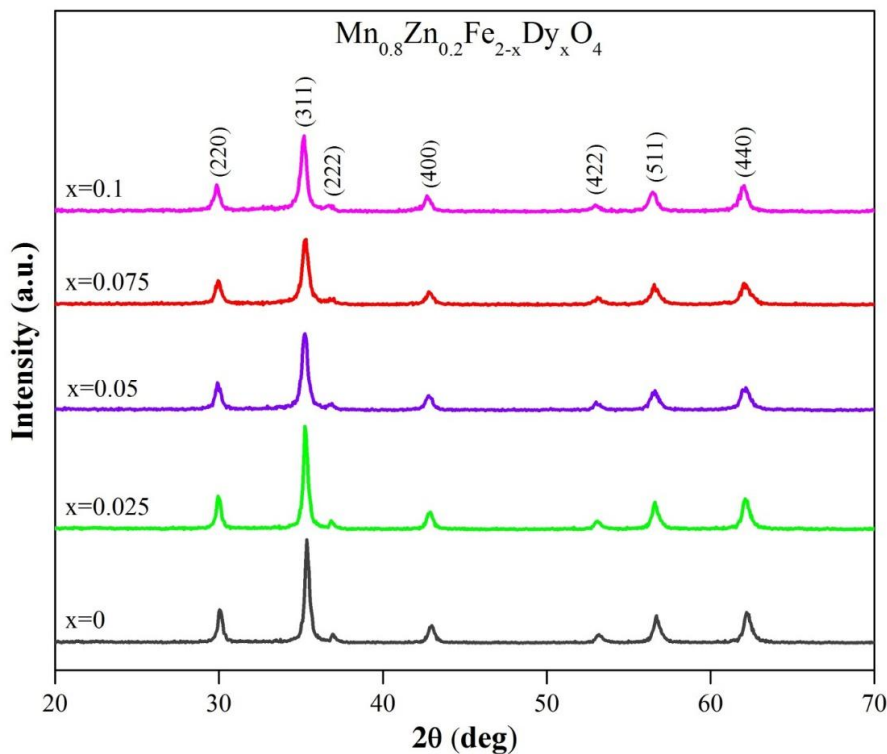
همچنین نتایج آنها نشان می‌دهد با حضور دیسپرسیم مغناطش اشباع فریت‌های Mn-Zn کاهش می‌یابد. تاکنون روش‌های مختلفی برای تولید فریت‌های Mn-Zn گزارش شده است که هر کدام مزایای خاص خود را دارند. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش هم‌رسوبی، سل-ژل و هیدروترمال اشاره کرد [۲۰-۱۸]. در این بین، روش سل-ژل به‌عنوان یک روش کارآمد برای رسیدن به ساختاری در ابعاد نانو، توزیع یکنواخت ذرات به‌همراه درجه بلورینگی بالا از اهمیت خاصی برخوردار است. در این روش امکان کنترل نسبت استوکیومتری و همچنین اندازه بلورک‌ها که اثر قابل توجهی بر خواص مغناطیسی ساختار دارند، وجود دارد [۲۱].

بر اساس بررسی‌های صورت گرفته تاکنون گزارشی مبنی بر تولید فریت‌های Mn-Zn-Dy با استفاده از روش سل-ژل ارائه نشده است. بنابراین با توجه به مزایایی که این روش در تولید نانوذرات مغناطیسی دارد در این تحقیق از این روش برای تولید نانوذرات فریت‌های Mn-Zn-Dy استفاده شد. به این منظور تأثیر افزودن عنصر دیسپرسیم بر فریت Mn-Zn و تغییرات ایجاد شده در خواص مغناطیسی و ساختاری این فریت‌ها بررسی شده است. هدف از این تحقیق تولید نانوذرات فریت نرم Mn-Zn-Dy با بالاترین مغناطش اشباع و پایین‌ترین میزان نیروی پسماندزدا به‌منظور استفاده در کاربردهای زیست‌پزشکی است.

## ۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق نانوذرات (x= ۰، ۰/۰۲۵، ۰/۰۵، ۰/۰۷۵، ۰/۱)

به‌منظور شناسایی فازها و بررسی اندازه بلورک‌ها، از دستگاه پراش‌سنج پرتوی ایکس<sup>۲</sup> (XRD) مدل X'Pert Pro MPD<sup>۳</sup> دارای لامپ مسی ساخت کمپانی فیلیپس (Philips) کشور هلند استفاده شد. شکل ظاهری و میانگین اندازه ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۴</sup> (FE-SEM) مدل MIRA3 ساخت کمپانی تسکن (TESCAN) کشور چک بررسی شد.



شکل ۱- الگوهای پراش پرتوی ایکس از نانوذرات تولید شده  $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_{2-x}Dy_xO_4$

ندارد و در تمام نمونه‌ها فاز اسپینل مکعبی به‌خوبی تشکیل شده است. این مطلب بیانگر آن است که دیسپرسیم به‌خوبی وارد ساختار شبکه فریت Mn-Zn شده است.

به‌منظور مقایسه خواص ساختاری نمونه‌های تولید شده پارامترهای ساختاری از قبیل پارامتر شبکه (a)، اندازه بلورک‌ها (D)، حجم سلول واحد (V)، چگالی تئوری ( $\rho_{th}$ ) همچنین فاصله بین یون‌های مغناطیسی قرار گرفته در فضاهای چهاروجهی ( $L_A$ ) و هشت‌وجهی ( $L_B$ ) محاسبه شدند که نتایج حاصل از آنها در جدول (۲) نشان داده شده است. لازم به ذکر است که به‌منظور محاسبه میانگین اندازه بلورک‌ها از رابطه شرر که توسط معادله زیر بیان می‌شود استفاده شده است [۲۲]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

در جایی که  $\lambda$  بیانگر طول موج مشخصه پرتوی ایکس مورد استفاده (۱/۵۴۰۵۶ آنگستروم)،  $\theta$  زاویه براگ و  $\beta$  نیز پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشترین پراش است. علاوه بر این،

همچنین به‌منظور بررسی ساختار مولکولی تشکیل شده، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه<sup>۵</sup> (FTIR) توسط دستگاه FTIR مدل AVATAR ساخت کمپانی ترمو (Thermo) کشور آمریکا انجام شد. خواص مغناطیسی نمونه‌های تولید شده نیز با استفاده از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی<sup>۶</sup> (VSM) مدل مغناطش کویر ساخت ایران با میدان مغناطیسی حداکثری ۱/۵ T در دمای محیط بررسی شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصات ساختاری

شکل (۱) الگوی پراش نمونه‌های تولید شده با ترکیب  $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_{2-x}Dy_xO_4$  و با استفاده از روش سل-ژل را نشان می‌دهد.

همان‌طور که الگوهای پراش پرتوی ایکس ارائه شده در شکل (۱) نشان می‌دهد در نمونه‌های تولید شده هیچ‌گونه اثری از ناخالصی‌ها از جمله ترکیبات اکسیدی در الگوی پراش وجود

جدول ۲- مشخصه‌های ساختاری نمونه‌های تولید شده  $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_{2-x}Dy_xO_4$

LB (آنگستروم)	LA (آنگستروم)	$\rho_{th}$ (گرم بر سانتی‌متر مکعب)	V (آنگستروم)	a (آنگستروم)		D (نانومتر)		X
				رابطه (۲)	ریتولد	رابطه شرر	ریتولد (GOF)	
۲/۹۷۸	۳/۶۵۳	۵/۱۴۷	۶۰۰/۸۰۴	۸/۴۳۸۱	۸/۴۵۷۰	۳۲/۲۸	(۱/۱۷) ۲۳/۵	۰
۲/۹۷۹	۳/۶۵۵	۵/۲۰۰	۶۰۱/۴۴۲	۸/۴۴۱۳	۸/۴۵۹۲	۲۶/۹۱	(۱/۰۵) ۲۱/۰	۰/۰۲۵
۲/۹۸۰	۳/۶۵۶	۵/۲۷۵	۶۰۱/۶۵۴	۸/۴۴۲۲	۸/۴۵۹۶	۲۳/۰۶	(۱/۰۷) ۱۸/۸	۰/۰۵
۲/۹۸۲	۳/۶۵۸	۵/۳۰۳	۶۰۳/۱۴۵	۸/۴۴۹۰	۸/۴۶۲۶	۲۰/۱۸	(۱/۱۱) ۱۵/۱	۰/۰۷۵
۲/۹۸۷	۳/۶۶۴	۵/۳۳۶	۶۰۶/۰۶۲	۸/۴۶۲۶	۸/۴۷۰۷	۲۲/۹۹	(۱/۲۰) ۱۸/۲	۰/۱

هشت وجهی مرتبط دانست. با توجه به آنکه شعاع اتمی  $Dy^{3+}$  (۱/۰۴ آنگستروم) از شعاع اتمی  $Fe^{3+}$  (۰/۶۷ آنگستروم) بزرگ‌تر است از این رو با حضور مقادیر بیشتری از دیسپرسیم در ساختار، افزایش پارامتر شبکه دور از انتظار نیست. همچنین نتایج جدول (۲) نشان می‌دهد که با افزایش میزان دیسپرسیم، اندازه بلورک‌ها در یک روند نزولی از ۳۲/۲۸ نانومتر به کمترین مقدار خود برابر با ۲۰/۱۸ نانومتر در  $x=0/1$  و سپس به مقدار ۲۲/۹۹ نانومتر در  $x=0/1$  رسیده است. با جایگزین شدن  $Fe^{3+}$  با  $Dy^{3+}$  که شعاع اتمی بزرگ‌تری دارد یک تنشی در شبکه به وجود می‌آید که به نظر می‌رسد این تنش هنگام متبلور شدن مانع از بزرگ‌تر شدن اندازه بلورک‌ها شده و بنابراین اندازه بلورک‌ها کاهش می‌یابد. از سوی دیگر تغییرات انرژی سطحی نانوذرات تشکیل شده در حضور دیسپرسیم نیز می‌تواند به عنوان یکی دیگر از پارامترهای مؤثر بر اندازه آنها مطرح باشد. همچنین افزایش هر دو مقدار  $L_B$  و  $L_A$  نیز بیانگر این مطلب است که  $Dy^{3+}$  در دو فضاهای هشت و چهاروجهی جایگزین کاتیون‌های  $Fe^{3+}$  می‌شود.

به منظور محاسبه اندازه بلورک‌ها از تجزیه و تحلیل ریتولد نیز استفاده شد که نتایج آن به همراه با ضریب حسن انطباق<sup>۷</sup> (GOF) در شکل (۲) و جدول (۲) ارائه شده است. همچنین ثابت شبکه نیز با استفاده از معادله زیر محاسبه شد [۲۳]. در این معادله  $d$  بیانگر فاصله بین صفحات بلوری و  $h, k, l$  نیز معرف اندیس میلر صفحه پراش است:

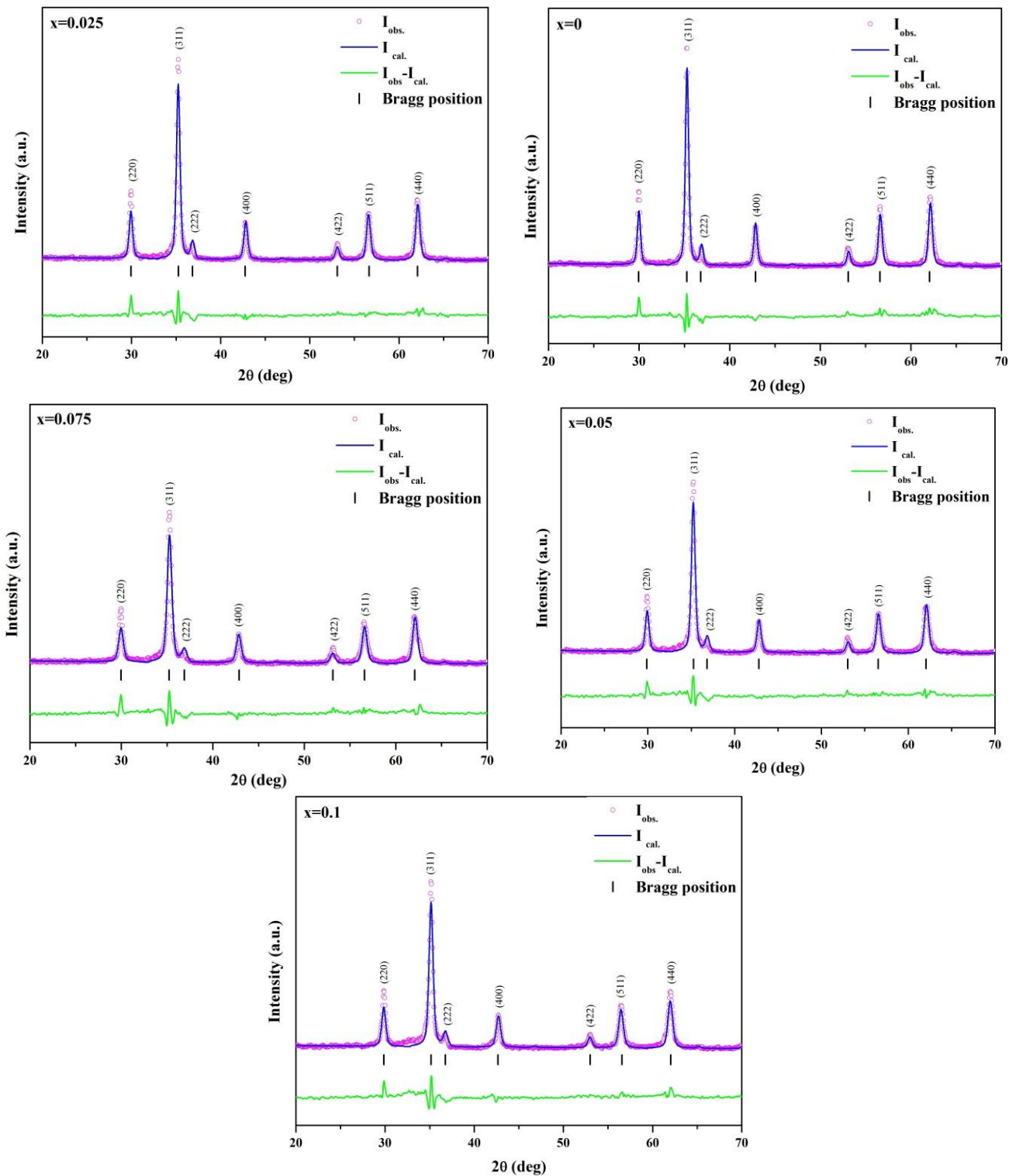
$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2)$$

چگالی تئوری پودرهای تولید شده نیز با استفاده از داده‌های XRD و به کمک معادله زیر محاسبه شد [۲۴]:

$$\rho_{th} = \frac{8 \cdot M}{N_A \cdot a^3} \quad (3)$$

در رابطه فوق  $M$  و  $N_A$  به ترتیب وزن مولکولی فریت تولید شده و عدد آووگادرو است.

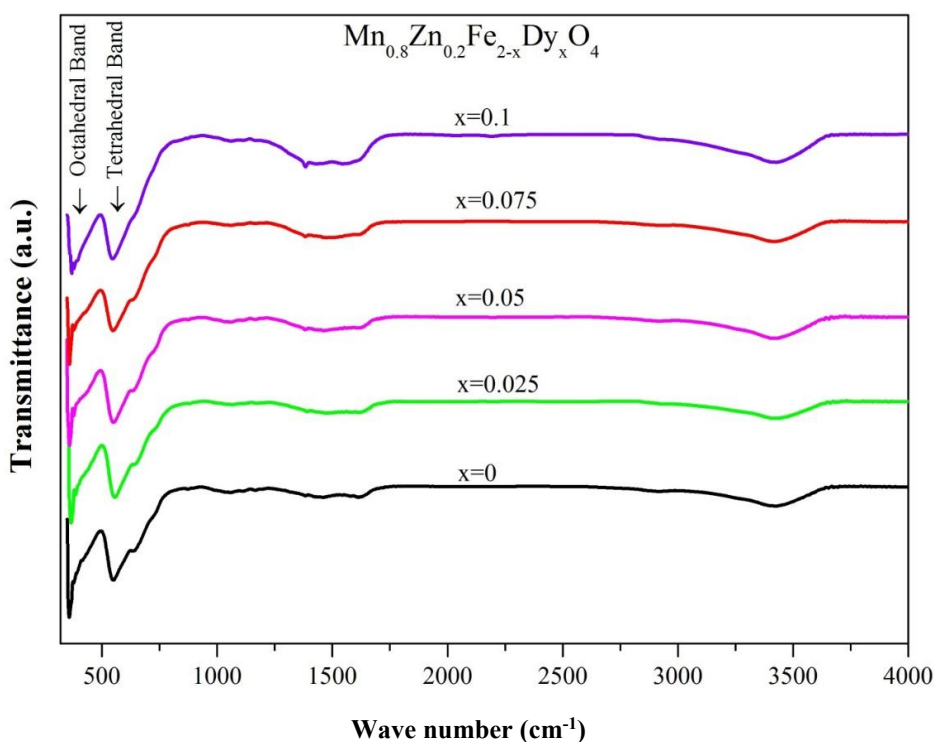
همان گونه که نتایج نشان می‌دهد با افزایش پارامتر شبکه نیز افزایش می‌یابد، به نحوی که پارامتر شبکه از ۸/۴۳۸۱ به ۸/۴۶۲۶ آنگستروم در بیشترین مقدار دیسپرسیم رسیده است. علت افزایش پارامتر شبکه را می‌توان به جایگزین شدن  $Dy^{3+}$  به جای  $Fe^{3+}$  موجود در فضاهای



شکل ۲- نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل ریتولد برای نانوذرات تولید شده  $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{2-x}\text{Dy}_x\text{O}_4$  (رنگی در نسخه الکترونیکی)

به منظور بررسی و تأیید تشکیل فاز اسپینل نمونه‌های تولید شده، از این طیف‌سنجی استفاده شد که نتایج آن در شکل (۳) ارائه شده است.

طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه به‌عنوان یک ابزار مهم برای شناسایی گروه‌های عاملی و ساختار مواد به‌کار می‌رود. از این رو



شکل ۳- طیف مادون قرمز تبدیل فوریه فریت‌های  $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_{2-x}Dy_xO_4$

فریت‌های Mn-Zn، خواص مغناطیسی نمونه‌های تولید شده با استفاده از آزمون مغناطوسنج نمونه ارتعاشی بررسی شد. منحنی پسماند مغناطیسی این نمونه‌ها در شکل (۴) نشان داده شده است.

به منظور بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌های تولید شده، پارامترهای مغناطیسی مغناطش اشباع ( $M_s$ )، نیروی پسماندزاد مغناطیسی ( $H_c$ ) و مغناطش باقیمانده ( $M_r$ ) از منحنی‌های فوق استخراج شد که نتایج آن در جدول (۳) ارائه شده است. همچنین گشتاور مغناطیسی اتمی و ثابت ناهمسانگردی نیز به ترتیب از معادله‌های (۴) و (۵) [۲۵] محاسبه شدند. در معادله (۴)  $M_{ferrite}$  بیانگر وزن مولکولی فریت تولید شده است. مقادیر به دست آمده با استفاده از این روابط نیز در جدول (۳) ارائه شده‌اند:

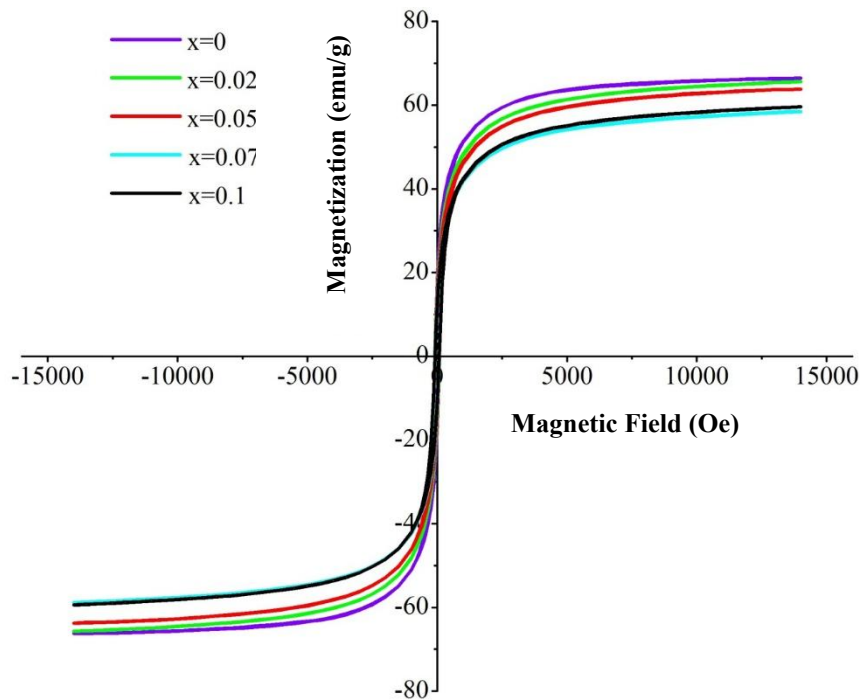
$$\mu_B = \frac{M_{ferrite} \times M_S}{5585} \quad (4)$$

$$K_{eff} = \frac{M_S \times H_C}{0.98} \quad (5)$$

پیک‌های به دست آمده از طیف‌سنجی به خوبی نشان می‌دهد که تمامی نمونه‌ها دارای ساختار مولکولی مشابهی هستند. همچنین هیچ‌گونه پیک ناشی از مواد ناخالصی نیز در آنها مشاهده نمی‌شود. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد دو پیک مربوط به پیوند فلز-اکسیژن، یکی در محدوده ۳۰۰-۵۰۰ برسانتی‌متر و دیگری در محدوده ۵۰۰-۷۰۰ برسانتی‌متر وجود دارد که به ترتیب بیانگر فضاهای هشت و چهاروجهی هستند. بنابراین از روی این دو پیک به خوبی می‌توان به تشکیل فاز اسپینل در تمام نمونه‌ها پی برد. پیک‌های آشکار شده در ۱۳۸۴ و ۱۶۲۰ برسانتی‌متر نیز به ترتیب مربوط به گروه‌های نترات و  $COO^-$  هستند. همچنین پیک مشاهده در ۳۴۲۰ برسانتی‌متر نیز بیانگر گروه عاملی هیدروکسید موجود در ساختار آب است که جذب سطح نانوذرات شده است.

### ۲-۳- خواص مغناطیسی نانوذرات

به منظور بررسی تأثیر حضور دیسپرسیم بر خواص مغناطیسی



شکل ۴- منحنی پسماند مغناطیسی فریت‌های  $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_{2-x}Dy_xO_4$  تولید شده (رنگی در نسخه الکترونیکی)

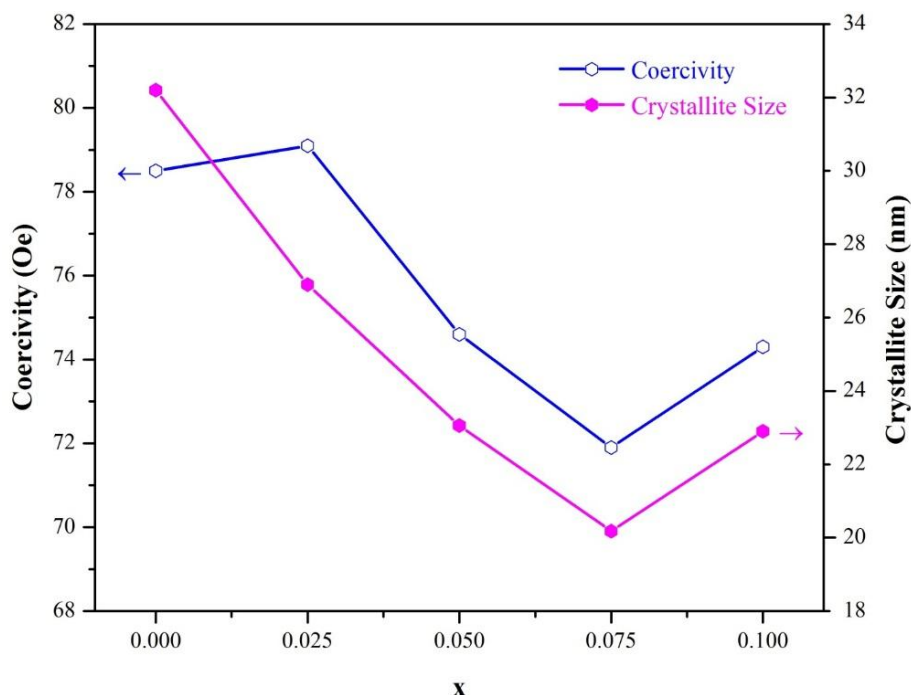
جدول ۳- پارامترهای مغناطیسی نمونه‌های تولید شده  $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_{2-x}Dy_xO_4$

$K_{eff} 10^3$ (erg/cm <sup>3</sup> )	$\mu_B$	$M_r/M_s$	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)	$M_s$ (emu/g)	x
۵/۴۲	۲/۷۸	۰/۲۶۹	۱۷/۸۷	۷۸/۵	۶۶/۳	۰
۵/۴۳	۲/۷۶	۰/۲۳۲	۱۵/۲۶	۷۹/۴	۶۵/۶	۰/۰۲۵
۴/۹۵	۲/۷۲	۰/۲۱۳	۱۳/۶۰	۷۴/۶	۶۳/۸	۰/۰۵
۴/۳۷	۲/۵۲	۰/۲۰۳	۱۱/۸۸	۷۱/۹	۵۸/۴	۰/۰۷۵
۴/۶۱	۲/۵۹	۰/۱۹۹	۱۱/۸۵	۷۴/۳	۵۹/۵	۰/۱

مغناطیسی هستند به نحوی که هر عاملی که سبب تضعیف این برهم‌کنش‌ها شود کاهش مغناطش اشباع ماده را نیز به دنبال خواهد داشت [۲۴]. منظور از A فضاهای چهاروجهی و منظور از B نیز فضاهای هشت‌وجهی است. عناصر نادر خاکی (RE) به دلیل داشتن شعاع اتمی بالا معمولاً تمایل دارند که در فضاهای اکتاهدرال قرار گیرند و در نتیجه جایگزین آهن موجود در این فضاها شوند. نتایج نشان می‌دهد یون‌های نادر خاکی در دمای محیط همانند یون‌های غیرمغناطیسی عمل می‌کنند. بنابراین با افزوده شدن عناصر نادر خاکی به فریت‌های Mn-Zn برهم‌کنش‌های B-B تضعیف می‌شوند.

همان‌گونه که اطلاعات جدول (۳) نشان می‌دهد نمونه‌های تولید شده از خود رفتار مغناطیسی نرم نشان می‌دهند. در این بین لازم به ذکر است که گشتاور مغناطیسی یون  $Dy^{3+}$  در مقایسه با گشتاور مغناطیسی  $Fe^{3+}$  بالاتر است و از این رو انتظار می‌رود که با حضور  $Dy^{3+}$  مغناطش اشباع افزایش یابد و لیکن نتایج نشان می‌دهد با حضور دیسپرسیم مغناطش اشباع نمونه‌ها کاهش می‌یابد به نحوی که در حضور این عنصر به میزان  $x = 0.075$  مغناطش اشباع به کمترین مقدار خود  $58.4 \text{ emu/g}$  می‌رسد. به طور کلی برهم‌کنش‌های A-A، A-B و B-B از عوامل مؤثر بر مغناطش اشباع ساختارهای





شکل ۵- تغییرات نیروی پسماندزاد مغناطیسی و میانگین اندازه بلورک‌ها در فریت‌های  $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_{2-x}Dy_xO_4$  تولید شده (رنگی در نسخه الکترونیکی)

همان‌گونه که در جدول (۳) مشاهده می‌شود با حضور دیسپرسیم نیروی پسماندزاد مغناطیسی نیز دچار تغییراتی می‌شود به نحوی که ابتدا با حضور دیسپرسیم از  $78.5$  Oe در نمونه  $x=0$  به مقدار  $79.4$  Oe در نمونه  $x=0.025$  افزایش می‌یابد و سپس در مقادیر بیشتر دیسپرسیم دوباره کاهش می‌یابد. عناصر نادر خاکی دارای جفت‌شدگی اسپین-مدار قوی هستند از این‌رو با ورود این عناصر به شبکه ثابت ناهمسانگردی شبکه افزایش می‌یابد. بنابراین افزایش ابتدایی در نیروی پسماندزا را می‌توان به حضور دیسپرسیم موجود در فضاهای هشت‌وجهی نسبت داد. با افزایش بیشتر دیسپرسیم اندازه بلورک‌های فریت تولید شده به کمتر از  $30$  نانومتر رسیده است از این‌رو این احتمال که ذرات به صورت تک‌حوزه‌ای<sup>۹</sup> باشند بسیار زیاد است. با توجه به آنکه در ذرات تک‌حوزه‌ای کاهش و یا افزایش اندازه ذرات در نیروی پسماندزا مؤثر است به نظر می‌رسد این عامل در تغییرات نیروی پسماندزا مؤثر بوده است. شکل (۵) نحوه تغییر اندازه بلورک‌ها و نیروی پسماندزا نانوذرات تولید شده برحسب میزان حضور دیسپرسیم

از این‌رو از آنجایی که برهم‌کنش‌های RE-Fe و برهم‌کنش‌های RE-RE نسبت به برهم‌کنش‌های Fe-Fe ضعیف‌تر هستند با افزایش دیسپرسیم مغناطش اشباع کاهش می‌یابد. از عوامل دیگری که به نظر می‌رسد در کاهش مغناطش اشباع نقش داشته باشد پدیده کج‌شدگی اسپینی<sup>۱۱</sup> است. زمانی که ذرات در محدوده نانو قرار دارند اسپین‌های موجود در سطح بی‌نظم شده و هم‌جهتی خود را از دست می‌دهند [۱۱]. از این‌رو هر چه ذرات کوچک‌تر شوند اثر این پدیده بیشتر می‌شود و بنابراین کاهش مغناطش اشباع بیشتری نیز مشاهده خواهد شد. با توجه به آنکه با حضور دیسپرسیم اندازه بلورک‌ها تغییر می‌کند بنابراین می‌توان این نتیجه‌گیری را داشت که پدیده کج‌شدگی اسپینی نیز می‌تواند در ایجاد تغییرات مغناطش اشباع نقش داشته باشد. ضمن آنکه جابه‌جایی کاتیون‌ها در فضاهای هشت‌وجهی و چهاروجهی در حضور دیسپرسیم نیز در تغییرات مغناطش اشباع مؤثر هستند. این نتایج با  $\mu_B$  به دست آمده از نمونه‌ها نیز تطابق خوبی دارد به نحوی که با کاهش مغناطش اشباع میزان  $\mu_B$  نیز کاهش می‌یابد.

همان‌طور که قبلاً بیان شد حضور دیسپرسیم سبب ایجاد تغییر در پارامتر شبکه می‌شود. تغییرات در پارامتر شبکه سبب ایجاد کرنش در شبکه می‌شود که این امر افزایش میزان تنش داخلی را به همراه دارد. این تنش می‌تواند از رشد ذرات جلوگیری کند بنابراین با جایگزینی بیشتر  $Fe^{3+}$  توسط  $Dy^{3+}$  محدوده اندازه ذرات کوچک‌تر خواهد شد که نتایج ارائه شده در شکل (۶) به خوبی مؤید این مطلب است. از جمله دلایل دیگری که می‌توان کاهش اندازه ذرات را به آن نسبت داد انرژی پیوند بیشتر  $O^{2-} - Dy^{3+}$  نسبت به  $O^{2-} - Fe^{3+}$  است. از این رو ترکیبات فریت دارای  $Dy^{3+}$  نسبت به ترکیبات خالص Mn-Zn دارای پایداری دمایی بالاتری هستند که این امر سبب می‌شود تبلور و رشد ذرات در این ترکیبات نیاز به انرژی بیشتری داشته باشد. همچنین با توجه به شعاع یونی بالاتر  $Dy^{3+}$ ، این ذرات به صورت کامل در ساختار شبکه قرار نمی‌گیرند از این رو مابقی این یون‌ها در مرزخانه‌ها قرار گرفته که این امر نیز می‌تواند سبب فشار به ذرات شده و مانع از رشد ذرات شود.

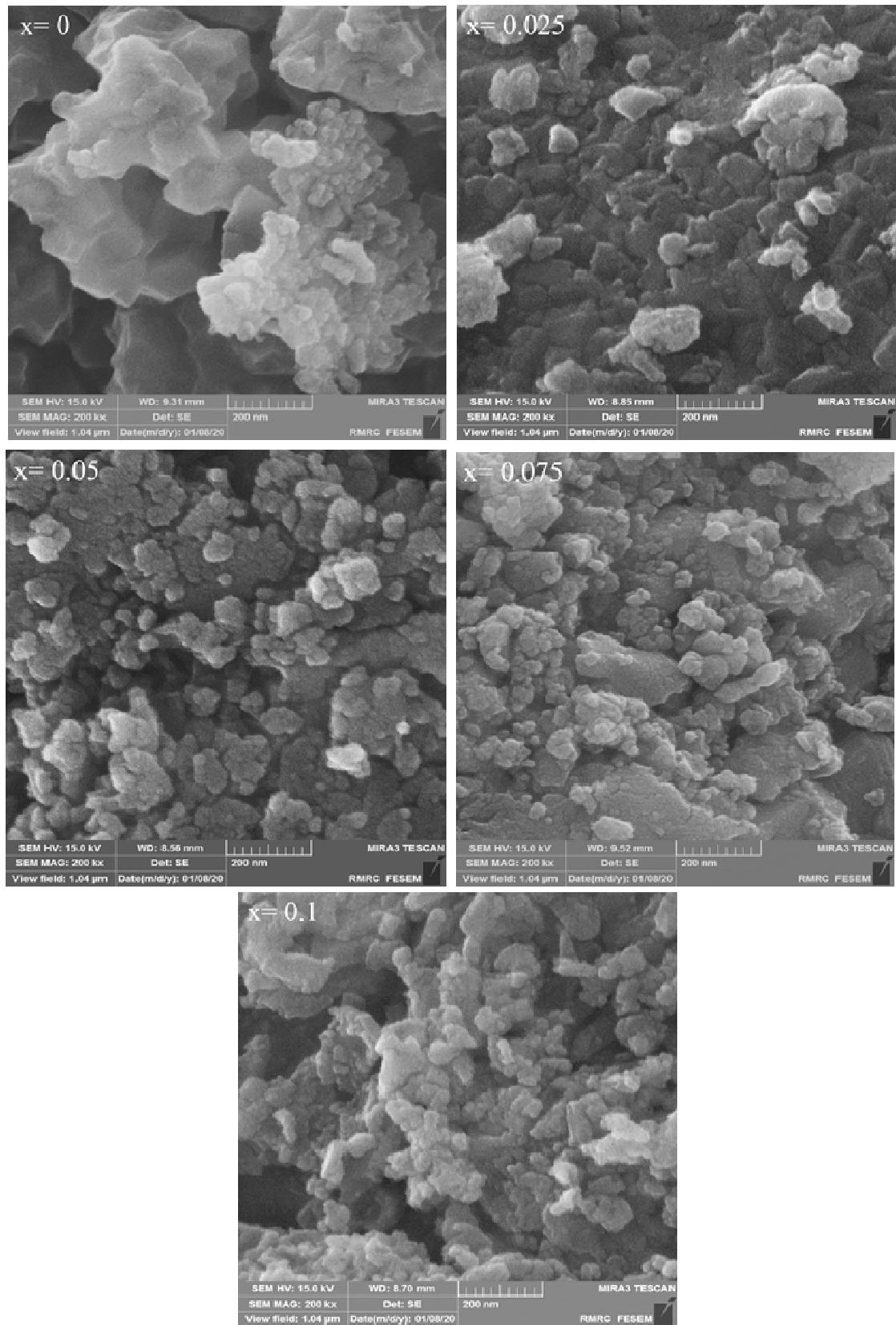
به منظور بررسی کارایی فریت‌های Mn-Zn-Dy در کاربردهای زیست‌پزشکی برخی از خواص فریت‌هایی که به این منظور تولید شده‌اند [۲۶-۳۰] با خواص نمونه‌های تولید شده در این تحقیق مقایسه شد و اطلاعات آن در جدول (۴) ارائه شده است. با مقایسه خواص فریت‌های تولید شده در این تحقیق و فریت‌های تولید شده در پژوهش‌های دیگر این حقیقت به خوبی مشاهده می‌شود که فریت‌های Mn-Zn-Dy تولید شده در این پژوهش از ظرفیت بالایی برای به‌کارگیری در کاربردهای زیست‌پزشکی از جمله گرمادرمانی و دارورسانی برخوردار هستند.

همان‌طور که داده‌های جدول بالا نشان می‌دهد خواص فریت‌های Mn-Zn-Dy تولید شده در مقایسه با سایر نمونه‌ها میزان قابل قبولی را از خود نشان می‌دهد. همچنین در این بین میزان مغناطش اشباع فریت‌های تولید شده در این تحقیق که نقش مهمی در کاربردهای زیست‌پزشکی دارد در مقایسه با مغناطش اشباع ترکیبات تولید شده در پژوهش‌های دیگر قابل توجه است.

را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است با کوچک‌تر شدن اندازه بلورک‌ها میزان نیروی پسماندزا نیز کاهش یافته است. هر چند به نظر می‌رسد عواملی دیگری همچون میکرو-کرنش، توزیع کاتیونی، خطای انباشتگی، مورفولوژی ذرات و توزیع اندازه ذرات نیز در این زمینه مؤثر باشند [۱۱ و ۲۴]. بنابراین با حضور دیسپرسیم رفتار نمونه‌ها به سمت رفتار سوپرامغناطیس نزدیک شده است. همچنین با حضور دیسپرسیم نسبت Mr/Ms فریت‌های تولید شده نیز کاهش یافته است. با توجه به آنکه فریت‌های Mn-Zn جزء فریت‌های نرم محسوب می‌شود کاهش این نسبت می‌تواند کارایی این ترکیبات را در کاربردهای خاص از جمله زیست‌پزشکی افزایش دهد. در مقایسه خواص مغناطیسی فریت Mn-Zn-Dy تولید شده با روش هم‌رسوبی [۱۶] با فریت تولید شده در این پژوهش مشخص است که فریت تولید شده با روش سل-ژل در مقادیر مشابه دیسپرسیم دارای مغناطش اشباع بالاتری است. این مطلب حاکی از آن است که نانوذرات تولید شده با روش سل-ژل از خواص مغناطیسی قابل قبولی برخوردارند.

### ۳-۳- مشاهدات ریزساختاری

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی ارائه شده در شکل (۶)، ویژگی‌های ریزساختاری نانوذرات تولید شده در این پژوهش را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود حضور دیسپرسیم نقش مؤثری در کاهش کلوخه‌ای شدن ذرات داشته است. همچنین با حضور دیسپرسیم توزیع ذرات نیز یکنواخت‌تر شده است. تصاویر میکروسکوپی به خوبی نشان می‌دهد که نمونه‌ها در محدوده نانو سایز هستند و دارای شکل ظاهری تقریباً کروی هستند. همچنین مشخص است که حضور دیسپرسیم نقش مفیدی نیز در کاهش اندازه ذرات داشته است به نحوی که میانگین ذرات از ۱۳۰ نانومتر برای نمونه با مقدار  $x=0$  به ۳۳ نانومتر در نمونه با مقدار  $x=0/1$  رسیده است. لازم به ذکر است تصاویر میکروسکوپی با استفاده از نرم‌افزار پردازش تصویر ریزساختار  $1^\circ$  (MIP) بررسی شده است.



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی فریت‌های  $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{2-x}\text{Dy}_x\text{O}_4$

جدول ۴- مقایسه خواص مغناطیسی فریت‌های تولید شده پژوهش‌های مختلف با فریت‌های تولید شده در این تحقیق

مرجع	کاربرد	روش تولید	D (نانومتر)	H <sub>c</sub> (Oe)	M <sub>s</sub> (emu/g)	ترکیب
[۲۶]	دارورسانی	هم‌رسوبی	۳۳	۱۶/۹۰	۵۵/۸۴	Fe <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.7</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
[۲۷]	دارورسانی	سل - ژل	۳۰/۶	۱۳۰/۸۱	۴۰/۵۶	Mg <sub>0.6</sub> Zn <sub>0.4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
[۲۸]	گرمادرمانی	هیدروترمال	۲۵	۵۳	۳۵	Zn <sub>0.3</sub> Fe <sub>2.7</sub> O <sub>4</sub>
[۲۹]	گرمادرمانی	تجزیه گرمایی	۱۹	۴۲	۵۲	Mg <sub>0.5</sub> Cu <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
[۳۰]	گرمادرمانی	هم‌رسوبی	۱۰	۲۵۱	۶۰/۴۴	Fe <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.7</sub> Gd <sub>0.6</sub> Fe <sub>1.4</sub> O <sub>4</sub>
این تحقیق	زیست‌پزشکی	سل - ژل	۲۳/۰۶	۷۴/۶	۶۳/۸	Mn <sub>0.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> Dy <sub>0.05</sub> Fe <sub>1.95</sub> O <sub>4</sub>
این تحقیق	زیست‌پزشکی	سل - ژل	۲۰/۱۸	۷۱/۹	۵۸/۴	Mn <sub>0.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> Dy <sub>0.075</sub> Fe <sub>1.925</sub> O <sub>4</sub>

#### ۴- نتیجه‌گیری

کروی شکل بود. با بررسی منحنی‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌های تولید شده نیز مشخص شد که در حضور دیسپرسیم مغناطش اشباع نمونه‌ها اگرچه کاهش می‌یابد ولی باز هم مقدار قابل توجهی است. همچنین مشخص شد با حضور دیسپرسیم نیروی پسماندزدای مغناطیسی نمونه‌ها کاهش می‌یابد. بنابراین در کاربردهای مواد فریتی نرم از جمله زیست‌پزشکی که به مغناطش بالا و نیروی پسماندزدای پایین نیاز است فریت‌های Mn-Zn-Dy می‌تواند گزینه مناسبی باشد.

#### تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند تا از تمام حمایت‌های مادی و معنوی دانشکده مهندسی معدن و متالورژی دانشگاه یزد تقدیر و تشکر به عمل آورند.

در این پژوهش تأثیر حضور دیسپرسیم بر خواص مغناطیسی، ساختاری و ریزساختاری فریت‌های Mn-Zn بررسی شد. نتایج الگوهای پراش پرتوی ایکس و طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز نشان داد که در تمام مقادیر دیسپرسیم فاز خالص اسپینل بدون کوچک‌ترین ناخالصی تولید شده است. همچنین با افزایش دیسپرسیم ثابت شبکه نمونه‌ها نیز افزایش یافته است. نتایج نشان داد اندازه بلورک‌ها نسبت به حالتی که دیسپرسیم در ترکیب وجود ندارد کاهش می‌یابد ولی با وجود این کماکان تمام نمونه‌ها دارای میانگین اندازه بلورک‌ها در محدوده زیر ۳۰ نانومتر بودند. تصاویر حاصل از تجزیه میکروسکوپی الکترونی روبشی نیز نشان داد ذرات همگی در محدوده کمتر از ۱۰۰ نانومتر هستند و این در حالی بود که شکل ظاهری اکثر آنها

#### واژه‌نامه

1. Rare earth elements (RE)
2. X-ray diffraction (XRD)
3. XPert Pro MPD
4. Field emission electron scanning microscopy (FE-SEM)
5. Fourier transform infrared (FTIR)
6. Vibrating sample magnetometer (VSM)
7. Goodness of Fitting (GOF)
8. Spin canting
9. Single domain
10. Microstructure image processing (MIP)

#### مراجع

1. Costa, A., Silva, V. J., Xin, C. C., Vieira, D. A., Cornejo, D. R., and Kiminami, R., "Effect of Urea and Glycine Fuels on the Combustion Reaction Synthesis of Mn-Zn Ferrites: Evaluation of Morphology and Magnetic Properties", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 495, pp. 503-505, 2010.

2. Kalarus, J., Kogias, G., Holz, D., and Zaspalis, V. T., "High Permeability-High Frequency Stable Mn-Zn Ferrites", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 324, pp. 2788-2794, 2012.
3. Kumar, A. R., Kumar, R., Chakra, C. S., and Rao, K. V., "Silver Doped Manganese-Zinc Ferrite Nano Flowers for Biomedical Applications", *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, Vol. 5, pp. 2250-2459, 2014.
4. Kumar, E. R., Reddy, P. S. P., Devi, G. S., and Sathiyaraj, S., "Structural, Dielectric and Gas Sensing Behavior of Mn Substituted Spinel  $MFe_2O_4$  (M= Zn, Cu, Ni, and Co) Ferrite Nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 398, pp. 281-288, 2016.
5. Waqas, H., Qureshi, A. H., and Shahzad, M., "Effect of Firing Temperature on the Electromagnetic Properties of Electronic Transformer Cores Developed by Using Nanosized Mn-Zn Ferrite Powders", *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, Vol. 28, pp. 159-163, 2015.
6. Pardavi-Horvath, M., "Microwave Applications of Soft ferrites", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 215, pp. 171-183, 2000.
7. Tsakaloudi, V., and Zaspalis, V. T., "A new Mn-Zn Ferrite for High-Speed Data Transmission Applications in Telecommunication Networks", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 310, pp. 2540-2542, 2007.
8. Li, J., Yuan, H., Li, G., Liu, Y., and Leng, J., "Cation Distribution Dependence of Magnetic Properties of Sol-Gel Prepared  $MnFe_2O_4$  Spinel Ferrite Nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 322, pp. 3396-3400, 2010.
9. Ahmed, M. A., Rady, K. E., and Shams, M. S., "Enhancement of Electric and Magnetic Properties of Mn-Zn Ferrite by Ni-Ti Ions Substitution", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 622, pp. 269-275, 2015.
10. Maksoud, M. I. A., El-Sayyad, G. S., Abokhadra, A., Soliman, L. I., El-Bahnasawy, H. H., and Ashour, A. H., "Influence of  $Mg^{2+}$  Substitution on Structural, Optical, Magnetic, and Antimicrobial Properties of Mn-Zn Ferrite Nanoparticles", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 31, pp. 2598-2616, 2020.
11. Torkian, S., Ghasemi, A., and Razavi, R. S., "Structural and Magnetic Consequences of  $Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_{2-x}Gd_xO_4$  Ferrite", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 29, pp. 1617-1625, 2016.
12. Gu, Y., Tan, X., Liang, S., and Sang, S., "Effects of  $La^{3+}$  Doping on Mn-Zn Ferrite Nanoscale Particles Synthesized by Hydrothermal Method", *Journal of Central South University of Technology*, Vol. 11, pp. 166-168, 2004.
13. Thakur, P., Sharma, R., Kumar, M., Katyal, S., Barman, P., and Sharma, V., "Structural, Morphological, Magnetic and Optical Study of Co-Precipitated  $Nd^{3+}$  Doped Mn-Zn Ferrite Nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 479, pp. 317-325, 2019.
14. Ateia, E., Ahmed, M. A., and El-Aziz, A. K., "Effect of Rare Earth Radius and Concentration on the Structural and Transport Properties of Doped Mn-Zn Ferrite", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 311, pp. 545-554, 2007.
15. Ibrahim, E. M. M., "Effect of  $Dy^{+3}$  on the Structure and Static Magnetic Properties of Spin-Glass Mn-Zn Ferrite Nanoparticles", *Journal of Applied Physics*, Vol. 113, pp. 154301-154306, 2013.
16. Zipare, K. V., Bandgar, S. S., and Shahane, G. S., "Effect of Dy-Substitution on Structural and Magnetic Properties of Mn-Zn Ferrite Nanoparticles", *Journal of Rare Earths*, Vol. 36, pp. 86-94, 2018.
17. Sattar, A. A., Samy, A. M., ElEzza, R. S., and Eatah, A. E., "Effect of Rare Earth Substitution on Magnetic and Electrical Properties of Mn-Zn Ferrites", *Physica Status Solidi*, Vol. 193, pp. 86-93, 2002.
18. Yusmar, A., Armitasari, L., and Suharyadi, E., "Effect of Zn on Dielectric Properties of Mn-Zn Spinel Ferrite Synthesized by Coprecipitation", *Materials Today Proceedings*, Vol. 5, pp. 14955-14959, 2018.
19. Wang, W., Zang, C., and Jiao, Q., "Synthesis, Structure and Electromagnetic Properties of Mn-Zn Ferrite by Sol-Gel Combustion Technique", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 349, pp. 116-120, 2014.
20. Li, M., Liu, X., Xu, T., Nie, Y., Li, H., and Zhang, C., "Synthesis and Characterization of Nanosized MnZn Ferrites via a Modified Hydrothermal Method", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 439, pp. 228-235, 2017.
21. Imanipour, P., Hasani, S., Seifoddini, A., Farnia, A., Karimabadi, F., Jahanbani-Ardakani, K., and Davar, F., "The Possibility of Vanadium Substitution on Co lattice Sites in  $CoFe_2O_4$  Synthesized by Sol-Gel Autocombustion Method", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 95, pp. 157-167, 2020.
22. Smilgies, D. M., "Scherrer Grain-Size Analysis Adapted to Grazing-Incidence Scattering With Area Detectors", *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 42, pp. 1030-1034, 2009.
23. Ghasemi, A., Loghman Estarki, M. R., Torkian, S., and Gordani, G. R., "Effect of Neodymium Doping on Morphology, Phase and Magnetic Properties of  $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Nd_xFe_{2-x}O_4$  Ferrite Nanoparticles Synthesized By Complexing Sol-Gel Method", *Journal of Advanced Materials in Engineering*, Vol. 39, No. 2, pp. 121-136, 2020.
24. Hashemi, S. M., Hasani, S., Jahanbani-Ardakani, K.,

- and Davar, F., "The Effect of Simultaneous Addition of Ethylene Glycol and Agarose on the Structural and Magnetic Properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles Prepared by the Sol-Gel Auto-Combustion Method", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 492, pp. 165714-165721, 2019.
25. Imanipour, P., Hasani, S. Afshari, M., Sheykh, S., Seifoddini, A., and Jahanbani-Ardakani, K., "The Effect of Divalent Ions of Zinc and Strontium Substitution on the Structural and Magnetic Properties on the Cobalt Site in Cobalt Ferrite", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 510, pp. 166941-166952, 2020.
26. Karimi, Z., Abbasi, S., Shokrollahi, H., Yousefi, G., Fahham, M., Karimi, L., and Firuzi, O., "Pegylated and Amphiphilic Chitosan Coated Manganese Ferrite Nanoparticles for pH-Sensitive Delivery of Methotrexate: Synthesis and Characterization", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 71, pp. 504-511, 2017.
27. Nigam, A., and Pawar, S. J., "Structural, Magnetic, and Antimicrobial Properties of Zinc Doped Magnesium Ferrite for Drug Delivery Applications", *Ceramics International*, Vol. 46, pp. 4058-4064, 2020.
28. Zargar, T., and Kermanpur, A., "Effects of Hydrothermal Process Parameters on the Physical, Magnetic and Thermal Properties of  $\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.7}\text{O}_4$  Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia Applications", *Ceramics International*, Vol. 43, pp. 5794-5804, 2017.
29. Ansari, M., Bigham, A., Hassanzadeh Tabrizi, S. A., and Abbastabar Ahangar, H., "Copper-Substituted Spinel Zn-Mg Ferrite Nanoparticles as Potential Heating Agents for Hyperthermia", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 101, pp. 3649-3661, 2018.
30. Dhumal, J., Phadatare, M., Deshmukh, S. G., and Shahane, G. S., "Enhanced Heating Ability of Fe-Mn-Gd Ferrite Nanoparticles for Magnetic Fluid Hyperthermia", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 31, pp. 11457-11469, 2020.

# THE EFFECT OF DY- DOPING ON THE STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF MN-ZN FERRITE NANOPARTICLES

M. Shayestefar, A. R. Mashreghi\* and S. Hasani

Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University

(Received: 1 November 2020; Accepted: 6 April 2021)

## ABSTRACT

$Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_{2-x}Dy_xO_4$  (where  $x= 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ ) ferrite nanoparticles were synthesized by auto- combustion sol-gel method for the first time in this study. The effect of Dy-doping on the structural and magnetic properties of the produced specimens was examined using the X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), vibrating sample magnetometry (VSM), and field emission scanning electron microscope (FE-SEM). The results showed that a cubic spinel structure was formed in all of the synthesized specimens. It was also found that the addition of Dy increased the lattice parameter while decreased the average of crystallites size. Furthermore, the FE-SEM micrographs showed that Dy not only plays an effective role in reducing the agglomeration of nanoparticles and their distribution, but also reduces the average of particle size. It was also observed that the addition of Dy had no effect on the morphology of the synthesized nanoparticles. Investigation of the magnetic properties revealed a clear decrease in the saturation magnetization and coercivity by the Dy addition. So that the saturation magnetization of the samples decreased from 66.3 to 58.4 emu/g and the coercivity decreased from 78.5 to 71.9 Oe.

**Keywords:** Mn-Zn Ferrite; Sol – Gel; Nanoparticles; Magnetic Properties; Structural Properties.

## 1. INTRODUCTION

Spinel ferrites are among the magnetic materials that have been of interest to researchers in recent decades. Among the ferrites, Mn-Zn soft ferrites are as important ferrite, with a wide range of applications due to their desirable properties. Interesting properties of these ferrites include high saturation magnetism, high permeability, and high electrical resistance [1, 2]. The spinel structure leads to the introduction of other suitable ions into the lattice, replacing the metallic cations in regular A- or B-sites, and thus altering the microstructure and magnetic properties of ferrites nanoparticles [3]. It is also reported that the properties of ferrites nanoparticles can be improved by introduction of rare- earth elements. Among the lanthanide series,  $Dy^{3+}$  ion has the highest value of the magnetic moment and expected to modify the magnetic properties of the spinel ferrite. Recently, some efforts have been made to investigate the effect of rare-earth ions such as  $Gd^{3+}$  and,  $Dy^{3+}$  on the structural and magnetic properties of ferrite nanoparticles [4, 5]. Literature review shows that

there is no report on the synthesis of Mn-Zn-Dy ferrites using the sol-gel method. Therefore, sol-gel method was used in this study to produce nanoparticles of Mn-Zn-Dy ferrites due to its advantages for producing magnetic nanoparticles. The goal of this study is to produce Mn-Zn-Dy soft ferrite nanoparticles with the highest saturation magnetization and the lowest amount of coercivity for biomedical applications.

## 2. MATERIALS AND METHODS

In the present study, Nanosized powders of  $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_{2-x}Dy_xO$  ( $x= 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ ) were synthesized by sol-gel auto-combustion method. For this purpose, manganese nitrate, iron nitrate, zinc nitrate and dysprosium nitrate were used as cationic sources and citric acid was used as fuel agent. Considering the ferrite compositions, the stoichiometric amounts of metal nitrates were added to citric acid. In the next stage, the obtained sol was changed into a viscous gel by stirring at 80 °C. The self-propagating combustion process employed with an increase in temperature up to 250 °C. Consequently, the flaky, loose powder was

\*: amashreghi@yazd.ac.ir

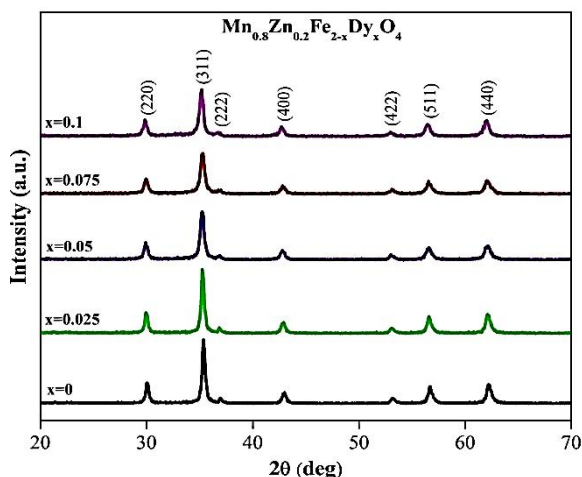


Figure 1. XRD pattern of the synthesis samples

obtained. At the last stage, the obtained porous powder was calcined at 800°C for 30 min to produce Mn-Zn-Dy spinel ferrite phase. Phase identification of the prepared samples was performed using XRD (Philips MPD-XPET model). Microstructure analysis was investigated using a FE-SEM (Mira3-Czech Republic, TESCAN). Finally, magnetic properties of the MFNPs were examined using a VSM (Meghnatis Kavir Kashaan, Iran).

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Structural Analysis

Figure 1 shows the diffraction patterns of the samples produced by the sol-gel method. The XRD patterns indicate that all synthesized samples contain a single-phase spinel cubic structure.

The average crystallite size ( $D$ ) of the synthesized nanoparticles was calculated using Debye Scherer Equation [6]. The calculated crystallite size for the samples with  $x=0, 0.025, 0.05, 0.075,$  and  $0.1$  was 32.28, 26.91, 23.06, 20.18 and 22.99 nm, respectively.

#### 3.2. Magnetic Properties

The magnetizations ( $M$ ) versus magnetic field ( $H$ ) of all samples are shown in Figure 2. According to the data, the highest saturation magnetization, the lowest coercivity and the lowest magnetic remanence belong to the samples with  $x=0, 0.075$  and  $0.1$ , respectively.

#### 3.3. Microstructural Observations

The particle size and morphologies of the synthesized samples were investigated using FE-SEM as shown in Figure 3.

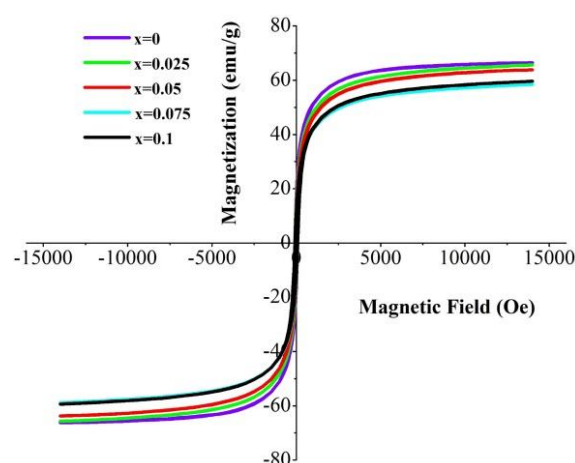


Figure 2. Hysteresis loops of synthesized samples

Examination of the FE-SEM images reveals that the addition of Dy had no effect on the morphology of the synthesized nanoparticles and thus, the samples are roughly spherical in their shape. The average particle size was determined from the FESEM images. It was also found that the addition of Dy reduces the average particle size of samples No. 1 to 5, namely from 130 to 33 nm.

### 4. CONCLUSION

In this study, the effect of the addition of Dy on the magnetic, structural and microstructural properties of Mn-Zn ferrites was investigated. The results demonstrated that all produced samples contain a single-phase spinel cubic structure. Furthermore, magnetic properties and microstructure of the synthesized nanoparticles were affected by the addition of Dy, so that both saturation magnetization and coercivity was reduced.

### ACKNOWLEDGEMENT

The authors gratefully acknowledge department of mining and metallurgical engineering at Yazd University for their support and assistance.

### CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that may influence the work reported in this paper.

### REFERENCES

- Costa, A., Silva, V. J., Xin, C. C., Vieira, D. A., Cornejo, D. R., and Kiminami, R., "Effect of Urea and Glycine Fuels on the Combustion Reaction Synthesis of Mn-Zn Ferrites:



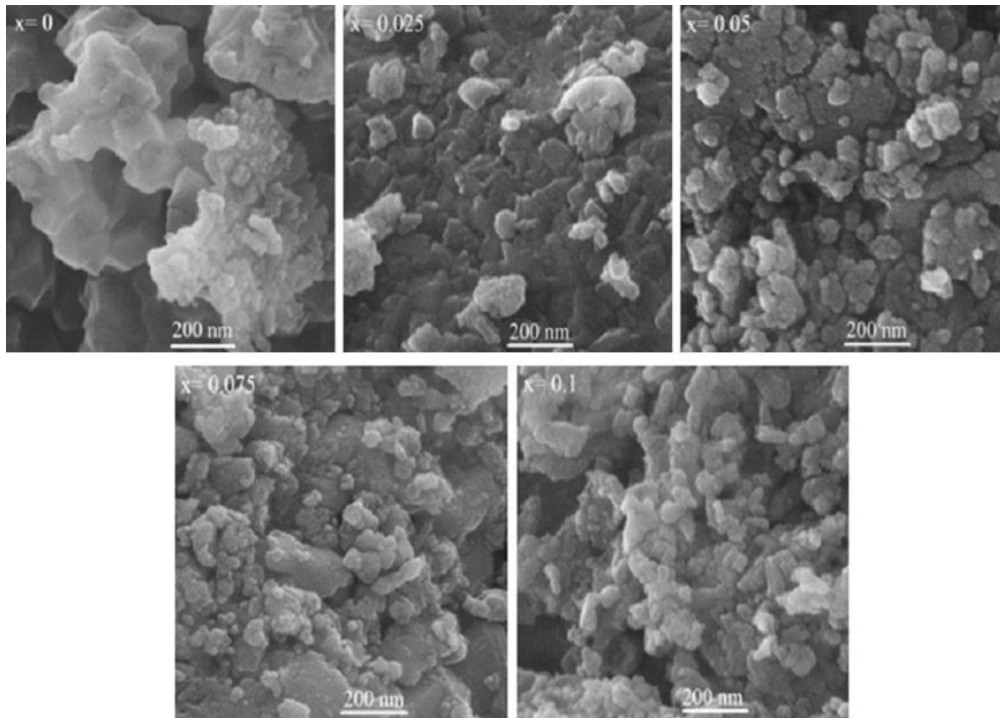


Figure 3. FE-SEM images of the synthesized samples

- Evaluation of Morphology and Magnetic Properties”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 495, pp. 503–505, 2010.
2. Kalarus, J., Kogias, G., Holz, D., and Zaspalis, V. T., “High Permeability–High Frequency Stable Mn-Zn Ferrites”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 324, pp. 2788–2794, 2012.
  3. Imanipour, P., Hasani, S. Afshari, M., Sheykh, S., Seifoddini, A., and Jahanbani Ardakani, K., “The Effect of Divalent Ions of Zinc and Strontium Substitution on the Structural and Magnetic Properties on the Cobalt Site in Cobalt Ferrite”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 510, pp. 166941–166952, 2020.
  4. Zipare, K. V., Bandgar, S. S., and Shahane, G. S., “Effect of Dy-Substitution on Structural and Magnetic Properties of Mn-Zn Ferrite Nanoparticles”, *Journal of Rare Earts*, Vol. 36, pp. 86–94, 2018.
  5. Torkian, S., Ghasemi, A., and Razavi, R. S., “Structural and Magnetic Consequences of  $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_4$  Ferrite”, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 29, pp. 1617–1625, 2016.