



## ساخت و بررسی ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی نانوذرات فریت منگنز جانشانی شده با کبالت

محمد نیایی فر<sup>۱\*</sup>، فرزانه مراحمی<sup>۱</sup>، احمد حسن پور<sup>۱</sup>، جمشید عمیقان<sup>۲</sup>

۱-دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم تحقیقات خوزستان، گروه فیزیک

۲-دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، نجف آباد

(دریافت مقاله: ۹۱/۵/۸، نسخه نهایی: ۹۱/۱۰/۱۴)

چکیده: در این پژوهش، نانوذرات فریت کبالت- منگنز  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.7$ )، با نیترات‌های فلزی و اسید سیتریک، به روش سل ژل خود احتراقی تهیه شده و ویژگی‌های ساختاری پودرهای حاصل، با پراش سنج پرتو ایکس (XRD)، بیناب‌سنج فروسرخ (FT-IR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شدند. الگوهای XRD نشان می‌دهند که بلورک‌های تشکیل شده دارای ساختار اسپینلی مکعبی تکفاز وابسته به گروه فضایی  $\text{Fd}3m$  و میانگین اندازه‌ی بلورک‌های ۲۰ نانومتر است. با استفاده از رابطه‌ی براگ، مشاهده شده است که با افزایش جانشانی کبالت تا  $x = 0.5$  پارامتر ثابت شبکه افزایش و سپس برای  $x = 0.7$  کاهش می‌یابد. بیناب‌های FT-IR نشان می‌دهند که پهنه‌ی جذبی پیرامون  $572 \text{ cm}^{-1}$  به برهم کنش میان آهن-اکسیژن در جایگاه‌های چهاروجهی در ساختار اسپینل وابسته است. با استفاده از تصاویر SEM مشاهده می‌شود که ذرات دارای ریخت کروی و میانگین اندازه‌ی بین ۵۰ تا ۸۰ نانومترند. بررسی چرخه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌ها رسم شده با مغناطیس‌سنج نمونه‌ی لرزشی (VSM) نشان می‌دهد که در اثر جانشانی یون‌های  $\text{Co}^{2+}$  در فریت منگنز، مغناطش اشباع برای نمونه‌های با  $x \leq 0.5$  افزایش و سپس برای نمونه‌ی با  $x = 0.7$  کاهش می‌یابد که می‌توان پنداشت به سبب تفاوت گشتاورهای مغناطیسی یون‌ها در جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی در فریت اسپینلی باشد.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات؛ فریت کبالت منگنز؛ ویژگی‌های مغناطیسی.

### مقدمه

چهاروجهی و هشت‌وجهی بستگی دارند. بررسی‌ها نشان داده است که فریت منگنز ساختار اسپینل وارون‌پاره‌ای دارد [۲] در حالی که فریت کبالت ساختار اسپینلی وارون کامل دارد [۳]. فریت منگنز جانشانی شده با کبالت دارای اثرهای مغناطو مکانیکی بالایی است و این دو، گزینه‌ی مناسبی برای کاربرد در حسگرها است [۴]. در این پژوهش از روش سل ژل خود احتراقی به دلیل ساده و اقتصادی بودن آن، تولید محصول حجیم و امکان ایجاد فاز مورد نظر در دمای پایین بهره‌گیری شده است [۵]. و ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی فریت منگنز جانشانی شده با کبالت بررسی شدند.

فرمول فریت‌های اسپینلی را می‌توان به صورت  $(\text{M}_{1-x}\text{Fe}_x)_\text{A}[\text{M}_y\text{Fe}_{(2-y)}]_\text{B}\text{O}_4$  نوشت که در آن،  $\text{M}^{2+}$  یک کاتیون فلزی دو ظرفیتی مانند  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$  یا ترکیبی از آنهاست. مقادیر درون پرانتز و گروه به ترتیب میانگین پر شدن جایگاه‌های چهاروجهی (A)، هشت‌وجهی [B] با کاتیون‌های پر شده و  $i$  پارامتر وارونگی است.  $i = 0$  بیان‌گر ساختار اسپینل به‌هنگار و  $i = 1$  به ساختار اسپینل وارون متمایل است. اگر  $i$  برابر هیچ یک از دو مقدار نباشد اسپینل آمیخته یا وارون‌پاره‌ای نامیده می‌شود [۱]. ویژگی‌های فریت‌های اسپینلی به چگونگی پخش کاتیون‌ها در جایگاه‌های

\* نویسنده مسئول، تلفن: ۴۴۵۷۱۷۴ (۰۶۱۱)، نامبر: ۴۴۳۵۲۸۸ (۰۶۱۱)، پست الکترونیکی: md.niyaiifar@gmail.com

## روش کار

مواد اولیه برای ساخت فریت کبالت - منگنز، پودر نیترات‌های آبدار آهن، منگنز، کبالت و اسید سیتریک به ترتیب با فرمول‌های شیمیایی  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  با  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  خلوص ۹۹٫۹ درصد از شرکت مرک آلمان است که با عنصرسنجی مورد نظر و با نسبت مولی سیترات به یون نیترات‌های فلزی ۱:۱ در آب دوبار تقطیر شده با هم مخلوط شدند و با محلول آمونیاک pH محلول میان ۸ و ۹ تنظیم شد [۶]. به رسوب به دست آمده در دمای  $300^\circ\text{C}$  به مدت ۱ ساعت در یک کوره الکتریکی و در هوا گرما داده شد. برای فازیابی نانوپودرها از پراش‌سنج پرتو ایکس (XRD) مدل (SIE:ID3003) با تابش  $\text{CuK}\alpha$  با طول موج ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) استفاده شد. میانگین اندازه‌ی بلورکها از پهن شدگی قله‌ی (۳۱۱) نمونه‌ها و به کمک رابطه‌ی شرر<sup>۱</sup> [۷] محاسبه شدند. پارامتر ثابت شبکه با استفاده از قانون براگ<sup>۲</sup> [۸] و با نرم‌افزار X'pert به دست آمد. بررسی تغییرات شیمیایی نمونه‌ها با بیناب‌سنج فروسرخ (FT - IR) مدل (Parkin Elmer BXII) در گستره‌ی  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  انجام شد. ریخت شناسی نانوذرات با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل (Philips XL300) بررسی شد. چرخه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌ها با مغناطیس‌سنج لرزشی (VSM) مدل (14INCH) با بیشینه میدان  $6000$  اورستد رسم شد.

## نتایج و بررسی

## بررسی‌های ساختاری

در شکل ۱، قله‌های پراش پرتو ایکس نانوذرات فریت منگنز و فریت منگنز جاننشانی شده با کبالت، با کارت‌های استاندارد (JCPDS card No. ۷۴-۲۴۰۳) و (JCPDS card ۲۲-۱۰۸۶) و No. که به ترتیب به  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  و  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  مربوطند، مشخص شده است. عبدالله و همکاران [۹] با پراش‌سنجی نوترونی نشان داده‌اند که در ساختار فریت منگنز، ۳۰٪ از جایگاه‌های هشت‌وجهی با یون‌های  $\text{Mn}^{3+}$  و به همان نسبت با یون‌های  $\text{Fe}^{2+}$  پر شده است. با استفاده از الگوی پراش XRD پهنای قله‌ی (۳۱۱) نمونه‌ها و با رابطه‌ی براگ به دست آمده است که با افزایش کبالت در فریت منگنز برای نمونه‌های با  $x \leq 0.5$ ، پارامتر ثابت شبکه از  $8.363 \text{ \AA}$  به  $8.395 \text{ \AA}$  افزایش می‌یابد و سپس با افزایش جاننشانی کبالت برای نمونه‌ی

$x = 0.7$  به  $8.258 \text{ \AA}$  کاهش می‌یابد. آن افزایش پارامتر ثابت شبکه را می‌توان ناشی از این دانست که با افزایش کبالت، از آن جایی که شعاع یونی  $\text{Co}^{2+}$  ( $0.79 \text{ \AA}$ ) از شعاع یونی  $\text{Mn}^{3+}$  ( $0.71 \text{ \AA}$ ) بزرگ‌تر است، در نتیجه، جاننشانی یون‌های  $\text{Co}^{2+}$  به جای یون‌های  $\text{Mn}^{3+}$  در نانوبلورک‌ها منجر به انبساط شبکه و افزایش ثابت شبکه می‌شود. به علاوه، با افزایش کبالت به دلیل برقراری ترازمندی، تعادل بار باعث تبدیل یون‌های  $\text{Fe}^{2+}$  ( $0.755 \text{ \AA}$ ) به یون‌های  $\text{Fe}^{3+}$  ( $0.69 \text{ \AA}$ ) می‌شود، در نتیجه اختلاف بین شعاع‌های یون‌های جانشین شده و یون‌های تبدیل شده باعث افزایش کلی پارامتر ثابت شبکه می‌شود. با افزایش بیشتر کبالت برای  $x = 0.7$ ، یون‌های  $\text{Co}^{2+}$  ( $0.79 \text{ \AA}$ ) جانشین یون‌های  $\text{Fe}^{3+}$  ( $0.69 \text{ \AA}$ ) در جایگاه هشت‌وجهی شده که به دلیل لزوم برقراری تعادل بار باعث انتقال یون‌های  $\text{Fe}^{3+}$  ( $0.69 \text{ \AA}$ ) از جایگاه‌های هشت‌وجهی به جای یون‌های  $\text{Mn}^{2+}$  ( $0.8 \text{ \AA}$ ) در جایگاه‌های چهاروجهی می‌شود، که اختلاف میان شعاع‌های یون‌های جانشین شده و انتقال یافته باعث کاهش ثابت شبکه می‌شود. نتیجه‌ی همانندی برای ترکیب Co-Zn توسط منوچهری و همکاران [۱۰] گزارش شده است. با رابطه‌ی شرر، میانگین اندازه بلورک‌ها در حدود ۲۰ نانومتر به دست آمد.

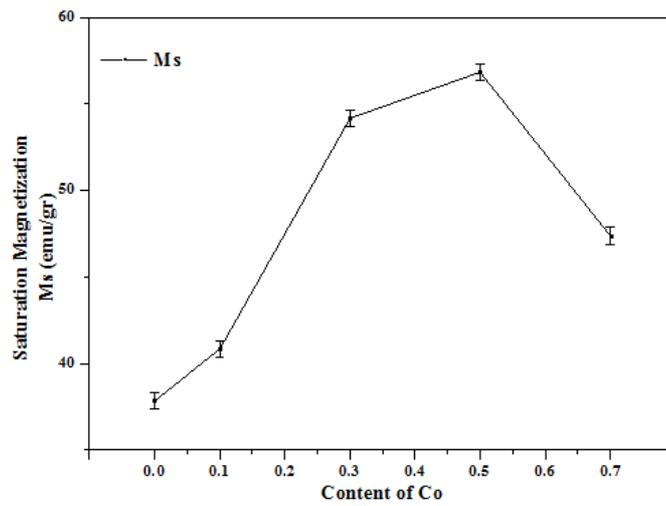
## تحلیل بیناب‌های FT-IR و تصاویر SEM

در شکل ۲ بیناب‌های FT-IR نانوذرات فریت کبالت-منگنز نشان داده شده‌اند. در تمامی نمونه‌ها پهنه‌ی جذبی پیرامون  $572 \text{ cm}^{-1}$  که مربوط به برهم کنش Fe - O در میان جایگاه‌های چهاروجهی در ساختار اسپینلی، نشان داده شده است [۱۱-۱۳]. پهنه‌ی پیرامون  $1054 \text{ cm}^{-1}$  با اثر یون‌های نیترات  $\text{NO}_3^-$  همخوانی دارد. یون‌های  $\text{NO}_3^-$  در واکنش خود احتراقی شرکت می‌کنند، بنابراین واکنش خود احتراقی می‌تواند به صورت آنیون افزایش‌دهی گرما در واکنش اکسایش-کاهش در ژل در نظر گرفته شود، که در آن سوخت اسیدسیتریک به عنوان عامل کاهنده و یون‌های نیترات  $\text{NO}_3^-$  به عنوان عامل اکسید کننده کار می‌کنند [۱۴]. در بیناب‌های FT-IR نانوذرات فریت کبالت-منگنز برای  $x \leq 0.5$ ، پهنه‌های پیرامون  $1638 \text{ cm}^{-1}$  و  $3448 \text{ cm}^{-1}$  که مربوط به مد کششی و خمشی گروه‌های H-O-H و O-H است به چشمگیری دیده می‌شوند [۳].

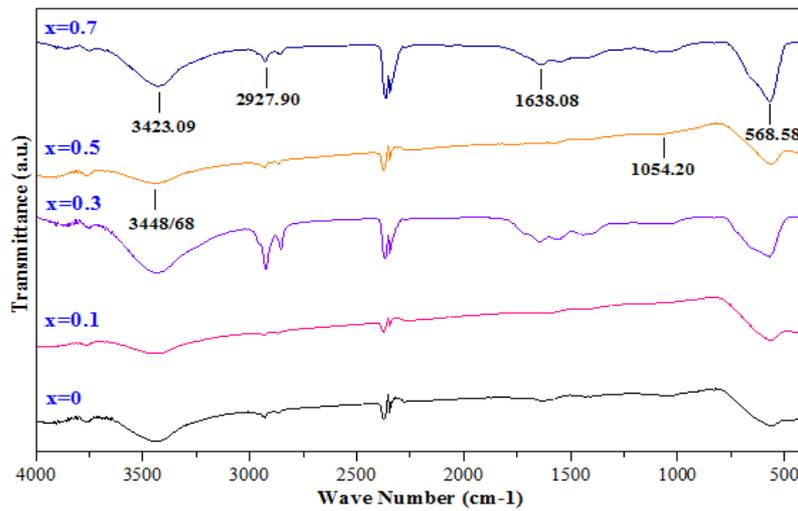
در شکل ۳ تصاویر SEM نانوذرات فریت منگنز برای  $x = 0$  و نمونه‌ی  $x = 0.5$  نشان داده شده‌اند. چنانکه دیده می‌شود ذرات دارای ساختار ریز چگال و ریخت کروی با اندازه‌ی تقریباً ۵۰ نانومتراند (جدول ۱).

۱. Scherrer formula

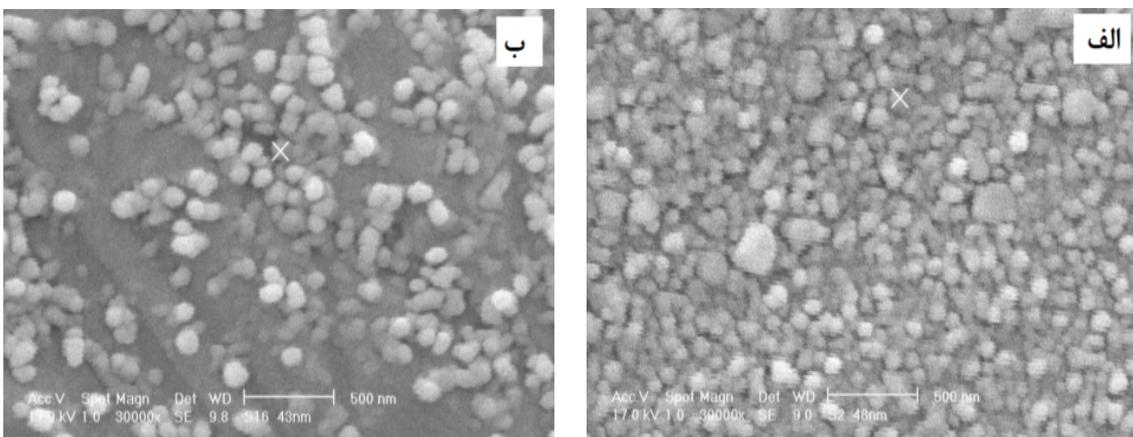
۲. Bragg's law



شکل ۱ الگوی XRD نانوذرات  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  با  $0 \leq x \leq 0.7$ .



شکل ۲ بیناب‌های FT-IR نانوذرات  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  با  $0 \leq x \leq 0.7$ .



شکل ۳ تصاویر SEM نانوذرات  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . الف) نمونه  $x = 0$ ، ب) نمونه  $x = 0.5$ .

جدول ۱ مقادیر ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی نانوذرات  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 

مقدار کبالت (x)	ثابت شبکه (Å)	اندازه بلورکها (nm)	مغناطش اشباع MS
x = 0	۸,۳۶۳	۱۸,۲۳	۳۷,۸۴۵
x = 0,۱	۸,۳۶۵	۱۸,۷۲	۴۰,۸۳۲
x = 0,۳	۸,۳۷۶	۱۹	۵۴,۱۶۷
x = 0,۵	۸,۳۹۵	۲۰,۳۸	۵۶,۸۲۵
x = 0,۷	۸,۲۵۸	۱۸,۹۸	۴۷,۳۶۹

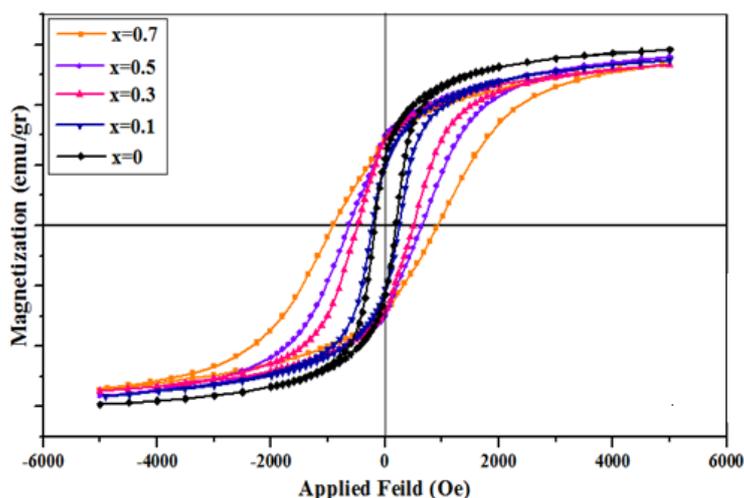
### بررسی ویژگی‌های مغناطیسی

چرخه‌های پسماند مغناطیسی نانوذرات  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. مقدار مغناطش اشباع نانوذرات با افزایش جاننشانی کبالت از  $x=0$  تا  $x=0,۵$  افزایش می‌یابد و سپس با افزایش بیشتر برای نمونه‌ی  $x=0,۷$  کاهش می‌یابد. شکل ۵ تغییرات مغناطش اشباع با افزایش جاننشانی کبالت در فریت منگنز را نشان می‌دهد. مقادیر گشتاور مغناطیسی یون‌ها در جدول ۲ نشان داده شده‌اند. مقدار مغناطش اشباع نانوذرات فریت منگنز در حالت  $x=0$  نسبت به حالت کپه‌ای ( $60 \text{ emu/gr}$ ) به گونه‌ی چشمگیری کاهش یافته است. این پدیده برای نانوذرات به کج‌شدگی اسپین‌های سطحی نسبت داده می‌شود [۱۵]. در نمونه‌ها، با افزایش کبالت برای نمونه‌های  $x \leq 0,۵$ ، مغناطش اشباع افزایش یافته است، می‌توان چنین پنداشت که با افزایش کبالت، از آن جایی که گشتاور مغناطیسی یون‌های  $\text{Co}^{2+}$  ( $3 \mu_B$ ) از گشتاور مغناطیسی یون‌های  $\text{Mn}^{3+}$  ( $4 \mu_B$ ) کوچک‌تر است و چنانکه گفته شد با توجه به ترازمندی تعادل بار یون‌های  $\text{Fe}^{2+}$  تبدیل به یون‌های

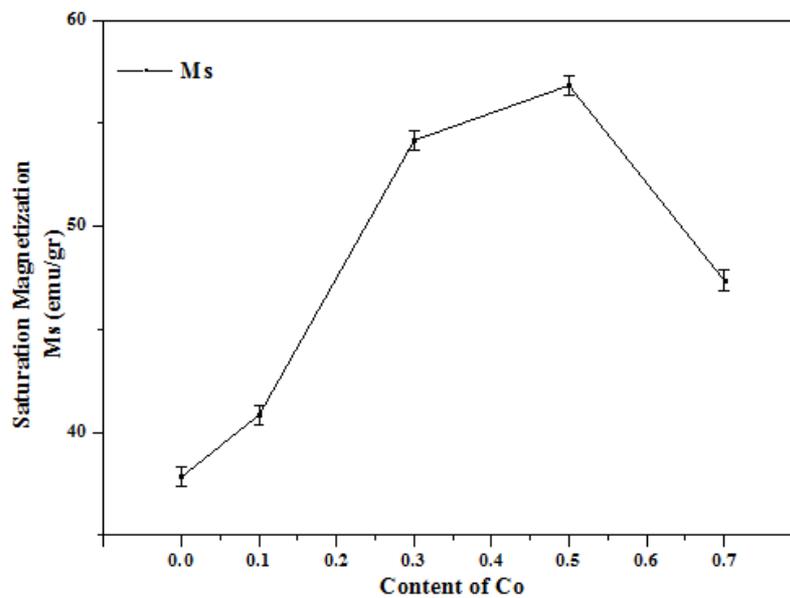
$\text{Fe}^{3+}$  می‌شوند و می‌دانیم که گشتاور مغناطیسی یون‌های  $\text{Fe}^{2+}$  ( $4 \mu_B$ ) کوچک‌تر از گشتاور یون‌های  $\text{Fe}^{3+}$  ( $5 \mu_B$ ) است. نظر به اینکه تغییری در مغناطش در جایگاه هشت‌وجهی  $M_O$  رخ نمی‌دهد، بنابراین با توجه به نظریه‌ی نیل برپایه‌ی رابطه‌ی زیر،  $M_{\text{tot}}$  نیز ثابت است:

$$M_{\text{tot}} = |M_O - M_I| \quad (1)$$

با توجه به گزارش واندرزاگ و همکاران [۱۶]، تبدیل یون‌های  $\text{Fe}^{2+}$  به یون‌های  $\text{Fe}^{3+}$  موجب افزایش برهم کنش‌های تبادلی می‌شود و در نتیجه این اثر در نمونه‌های با  $x \leq 0,۵$  باعث افزایش مغناطش اشباع شده است. با افزایش بیشتر کبالت برای نمونه‌ی  $x=0,۷$  مغناطش اشباع کاهش یافته است. کاهش مشاهده شده در مغناطش را می‌توان به کاهش در مغناطش کل، ناشی از اثر جاننشانی یون‌های  $\text{Co}^{2+}$  ( $3 \mu_B$ ) با گشتاور مغناطیسی کوچک‌تر به جای یون‌های  $\text{Fe}^{3+}$  ( $5 \mu_B$ ) در جایگاه هشت‌وجهی و جاننشینی یون‌های  $\text{Fe}^{3+}$  از جایگاه هشت‌وجهی به جای یون‌های  $\text{Mn}^{2+}$  در جایگاه چهاروجهی نسبت داد.



شکل ۴ چرخه‌های پسماند مغناطیسی نانوذرات  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  با  $0 \leq x \leq 0,۷$



شکل ۵ نمودار مقدار کبالت بر حسب مغناطش اشباع در نانوذرات  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

جدول ۲ مقادیر گشتاور مغناطیسی و شعاع یونی یونها در جایگاه‌های هشت‌وجهی و چهاروجهی [۱۷].

یون	گشتاور مغناطیسی ( $\mu\text{B}$ ) یون آزاد	شعاع یونی ( $\text{\AA}$ )
$\text{FeO}^{3+}$	۵	۰٫۶۹
$\text{FeO}^{2+}$	۴	۰٫۷۵
$\text{Fe}^{2+}$	۴	۰٫۷۷
$\text{Fe}^{3+}$	۵	۰٫۶۳
$\text{MnO}^{2+}$	۵	۰٫۸۱
$\text{Mn}^{2+}$	۵	۰٫۸۰
$\text{MnO}^{3+}$	۴	۰٫۷۱
$\text{CoO}^{2+}$	۳	۰٫۷۹
$\text{Co}^{2+}$	۳	۰٫۷۲

### برداشت

نانوذرات تکفاز فریت منگنز جانشانی شده با کبالت با میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها ۲۰ نانومتر در دمای پخت  $300^\circ\text{C}$  به روش سل ژل خود احتراقی تهیه شدند. تاثیر جانشانی یون‌های  $\text{Co}^{2+}$  در فریت منگنز با فرمول  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  در نمونه‌های  $x \leq 0.5$ ، سبب افزایش و سپس در  $x = 0.7$  موجب کاهش مقادیر پارامتر ثابت شبکه و مغناطش اشباع شده است که یکی از دلایل افزایش اولیه و کاهش نهایی مغناطش اشباع را می‌توان اختلاف میان توزیع گشتاورهای مغناطیسی و برهم‌کنش‌های تبادلی میان جایگاه‌های هشت‌وجهی و چهاروجهی در شبکه‌ی اسپینلی نسبت داد.

### مراجع

- [1] Verwey J W., Heilmann E L, Journal of Chem Phys (1947) 174-180.
- [2] Ahmed M A., Okasha N., El-Dekl S I, "Preparation and characterization of nanometric Mn ferrite via different methods", Journal of Nanotechnology 19 (2008) 065603 (6pp).
- [3] Shobana M K., Sankar S, "Characterization of sol gel prepared nanoferrites", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321 (2009) 599-601.
- [4] Abdallah H M I., Moyo T., Msomi J. Z, "Mössbauer and Electrical Studies of

- [11] Kambale R C., Shaikh P A., Harale N S., Bilur V A., Kolekar Y D., Bhosale C H., Rajpure Y K, "Structural and magnetic properties of  $Co_{1-x}Mn_xFe_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) spinel ferrites synthesized by combustion route", Journal of Alloys and Compounds 490 (2010) 568–571.
- [12] Sawatzky G A., Van Der W F., Morrish A H, Journal of Appl Phys 39 (1968) 1204.
- [13] Waldron R D. "Infrared Spectra of Ferrites", Journal of Physical Review 15 (1955) 1727-1735.
- [14] Yue Z., Guo W., Zhou J., Gui Z., Li L, "Synthesis of nanocrystalline ferrites by sol gel combustion process: the influence of pH value of solution", Journal of Magnetism and Magnetic Materials (2004) 216-223.
- [15] Dutta P., Pal S., Seehra M. S., Shah N., Huffman G. P., "Size dependence of magnetic parameters and surface disorder in magnetite nanoparticles," Journal of Applied Physics 105 (2009) 07B501.
- [16] Van der zaag P J., Noordermeer A., Johnson M., Bongers P, (1992). Comment on "Size-dependent Curie temperature in nanoscale  $MnFe_2O_4$  particles", Journal of Phys. Rev. Lett 68. 3112.
- [17] <http://www.webelements.com>.
- $Mn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  Compounds Prepared via Glycothermal Route", Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 24 (2011) 669 - 673
- [5] Anselmi Tamburini U., Maglia F., Spinolo G., Munir Z A, "Combustion Synthesis: an Effective Tool for the Synthesis of Advanced Materials", Journal of Sci Tech (2000) 1-10.
- [6] Shobana M K., Rajendran V., Jeyasubramanian K., Suresh Kumar N, "Preparation and characterisation of NiCo ferrite nanoparticles", Journal of Materials Letters 61(2007) 2616–2619.
- [7] Cullity B. D., Elements of X-Ray Diffraction (Addison-Wesley, 1956).
- [8] W.L. Bragg, "The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal", Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 17(1914) 43-57.
- [9] Ahmad S H., Abdullah M H., Yusuf A L, Journal of General Pharmacology 24 (1993) 195-199.
- [۱۰] منوچهری س.، عمیقیان ج.، مظفری م.، یوسفی م.، تهیه-ی نانوذرات فریت کبالت-روی و بررسی دمای بستن با جانشانی روی به جای کبالت در میدان مغناطیسی متناوب با بسامدهای گوناگون، مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران، شماره ۱. (۱۳۹۱). ص ۱۷۹-۱۸۶.