



ویژگی‌های ساختاری، ریخت‌شناسی و مغناطیسی لایه نازک فریت Co-Zn تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

احمد امیرآبادی‌زاده^{۱*}، سید امیرعباس امامی^۱، سید مجتبی علوی صدر^۲

۱- گروه فیزیک، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

۲- گروه علوم پایه، دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند، ایران

(دریافت مقاله: ۹۵/۸/۲۳، نسخه نهایی: ۹۵/۱۱/۲)

چکیده: ویژگی‌های ساختاری، ریخت‌شناسی و مغناطیسی لایه‌های نازک $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به روش تحلیل پراش پرتو X ، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) و مغناطیس‌سنج نمونه‌ی نوسانی (VSM) بررسی شد. لایه‌های نازک به روش افشانه آتشکافت (پایرولیز) لایه‌نشانی، سپس در دماهای 500°C و 600°C تکلیس شدند. نتایج پراش پرتو X نشان داد که نمونه‌های تکلیس شده، تک فازند و اندازه بلورک و ثابت شبکه، با افزایش دمای تکلیس زیاد می‌شود. تصاویر FE-SEM از سطح نمونه‌های تکلیس شده، توزیع همگنی از ذرات را نشان می‌دهد. اندازه‌ی ذرات بدست آمده نمونه‌های تکلیس شده در دمای 500°C و 600°C به ترتیب حدوداً 20 nm و 35 nm است. اندازه‌گیری‌های مغناطیسی در دمای اتاق برای دو حالت موازی و عمود بر سطح لایه نازک نشان می‌دهد که با افزایش دمای تکلیس مغناطش و وادارندگی لایه‌ها افزایش می‌یابد که این می‌تواند به دلیل مهاجرت یون‌های غیرمغناطیسی Zn^{2+} از جایگاه هشت‌وجهی به چاروجهی باشد.

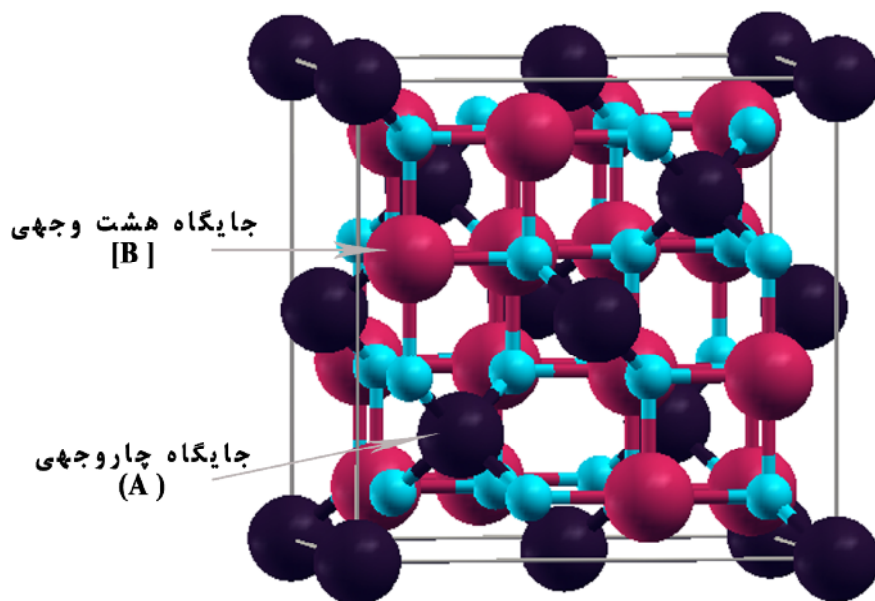
واژه‌های کلیدی: فریت Co-Zn؛ لایه نازک؛ ویژگی ساختاری؛ ویژگی مغناطیسی؛ افشانه آتشکافت.

مقدمه

(5400 Oe)، دمای کوری بالا، پایداری شیمیایی، مقاومت الکتریکی زیاد، سختی مکانیکی قابل توجه و مغناطش اشباع میانگین (80 emu/g) [۸-۱۰] است. همچنین فریت روی (ZnFe_2O_4) دارای کاربردهای الکترومغناطیسی، پایداری شیمیایی بالا، سختی مکانیکی، وادارندگی پایین و مغناطش اشباع متوسط (پایین‌تر از دمای 10 کلوین) است که آن را مناسب برای کاربرد در صنعت الکترونیک در بسامدهای بالا کرده است [۱۱-۱۳].

لایه نازک ZnFe_2O_4 در مقایسه با حالت کپه‌ای خاصیت مغناطیسی غیرمعمولی از خود نشان می‌دهد. نانوپودر ZnFe_2O_4 در دمای اتاق دارای ویژگی پارامغناطیس است [۱۴] در حالیکه لایه‌ی نازک آن در دمای اتاق، مغناطش اشباع بالایی از خود نشان می‌دهد و ویژگی مغناطیسی آن بهبود

فریت‌های اسپینلی دسته‌ی مهمی از مواد هستند که به علت ویژگی الکتریکی و مغناطیسی، از اهمیت ویژه‌ای در صنعت برخوردارند که موجب کاربرد آن‌ها در زمینه‌های مختلف از جمله آهنرباهای دائمی، وسایل مبتنی بر ریزموج‌ها، ذخیره اطلاعات، حسگرهای گازی و کاتالیزورها شده است [۱-۶]. فریت‌های اسپینلی دارای فرمول شیمیایی $(M_{1-\lambda}^{2+}Fe_{\lambda}^{3+})(M_{\lambda}^{2+}Fe_{2-\lambda}^{3+})O_4$ است که در آن عبارات داخل پرانتز و براکت به ترتیب نشان دهنده‌ی موقعیت‌های کاتیون‌ها در جایگاه چاروجهی (A) و هشت‌وجهی (B) است (شکل ۱). همچنین M کاتیون فلزی دو ظرفیتی و λ میزان اشغال جایگاه A با کاتیون‌های سه ظرفیتی است که به روش‌های تهیه‌ی لایه‌ی نازک وابسته است [۷،۶]. بین فریت‌های اسپینلی، فریت کبالت CoFe_2O_4 دارای وادارندگی بالای



شکل ۱ ساختار بلوری فریت اسپینلی.

فرآیند لایه نشانی چند دوره متوالی انجام گرفت. لایه‌های نازک آماده شده در دو دمای 500°C و 600°C به مدت ۳ ساعت در هوا با آهنگ $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تکلیس شدند. تعیین فاز نمونه‌ها به روش بررسی پراش پرتو X (XRD) مدل X'Pert PRO (PANalytical) انجام گرفت. برای تعیین ویژگی ریخت‌شناسی و تعیین اندازه‌ی ذرات، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM، مدل Mira 3-XMU\TESCAN) استفاده شد. علاوه بر این ویژگی مغناطیسی نمونه‌ها در دمای اتاق با مغناطیس‌سنج نوسانی (VSM، مدل Lake Shore 7400) تا میدان مغناطیسی 2000Oe ، در دو جهت موازی و عمود بر سطح اندازه‌گیری شد.

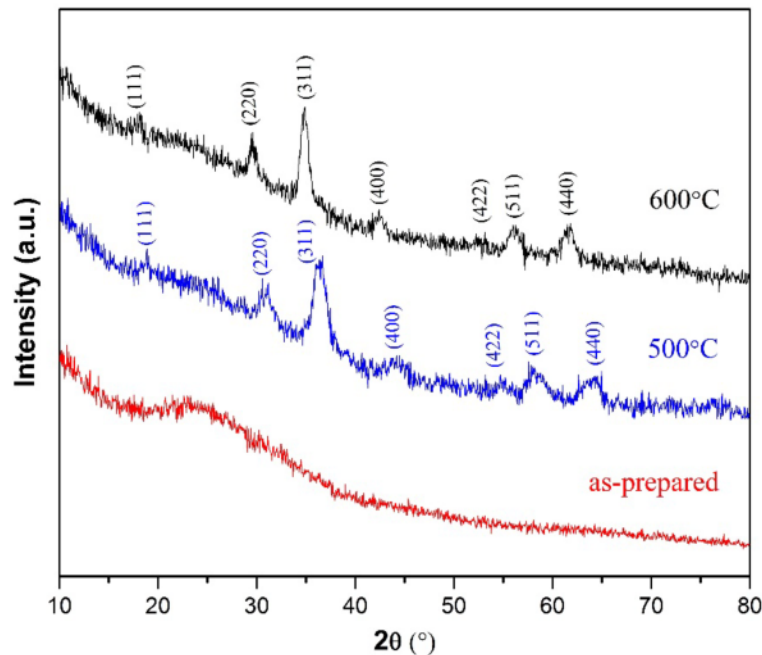
نتایج و برداشت

شکل ۲ نتایج حاصل از آنالیز XRD برای نمونه‌ها پیش و پس از تکلیس در دمای 500°C و 600°C را نشان می‌دهد. چنانکه مشخص است نمونه‌ی تکلیس نشده دارای ساختار بی-شکل است و بر آمدگی مشاهده شده در الگوی XRD مربوط به زیر لایه شیشه است. ولی نمونه‌های تکلیس شده دارای فاز بلوری اسپینلی (گروه فضایی: $Fd-3m$ - JCPDS 98-007-9266) هستند و هیچ گونه فاز اضافی در نمونه‌ها مشاهده نمی‌شود.

می‌یابد [۱۵]. با توجه به این که فریت کبالت و روی ویژگی‌های متفاوتی دارند ترکیب این دو فریت می‌تواند باعث تغییر در ویژگی فیزیکی آن شود. بررسی‌ها نشان می‌دهند که جانشانی Co با Zn در نانو ذرات CoFe_2O_4 باعث افزایش پایداری شیمیایی، مقاومت در برابر خوردگی و بهبود ویژگی مغناطو اپتیکی آن می‌شود [۱۶-۱۹]. روش فیزیکی و شیمیایی متنوعی برای تولید لایه‌های نازک بس بلور وجود دارد [۲۰] که در این میان روش افشانه‌ای پایرولیز به علت سادگی و قابلیت استفاده از آن برای تولید صنعتی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۲۱]. براین اساس، در این پژوهش قصد داریم تا با جانشانی روی به جای کبالت در فریت کبالت، و لایه نشانی آن روی زیر لایه‌ی شیشه به بررسی ویژگی ساختاری، ریخت‌شناسی و مغناطیسی آن بپردازیم.

روش تهیه و بررسی

نیتترات آهن ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)، نیتترات کبالت ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) و نیتترات روی ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) به طور جداگانه در آب دوبار یونیده به ترتیب در غلظت‌های 0.08 ، 0.02 و 0.02 مولار حل می‌شوند. محلول نهایی از مخلوط کردن این سه محلول با نسبت حجمی $1:1:1$ بدست آمد. آهنگ پاشش، فاصله‌ی بین نازل تا زیر لایه و دمای زیر لایه به ترتیب مقادیر $10\text{ cc}/\text{min}$ ، 10 cm و 400°C انتخاب شدند.



شکل ۲ تصویر XRD لایه‌های نازک $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ برای حالت تکلیس نشده و تکلیس شده در دماهای 500°C و 600°C .

شاخص‌های میلر هستند. مقادیر بدست آمده‌ی اندازه بلورک‌ها و ثابت شبکه برای نمونه‌های تکلیس شده، در جدول ۱ نشان داده شد. چنانکه مشخص است با افزایش دمای تکلیس، ثابت شبکه و اندازه بلورک‌ها افزایش می‌یابد.

شکل ۳ تصاویر FE-SEM از سطح لایه‌های نازک تکلیس شده را نشان می‌دهد. توزیع اندازه ذرات برای هر دو نمونه یکنواخت است که نشان می‌دهد روش افشانه پائریولیز برای تهیه لایه نازک $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ مناسب است. اندازه ذرات بدست آمده برای نمونه‌های تکلیس شده در دماهای 500°C و 600°C به ترتیب 20 nm و 30 nm است. تغییرات اندازه ذرات با دمای تکلیس با نتایج حاصل از XRD در توافق است. می‌توان نتیجه گرفت که برای تهیه‌ی لایه نازک با اندازه یکنواخت و در گستره‌ی نانومتر که به جنبه‌ی کاربردی مورد توجه است روش اسپری پائریولیز روش کارآمدی است.

چنانکه در شکل ۲ دیده می‌شود، با افزایش دمای تکلیس، قله‌های مشاهده شده در الگوی XRD تیزتر می‌شوند که به دلیل رشد اندازه‌ی ذرات و بهبود بلورینگی نمونه است. به منظور بررسی کمی نتایج XRD، میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها (D) با استفاده رابطه شرر محاسبه شدند:

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

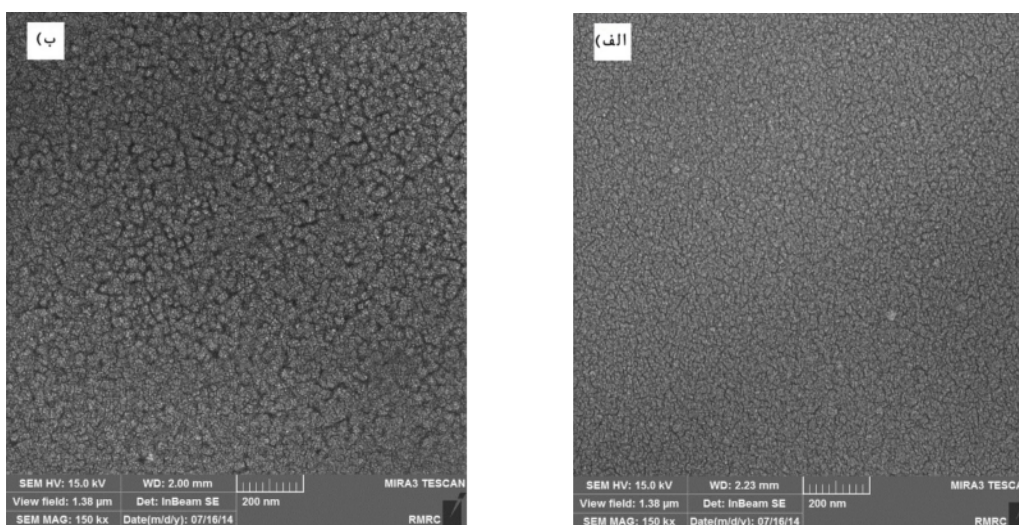
که در آن λ طول موج به کار رفته در XRD، θ زاویه براگ و β پهنای قله در نیم شدت بیشینه است. سهم پهن شدگی دستگاه با استفاده از الگوی پراش عنصر Si خالص بدست آمد و در نظر گرفته شد. اندازه ثابت شبکه (a) نیز با استفاده از رابطه-ی ۲ محاسبه شد.

$$a = d_{hkl} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (2)$$

که در آن d_{hkl} فاصله‌ی بین صفحات h و k و l به ترتیب

جدول ۱ ثابت شبکه، اندازه بلورک و ویژگی مغناطیسی لایه نازک $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ تکلیس شده در دمای 500°C و 600°C .

واگردگی (Oe)	مغناطش در حداکثر میدان مغناطیسی اعمال شده (emu/g)	اندازه بلورک (nm)	ثابت شبکه (Å)	دمای تکلیس ($^\circ\text{C}$)	جهت میدان اعمالی
۱۴٫۳	۹٫۹	۹٫۸۸	۸٫۱۸	۵۰۰	موازی با سطح لایه
۳۷٫۶	۳۹٫۴	۱۲٫۲۲	۸٫۵۵	۶۰۰	موازی با سطح لایه
۰٫۵	۸٫۸	-	-	۵۰۰	عمود بر سطح لایه
۱۲۱٫۲	۱۴٫۳	-	-	۶۰۰	عمود بر سطح لایه



شکل ۳ تصاویر FE-SEM لایه نازک $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ تکلیس شده در دمای الف) 500°C و ب) 600°C .

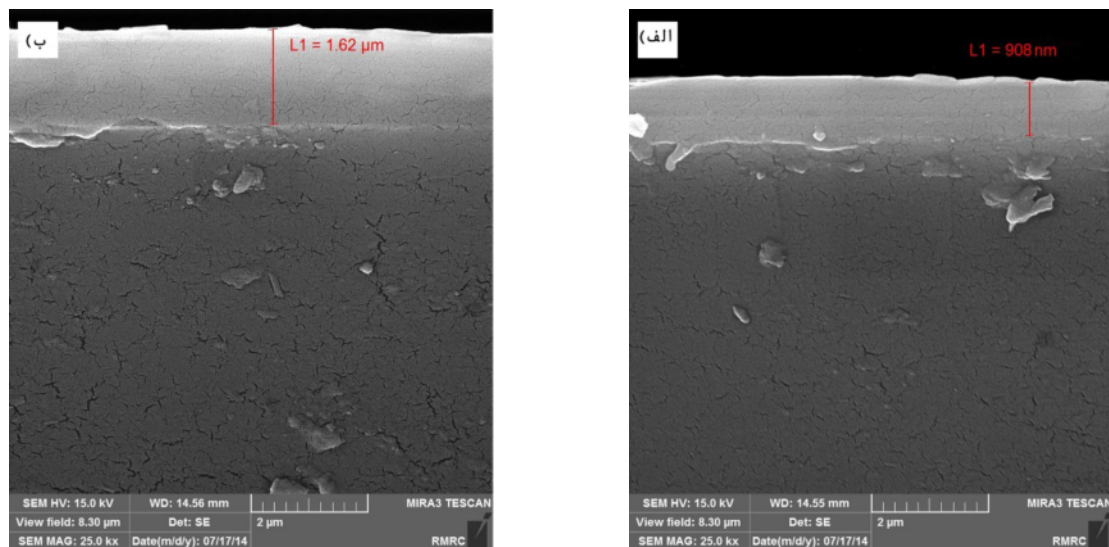
تکلیس، نسبت داد.

شعاع یونی Zn^{2+} (0.88 \AA) [۲۲] از شعاع یونی Co^{2+} (0.84 \AA) [۲۲] اندکی بزرگتر است و در اسپینل مکعبی اندازه جایگاه‌های مکانی (A) (0.58 \AA) از اندازه جایگاه‌های مکانی [B] (0.73 \AA) [۲۳] اندکی کوچکتر است. بنابراین پیوندهای بلندتر کاتیونی-آنیونی برای کاتیون‌های Zn^{2+} در جایگاه‌های (A) نسبت به کاتیون‌های Co^{2+} در موقعیت‌های مشابه می‌تواند منجر به افزایش ثابت شبکه شود که با نتایج حاصل از XRD (جدول ۱) در توافق است.

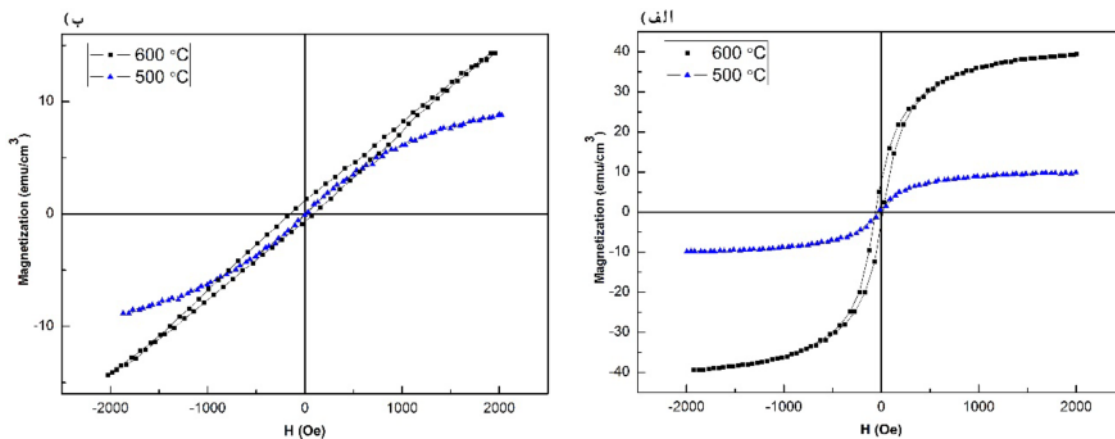
علاوه بر این انتقال کاتیون‌های Co^{2+} به جایگاه‌های [B] باعث افزایش وادارندگی می‌شود زیرا ناهمسانگردی قوی و مثبت فریت کبالت اساساً به دلیل حضور کاتیون‌های کبالت در جایگاه‌های [B] است [۲۴]. از طرفی جاننشانی یون‌های غیرمغناطیسی Zn^{2+} در مکان‌های (A)، گشتاور مغناطیسی کل مکان‌های (A) را کاهش می‌دهد. بنابراین گشتاور خالص کل ساختار، که اختلاف گشتاورهای مغناطیسی زیر شبکه A (M_A) و زیر شبکه B (M_B) است، یعنی $M_B - M_A$ [۲۲]، افزایش می‌یابد. افزایش وادارندگی در دمای تکلیس 600°C در حالت میدان مغناطیسی اعمالی موازی با سطح می‌تواند ناشی از افزایش ضخامت لایه و اندازه نانو بلورک‌ها در این دما نسبت به دمای تکلیس 500°C باشد. با افزایش اندازه نانوبلورک‌ها از 9.88 nm به 12.22 nm (جدول ۱) ناهمسانگردی نیز افزایش یافته است. همچنین با افزایش اندازه نانوبلورک‌ها مغناطش در میدان مغناطیسی بیشینه اعمالی نیز افزایش یافته است. نظیر این نتایج در لایه نازک Co-Fe تهیه شده به روش افشانه پاپرولیز نیز مشاهده شده است [۲۶،۲۵].

شکل ۴ تصاویر FE-SEM از سطح مقطع لایه‌های نازک $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ را نشان می‌دهد. سطح مقطع هر دو نمونه تکلیس شده همگن و صاف است. ضخامت لایه‌ی نازک نمونه‌های تکلیس شده در دمای 500°C و 600°C به ترتیب 908 nm و $2 \mu\text{m}$ است. افزایش ضخامت نمونه تکلیس شده در دمای 600°C نسبت به نمونه تکلیس شده در دمای 500°C می‌تواند به دلیل افزایش اندازه ثابت شبکه و اندازه‌ی بلورک‌ها باشد.

شکل ۵ نتایج اندازه‌گیری‌های مغناطیسی در دمای اتاق لایه‌های نازک تکلیس شده برای دو سمتگیری میدان مغناطیسی، موازی و عمود بر سطح نمونه را نشان می‌دهد. برای حالت میدان مغناطیسی عمود بر سطح نمونه، نمونه‌ها تا میدان مغناطیسی 2000 Oe به اشباع نمی‌رسند به خصوص برای نمونه تکلیس شده در دمای 600°C . مقادیر مغناطش در میدان 2000 Oe و وادارندگی برای دو نمونه تکلیس شده در دماهای 500°C و 600°C و دو جهت‌گیری موازی و عمود در جدول ۱ ارائه شده‌اند. تفاوت قابل ملاحظه‌ای بین نتایج بدست آمده از دو جهت‌گیری موازی و عمود بر سطح وجود دارد که به دلیل ناهمسانگردی مغناطیسی لایه نازک است. برای هر دو جهت موازی و عمود مقادیر مغناطش و وادارندگی نمونه تکلیس شده در دمای 600°C بیش از نمونه تکلیس شده در دمای 500°C است. این رفتار را می‌توان به جاننشانی بعضی از یون‌های غیرمغناطیسی Zn^{2+} با یون‌های مغناطیسی Co^{2+} با توجه به انتقال یون‌های Zn^{2+} از جایگاه هشت‌وجهی [B] به چاروجهی (A) و انتقال یون‌های Co^{2+} از جایگاه چاروجهی (A) به هشت‌وجهی [B] با افزایش دمای



شکل ۴ تصاویر FE-SEM از سطح مقطع لایه نازک $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ تکلیس شده در 500°C (الف) و 600°C (ب)



شکل ۵ منحنی مغناطش لایه‌های نازک تکلیس شده در دمای 500°C و 600°C برای دو حالت میدان مغناطیسی (الف) موازی و (ب) عمود بر سطح لایه نازک.

برداشت

لایه‌های نازک $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به روش اسپری پایرولیز روی زیرلایه شیشه لایه نشانی شدند و در دما 500°C و 600°C تکلیس شدند. ویژگی ساختاری، مورفولوژیکی و مغناطیسی این لایه‌های نازک بررسی شدند. نتایج XRD نشان می‌دهد که لایه‌های تکلیس شده، دارای فاز اسپینلی است و هیچ گونه ناخالصی دیگر مشاهده نشد. اندازه ثابت شبکه و بلورک‌ها با افزایش دمای تکلیس زیاد می‌شود. لایه‌های نازک تکلیس شده در دمای 500°C و 600°C دارای توزیع یکنواختی از اندازه ذرات است. برای هر دو حالت میدان مغناطیسی عمود بر سطح لایه و موازی سطح لایه، مقدار مغناطش اشباع و وادارندگی برای نمونه تکلیس شده در دمای 600°C بیش‌تر از نمونه تکلیس شده در دمای 500°C است

که این می‌تواند به دلیل انتقال کاتیون‌های غیر مغناطیسی Zn^{2+} از جایگاه‌های هشت‌وجهی به جایگاه‌های چاروجهی و انتقال یون‌ها Co^{2+} از جایگاه چاروجهی به هشت‌وجهی باشد.

مراجع

- [1] Valenzuela R., "Magnetic Ceramics", Cambridge University, New York, 1994.
- [2] Harris V.G., Geiler A., Chen Y., Yoon S.D., Wu M., Yang A., Chen Z., He P., Parimi P.V., Zuo X., Patton C.E., Abe M., Acher O., Vittoria C., "Recent advances in processing and applications of microwave ferrites", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321(2009) 2035-2047.
- [3] Tailhades P., Bouet L., Presmanes L., Rousset A., "Thin Films and Fine Powders of Ferrites: Materials for Magneto-Optical Recording Media", Journal de Physique IV 7 (1997) 691-694.

- films*”, Applied Physics Letters 88, (2006) 262506–262509.
- [16] Vaidyanathan G., Sendhilnathan S., “Characterization of $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanoparticles synthesized by co-precipitation method”, Physica B 403 (2008) 2157-2167.
- [17] Akther Hossain A.K.M., Tabata H., Kawai T., “Magnetoresistive properties of $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ ferrites”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320, (2008) 1157-1162.
- [18] Islam M.U., Aen F., Niazi S.B., Azhar Khan M., Ishaque M., Abbas T., Rana M.U., “Electrical transport properties of CoZn ferrite– SiO_2 composites prepared by co-precipitation technique”, Materials Chemistry and Physics 109 (2008) 482-487.
- [19] He H. Y., “Comparison study on magnetic property of $Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ powders by template-assisted sol-gel and hydrothermal methods”, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 23 (2012) 995-1000.
- [20] Lloyd P., “A review of thin film techniques for microelectronics”, Microelectronics Reliability, 6 (1967) 177-187.
- [21] Tajabor N., Alinejad M. R., Iranmanesh P., “Preparation of $SrTiO_3$ thin films by spray pyrolysis technique and study of their structural and optical properties”, Iranian Journal of Crystallography And Mineralogy 16 (2008) 225-232.
- [22] Amiri S., Shokrollahi H., “The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science”, Materials Science and Engineering: C 33 (2013) 1–8.
- [23] Atif M., Nadeem M., Grössinger R., “Studies on the magnetic, magnetostrictive and electrical properties of sol-gel synthesized Zn doped nickel ferrite”, Sato Turtelli R., Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 5720–5724.
- [24] Kumar L., Kar M., “Influence of Al^{3+} ion concentration on the crystal structure and magnetic anisotropy of nanocrystalline spinel cobalt ferrite”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323 (2011) 2042–2048.
- [25] Kolhatkar A.G., Jamison A.C., Litvinov D., Willson R.C., Lee T.R., “Tuning the Magnetic Properties of Nanoparticles”, International Journal of Molecular Sciences 14 (2013) 15977-16009.
- [26] Amirabadizadeh A., Sarhaddi R., Vahedipناه Z., Mardani R., “Structural, morphological, electrical and magnetic properties of nanostructured CoFe thin films prepared by spray pyrolysis deposition method”, Surface Review and Letters 22 (2015) 1550068–1550076.
- [4] Gadkari A.B., Shinde T.J., Vasambekar P.N., “Ferrite Gas Sensors”, IEEE Sensors Journal 11 (2011) 849-861.
- [5] Gabal M.A., Al Angari Y.M., Al-Agel F.A., “Synthesis, characterization and magnetic properties of Cr-substituted Co–Zn ferrites Nanopowders”, Journal of Molecular Structure 1035 (2013) 341–347.
- [6] Mozaffari M., EghbaliArani M., J. Amighian, “The effect of cation distribution on magnetization of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 322 (2010) 3240-3244.
- [7] Atif M., Hasanain S.K., Nadeem M., “Magnetization of sol-gel prepared zinc ferrite nanoparticles: Effects of inversion and particle size”, Solid State Communications 138 (2006) 416-421.
- [8] Kim W.C., Lee S. W., Kim S. J., Yoon S. H., Kim C. S., “Magnetic properties of Y-, La-, Nd-, Gd-, and Bi-doped ultrafine $CoFe_2O_4$ spinel grown by using a sol-gel method”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 215-216 (2000) 217- 220.
- [9] Gul I.H., Maqsood A., “Structural, magnetic and electrical properties of cobalt ferrites prepared by the sol-gel route”, Journal of Alloys and Compounds 465 (2008) 227–231.
- [10] Gharagozlou M., “Synthesis, characterization and influence of calcination temperature on magnetic properties of nanocrystalline spinel Co-ferrite prepared by polymeric precursor method”, Journal of Alloys and Compounds 486 (2009) 660–665.
- [11] Wu J., Gao D., Sun T., Bi J., Zhao Y., Ning Z., Fan G., Xie Z., “Highly selective gas sensing properties of partially inversed spinel zinc ferrite towards H_2S ”, Sensors and Actuators B:Chemical 235 (2016) 258–262.
- [12] Naseri M.G., Saion E.B., Hashim M., Shaari A.H., Abasstabar Ahangar H., “Synthesis and characterization of zinc ferrite nanoparticles by a thermal treatment method”, Solid State Communications 151 (2011) 1031–1035.
- [13] Yang J.M., Yen F.S., “Evolution of intermediate phases in the synthesis of zinc ferrite nanopowders prepared by the tartrate precursor method”, Journal of alloys and compounds 450 (2008) 387-394.
- [14] Sato T., Haneda K., Seki M., Iijima T., “Morphology and magnetic properties of ultrafine $ZnFe_2O_4$ particles”, Applied Physics A 50 (1990) 13–16.
- [15] Bohra M., Prasad S., Kumar N., Misra D.S., Sahoo S. C., “Large room temperature magnetization in nanocrystalline zinc ferrite thin