

ویژگی‌های ریزساختاری، نوری و مغناطیسی نانوذرات $Mn_{0.3-x}Ba_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$

احمد قلی زاده^{*}، مرتضی بیرانوند، احمد زاهدی

دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۹/۳۰، نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۷/۱۹)

چکیده: اثر جانشانی یون Ba بر ویژگی‌های ساختاری، نوری و مغناطیسی فریت‌های $Mn_{0.3-x}Ba_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ بررسی شد. نمونه‌ها با پراش‌سنج پرتو ایکس، طیفسنج تبدیل فوریه فروسرخ، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیفسنج نوری مرئی-فرابینفشه و مغناطیسی‌سنج نمونه ارتعاشی مشخصه‌یابی شدند. نتایج ساختاری نشان داد که ساختار نمونه‌ها تا جانشانی $x = 0/20$ کاملاً در یک ساختار مکعبی تک فاز (گروه فضایی $Fd\bar{3}m$) بلوری شده‌اند، در حالی که فاز ناخالصی BaO در نمونه‌های با $x = 0/25, 0/30$ دیده شد. افت مشاهده شده در مغناطیش نمونه‌ها ناشی از حضور یون‌های غیرمغناطیسی Ba^{2+} در جایگاه هشت‌وجهی است. گاف انرژی نمونه‌ها با افزایش جانشانی باریم $x = 0/10$ یک روند افزایشی را نشان می‌دهد و در ادامه با جانشانی، کاهش می‌یابد. مقادیر گاف نواری بدست آمده با مقادیر پیشتر گزارش شده برای فریت‌ها هم‌خوانی دارد. همچنین افزایش گاف انرژی نمونه‌ها با افزایش باریم را می‌توان بر پایه تغییرات ساختار الکترونی توضیح داد.

واژه‌های کلیدی: فریت اسپینل $Mn-Cu-Zn$ ؛ روش سیترات-نیترات؛ پراش پرتو ایکس؛ ویژگی‌های مغناطیسی؛ ویژگی‌های نوری.

می‌شود که کاربردهای بسیاری در قطعه‌های خودروها و ابزارهای بی‌سیم مانند دریل‌ها و پیچ‌گوشتی‌های برقی و شارژی دارند. آهنرباهای بلندگوها و میکروفون‌ها و نیز در یخچال‌ها نیز از فریت‌ها هستند. از ویژگی‌های مهم فریت‌ها نارسانا بودن آنهاست. این ویژگی برای استفاده از آن‌ها در کاربردهایی چون مغزی مبدل و القاگرها بسیار مفید است، زیرا در حضور میدان مغناطیسی متغیر، تغییر میدان موجب القای جریان الکتریکی در مواد رسانا و فلزها شده که این به نوبه‌ی خود باعث ایجاد گرما و اتلاف انرژی می‌شود. این پدیده را ایجاد جریان گردابی می‌نامند؛ از این رو، در چنین مواردی نمی‌توان از آهنرباهای فلزی استفاده کرد. اما آهنرباهای فریت به دلیل عایق بودن، جریان گردابی را به شدت کاهش داده و از اتلاف انرژی به صورت گرما جلوگیری می‌کنند. تراوایی مغناطیسی فریت‌ها بالاست و از این رو برای ساخت تجهیزاتی چون آنتن‌ها به کار می‌رond. برخی از فریت‌ها انرژی ریز موج‌ها فقط در یک راستا

مقدمه

نانوذرات فریت به دلیل ویژگی‌های بی‌مانند در مقایسه با مزیت کپه‌ای توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند [۱-۷]. نانوذرات فریت با روش‌های مختلفی از جمله همروسوبی، گرمابی، سیترات، سل-ژل، مایسل معکوس و آلیاژسازی مکانیکی و ... تهیه می‌شوند. ویژگی‌های این نانومواد به ترکیب و ساختار سطح و در نتیجه روش آماده‌سازی آن‌ها بستگی دارد [۴]. در این پژوهش از روش سیترات برای ساخت نانوذرات فریت استفاده شد. ارزان قیمت بودن پیش ماده‌ها، تهیه ذرات ریز همگن و یکنواخت با واکنش‌پذیری بالا از مزایای این روش هستند. در اینجا امولسیون کننده آلی اسیدسیتریک و نیترات‌های فلزی در محلول آبی به عنوان پیش ماده به کار رفته‌ند. دلیل استفاده از نیترات‌های فلزی، حلایت بالای آن‌ها در حلآل آب است [۷].

از فریت‌ها در ساخت موتورهای الکتریکی کوچک استفاده

یون‌های Mg^{2+} می‌تواند در جایگاه‌های A و B بنشیند، اما تمایل به اشغال جایگاه A داشته و یون‌های Fe^{3+} در هر دو جایگاه وجود دارند [۲۰]. با توجه به بزرگتر بودن شعاع یونی Ba^{2+} نسبت به بقیه کاتیون‌های دوظرفیتی موجود در جایگاه‌های چاروجهی و هشت‌وجهی، انتظار می‌رود که Ba^{2+} بیشتر در جایگاه هشت‌وجهی بنشیند. همچنین بررسی نانوذرات سیترات Mn_{0.3-x}Cd_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe₂O₄ نیترات نشان می‌دهد که یون‌های Mn^{2+} می‌توانند در جایگاه‌های A و B بنشینند و یون‌های Fe^{3+} در هر دو جایگاه وجود دارند [۲۱]. با وجود کمتر بودن نفوذپذیری مغناطیسی (Mg) نسبت به $NiCuZn$ ، اما به دلیل مشکلاتی که در ساخت تراشه‌های الکترونیکی بر پایه فریت $NiCuZn$ وجود دارد، پیشنهاد شده است که از این فریت‌های با مقاومت بالا، دمای کوری به نسبت بالا، مغناطیوتونگش کم، پایداری در محیط و کم هزینه استفاده شود [۱۸، ۲۰، ۲۱]. بهر حال، ساخت سرامیکی این فریتها، کارایی آن‌ها را به دلیل افزایش رسانندگی الکتریکی و تشدید دیواره حوزه‌ای محدود می‌سازد و ساخت دمای پایین این مواد نقش کلیدی دارد، زیرا با تهیه آنها در مقیاس نانو مشکل حل می‌شود. برای این مواد در حالت تک حوزه‌ای تشدید دیواره حوزه‌ای ممکن نیست و در نتیجه این نانومواد را می‌توان در بسامدهای بالا به کار برد [۱۸، ۲۰، ۲۱]. در این پژوهش، ویژگی‌های ساختاری، نوری و مغناطیسی فریت آسپینل $Mn_{0.3-x}Ba_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ (x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30) بررسی می‌شود. از آنجا که شعاع یونی Ba^{2+} نسبت به بقیه یون‌های دوظرفیتی موجود در جایگاه‌های چاروجهی و هشت‌وجهی بیشتر است، انتظار می‌رود که جانشانی یون‌های Ba^{2+} در جایگاه هشت‌وجهی اثر زیادی بر ویژگی‌های نوری و مغناطیسی فریت منگنز-مس-روی داشته باشد. نتایج نشان می‌دهد که اگرچه با جانشانی یون‌های Ba^{2+} در جایگاه هشت‌وجهی مغناطیش اشباع فریت $Mn_{0.3-x}Ba_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ کمی کاهش می‌یابد، اما از این جانشانی می‌توان در تنظیم گاف انرژی نمونه $MnCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ برای کاربردهای فتوولتایی و فوتوكاتالیزوری استفاده کرد.

روش بررسی

نیترات منگنز $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ نیترات باریم $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ، نیترات مس $Ba(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$

جذب کرده و از این رو برای ساخت موجبرهای ریزموج استفاده می‌شوند [۹,۸]. در ساختار اسپینل مکعبی AB_2O_4 ، جایگاه‌های هشت‌وجهی (B) از جایگاه‌های چاروجهی (A) بزرگتر هستند. از آنجا که یون‌های دوظرفیتی بزرگتر از یون‌های سه ظرفیتی هستند، منطقی است که یون‌های دوظرفیتی در جایگاه‌های هشت‌وجهی و یون‌های سه ظرفیتی در جایگاه‌های چاروجهی قرار گیرند، ولی در فریت روی ($ZnFe_2O_4$) یون‌های دو ظرفیتی بزرگتر روی تمایل به اشغال جایگاه‌های چاروجهی دارند، زیرا آرایش‌های الکترونی آن برای اتصال چاروجهی به یون‌های اکسیژن مناسب‌تر است [۱۰-۱۲]. فریت روی ماده‌ای نیمرسانا با مقاومت الکتریکی بالاست که جریان الکتریکی مستقیم را از خود عبور نمی‌دهد. $ZnFe_2O_4$ کاربردهای گستره‌ای دارد که از جمله می‌توان به فوتوكاتالیزور [۱۳، ۱۴]، تصویربرداری تشديدي [۱۵]، مواد مغناطیسی، کاتالیزورها و رنگ دانه‌ها اشاره کرده در نانوذرات $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ تهیه شده به روش احتراق ریزموج، برخی از یون‌های Zn^{2+} و Cu^{2+} جایگاه هشت‌وجهی را اشغال می‌کنند و در عوض، برخی از یون‌های Zn^{2+} و Cu^{2+} می‌توانند در جایگاه چاروجهی قرار گیرند [۱۶، ۱۷]. نانوذرات $NiCuZn$ و $Mg_xMn_{0.3-x}Cu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_3O_4$ با روش سیترات نیترات تهیه شدند [۱۸، ۱۹]. بر پایه پژوهش‌های پیشین پیرامون نانوذرات $Mg_xMn_{0.3-x}Cu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_3O_4$ تهیه شده به روش سیترات، در فریت منگنز(منیزیم)-روی-مس، یون‌های Mg^{2+} می‌تواند در جایگاه A و B بنشیند، اما تمایل به اشغال جایگاه A دارند [۱۸]. یون‌های Fe^{3+} در هر دو جایگاه وجود دارند. همچنین منگنز تمایل شدیدی به حضور در جایگاه‌های A و B دارد. در نانوذرات فریت $NiCuZn$ تهیه شده به روش سیترات نیترات، یون نیکل تنها تمایل به اشغال جایگاه B دارد، در حالی که Cu^{2+} می‌تواند هر دو جایگاه A و B را اشغال کند [۱۹]. جایگزینی یون‌های Cu^{2+} با Ni^{2+} در جایگاه هشت‌وجهی B سبب کاهش مغناطیش اشباع می‌شود. افزون بر این، نتایج نشان می‌دهند که در نتیجه توزیع تصادفی کاتیون‌ها در دو جایگاه A و B، مقدار مغناطیش در این دو جایگاه متغیر است.

بررسی‌ها نشان می‌دهد که در نانوذرات فریت $Mg_{0.3-x}Ba_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ تهیه شده به روش سیترات نیترات،

انرژی این نانوذرات با استفاده از روش تاک و از برونیابی قسمت خطی نمودار $(\alpha h\nu)^3$ نسبت به $h\nu$ (انرژی فوتون بر حسب الکترون ولت) بدست آمدند [۲۲]. منحنی‌های پسماند (VSM) مغناطیسی نمونه‌ها با مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) مدل Lake Shore 7400 در دمای اتاق و در میدان‌های مغناطیسی تا $2T$ ثبت شدند.

بحث و بررسی

الگوهای XRD نانوذرات $Mn_{0.3-x}Ba_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ با $x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30$ نشان داده شده است. شاخص‌های میلر (hkl) (قله‌های پراش فاز اسپینل نیز در شکل مشخص شده‌اند که متناظر با صفحه‌های (220)، (311)، (222)، (400)، (422)، (511) و (440) هستند و قله ارجح در راستای صفحه‌ی (311) دیده شده است. بررسی‌های ساختاری بسته نرم افزاری *Xpert* برای نمونه‌های با $x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20$ ، هم‌خوانی دارد [۲۰] بدون حضور فاز ناخالصی را تأیید کرد. این در حالی است که برای نمونه‌های با $x = 0,25, 0,30$ قله‌های پراشی فاز ناخالصی BaO افزون بر فاز اسپینل در الگوهای XRD (شکل ۱) دیده شدند. برای بررسی‌های ساختاری دقیق‌تر و محاسبه ثابت شبکه‌ای، برازش ریتولد الگوهای پراش پرتو X نمونه‌ها با نرم افزار *Fullprof* انجام شد.

ثابت شبکه همه نمونه‌ها در جدول ۱ و نمودار تغییرات آن در شکل ۲ آورده شده است. ثابت شبکه با افزایش مقدار باریم Mn^{2+} یک روند کاهشی را نشان می‌دهد. شعاع یون‌های $Fe^{3+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Ba^{2+}$ چاروچهی به ترتیب برابر $0,66 \text{ \AA}$ ، $0,63 \text{ \AA}$ ، $0,60 \text{ \AA}$ ، $0,62 \text{ \AA}$ ، $0,84 \text{ \AA}$ و $0,49 \text{ \AA}$ در جایگاه هشت‌وجهی به ترتیب $0,83 \text{ \AA}$ ، $1,36 \text{ \AA}$ و $1,38 \text{ \AA}$ است [۲۴]. باریم با توجه به شعاع یونی به اجبار باید در جایگاه بزرگتر هشت‌وجهی ساختار اسپینلی بنشیند و انتظار می‌رود که حضور یون بزرگتر باریم به جای یون کوچکتر منگنز ثابت شبکه را افزایش دهد. به هر حال، رفتار غیرمنتظره ثابت شبکه‌ای با افزایش جانشانی باریم نشان‌دهنده‌ی توزیع متفاوت کاتیون‌های جایگاه چاروچهی و هشت‌وجهی است. از آنجا که جایگاه هشت‌وجهی به اندازه رادیکال ۳ برابر بیشتر از جایگاه چاروچهی در تغییرات

روی $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ نیترات آهن $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ و اسید سیتریک $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ از شرکت سیگما آلدربیخ خردباری شدند.

برای تهیه نمونه‌های $Mn_{0.3-x}Ba_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ نخست بر پایه عنصرسنجی، مقدار مناسبی از نیترات منگنز $Ba(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ، نیترات باریم $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ و نیترات روی $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ، نیترات راریم $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ و نیترات آهن $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ جداگانه در کمترین مقدار آب حل شدند. همچنین محلولی از اسید سیتریک (با نسبت مولی ۱:۱) به کل مول نیترات‌های فلزی برابر با یک) تهیه گردید و سرانجام همه محلول‌ها مخلوط شده و همزن کاملاً حل شد. سپس محلول آماده شده در فور آزمایشگاهی با دمای $80^\circ C$ به مدت ۲۴ ساعت کاملاً خشک گردید و پس از پودر شدن، درون کوره $500^\circ C$ به مدت ۳ ساعت قرار داده شد.

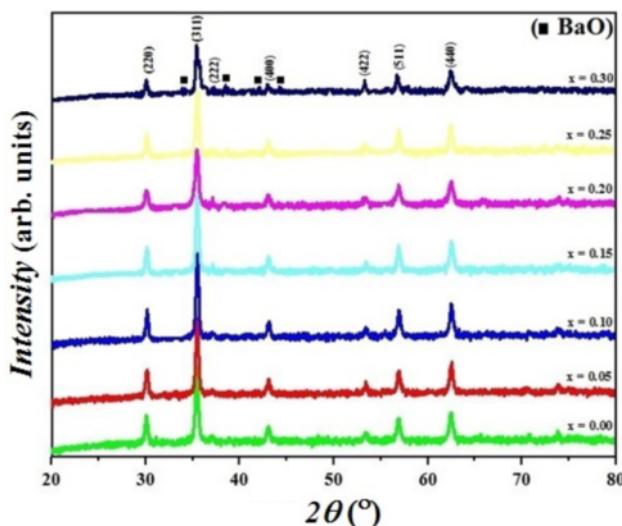
الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های پودری با پراش سنج مدل *Advanced-D8* شرکت *Bruker* مجهز به منبع تابش $Cu-K\alpha$ ($\lambda = 1,54068 \text{ \AA}$) و یک صافی نیکل در گسترهی $2\theta = 20-80^\circ$ در دمای اتاق ثبت شد. همچنین برای کمک به تفسیر بهتر نتایج XRD طیف تبدیل فوریه اتاق ثبت گردید. تحلیل ساختاری نمونه‌ها از جمله تعیین دقیق ساختار بلوری و ثابت شبکه به روش ریتولد با استفاده از برنامه *PerkinElmer FTIR* نمونه‌ها با دستگاه انجام شد. میانگین اندازه بلورک (D) و ریزکرنش (e) از روش هالدر-واگنر ($H-W$) به دست آمد [۲۲]:

$$\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d_{hkl}^*}\right)^2 = \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 + \left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d_{hkl}^{*2}}\right)^2 \left(\frac{1}{D}\right) \quad (1)$$

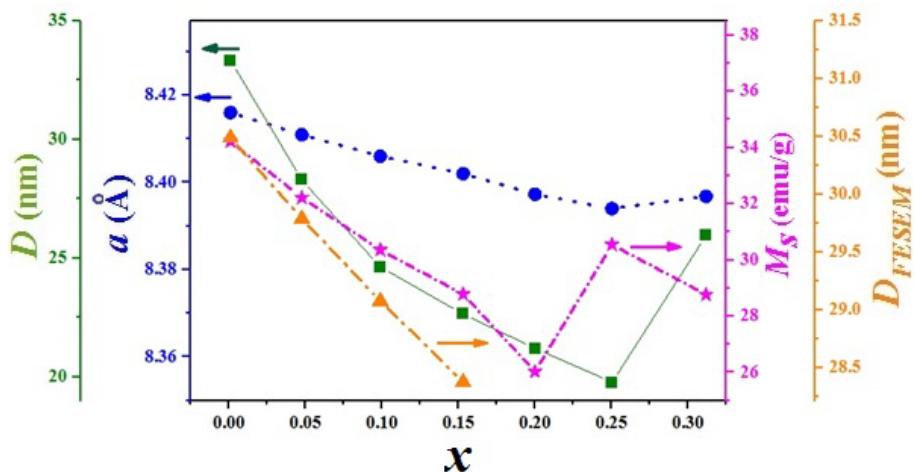
در این رابطه $\frac{2\sin\theta}{\lambda} = d_{hkl}^*$ و $\frac{\beta_{hkl} \cos\theta}{\lambda} = \frac{\beta_{hkl}^*}{\lambda}$ در نیم شدت بیشینه ($FWHM$) است. ریخت-پهنهای قله در نیم شدت بیشینه ($FWHM$) است. ریخت-شناسی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر-میدانی (*FE-SEM*) مدل *MLRA3* انجام شد و اندازه متوسط دانه با نرم‌افزار *particle Size digitzer* محاسبه شد. همچنین با طیف‌سنجی پراکنده‌ی انرژی پرتو ایکس (*EDX*) متصل به *FE-SEM* درصد اتمی و درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده ترکیب تعیین شدند. ویژگی‌های نوری نمونه‌ها، براساس طیف جذبی آنها که با طیف‌سنج *UV-Vis* مدل ۴۸۰۲ در ناحیه فرابینفنش ثبت شد بررسی گردید. گاف

ظرفیتی آهن به جایگاه هشت‌وجهی است. این تغییرات به کاهش پارامتر وارونی در ساختار اسپینل منجر می‌شود.

ثابت شبکه‌ای اثردار، یک توجیه برای این کاهش ثابت شبکه و جایگشت کاتیون‌ها، حضور یون‌های روی، مس و منگنز با شعاع یونی بزرگتر از آهن در جایگاه چاروچهی و انتقال یون‌های سه-



شکل ۱ الگوهای پراش پرتو X نانوذرات $Mn_{0.3-x}Ba_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$



شکل ۲ تغییرات ثابت شبکه، اندازه بلورک، مغناطش اشعاع و اندازه ذرات D_{FE-SEM} نمونه‌های فربت $Mn_{0.3-x}Ba_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$

جدول ۱ مقادیر ثابت شبکه‌ای (a)، اندازه بلورک (D_{H-W}) و ریزکرنش (ε) محاسبه شده به روش هالدر-واگنر، چگالی نظری، چگالی تجربی، درصد تخلخل و اندازه ذره محاسبه شده از تصاویر (D_{FESEM}) FESEM

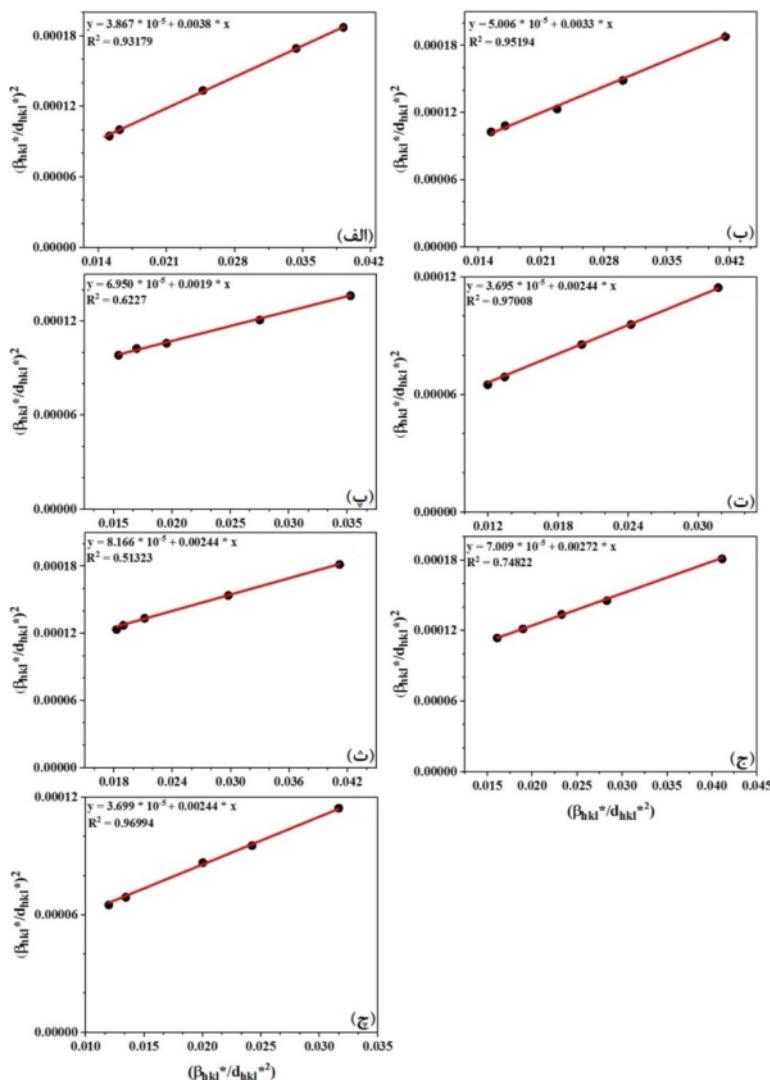
نمونه	a (Å)	D_{H-W} (nm)	$\varepsilon \times 10^3$ (یک بعد)	ρ_{XRD} (g/cm ³)	ρ_{exp} (g/cm ³)	P (%)	D_{FESEM} (nm)
$x = 0.00$	۸.۴۱۶	۳۰.۳۱	۳.۹۳	۵.۲۹۲	۵.۱۰۱	۳.۶۰۹	۳۰.۴۹
$x = 0.05$	۸.۴۱۲	۲۸.۳۰	۴.۴۷	۵.۳۹۳	۵.۲۰۲	۳.۵۴۱	۲۹.۷۹
$x = 0.10$	۸.۴۰۶	۲۷.۶۳	۵.۲۷	۵.۴۹۶	۵.۱۷۳	۵.۸۷۷	۲۹.۰۸
$x = 0.15$	۸.۴۰۲	۲۴.۹۸	۳.۸۴	۵.۵۹۷	۵.۳۰۸	۵.۱۶۳	۲۸.۳۸
$x = 0.20$	۸.۳۹۸	۲۳.۹۸	۵.۷۱	۵.۶۹۶	۵.۴۶۵	۴.۰۵۵	----
$x = 0.25$	۸.۳۹۴	۱۹.۷۶	۵.۲۹	۵.۷۹۸	۵.۵۵۶	۴.۱۷۳	----
$x = 0.30$	۸.۳۹۵	۲۵.۹۸	۳.۸۴	۵.۸۸۸	۵.۶۵۰	۴.۰۴۲	----

درصد جانشانی باریم سنگین‌تر از منگنز نشان می‌دهد که روند افزایشی جرم فرمولی بر تغییرات کاهشی ثابت شبکه غلبه کرده است. همچنین، چگالی تجربی (ρ_{exp}) همه نمونه‌ها با اندازه-گیری سطح قرص ساخته شده، ضخامت و جرم آن بدست آمد [۲۵].

براساس چگالی‌های نظری و تجربی درصد تخلخل (P) نمونه‌ها از رابطه زیر محاسبه شد [۲۶]:

$$P = \frac{\rho_{XRD} - \rho_{exp}}{\rho_{XRD}} \times 100 \quad (۳)$$

مقادیر چگالی نظری، چگالی تجربی، و تخلخل در جدول ۲ آورده شده است. چنان که دیده می‌شود، مقادیر تخلخل همه نمونه‌ها تقریباً برابر و پایین است.



منحنی‌های برازش خطی $(\frac{\beta_{hkl}^*}{d_{hkl}^{*2}})^2$ نسبت به $(\frac{\beta_{hkl}^*}{d_{hkl}^{*2}})$ به روش $H-W$ برای همه نمونه‌ها در شکل ۳ آورده شده‌اند. در روش $H-W$ ، اندازه متوسط بلورک (D_{H-W}) براساس عکس شب منحنی برازش خطی و ریز کرنش (ε) با استفاده از ریشه دوم عرض از مبدأ بدست می‌آیند. مقادیر اندازه بلورک و ریزکرنش به دست آمده در جدول ۱ آورده شده‌اند.

چگالی نظری (ρ_{XRD}) همه نمونه‌ها از رابطه زیر محاسبه شد [۲۶]:

$$\rho_{XRD} = \frac{8M}{N_A a^3} \quad (۴)$$

که M جرم مولی $Mn_{0.3-x}Ba_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ عدد آوگادرو و a ثابت شبکه هستند. افزایش چگالی نظری با

شکل ۳ برازش خطی منحنی‌های $(\frac{\beta_{hkl}^*}{d_{hkl}^{*2}})^2$ نسبت به $(\frac{\beta_{hkl}^*}{d_{hkl}^{*2}})$ به روش هالدر-واگنر برای نمونه‌های (الف) $x = 0.05$ (ب) $x = 0.00$ (پ) $x = 0.30$ (ج) $x = 0.25$ (ث) $x = 0.20$ (ت) $x = 0.15$ (ز) $x = 0.10$

جدول ۲ مقادیر پارامترهای مغناطیسی بدست آمده از برآذش منحنی نزدیک شدن به اشباع.

نمونه	H_c (Oe)	M_r (emu/g)	M_s (emu/g)	$\chi \times 10^4$ (emu/gOe)	$b \times 10^3$ (Oe 3)	$c \times 10^3$ (Oe 3)
$x = 0,00$	۷۵,۴۵	۵,۶۵	۳۲,۷۳	۵,۷۶	۵,۵۹	۱,۲۷
$x = 0,05$	۷۲,۸۲	۵,۳۵	۳۰,۸۸	۶,۰۷	۴,۹۶	۱,۲۶
$x = 0,10$	۵۶,۲۱	۴,۱۰	۲۹,۳۵	۶,۰۴	۵,۱۵	۱,۳۲
$x = 0,15$	۵۷,۲۶	۴,۰۱	۲۸,۴۸	۴,۴۸	۵,۰۱	۱,۳۰
$x = 0,20$	۷۶,۳۳	۴,۵۵	۲۵,۵۴	۴,۸۹	۴,۹۴	۱,۲۸
$x = 0,25$	۷۷,۰۱	۴,۸۵	۲۷,۳۸	۵,۱۴	۵,۲۸	۱,۳۲
$x = 0,30$	۶۲,۱۲	۳,۷۲	۲۵,۱۳	۶,۱۰	۴,۶۶	۱,۲۹

۹۰۰ در شکل ۶ آورده شده است. این طیفها دو نوار جذب شدید را حدود 450 و 560 cm^{-1} نشان می‌دهند که ویژگی مشترک همه فریتهای اسپینلی و به طور عمده ناشی از ارتعاش‌های آهن-اسپینلی است [۱۹]. نوار بسامدی v_1 پیرامون 560 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های ذاتی اسپینل-فلز در جایگاه چاروجهی و نوار بسامدی v_2 پیرامون 450 cm^{-1} نشانگر ارتعاش‌های ذاتی اسپینل-فلز در در جایگاه هشتوجهی است [۱۹]. تفاوت در مکان نوارها ناشی از تغییر طول پیوند $Fe^{3+}-O^{2-}$ در جایگاه‌های چاروجهی و هشتوجهی است. هم‌چنین ظاهر شدن این دو نوار در نمونه‌ها تاییدی بر تشکیل ساختار اسپینل است. به هر حال، مکان نوارها وابسته به عواملی چون روش آماده‌سازی، اندازه دانه و شرایط گرمادهی است [۲۲]. با توجه به شکل ۶، مقدار v_1 در جایگاه چاروجهی برای همه نمونه‌ها تقریباً ثابت است، اما v_2 در جایگاه هشتوجهی نمونه‌ها یک روند کاهشی را تا $x = 0,20$ و سپس برای $x = 0,25, 0,30$ یک روند افزایشی را نشان می‌دهد. تغییرات کاهشی v_2 را می‌توان براساس جرم و شعاع بزرگتر یون باریم شرکت‌کننده در جایگاه هشتوجهی توضیح داد. جرم و شعاع یونی Ba نسبت به بقیه یون‌های دوظرفیتی جایگاه‌های چاروجهی و هشتوجهی بیشتر است و از تغییرات کاهشی v_2 نیز می‌توان دریافت که Ba بیشتر در جایگاه هشتوجهی نشسته است.

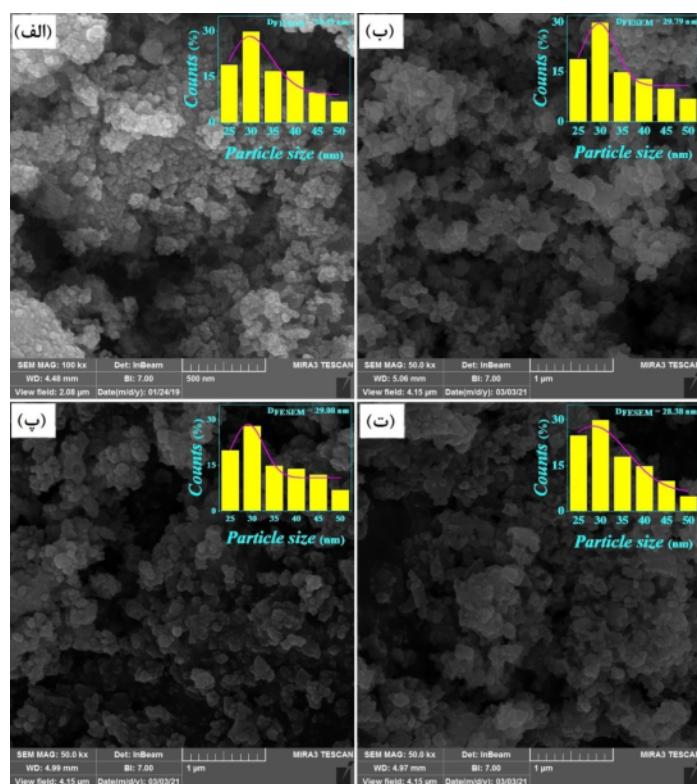
تصاویر FESEM نمونه‌های با $x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,15$ در شکل ۴ آورده شده است. چنان که دیده می‌شود، ریخت‌شناسی سطحی نمونه‌ها شامل کلوخه‌های تشکیل شده از مجموعه‌ای از نانوذرات به هم چسبیده است. نمودار ستونی توزیع اندازه ذرات فریت اسپینل $Mn_{0,3-x}Ba_xCu_{0,2}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ $x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,15$ برای D_{FESEM} رسم شد و میانگین اندازه ذره (D_{FESEM}) از برآذش آن با تابع توزیع لگاریتم عادی به دست آمد [۲۶].

$$P(d) = \frac{1}{d \sigma_d \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma_d^2} \ln\left(\frac{d}{D_{FESEM}}\right)\right) \quad (4)$$

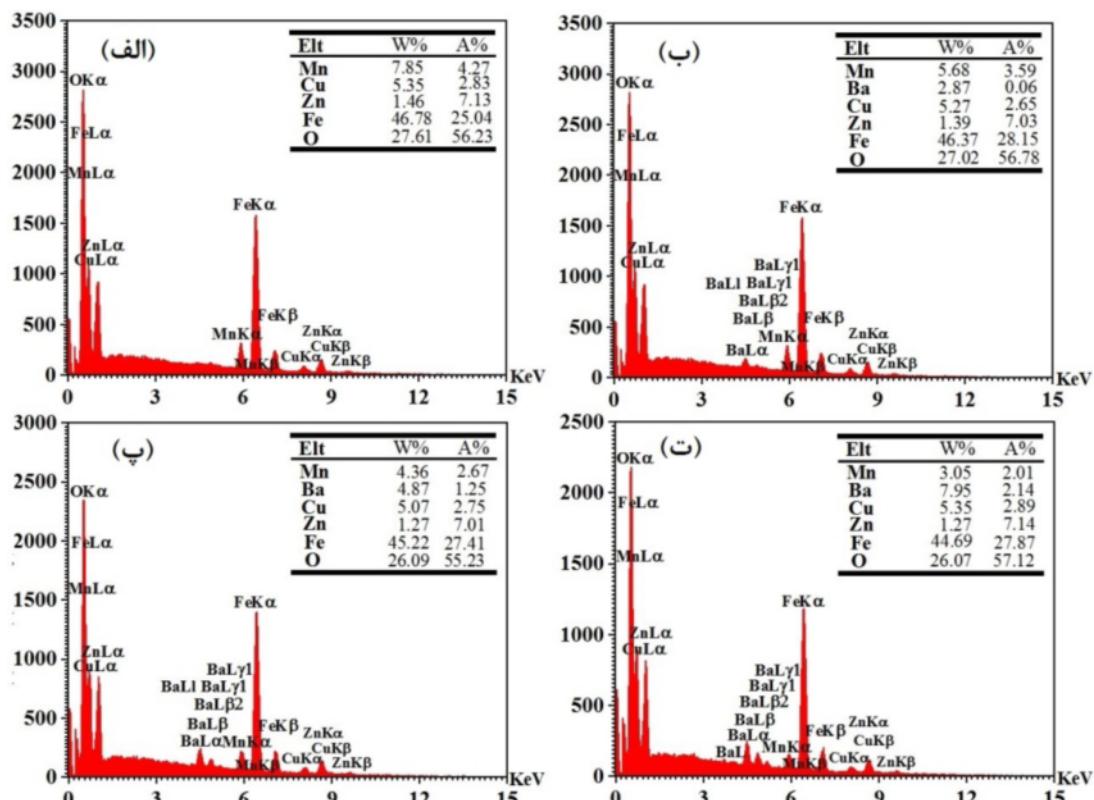
مقادیر D_{FESEM} محاسبه شده به این روش در جدول ۱ آورده شده و در شکل ۲ رسم شده‌اند. چنان که دیده می‌شود، رفتار ثابت شبکه، اندازه بلورک و اندازه ذرات (D_{FESEM}) هم‌خوانی دارند.

طیف‌های EDX عنصری نانوذرات $Mn_{0,3-x}Ba_xCu_{0,2}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ در شکل ۵، آورده شده‌اند که خطوط انرژی مربوط به عناصر O, Fe, Zn, Cu, Ba, Mn دیده می‌شوند. درصد اتمی و درصد وزنی محاسبه شده از روی طیف برای عناصر تشکیل دهنده نمونه‌ها در جدول در شکل ۵ آورده شده است. داده‌های این جداول همخوانی بسیار خوبی با مقادیر فرمولی هر نمونه دارند.

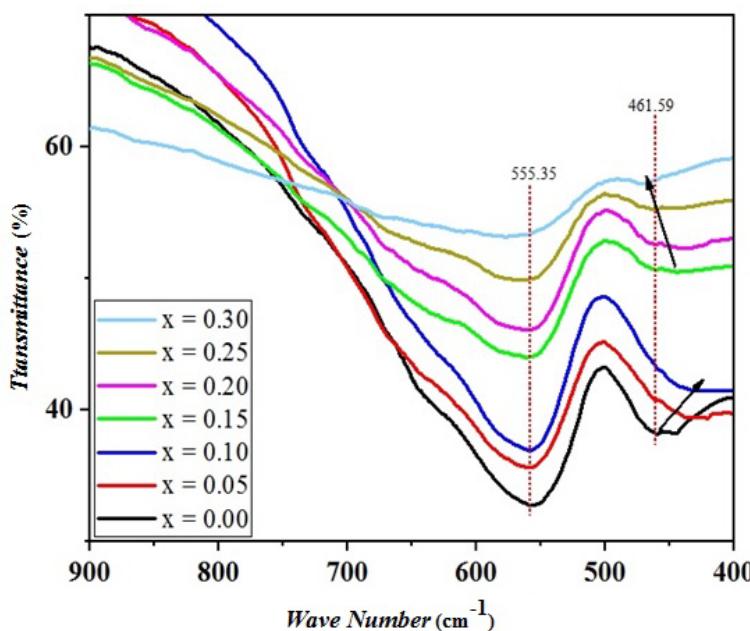
طیف فروسرخ نمونه‌ها در گستره عدد موج 400 cm^{-1} تا



شکل ۴ توزیع لگاریتم عادی نانوذرات $Mn_{0.3-x}Ba_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ به همراه برآش آن‌ها برای نمونه‌های (الف) $x = 0.00$ (ب) $x = 0.05$ (ج) $x = 0.10$ و (ت) $x = 0.15$



شکل ۵ طیف EDX نانوذرات $Mn_{0.3-x}Ba_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ برای نمونه‌های (الف) $x = 0.00$ (ب) $x = 0.05$ (ج) $x = 0.10$ و (ت) $x = 0.15$

شکل ۶ طیف تبدیل فروسرخ نانوذرات $Mn_{0.03-x}Ba_xCu_{0.02}Zn_{0.5}Fe_2O_4$

عواملی چون دما، فرآیند، ترکیب شیمیایی، اندازه دانه و چگالی وابسته است [۱۹ و ۲۲]. بر این اساس مغناطش اشباع از رابطه زیر به دست می‌آید [۲۲-۱۹]:

$$M_s = |M_B - M_A| \quad (6)$$

که M_A و M_B به ترتیب نشان‌دهنده مغناطش یون‌ها در جایگاه‌های چهاروجهی و هشتوجهی هستند. با افزایش جانشانی Ba^{2+} به جای Mn^{2+} ، کاهشی در مغناطش اشباع نمونه‌ها دیده می‌شود. با توجه به رابطه (۶)، کاهش مغناطش اشباع نمونه‌ها بیانگر حضور یون‌های غیرمغناطیسی Ba^{2+} در جایگاه هشتوجهی است.

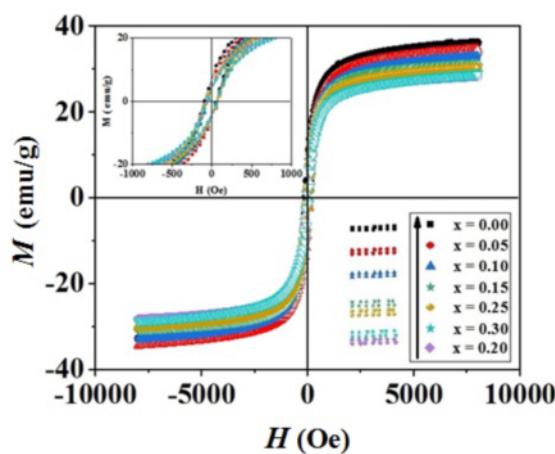
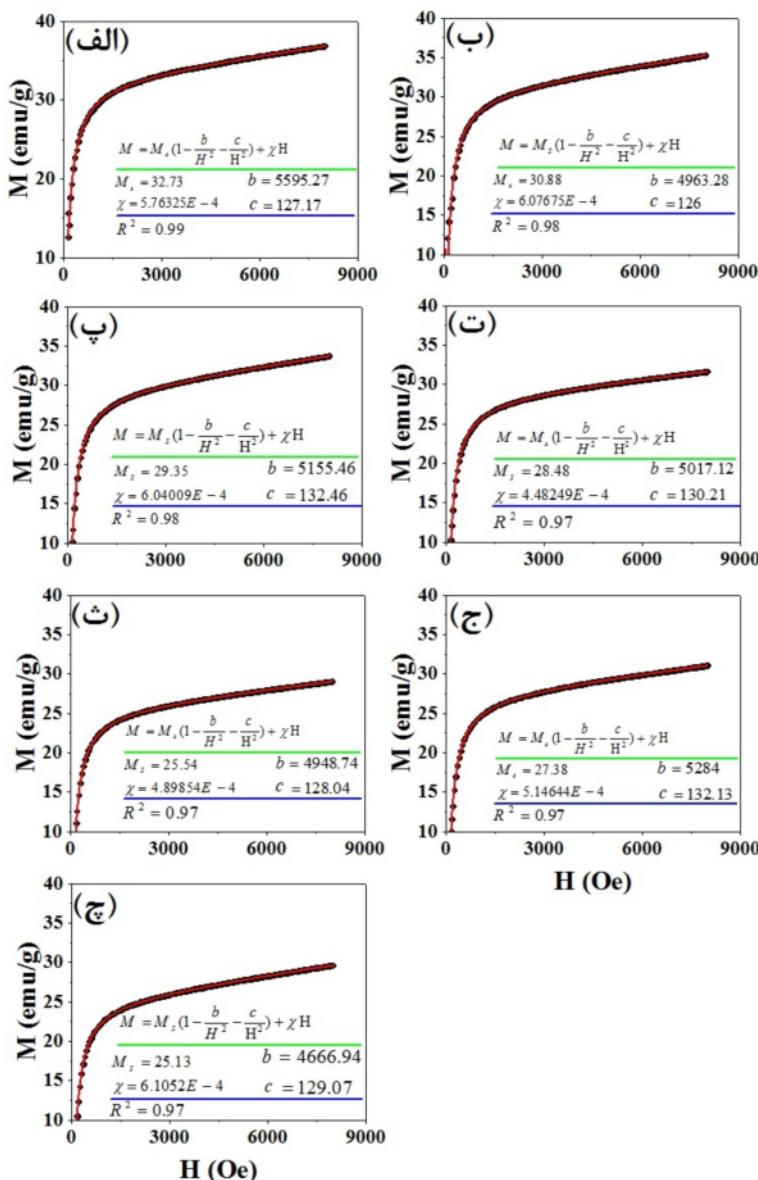
ویژگی‌های نوری نانوذرات $Mn_{0.03-x}Ba_xCu_{0.02}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ با استفاده از طیف جذبی آنها در ناحیه مرئی-فرابنفش بررسی شد. گاف انرژی مستقیم همه نمونه‌های مورد بررسی از برونيابی قسمت خطی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به $h\nu$ بدست آمد (شکل ۹). گاف انرژی نمونه‌ها با افزایش جانشانی باریم $x = 0/10$ یک روند افزایشی را نشان می‌دهد و در ادامه با جانشانی باریم کاهش می‌یابد. مقادیر گاف نواری بدست آمده با مقادیر بیشتر گزارش شده برای فریت‌ها هم خوانی دارد [۲۸-۲۷]. هم‌چنین تغییرات گاف انرژی را می‌توان بر اساس تغییرات ساختار الکترونی نمونه‌ها ناشی از تغییرات طول پیوند $Fe-O$ و زاویه‌ی پیوند $Fe-O-Fe$ توضیح داد.

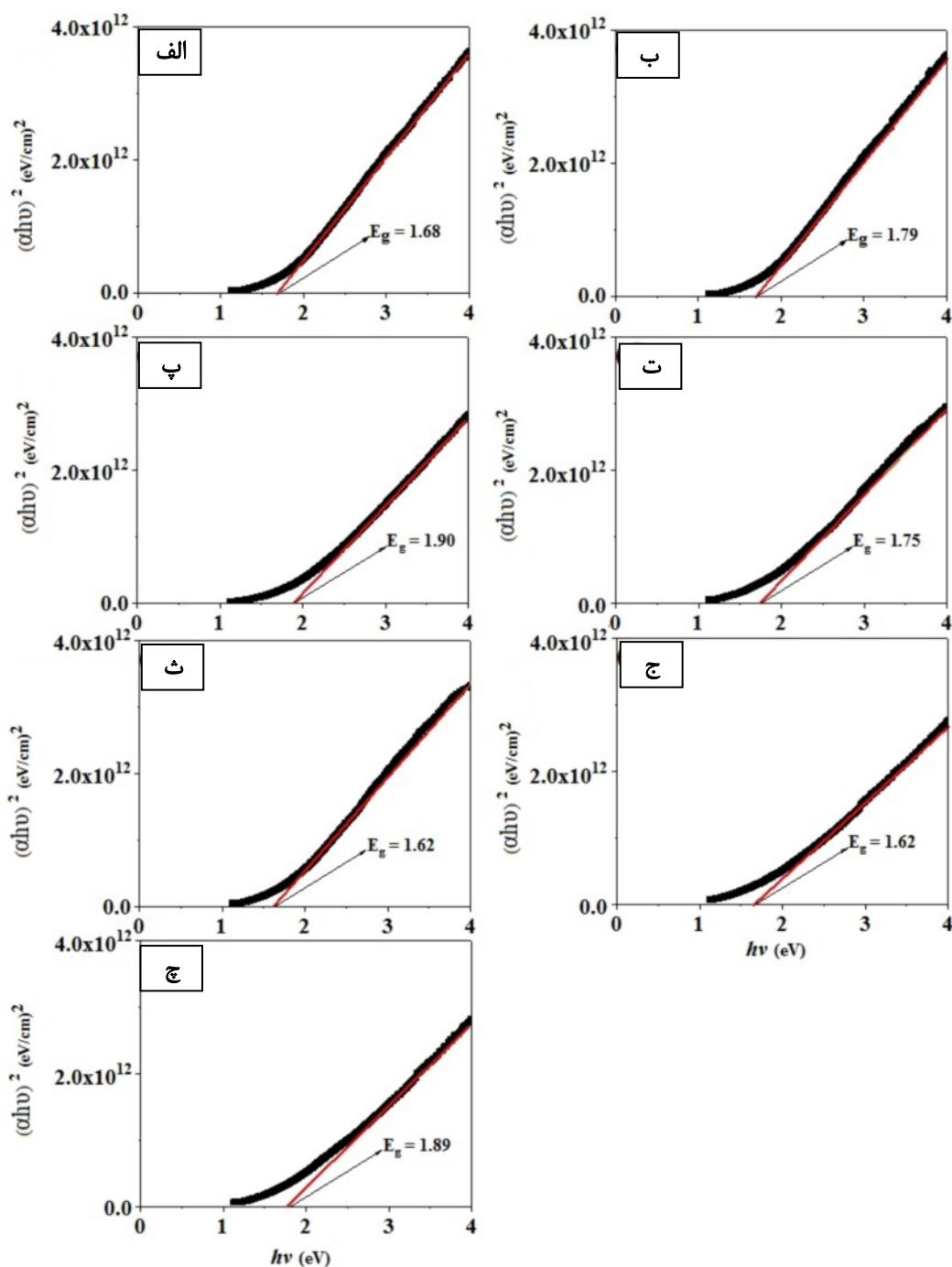
حلقه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌های $Mn_{0.03-x}Ba_xCu_{0.02}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ در شکل ۷ نشان داده شده‌اند. مقادیر مغناطش اشباع نمونه‌ها (M_s)، میدان و ادارنگی (H_c) مغناطش مانده (M_r) آنها از این منحنی‌ها قبل استخراج هستند. قانون نزدیک شدن به اشباع فرومغناطیس به طور گسترده برای تحلیل منحنی‌های مغناطش مواد مغناطیسی نرم استفاده می‌شود. با توجه به این قانون، مغناطش نانوذرات فرومغناطیس در حد میدان‌های بالا بر حسب میدان مغناطیسی از رابطه زیر پیروی می‌کند [۲۱-۱۹].

$$M(H) = M_s \left[1 - \left(\frac{b}{H^2} \right) - \left(\frac{c}{H^3} \right) \right] + \chi H \quad (5)$$

در این رابطه، M_{s-f} سهم مغناطش اشباع فرومغناطیس است. برآش منحنی‌های مغناطش همه نمونه‌ها با این رابطه در شکل ۸ نشان داده شده است.

در ساختار فریت‌های اسپینل، براساس نظریه نیل، کاتیون‌ها در دو زیرشبکه مختلف چاروجهی (A) و هشتوجهی (B) قرار می‌گیرند. با توجه به این نظریه، برهم‌کنش ابرتبدالی A-B بـ برهم‌کنش‌های درون شبکه‌ای A-A و B-B غالب است. گشتاورهای مغناطیسی در هر زیرشبکه موازی و نسبت به هم به صورت پادموازی سمتگیری می‌کنند. گشتاور مغناطیسی کل به گشتاور مغناطیسی جایگاه‌های A و B وابسته است. مغناطش کل افزون بر توزیع کاتیون‌ها در این دو جایگاه، به

شکل ۷ منحنی پسماند نانوذرات $Mn_{0.3-x}Ba_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ شکل ۸ برازش قانون نزدیک شدن به اشباع منحنی مغناطیش نانوذرات $Mn_{0.3-x}Ba_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ برای (الف) $x = 0/00$ (ب) $x = 0/05$ (ج) $x = 0/10$ (ت) $x = 0/15$ (ث) $x = 0/20$ (چ) $x = 0/25$ (ز) $x = 0/30$



شکل ۹ بروندیابی قسمت خطی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به $(h\nu)$ برای نانوذرات $Mn_{0.3-x}Ba_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ با (الف) $x = 0.00$ (ب) $x = 0.30$ (ج) $x = 0.25$ (د) $x = 0.20$ (ز) $x = 0.15$ (س) $x = 0.10$ (ح) $x = 0.05$

فضای $Fd3m$ را تایید می‌کند. ثابت شبکه برای جانشانی تا $x = 0.2$ یک روند کاهشی را نشان می‌دهد که این رفتار را می‌توان به توزیع متفاوت کاتیون‌های جایگاه‌های چاروچهی و هشت‌وجهی نسبت داد. با توجه به نتایج می‌توان گفت که تغییرات اندازه بلورک در واقع از تغییرات ثابت شبکه پیروی

برداشت در این پژوهش، ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی فریت اسپینل $Mn_{0.3-x}Ba_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ تهییه شده به روش سیترات-نیترات بررسی شد. مشخصه‌یابی ساختاری نمونه‌ها براساس الگوهای XRD تشکیل ساختار اسپینل مکعبی با گروه

- Journal of Crystallography and Mineralogy 3 (1995) :113-122
- [6] Haque M.M., Huq M., Hakim M.A., "Effect of Cu for Mn on the magnetic properties of Mn-Zn ferrites", Indian J. Phys. 78A (2004) 397-400.
- [7] Alam F., Khan Mohammad H. R., Das H.N., Hossain A.A.K.M., "Structural and Magnetic Properties of $Mn_{0.50-x}Zn_{0.50}Cu_xFe_2O_4$ ", Materials Sciences and Applications 4 (2013) 831-838.
- [8] Manjurul Haque M., Huq M., Hakim M.A., "Influence of CuO and sintering temperature on the microstructure and magnetic properties of Mg-Cu-Zn ferrites", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320 (2008) 2792-2799.
- [9] Reddy M.P., Penchal M., Ramana M.V., Venkata M., Madhuri W., Sadhana K., Kumar K. V.S., R.R. Reddy, "Effects of sintering temperature on structural and electromagnetic properties of $MgCuZn$ ferrite prepared by microwave sintering", Adv. Appl. Ceram. 114 (2015) 326-332.
- [10] Gill N.K., Puri R.K., "Mossbauer study of $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Cr_xO_4$ ferrites", Spectrochimica Acta A 41 (1985) 1005-1008.
- [11] El-Sayed A.M., "Effect of chromium substitutions on some properties of NiZn ferrites", Ceramics International 28 (2002) 651-655.
- [12] Manikandan A., Judith Vijaya J., John Kennedy L., Bououdina M., "Structural, optical and magnetic properties of $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ nanoparticles prepared by microwave combustion method", Journal of Molecular Structure 1035 (2013) 332-340.
- [13] Manikandan A., John Kennedy L., Bououdina M., Judith Vijaya J., "Synthesis, Optical and magnetic properties of pure and Co-doped $ZnFe_2O_4$ nanoparticles by microwave combustion method", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 349 (2014) 249-258.
- [14] Abareshi M., Goharshadi E.K., Zebarjad S.M., Fadafan H.K., Youssefi A., "Fabrication, characterization and measurement of thermal conductivity of Fe_3O_4 nanofluids", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 322 (2010) 3895-3901.
- [15] Manikandan A., Judith Vijaya J., John Kennedy L., Bououdina M., "Microwave combustion synthesis, structural, optical and magnetic properties of $Zn_{1-x}Sr_xFe_2O_4$

می‌کند. کاهش اندازه ذرات بدست آمده از تصاویر FESEM نیز با کاهش مقادیر ثابت شبکه و اندازه بلورک‌ها هم‌خوانی دارد. هم‌چنین حضور دو نوار ν_1 و ν_2 حدود ۴۵۰ و ۵۶۰ cm^{-1} در طیف فروسرخ نمونه‌ها تاییدی بر تشکیل ساختار اسپینل مکعبی نمونه‌هاست و هم‌چنین نتایج نشان داد که باریم در جایگاه هشت‌وجهی قرار گرفته است. با افزایش جانشانی Ba^{2+} به جای Mn^{2+} کاهشی در مغناطش نمونه‌ها برای همه جانشانی‌ها دیده می‌شود که گویای حضور یون‌های غیرمغناطیسی Ba^{2+} در جایگاه هشت‌وجهی و فشار به یون‌های Mn^{2+} (با $\mu_B = 5$) در جایگاه هشت‌وجهی و انتقال آن‌ها به جایگاه چاروچهی است. این امر باعث کاهش مغناطش نمونه‌ها بر اساس رابطه نیل می‌شود. مقادیر گاف انرژی مستقیم نمونه‌ها یک پیشینه را برای جانشانی $x = 0/10$ نشان می‌دهد. تغییرات گاف انرژی نمونه‌ها را می‌توان براساس تغییرات ساختار الکترونی نمونه‌ها ناشی از تغییرات طول پیوند و زاویه‌ی پیوند فلز-اکسیژن توضیح داد.

مراجع

- [1] Satalkar M., Kane S.N., "On the study of Structural properties and Cation distribution of $Zn_{0.75-x}Ni_xMg_{0.15}Cu_{0.1}Fe_2O_4$ nano ferrite: Effect of Ni addition", Journal of Physics: Conference Series 755 (2016) 012050.
- [2] Assar S.T., Abosheisha H.F., Sayed A.R.El., "Effect of γ -rays irradiation on the structural, magnetic, and electrical properties of Mg-Cu-Zn and Ni-Cu-Zn ferrites," Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 23 (2014) 037503.
- [3] Sefatgol R., Gholizadeh A., "The effect of the annealing temperature on the microstructural, magnetic, and spin-dynamical properties of Mn-Mg-Cu-Zn ferrites", Physica B 624 (2022) 413442.
- [4] Blooki F., Khandan Fadafan H., Lotfi Orimi R., "Effect of Mn^{2+} substitution on the structure and magnetic properties of nanosized $Ni_{(0.5-x)}Mn_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ ($x = 0, 0.25, 0.35, 0.5$) ferrites prepared by co-precipitation method", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 23 (2015) 285-294.
- [5] Zaker A., "The Effect of Microstructure in Magnetic Properties of Barium Ferrite", Iranian

- Journal of the American Ceramic Society 100 (2017) 3577-3588.
- [23] Gholizadeh A., Tajabor N., "Influence of N_2 -and Ar-ambient annealing on the physical properties of $SnO_2:Co$ transparent conducting films", Mater. Sci. Semicond. Process. 13 (3) (2010) 162-166.
- [24] Shannon R.D., "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", Acta Cryst. A 32 (1976) 751-767.
- [25] Gholizadeh A., "A comparative study of the physical properties of Cu-Zn ferrites annealed under different atmospheres and temperatures: Magnetic enhancement of $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticles by a reducing atmosphere", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 452 (2017) 389-397.
- [26] Mahmoudi S., Gholizadeh A., "Effect of non-magnetic ions substitution on the structure and magnetic properties of $Y_{3-x}Sr_xFe_{5-x}Zr_xO_{12}$ nanoparticles", J. Magn. Magn. Mater. 456 (2018) 46-55.
- [27] Ajmal M., Asghari M., "Structural, electrical and magnetic properties of $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferrites ($0 \leq x \leq 1$)", Journal of Alloys and Compounds 460 (2008) 54-59.
- [28] Khedri H., Gholizadeh A., Malekzadeh A., "Effect of annealing temperature on structural, optical and catalytic properties of Cu-Zn ferrite nanoparticles", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 24 (2016) 297-308.
- "nanoparticles", Ceramics International 39 (2013) 5909-5917.
- [16] Ajmal M., Asghari M., "Structural, electrical and magnetic properties of $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferrites", Journal of Alloys and Compounds 460 (2008) 54-59.
- [17] Banerjee M., Verma N., Prasad R., "Structural and catalytic properties of $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanoparticles", Journal of Materials Science 42 (2007) 1833-1837.
- [18] Shamgani N., Gholizadeh A., "Structural, magnetic and elastic properties of $Mn_{0.3-x}Mg_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_3O_4$ nanoparticles", Ceramics International 45 (2019) 239-246.
- [19] Gholizadeh A., Jafari E., "Effects of sintering atmosphere and temperature on structural and magnetic properties of Ni-Cu-Zn ferrite nanoparticles: magnetic enhancement by a reducing atmosphere", J. Magn. Magn. Mater. 422 (2017) 328-336.
- [20] Gholizadeh A., Beyranvand M., "Structural, magnetic, elastic, and dielectric properties of $Mg_{0.3-x}Ba_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticles", Physica B: Physics of Condensed Matter 584 (2020) 412079.
- [21] Beyranvand M., Gholizadeh A., "Structural, magnetic, elastic, and dielectric properties of $Mn_{0.3-x}Cd_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticles", Journal of Materials Science: Materials in Electronics 31 (2020) 5124-5140.
- [22] Ahmad Gholizadeh, "A comparative study of physical properties in Fe_3O_4 nanoparticles prepared by coprecipitation and citrate methods",