



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

محمد نیایی فر^{۱*}، فرزانه مراحمی^۱، احمد حسن پور^۱، جمشید عمیقیان^۲

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 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 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 مغناطی و 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 $(\text{M}_{1-x}\text{Fe}_x)[\text{M}_x\text{Fe}_{2-x}]\text{O}_4$ نوشت که در آن، M^{2+} یک کاتیون فلزی دو ظرفیتی مانند Mn , Ni , Fe , 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

روش کار

مواد اولیه برای ساخت فریت کبالت - منگنز، پودر نیترات‌های آب‌دار آهن، منگنز، کبالت و اسید سیتریک به ترتیب با فرمول‌های شیمیایی $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ با 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°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^۱ [۷] محاسبه شدند. پارامتر ثابت شبکه با استفاده از قانون براگ^۲ [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 جانشانی شده با کبالت، با کارت‌های استاندارد (JCPDS card No. ۷۴-۲۴۰۳) و (JCPDS card ۲۲-۱۰۸۶) No. که به ترتیب به MnFe_2O_4 و CoFe_2O_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 Mn^{3+} و به همان نسبت با یون‌های 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 جانشانی کبالت برای نمونه‌ی

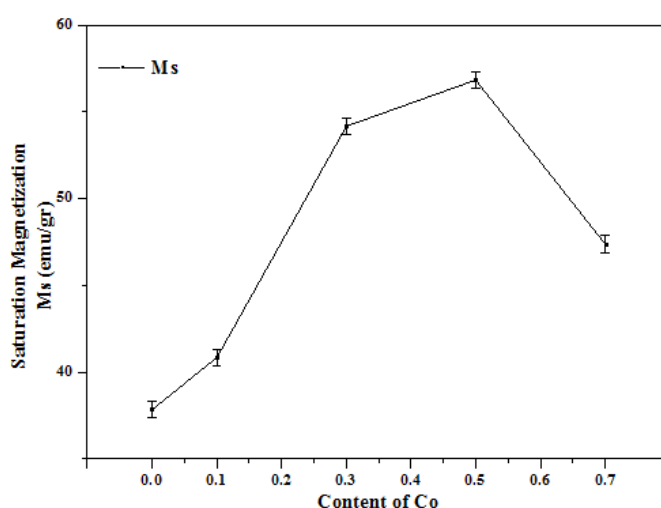
$x = 0.7$ به $8.258 \text{ \AA}$ کاهش می‌یابد. آن افزایش پارامتر ثابت شبکه را می‌توان ناشی از این دانست که با افزایش کبالت، از آن جایی که شعاع یونی Co^{2+} ($0.79 \text{ \AA}$) از شعاع یونی Mn^{3+} ($0.71 \text{ \AA}$) بزرگ‌تر است، در نتیجه، جانشانی یون‌های Co^{2+} به جای یون‌های Mn^{3+} در نانوبلورک‌ها منجر به انبساط شبکه و افزایش ثابت شبکه می‌شود. به علاوه، با افزایش کبالت به دلیل برقراری ترازمندی، تعادل بار باعث تبدیل یون‌های Fe^{2+} ($0.75 \text{ \AA}$) به یون‌های 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 Co^{2+} ($0.79 \text{ \AA}$) جانشین یون‌های Fe^{3+} ($0.69 \text{ \AA}$) در جایگاه هشت‌وجهی شده که به دلیل لزوم برقراری تعادل بار باعث انتقال یون‌های Fe^{3+} ($0.69 \text{ \AA}$) از جایگاه‌های هشت‌وجهی به جای یون‌های Mn^{2+} ($0.80 \text{ \AA}$) 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

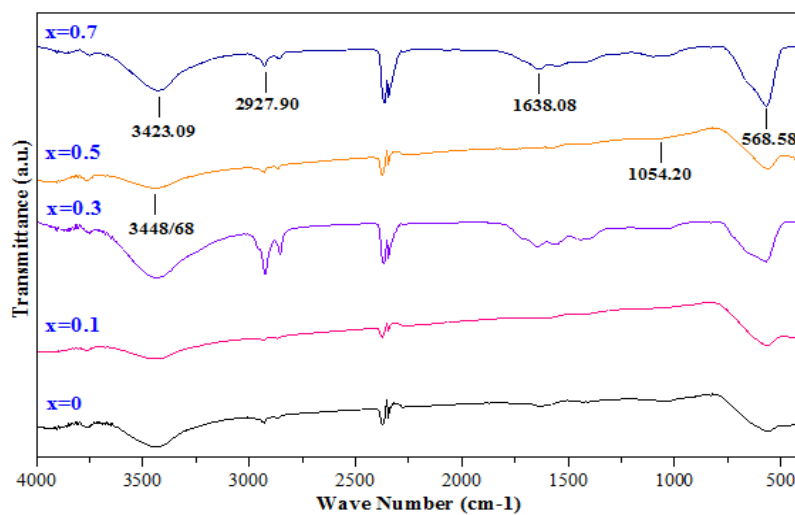
در شکل ۲ بیناب‌های FT-IR نانوذرات فریت کبالت-منگنز نشان داده شده‌اند. در تمامی نمونه‌ها پهنه‌ی جذبی پیرامون 572 cm^{-1} که مربوط به برهم کنش Fe - O در میان جایگاه‌های چهاروجهی در ساختار اسپینلی، نشان داده شده است [۱۱-۱۳]. پهنه‌ی پیرامون 1054 cm^{-1} با اثر یون‌های نیترات NO_3^{-1} همخوانی دارد. یون‌های NO_3^{-1} 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 NO_3^{-1} به عنوان عامل اکسید کننده کار می‌کنند [۱۴]. در بیناب‌های FT-IR نانوذرات فریت کبالت-منگنز برای $x \leq 0.5$ ، پهنه‌های پیرامون 1638 cm^{-1} و 3448 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).

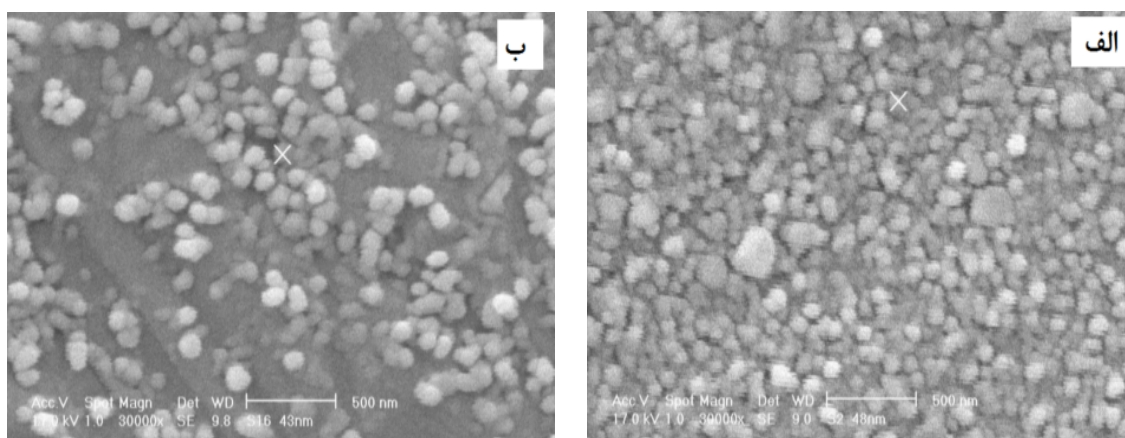
^۱ . Scherrer formula^۲ . Bragg's law



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 ($\text{\AA}$)	اندازه بلورکها (nm)	مغناطش اشباع MS
x = ۰	۸,۳۶۳	۱۸,۲۳	۳۷,۸۴۵
x = ۰,۱	۸,۳۶۵	۱۸,۷۲	۴۰,۸۳۲
x = ۰,۳	۸,۳۷۶	۱۹	۵۴,۱۶۷
x = ۰,۵	۸,۳۹۵	۲۰,۳۸	۵۶,۸۲۵
x = ۰,۷	۸,۲۵۸	۱۸,۹۸	۴۷,۳۶۹

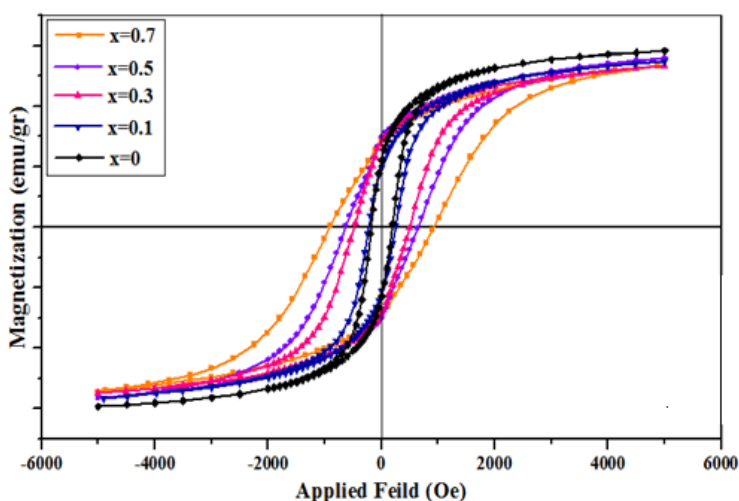
بررسی ویژگی‌های مغناطیسی

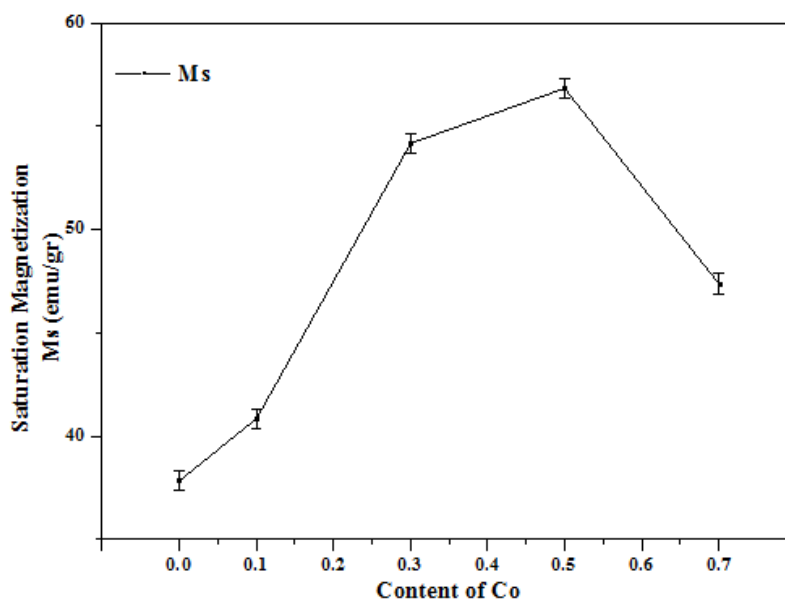
چرخه‌های پسماند مغناطیسی نانوذرات $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. مقدار مغناطش اشباع نانوذرات با افزایش جانشانی کبالت از $x = ۰$ تا $x = ۰,۵$ افزایش می‌یابد و سپس با افزایش بیشتر برای نمونه $x = ۰,۷$ کاهش می‌یابد. شکل ۵ تغییرات مغناطش اشباع با افزایش جانشانی 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 $x = ۰$ نسبت به حالت کپه‌ای (60 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 با $x \leq ۰,۵$ ، مغناطش اشباع افزایش یافته است، می‌توان چنین پنداشت که با افزایش کبالت، از آن جایی که گشتاور مغناطیسی یون‌های Co^{2+} ($3 \mu_B$) از گشتاور مغناطیسی یون‌های Mn^{3+} ($4 \mu_B$) کوچک‌تر است و چنانکه گفته شد با توجه به ترازمندی تعادل بار یون‌های Fe^{2+} تبدیل به یون‌های

Fe^{3+} می‌شوند و می‌دانیم که گشتاور مغناطیسی یون‌های Fe^{2+} ($4 \mu_B$) کوچک‌تر از گشتاور یون‌های 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_{tot} نیز ثابت است:

$$M_{\text{tot}} = |M_O - M_I| \quad (۱)$$

با توجه به گزارش واندرزاک و همکاران [۱۶]، تبدیل یون‌های Fe^{2+} به یون‌های Fe^{3+} موجب افزایش برهم کنش‌های تبادلی می‌شود و در نتیجه این اثر در نمونه‌های با $x \leq ۰,۵$ باعث افزایش مغناطش اشباع شده است. با افزایش بیشتر کبالت برای نمونه $x = ۰,۷$ مغناطش اشباع کاهش یافته است. کاهش مشاهده شده در مغناطش را می‌توان به کاهش در مغناطش کل، ناشی از اثر جانشانی یون‌های Co^{2+} ($3 \mu_B$) با گشتاور مغناطیسی کوچک‌تر به جای یون‌های Fe^{3+} ($5 \mu_B$) در جایگاه هشت‌وجهی و جانشینی یون‌های Fe^{3+} از جایگاه هشت‌وجهی به جای یون‌های 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 $۰ \leq x \leq ۰,۷$



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 (μB) یون آزاد	شعاع یونی (Å)
FeO^{3+}	۵	۰٫۶۹
FeO^{2+}	۴	۰٫۷۵
Fe^{2+}	۴	۰٫۷۷
Fe^{3+}	۵	۰٫۶۳
MnO^{2+}	۵	۰٫۸۱
Mn^{2+}	۵	۰٫۸۰
MnO^{3+}	۴	۰٫۷۱
CoO^{2+}	۳	۰٫۷۹
Co^{2+}	۳	۰٫۷۲

برداشت

نانوذرات تکفاز فریت منگنز جانشانی شده با کبالت با میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها ۲۰ نانومتر در دمای پخت 300°C به روش سل ژل خود احتراقی تهیه شدند. تاثیر جانشانی یون‌های 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.، عمیقان 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.