

اثر جانمایی Mn^{2+} بر خواص ساختاری و مغناطیسی نانوفریت‌های $Ni_{(0.5-x)}Mn_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ ($x = 0, 0.25, 0.35, 0.5$) تهیه‌شده به روش هم‌رسوبی

فاطمه بلوکی، حسن خندان فدافن*، رحیم لطفی اوریمی

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گلستان، گرگان

(دریافت مقاله: ۹۲/۱۱/۲۰، نسخه نهایی: ۹۳/۴/۱۴)

چکیده: در این پژوهش، نانوذرات مغناطیسی فریت نیکل-منگنز-روی $Ni_{(0.5-x)}Mn_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ با درصدهای متفاوت جانمایی منگنز ($x = 0, 0.25, 0.35, 0.5$) به روش هم‌رسوبی شیمیایی تهیه و سرشتی‌های ساختاری نانوذرات تهیه شده با استفاده از پراش سنج پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ‌های الکترونی تراکسیلی (TEM) و روبشی (SEM) شناسایی شدند. مغناطش اشباعی نمونه‌ها نیز با مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM) اندازه‌گیری شد. تحلیل طرح پراش پرتو X ترکیبات، نشان‌دهنده‌ی تشکیل فاز اصلی فریت‌های اسپینلی در ابعاد نانو و بدون مشاهده‌ی فاز فرعی است. همچنین نتایج XRD نشان می‌دهند که نشانند منگنز به جای نیکل بدون تغییر ساختار اسپینلی، موجب افزایش ثابت شبکه می‌شود. تصاویر TEM نیز تشکیل نانوذرات مورد نظر را با توزیع مطلوبی پس از گرمادهی در ابعاد نانومتری تأیید می‌کنند. نتایج اندازه‌گیری مغناطش در میدان‌های خارجی تا $\pm 8kOe$ در دمای اتاق نشان می‌دهد که تمام ترکیبات دارای خاصیت ابرپارامغناطیسی با میدان وادارندگی و مانده مغناطش صفر هستند. علاوه بر آن مغناطش اشباعی ترکیبات با افزایش جانمایی Mn^{2+} به ازای $x < 0.25$ افزایش و به ازای $0.5 < x < 0.25$ کاهش می‌یابد. این رفتار با در نظر گرفتن نشانند یون Mn^{2+} در جایگاه‌های هشت‌وجهی ساختار اسپینلی و تأثیر مستقیم آن بر مغناطش زیرشبکه‌ی مربوطه توضیح داده می‌شود.

واژه‌های کلیدی: نانو فریت؛ نانوذرات مغناطیسی؛ روش هم‌رسوبی شیمیایی؛ خواص مغناطیسی.

مقدمه

ذخیره و بازیابی سریع اطلاعات، حسگرها، تحویل هدفمند دارو، افزایش شفافیت تصاویر در MRI و نیز به‌عنوان یک هسته‌ی عالی در ترانسفورموتورها مطرح شوند [۱-۵]. فرمول کلی فریت‌ها $MeFe_2O_4$ است که در آن Me نشان‌دهنده یک یون فلزی دو ظرفیتی از عناصر واسط با شعاع یونی تقریبی بین ۰.۶ و ۱ آنگستروم مانند Zn^{2+} ، Ni^{2+} ، Fe^{2+} و Mn^{2+} یاخته‌ی یک‌ه‌ی ساختار اسپینلی از هشت واحد فرمولی، شامل ۸ مولکول $Me_8Fe_{16}O_{32}$ تشکیل می‌شود و دارای فرمول کلی $Me_8Fe_{16}O_{32}$ است. چارچوب اسپینلی را یون‌های بزرگ‌تر

نانوذرات مغناطیسی در سال‌های اخیر به‌دلیل ساختار و ویژگی‌های متنوع الکتریکی و مغناطیسی از نقطه نظر بنیادی و کاربردی، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. نانوفریت‌ها دسته‌ای از مواد مغناطیسی نرم با ساختار اسپینلی هستند که خواص منحصر به فردی از جمله مقاومت الکتریکی بالا، پسماند ناچیز و تراوایی بالا دارند. این خواص موجب شده‌اند تا نانوفریت‌ها به‌عنوان گزینه‌ی مناسبی برای استفاده در کاربردهای الکترونیکی و پزشکی مثل ارتباطات ماکروویو،

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۱۷-۳۲۲۵۴۱۶۳، نمابر: ۰۱۷-۳۲۲۴۵۹۶۴، پست الکترونیکی: h.khandan@gu.ac.ir

۹۸/۵٪ خریداری شده از شرکت مرک آلمان و نیترات آهن (III) ۹ آبه $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ با درجه‌ی خلوص بالای ۹۸٪ خریداری شده از شرکت زیگما. برای تهیه تمام ترکیبات نخست پودر عناصر اولیه‌ی هر ترکیب با توجه به تناسب عنصری آن‌ها، توزین شدند. مواد فوق با عنصر سنجی مناسب و با استفاده از هم‌زن مغناطیسی در آب مقطر حل شد تا یک محلول شفاف تهیه شود. سپس عامل رسوب (NaOH) به تدریج به محلول فلزی اضافه شده و محلول حاصل تا دمای 70°C با سرعت هم خوردن ثابت گرم شد. این در حالی بود که pH واکنش بین ۱۲/۵ تا ۱۳ نگه داشته شد. به منظور جدا شدن یون‌های نمک از محلول، رسوب حاصل چندین بار شستشو داده شد و پس از سانتریفیوژ، در دمای 100°C به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. سپس نمونه خشک شده در هاون آسیاب شد تا پودر همگن و یکنواختی به دست آید. در انتها به منظور دستیابی به فاز مورد نظر، پودر حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای 600°C گرمادهی شد. ساختار بلوری و مشخصات ساختاری نمونه‌ها شامل ثابت شبکه و میانگین اندازه‌ی نانوبلورک‌ها با استفاده از پراش سنج پرتو X (مدل Bruker/D8) و با تابش $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) و زاویه جدایشی 0.06° تعیین شد. ریخت‌شناسی و اندازه‌ی ذرات به وسیله‌ی یک میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) مدل PHILIPS XL-30 و میکروسکوپ الکترون تراگسیلی (TEM) مدل CM120PHILIPS بررسی شد. منحنی مغناطش نمونه‌های تهیه شده با یک مغناطیس‌سنج نمونه‌ی ارتعاشی (VSM) در دمای اتاق تا میدان اعمالی حدود ۸kOe اندازه‌گیری شدند.

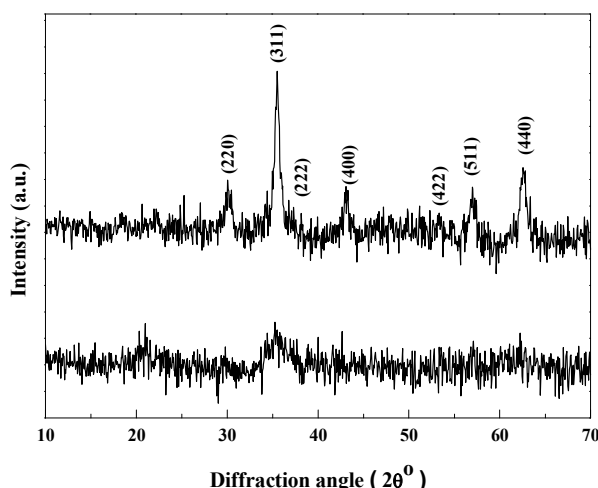
بررسی و دستاوردها

به منظور بررسی اثر گرمادهی نمونه‌ها در دمای 600°C ، طرح پراش پرتو X آن‌ها پیش و پس از گرمادهی تهیه و نتایج برای نمونه‌ی $x = 0$ ($\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$)، در شکل ۱ آورده شد. با توجه به این شکل مشاهده می‌شود که فاز بلوری پیش از گرمادهی شکل نگرفته و عملیات گرمادهی منجر به تشکیل فاز بلوری مورد نظر می‌شود. شکل ۲ طرح‌های پراش پرتو X نانوفریت‌های $\text{Ni}_{(0.5-x)}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به ازای مقادیر مختلف منگنز ($x = 0, 0.25, 0.35, 0.5$) را نشان می‌دهد. تحلیل این طرح‌ها نشان می‌دهد شدیدترین قله‌های پراشی برای تمام نمونه‌ها، منطبق بر خطوط متناظر با ساختار اسپینلی مکعبی هستند که به ترکیبات مورد نظر مربوط می‌شوند. شاخص‌های میلر صفحات مربوط به ساختار مکعبی در محل قله‌های پراشی مربوطه، قید شده است.

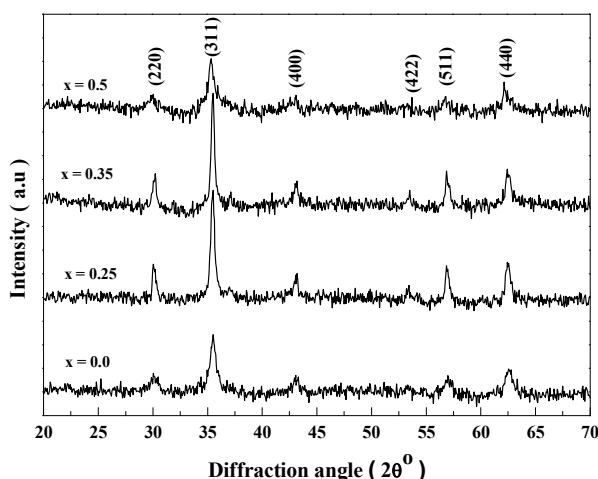
اکسیژن می‌سازند. یون‌های اکسیژن تشکیل یک شبکه‌ی مکعبی رخ مرکز دار (fcc) می‌دهند. در این ساختار دو جایگاه تعریف شده چار وجهی یا A و هشت وجهی یا B وجود دارند که کاتیون‌های Me و Fe در این دو جایگاه می‌نشینند [۶، ۷]. با توجه به تعریف جایگاه‌های A و B، فرمول کلی فریت اسپینلی با رابطه‌ی $[\text{Me}_{1-x}\text{Fe}_x]_A[\text{Me}_x\text{Fe}_{2-x}]_B\text{O}_4$ داده می‌شود که در آن 'x' میزان جانشانی را نشان می‌دهد. بدیهی است که برخی از خواص فیزیکی این مواد با کوچک‌تر شدن اندازه‌ی ذرات به دلایلی، از جمله افزایش نسبت سطح به حجم، بهبود می‌یابد. از این رو در سال‌های اخیر توجه زیادی به ساخت نانوفریت‌ها به سبب خواص الکتریکی و مغناطیسی و شیمیایی ویژه‌ی آن‌ها معطوف شده است [۸]. در این میان نانوفریت‌های نیکل-روی به خاطر هزینه‌ی کم‌تر، مقاومت الکتریکی زیاد و جریان گردابی ضعیفشان به عنوان فریت‌های پرکاربرد در صنایع الکتریکی و الکترونیکی مطرح‌اند. پژوهش‌های انجام گرفته نشان می‌دهند که فریت‌ها به نوع و میزان ناخالصی اضافه شده به آن‌ها بسیار حساس‌اند. همچنین روش ساخت نانوفریت‌ها نقش مهمی در خواص الکتریکی و مغناطیسی آن‌ها ایفا می‌کند. بین روش‌های مرسوم تهیه‌ی نانوذرات فریت، روش هم‌رسوبی شیمیایی به خاطر، سادگی روش و کنترل اندازه بلورک‌ها، مناسب‌تر است [۹-۱۱]. بررسی گزارش‌های منتشر شده نشان می‌دهد که تحقیقات قابل توجهی در زمینه‌ی خواص مغناطیسی نانوفریت‌های مختلف از قبیل نانوفریت‌های نیکل-روی، منگنز-روی، کبالت-روی، و ... انجام گرفته است [۱۱-۱۳]. با این حال تأثیر میزان و نوع ناخالصی‌های نیکل، روی و منگنز به طور هم‌زمان بر خواص مغناطیسی نانوفریت‌ها در منابع موجود کم‌تر گزارش شده است. در این پژوهش پس از تهیه‌ی نانوفریت‌های نیکل-منگنز-روی $\text{Ni}_{(0.5-x)}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ با درصد‌های متفاوت جانشانی منگنز ($0 \leq x \leq 0.5$) به روش هم‌رسوبی شیمیایی، ساختار و خواص مغناطیسی این ترکیبات بررسی می‌شود.

روش تجربی

نانوفریت‌های نیکل-منگنز-روی $\text{Ni}_{(0.5-x)}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ با درصد‌های متفاوت جانشینی منگنز ($x = 0, 0.25, 0.35, 0.5$) به روش هم‌رسوبی شیمیایی [۱۳] ساخته شدند. مواد اولیه‌ی مورد استفاده در همنهشتی نانوذرات فریت عبارتند از: کلرید نیکل (II) ۶ آب ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، کلرید منگنز (II) ۴ آب ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)، کلرید روی (II) (ZnCl_2) و هیدروکسید سدیم (NaOH) به عنوان عامل رسوب با درجه‌ی خلوص بالای



شکل ۱ طرح پراش پرتو X نانوفریت $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ (الف) پیش و (ب) پس از گرمادهی.



شکل ۲ طرح پراش پرتو X نانوفریت $Ni_{(0.5-x)}Mn_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ به ازای x های مختلف پس از گرمادهی.

کاتیون‌های کوچک‌تر Ni^{2+} (با شعاع یونی $0.78\text{\AA}$) در فریت نیکل-روی، ثابت شبکه را افزایش می‌دهد.

به‌منظور بررسی ریخت‌شناسی و تعیین اندازه‌ی میانگین و توزیع اندازه‌ی نانوذرات پیش و پس از گرمادهی نمونه‌ها، تصاویر TEM یکی از نمونه‌ها ($x = 0$) تهیه شد که نتیجه در شکل ۴ دیده می‌شود. مقایسه تصاویر TEM پیش و پس از گرمادهی نشان می‌دهد که پیش از عملیات گرمادهی، فاز بلوری رشد مطلوبی نداشته و نانوبلورک‌ها شکل نگرفته‌اند. این نتیجه با طرح پراش پرتو X نانوذرات پیش از گرمادهی سازگار است. همچنین با توجه به شکل ۴-ب، می‌توان نتیجه گرفت که پس از گرمادهی، نانوبلورک‌های فریت به‌صورت مطلوبی شکل گرفته و به صورت تقریباً کروی رشد کرده‌اند. نمودار توزیع اندازه نانوذرات از این تصاویر و با کمک نرم افزار Microstructure Measurement و با انتخاب ۱۰۰ ذره به-

میانگین اندازه بلورک‌ها برای تمام ترکیبات از پهنای شدیدترین قله (۳۱۱) با استفاده از فرمول شرر محاسبه می‌شود:

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

که در آن D اندازه بلورک، λ طول موج پرتو X، β پهنای نیم ارتفاع (FWHM) شدیدترین قله و θ زاویه‌ی براگ قله است [۱۴]. اطلاعات استخراج شده از داده‌های XRD به همراه اندازه‌ی میانگین بلورک‌ها که از رابطه‌ی شرر تعیین شدند و نشان می‌دهد که ذرات فریت تهیه شده در ابعاد نانو هستند و در جدول ۱ ارائه شده‌اند.

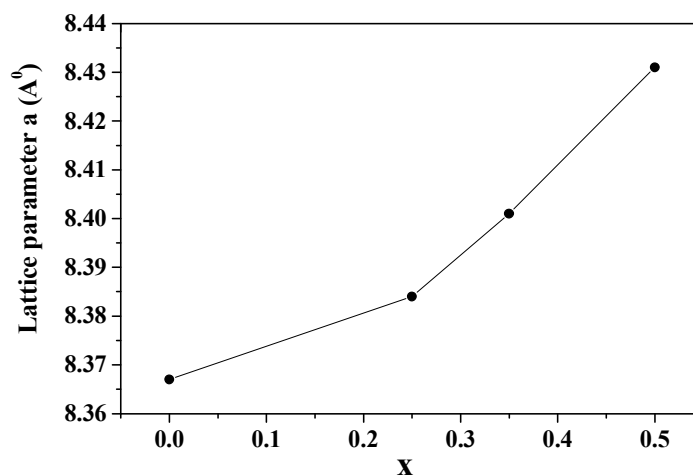
تغییرات ثابت شبکه با درصد حضور منگنز، در شکل ۳ نشان داده شدند. چنانکه مشاهده می‌شود، با افزایش میزان حضور منگنز ثابت شبکه افزایش می‌یابد که این افزایش را می‌توان با استفاده از شعاع یونی توضیح داد [۱۵، ۱۶]. جانمایی کاتیون‌های بزرگ‌تر Mn^{2+} (با شعاع یونی $0.91\text{\AA}$) به‌جای

صورت تصادفی استخراج شده و برای ترکیب $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به همراه تابع گاوسی در نمودار شکل ۴- پ نشان داده شد. با توجه به این نمودار، ملاحظه می‌شود که نانوذرات تهیه شده دارای توزیع مطلوبی حول مقدار میانگین

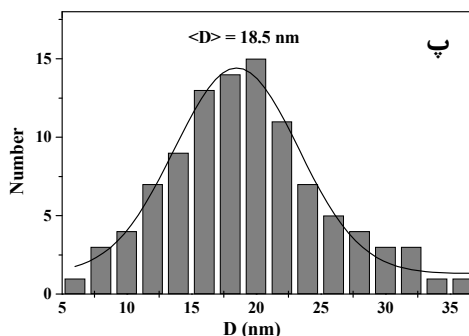
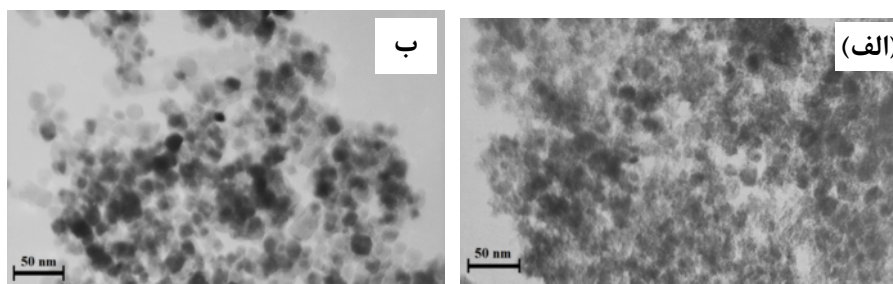
(برای این ترکیب برابر با ۱۸/۵ nm) هستند. همچنین میانگین اندازه‌ی نانوذرات تعیین شده از تصاویر TEM با مقدار تعیین شده از نتایج XRD همخوانی دارد. این تصاویر در شکل ۴ دیده می‌شوند.

جدول ۱ پارامترهای ساختاری نانوفریت $\text{Ni}_{(0.5-x)}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.25, 0.35, 0.5$) حاصل از پراش پرتو X.

ترکیب	ثابت شبکه (Å)	حجم شبکه (Å ³)	اندازه بلورک (nm)
$\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	۸,۳۶۷	۵۸۵,۷۴۶	۱۸
$\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	۸,۳۸۴	۵۸۹,۳۲۳	۲۴
$\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.35}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	۸,۴۰۱	۵۹۲,۹۱۵	۲۷
$\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	۸,۴۳۱	۵۹۹,۲۹	۱۲



شکل ۳ تغییرات ثابت شبکه با میزان حضور منگنز (x) در نانوفریت $\text{Ni}_{(0.5-x)}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

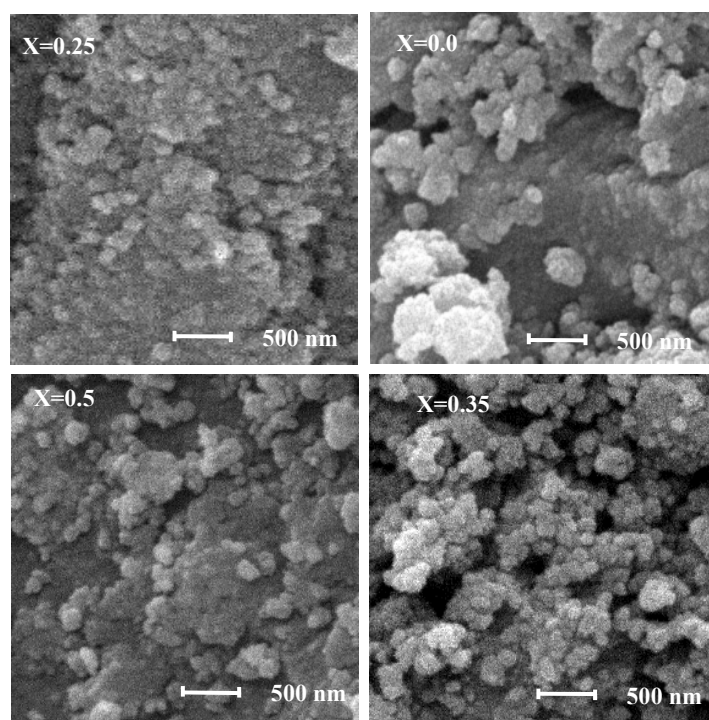


شکل ۴ تصاویر TEM نمونه $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (الف) پیش از گرمادهی و (ب) پس از گرمادهی. (پ) نمودار توزیع اندازه نانوذرات تصویر قسمت (ب) به همراه تابع گاوسی منطبق شده بر نمودار.

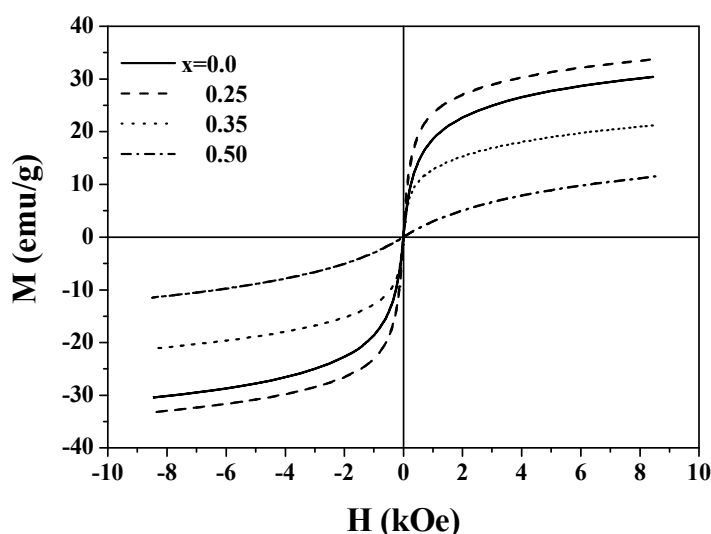
در شکل ۶ ارائه شده‌اند. با توجه به شکل ملاحظه می‌شود که تمام ترکیبات رفتار مشابهی در حضور میدان مغناطیسی خارجی دارند، به‌طوری‌که مغناطش تمام نمونه‌ها با افزایش میدان مغناطیسی اعمالی افزایش می‌یابد و در میدان‌های بالا به یک مقدار بیشینه می‌رسد. این در حالی است که مغناطش هیچ یک از نمونه‌ها در گستره‌ی میدان اعمالی (تا 8 kOe) به اشباع کامل نرسیده است. هم‌چنین میدان واگردان (H_c) و مانده مغناطش (M_r) تمام ترکیبات صفر است که نشان‌دهنده‌ی رفتار ابرپارامغناطیسی این ترکیبات است [۱۸، ۱۴].

تصاویر به‌دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نانوذرات در شکل ۵ آورده شده‌اند. این تصاویر نشان می‌دهند که نانوذرات تهیه شده به‌صورت کلوخه‌ای به‌هم چسبیده و تشکیل خوشه‌هایی به ابعاد چند صد نانومتر داده‌اند. کلوخه‌ای شدن این نانوذرات مغناطیسی را می‌توان به جاذبه‌ی مغناطوستاتیک و یا برهم‌کنش تبدالی بین نانوذرات نسبت داد [۱۷، ۱۶].

مغناطش ترکیبات مورد بررسی در میدان‌های خارجی تا 8 kOe و در دمای اتاق با استفاده از VSM اندازه‌گیری و نتایج



شکل ۵ تصاویر SEM نانوفریت $Ni_{(0.5-x)}Mn_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ به ازای x های مختلف.



شکل ۶ وابستگی مغناطش به میدان اعمالی در نانوفریت $Ni_{(0.5-x)}Mn_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ ($x = 0, 0.25, 0.35, 0.5$).

نانوذرات است. بنابراین می‌توان به کمک این روابط و با برازش داده‌های تجربی $M(H)$ ، مغناطش اشباعی M_s و نیز قطر تقریبی نانوذرات موسوم به قطر مغناطیسی (D_m) را با فرض کروی بودن آن‌ها تعیین کرد [۲۱، ۲۰]. داده‌های تجربی $M(H)$ به ازای میدان‌های ضعیف (بخش ابتدایی منحنی پسماند در شکل ۶) با رابطه‌ی (۲) و با در نظر گرفتن تابع توزیع نانوذرات به صورت رابطه (۳) برازش شده و مغناطش اشباعی و قطر مغناطیسی نانوذرات تعیین شد. برازش داده‌ها به ازای میدان‌های ضعیف برای همه نمونه‌ها که در شکل ۷ نمایش داده شده‌اند، سازگاری مطلوبی را با رابطه (۲) نشان می‌دهند. اختلاف اندک داده‌های تجربی از رابطه‌ی (۲) که در ناحیه اشباع دیده می‌شود، می‌تواند به دلیل ناهمسانگردی سطحی نانوذرات باشد [۲۲]. مغناطش اشباعی M_s و قطر مغناطیسی D_m به دست آمده از برازش داده‌ها به همراه مغناطش اشباعی گزارش شده برای این ترکیب از مرجع [۱۶] در شکل ۸ آورده شد. همچنین به منظور مقایسه‌ی، اندازه‌ی میانگین نانوبلورک‌ها نیز که از رابطه‌ی شرر به دست آمده است، در شکل ارائه شده است که با قطر مغناطیسی تعیین شده به صورت قابل قبولی همخوانی دارد.

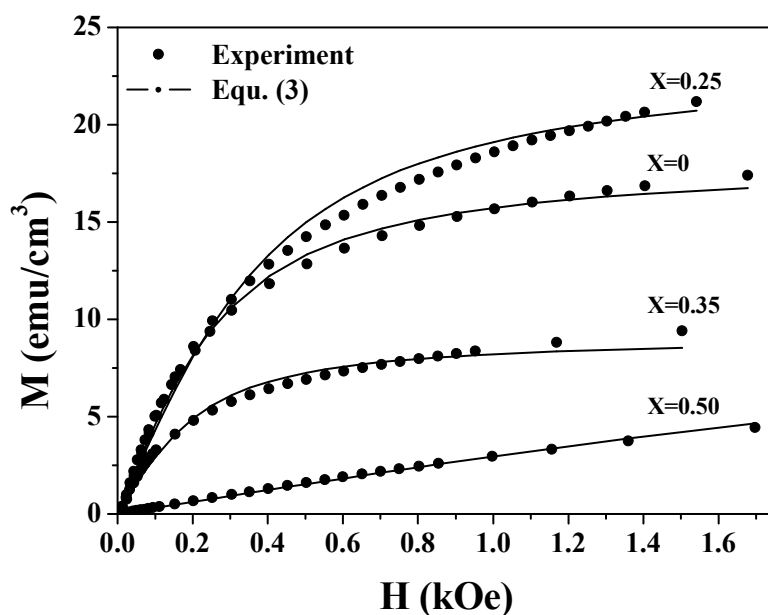
سهم نانوذرات ابرپارامغناطیس در مغناطش کل نمونه، در شرایطی که نانوذرات هم اندازه بوده و با هم برهم کنش نداشته باشند، با رابطه‌ی لانژوین داده می‌شود [۱۹-۲۱]. از آن‌جا که در نانوذرات مغناطیسی، انرژی گرمایی بزرگ‌تر از انرژی ناهمسانگردی است، توزیع اندازه‌ی نانوذرات نیز بر رفتار مغناطیسی آن‌ها تأثیرگذار است. از طرفی در سیستم‌های واقعی نانوذرات با هم برهم کنش داشته و اندازه‌های متفاوت دارند. بنابراین تغییرات مغناطش در میدان خارجی به جای رابطه‌ی لانژوین با در نظر گرفتن یک تابع وزنی $P(r)$ نشان دهنده‌ی توزیع اندازه‌ی نانوذرات، به صورت رابطه‌ی زیر داده می‌شود [۲۱]:

$$\frac{M(H)}{M_s} = \int_0^\infty \left(\coth y - \frac{1}{y} \right) P(r) dr, \quad y = \frac{mH}{kT} \quad (2)$$

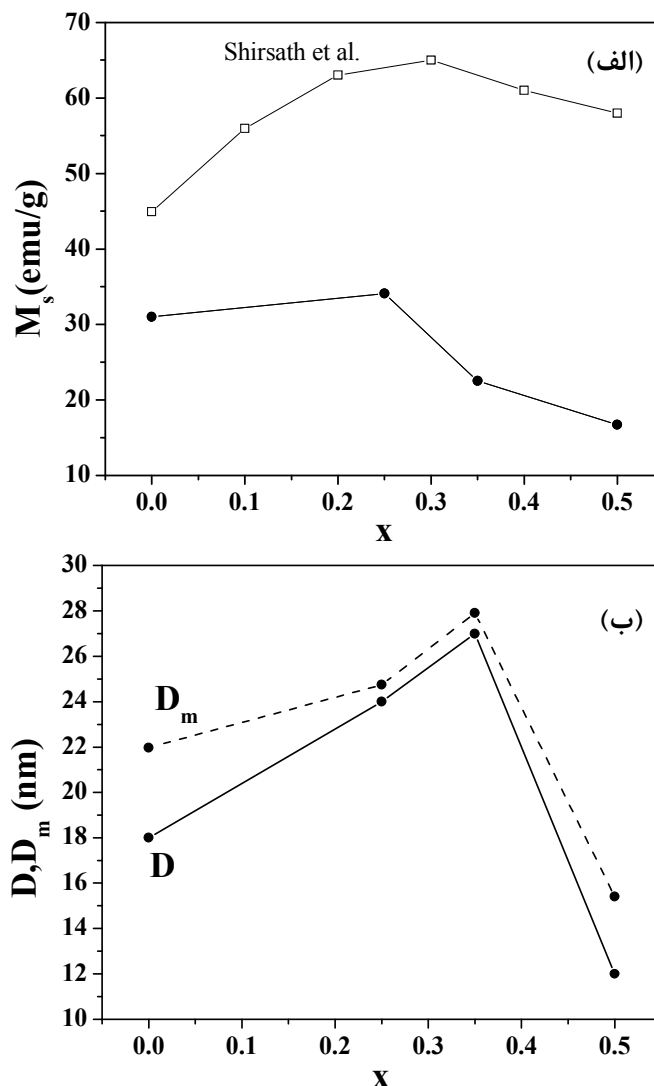
در این رابطه M_s مغناطش اشباعی نانوذرات، m میانگین گشتاور مغناطیسی انفرادی هر نانوذر در نمونه و K ثابت بولتزمن است. تابع توزیع اندازه ذرات به صورت تابع توزیع لگاریتمی عادی، به صورت زیر انتخاب می‌شود:

$$P(r) = \frac{1}{\sigma r \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\ln^2(r/r_0)}{2\sigma^2}\right) \quad (3)$$

که در این رابطه σ انحراف معیار، r شعاع و r_0 شعاع میانگین



شکل ۷. برازش داده‌های تجربی $M(H)$ با رابطه‌ی (۲) برای محاسبه‌ی مغناطش اشباعی (M_s) و قطر مغناطیسی (D_m) نانوذرات $Ni_{(0.5-x)}Mn_xZn_{0.5}Fe_2O_4$. ($x = 0, 0.25, 0.35, 0.5$)



شکل ۸ الف) تغییرات مغناطش اشباعی برای نانوذرات $Ni_{(0.5-x)}Mn_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ برحسب میزان حضور منگنز (x). تغییرات مغناطش اشباعی همین ترکیب از مرجع [۱۶] نیز برای مقایسه آورده شده‌اند. ب) قطر مغناطیسی (D_m) نانوذرات مستخرج از برازش داده‌های تجربی $M(H)$ با رابطه‌ی (۲). اندازه‌ی میانگین به‌دست آمده از فرمول شرر (D) نیز برای مقایسه آورده شد.

چنانکه در شکل ۸-الف ملاحظه می‌شود با افزایش میزان حضور منگنز در ترکیب، مغناطش اشباعی به‌جز در $x = 0.25$ کاهش می‌یابد. وجود یک افزایش در مغناطش اشباعی نمونه با $x = 0.25$ را می‌توان به چگونگی توزیع کاتیون‌ها و برهم‌کنش تبادل یون‌های آهن و بین یون‌های منگنز در جایگاه‌های A و B نسبت داد [۱۶، ۱۵]. با این توضیح که وقتی یون‌های Mn^{2+} به‌جای یون‌های Ni^{2+} گسترش می‌یابند، بخشی از یون‌های Fe^{3+} از جایگاه A به جایگاه B مهاجرت می‌کنند تا کمبود نیکل در جایگاه B را جبران کنند به گونه‌ای که شمار یون‌های Fe^{3+} در جایگاه B افزایش می‌یابد. افزایش یون‌های آهن در جایگاه B باعث افزایش گشتاور مغناطیسی زیرشبکه B برای مقادیر $x \leq 0.25$ می‌شود. از آن‌جا که مغناطش اشباعی ترکیب از تفاضل مغناطش اشباعی مربوط به دو زیرشبکه‌ی A و B به‌دست می‌آید ($M = M_B - M_A$)، افزودن یون‌های Mn^{2+} منجر به افزایش مغناطش اشباعی می‌شود. به همان میزان که منگنز افزایش می‌یابد تعداد یون‌های آهن که جایگاه A را ترک می‌کنند کم می‌شود، و برهم‌کنش یون‌های آهن موجود در جایگاه A با یون‌های آهن موجود در جایگاه B یعنی برهم‌کنش

چنانکه در شکل ۸-الف ملاحظه می‌شود با افزایش میزان حضور منگنز در ترکیب، مغناطش اشباعی به‌جز در $x = 0.25$ کاهش می‌یابد. وجود یک افزایش در مغناطش اشباعی نمونه با $x = 0.25$ را می‌توان به چگونگی توزیع کاتیون‌ها و برهم‌کنش تبادل یون‌های آهن و بین یون‌های منگنز در جایگاه‌های A و B نسبت داد [۱۶، ۱۵]. با این توضیح که وقتی یون‌های Mn^{2+} به‌جای یون‌های Ni^{2+} گسترش می‌یابند، بخشی از یون‌های Fe^{3+} از جایگاه A به جایگاه B مهاجرت می‌کنند تا کمبود نیکل در جایگاه B را جبران کنند به گونه‌ای که شمار یون‌های Fe^{3+} در

تصاویر SEM بیانگر شکل یکنواخت و کلوخه‌ای شدن نانوذرات در ابعاد میکرومتری است که ناشی از جاذبه مغناطوستاتیکی یا برهم‌کنش تبدیلی بین ذرات است. بررسی‌های مغناطش در حضور میدان خارجی تا ۸ kOe نشان می‌دهند که نانوفريت $\text{Ni}_{(0.5-x)}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به ازای تمام مقادیر x دارای رفتار ابرپارامغناطیسی بوده و نیز جانشانی منگنز به جای نیکل موجب افزایش مغناطش اشباعی ترکیب تا $x = 0.25$ و سپس کاهش آن می‌شود. افزایش مشاهده‌شده به مهاجرت یون‌های آهن به جایگاه B و افزایش مغناطش در این جایگاه و کاهش مشاهده‌شده به کاهش مهاجرت یون‌های آهن از جایگاه A به جایگاه B با افزایش x و نیز کج شدگی اسپینی در زیرشبکه‌ی B نسبت داده می‌شود. هم‌چنین قطر مغناطیسی به‌دست آمده از منحنی پسماند همخوانی مطلوبی با اندازه‌ی بلورک‌های جداشده از داده‌های XRD دارد.

مراجع

- [1] Gimenes R., Baldissera M. R., da Silva M. R. A., da Silveira C. A., Soares D. A. W., Perazolli L. A., da Silva M. R., Zaghet M. A., *Structural and magnetic characterization of $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.2; 0.35; 0.65; 0.8; 1.0$) ferrites obtained by the citrate precursor method*, Ceramics International 38 (2012) 741-746.
- [2] Anjali V., Ratnamala C., *Effect of zinc concentration on the structural, electrical and magnetic properties of mixed Mn-Zn and Ni-Zn ferrites synthesized by the citrate precursor technique*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 306 (2006) 313-320.
- [3] Amirabadizade A., Rasouli M. R., Sarhaddi R., *Structural and magnetic properties of $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.15, 0.25, 0.35, 0.5$) ferrite nanoparticles prepared via sol-gel auto-combustion method*, Journal of Advances in Physics, Vol. 3, No. 3 (2013) 267-271.
- [4] Akther Hossain A. K. M., Mahmud S. T., Seki M., Kawai T., Tabata H., *Structural, electrical transport, and magnetic properties of Ni_{1-x}*

$\text{Fe}^{3+}(\text{A})-\text{O}_2-\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ کاهش می‌یابد. از طرفی افزایش تعداد یون‌های Fe^{3+} در جایگاه B برهم‌کنش $\text{Fe}^{3+}(\text{B})-\text{O}_2-\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ را افزایش داده و منجر به کج شدن اسپینی می‌شود. بنابراین مغناطش زیر شبکه B و در نتیجه مغناطش خالص شبکه کاهش می‌یابد. رفتار مشابه چنانکه در شکل ۸- الف آورده شده، قبلاً نیز توسط شیرسات و همکارانش [۱۶] برای همین ترکیبات ولی با اندازه نانوذرات متفاوت (بین ۲۵ nm تا ۳۷ nm) گزارش شده است. کم‌تر بودن مقادیر مغناطش اشباعی این ترکیبات نسبت به مقادیر گزارش‌شده توسط شیرسات و همکارانش را می‌توان به اندازه‌ی متفاوت نانوذرات و شرایط تهیه‌ی نمونه‌ها نسبت داد. این در حالی است که ونکاتاراجو و همکارانش [۱۵] مقادیر کم‌تری برای مغناطش بیشینه برای نانوذرات مشابه و کوچک‌تر (بین ۱۲ nm تا ۱۶ nm) گزارش کرده‌اند. بنابراین عامل دیگری که در تغییرات مغناطش اشباعی با جانشانی منگنز-نیکل باید مورد توجه قرار گیرد، تأثیر اندازه‌ی نانوذرات مغناطیسی بر مغناطش اشباعی آن‌هاست. یکی از ویژگی‌های نانوذرات مغناطیسی، کاهش مغناطش اشباعی آن‌ها با کاهش اندازه‌ی ذرات است که بر اساس مدل پوسته- هسته قابل توضیح است [۱۶]. بنابراین مدل، نانوذره را می‌توان به دو بخش هسته و لایه‌ی سطحی تقسیم کرد. مغناطش برای لایه‌ی سطحی در مقایسه با هسته کوچک‌تر است که ناشی از بی-نظمی‌های سطحی است. با توجه به زیاد بودن نسبت سطح به حجم، این عامل باعث کاهش سهم هسته در مغناطش اشباعی نانوذره می‌شود [۲۳].

برداشت

نانوفريت‌های Ni-Mn-Zn با درصدهای مختلف جانشانی منگنز، به روش هم‌رسوبی شیمیایی تهیه شدند. نتایج حاصل از پراش پرتو X نشان می‌دهد که با جانشانی Mn به جای Ni ثابت شبکه و حجم یاخته‌ی اولیه بدون تغییر در ساختار افزایش می‌یابد. این افزایش به بزرگ‌تر بودن شعاع یونی Mn^{2+} نسبت به Ni^{2+} نسبت داده می‌شود. تصاویر TEM، توزیع مطلوبی از اندازه‌ی نانوذرات در ابعاد نانو را نشان می‌دهد.

- [13] Gul I. H., Abbasi A. Z., Amin F., Anis-ur-Rehman M., Maqsood A., *Structural, magnetic and electrical properties of $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ synthesized by co-precipitation method*, Journal of magnetism and magnetic materials 311 (2007) 494-499.
- [14] Chen D. G., Tang X. G., Wu J. B., Zhang W., Liu Q. X., Jiang Y. P., *Effect of grain size on the magnetic properties of superparamagnetic $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticles by co-precipitation process*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323 (2011) 1717-1721.
- [15] Venkataraju C., Sathishkumar G., Sivakumar K., *Effect of cation distribution on the structural and magnetic properties of Nickel substituted nanosized Mn-Zn ferrites prepared by co-precipitation method*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 322 (2010) 230-233.
- [16] Shirsath S E., Toksha B. G., Kadam R. H., Patange S. M., Mane D. R., Jangam G. S., Ghasemi A., *Doping effect of Mn^{2+} on the magnetic behavior in Ni-Zn ferrite nanoparticles prepared by sol-gel auto-combustion*, Journal of Physics and Chemistry of Solids 71 (2010) 1669-1675.
- [17] Singhal S., Jauhar S., Lakshmi N., Bansal S., *Mn^{3+} substituted Co-Cd ferrites, $CoCd_{0.4}Mn_xFe_{1.6-x}O_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.6$): cation distribution, structural, magnetic and electrical properties*, Journal of Molecular Structure, 1038 (2013) 45-51.
- [18] Srivastava M., Chaubey S., Ojha A. K., *Investigation on size dependent structural and magnetic behavior of nickel ferrite nanoparticles prepared by sol-gel and hydrothermal methods*, Materials Chemistry and Physics 118 (2009) 174-180.
- [19] Rahman O., Mohapatra Subash C., Ahmad S., *Fe_3O_4 inverse spinel super paramagnetic nanoparticles*, Materials Chemistry and Physics 132 (2012) 196-202.
- $Zn_xFe_2O_4$* , Journal of Magnetism and Magnetic Materials 312 (2007) 210-219.
- [5] Cullity B. D., Graham C. D., Introduction to Magnetic Materials (John Wiley & sons, New Jersey, 2009).
- [۶] منوچهری س.، عمیقان ج.، مظفری م.، یوسفی م. ح.، *تهیه نانوذرات فریت کبالت-روی و بررسی تغییرات دمای بستن با جانشانی روی به جای کبالت در میدان مغناطیسی متناوب با بسامدهای گوناگون*، مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، سال بیستم شماره ۱، (۱۳۹۱) ص ۱۷۹-۱۸۶.
- [۷] نیایی فر م.، مراحمی ف.، حسن‌پور ا.، عمیقان ج.، *ساخت و بررسی ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی نانوذرات فریت منگنز جانشانی شده با کبالت*، مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، سال بیست و یکم شماره ۱، (۱۳۹۳) ص ۱۴۹-۱۵۴.
- [8] Ko-seog-lu Y., Alan F., Tan M., Yilgin R., O-ztu-rk M., *Low temperature hydrothermal synthesis and characterization of Mn doped cobalt ferrite nanoparticles*, Ceramics International 38 (2012) 3625-3634.
- [9] Mallapur M. M., Shaikh P. A., Kambale R. C., Jamadar H. V., Mahamuni P. U., Chougule B. K., *Structural and electrical properties of nanocrystalline cobalt substituted nickel zinc ferrite*, Journal of Alloys and Compounds 479 (2009) 797-802.
- [10] Siva Ram Prasad M., Prasad B. B. V. S. V., Rajesh B., Rao K. H., Ramesh K. V., *Magnetic Properties and DC Electrical Resistivity Studies on Cadmium substituted Nickel-Zinc Ferrite System*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323 (2011) 2115-2121.
- [11] Islam M.U., Abbas T., Niazi S. B., Ahmad Z., Sabeen S., Chaudhry M. A., *Electrical behaviour of fine particle, co-precipitation prepared Ni-Zn ferrites*, Solid State Communications 130 (2004) 353-356.
- [12] Varshney D., Verma K., Kumar A., *Structural and vibrational properties of $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$) mixed ferrites*, Materials Chemistry and Physics 131 (2011) 413-419.

- [22] Respaud M., *Magnetization process of noninteracting ferromagnetic cobalt nanoparticles in the superparamagnetic regime: Deviation from Langevin law*, Journal of Applied Physics 86 (1999) 556-561.
- [23] Iyer R., Desai R., Upadhyay R. V., *Low temperature synthesis of nanosized $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferrites and their characterizations*, Bulletin of Materials Science, Vol. 32, No. 2, April (2009).
- [20] Vejpravova J. P., Sechovsky V., Niznansky D., Plocek J., Hutlova A., Rehspringer J.L., *Superparamagnetism of Co-Ferrite Nanoparticles*", WDS'05 Proceedings of Contributed Papers, Part III, (2002) 518–523.
- [21] Oliver S. A., Willey R. J., Hamdeh H. H., and Busca G. O., *Structure and magnetic properties of magnesium ferrite fine powders*, Scripta Metallurgica et Materialia 33(1995) 1695-1701.