

تأثیر دمای سنتز و آرایش منگنز بر ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی فریت $Mn_xFe_{3-x}O_4$

مدرسی، ناهید^۱؛ افضل زاده، رضا^۱؛ اصلی بیکی، باقر^۲؛ کاملی، پرویز^۳

^۱دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران

^۲دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز، تبریز

^۳دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

چکیده

در این پژوهش اثر دمای تهیه و میزان آرایش منگنز بر ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی فریت $Mn_xFe_{3-x}O_4$ بررسی شده است. تحلیل ریتولد نشان داد که نمونه‌های Fe_3O_4 ساختار اسپینلی معکوس و نمونه‌های آرایش یافته ساختار اسپینلی آمیخته دارند و نیز با افزایش میزان آرایش، پارامتر شبکه نمونه‌ها افزایش می‌یابد. منحنی‌های پسماند مغناطیسی نشان داد که تغییرات مغناطش اشباع با آرایش منگنز به دمای تهیه وابسته می‌باشد. منحنی‌های پذیرفتاری مغناطیسی بر حسب دما نشان دادند که دمای قفل شدگی با افزایش میزان آرایش منگنز، کاهش می‌یابد.

Effects of Synthesis Temperature and Mn Doping on Structural and Magnetic Properties of $Mn_xFe_{3-x}O_4$ Ferrites

Modaresi, Nahid¹; Afzalzadeh, Reza¹; Aslibeiki, Bagher²; Kameli, Parviz³

¹ Department of Physics, K. N. Toosi University of Technology, Tehran

² Department of Physics, University of Tabriz, Tabriz

³ Department of Physics, Isfahan University of Technology, Isfahan

Abstract

In this work, the effect of synthesis temperature and Mn doping on the structural and magnetic properties of $Mn_xFe_{3-x}O_4$ ferrite has been investigated. Reitveld refinement of X-ray diffraction patterns confirmed the formation of inverse spinel structure of pure Fe_3O_4 and a mixed spinel structure for doped samples. The refinement also showed the increase of lattice constant by Mn doping. The magnetic hysteresis loops showed that the variation of saturation magnetization by Mn doping strongly depends on the synthesis temperature. AC magnetic susceptibility indicated that Mn doping reduces the blocking temperature of Fe_3O_4 nanoparticles system.

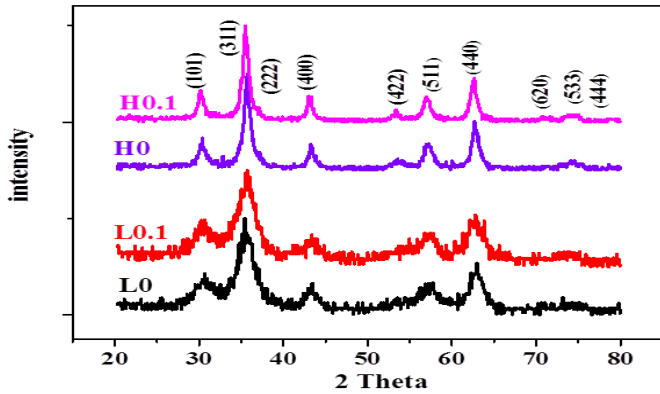
PACS No.75

مقدمه

نامیده می‌شود. برای نانوذرات تک حوزه، دمایی خاص معروف به دمای قفل شدگی (T_B) وجود دارد که در این دما، انرژی گرمایی با انرژی ناهمسانگردی مغناطیسی نانوذره برابر می‌شود. اگر نانوذرات تک حوزه در دماهای بالاتر از T_B قرار بگیرند، حالت ابرپارامغناطیس برای آن‌ها رخ می‌دهد. آزمایش نشان می‌دهد که پاسخ مغناطیسی نانوذرات در حالت ابرپارامغناطیس به فرکانس اعمالی وابسته است. ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات تک حوزه فریت‌های اسپینلی به شدت به شرایط ساخت و نوع یون‌های فلزی حساس است. از آنجایی که یون Mn^{2+} دارای گشتاور دوقطبی مغناطیسی $5\mu_B$ و یون Fe^{2+} دارای گشتاور دوقطبی مغناطیسی $4\mu_B$

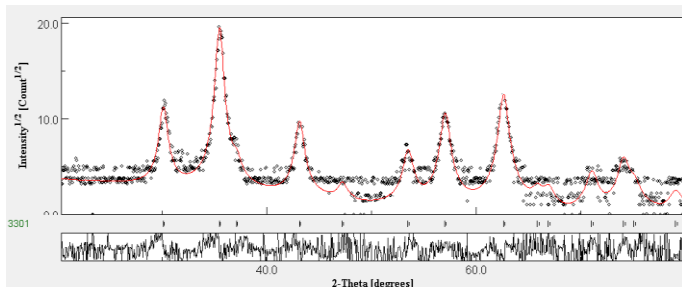
در بین نانوذرات مختلف، فریت‌های اسپینلی با فرمول عمومی $(M_xFe_{3-x}O_4)$ (M=Mn, Fe, Co,... x=0-1) به لحاظ کاربردی از جمله در صنعت و پزشکی بسیار حائز اهمیت هستند. ساختار اسپینلی دارای دو جایگاه چهاروجهی (A) و هشت‌وجهی (B) است که یون‌های فلزی در این دو جایگاه قرار می‌گیرند. نانوذرات فریت آهن (Fe_3O_4) قدیمی‌ترین ماده مغناطیسی شناخته شده است [۱]. با کنترل شرایط ساخت، نانوذرات Fe_3O_4 را می‌توان در اندازه‌های مختلف تهیه کرد. هنگامی که اندازه‌ی نانو ذرات مغناطیسی از یک حد بحرانی کوچک‌تر شود، نانوذره تک حوزه

منظم تری در نمونه می شود به این ترتیب مرزخانه های کمتری در نمونه ایجاد شده و اندازه ی ذرات بزرگتر می شوند. از جمله دلایل دیگر می توان به افزایش نرخ رشد بلور با افزایش دما اشاره کرد که منجر به افزایش اندازه ذرات می شود.



شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های تهیه شده.

تحلیل ریتولد نمونه ها با نرم افزار MAUD انجام شد. شکل ۲ تحلیل ریتولد نمونه ی H0.1 را نشان می دهد.



شکل ۲: تحلیل ریتولد نمونه ی H0.1

نتایج، حاکی از آن است که نمونه های LO و H0 ساختار اسپینلی معکوس و نمونه های L0.1 و H0.1 ساختار اسپینلی آمیخته با گروه فضایی Fd3m دارند. پارامتر شبکه نمونه ها (a) به دست آمده از تحلیل ریتولد در جدول ۱ گزارش شده است. همان طور که مشخص است با افزایش میزان آلیش، پارامتر شبکه در هر دو سری نمونه افزایش یافته است که دلیل آن بزرگتر بودن یون Mn^{2+} (0.80 \AA) نسبت به یون Fe^{2+} (0.75 \AA) است [۲].

تخلخل نمونه ها (P) از رابطه ی زیر محاسبه شد.

$$P = \left(1 - \frac{\rho_{exp}}{\rho_{X-ray}}\right) * 100 \quad (1)$$

در این رابطه ρ_{exp} چگالی تجربی و ρ_{X-ray} چگالی حاصل از پرتو ایکس نمونه هاست. برای به دست آوردن چگالی تجربی،

است، جانشینی یون منگنز به جای آهن در فریت Fe_3O_4 می تواند اثرهای جالبی بر ویژگی های آن بگذارد. لذا در این مقاله به بررسی تأثیر دما و آلیش منگنز بر ویژگی های ساختاری و مغناطیسی فریت $Mn_xFe_{3-x}O_4$ پرداخته شده است.

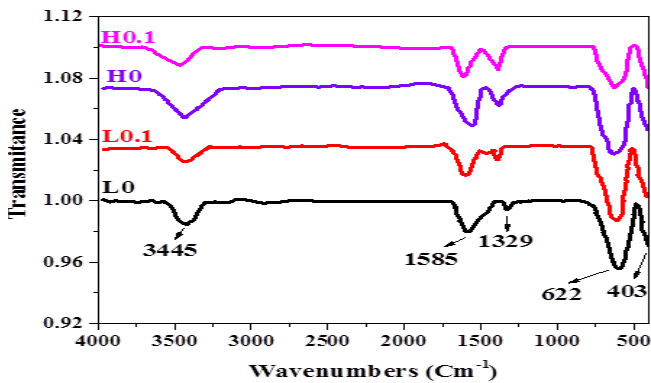
ساخت و آزمایش

برای تهیه ی ترکیب $Mn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0-0.1$) از روش همرسوبی در دو دمای متفاوت (دمای اتاق و دمای $70^\circ C$) استفاده شد. به این صورت که مواد اولیه شامل $FeCl_3.6H_2O$ ، $MnCl_2.4H_2O$ و $FeCl_2.4H_2O$ استفاده شدند. برای تهیه ی نمونه ها با میزان آلیش $x=0$ و $x=0.1$ در دمای اتاق ($23^\circ C$)، مواد اولیه با استوکیومتری مناسب در 100 cc آب دیونیزه حل شده سپس 20 cc از محلول سود غلیظ به محلول کلریدها افزوده شد. پس از آن، محلول به دست آمده به مدت 15 دقیقه تحت چرخش مستمر با همزن قرار گرفت. در ادامه، نانوذرات تشکیل شده با آب دیونیزه شسته و در دمای اتاق خشک شدند. این نمونه ها LO و L0.1 نام گذاری شدند. نمونه هایی نیز با میزان آلیش $x=0$ و $x=0.1$ در دمای $70^\circ C$ تهیه و به صورت H0 و H0.1 نام گذاری شدند. روش تهیه، مشابه مورد قبلی بود با این تفاوت که دمای محلول در کل فرآیند، $70^\circ C$ و ثابت نگه داشته شد. ویژگی های ساختاری نمونه ها توسط آنالیز XRD، تصویر میکروسکوپ الکترونی FESEM و آنالیز FTIR مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی ویژگی های مغناطیسی از دستگاه مغناطش سنج ارتعاشی (VSM) و پذیرفتاری سنج مغناطیسی استفاده شد.

نتایج و بحث

در شکل ۱ الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه ها نشان داده شده است. همان طور که مشخص است، نمونه ها با فاز تقریباً خالص تشکیل شده اند. فاز نمونه ها با الگوی استاندارد کارت ICDD card no 19-629 تطابق دارد. اندازه بلورک های نمونه ها (D) از رابطه ی شرر محاسبه شده و در جدول ۱ ارایه شده است. همان طور که در این جدول مشاهده می شود نمونه های ساخته شده در دمای بالاتر، اندازه بلورک بزرگتری نسبت به نمونه های تهیه شده در دمای اتاق دارند. در حقیقت انرژی گرمایی باعث رشد بلور

نمونه یا KBr استفاده شده در آنالیز باشد. دره‌های مهم در فریت‌های اسپینلی، در محدوده $u_1 = 622 \text{ cm}^{-1}$ و $u_2 = 403 \text{ cm}^{-1}$ رخ می‌دهند [۴] که به ترتیب مربوط به ارتعاش بین یون‌های فلزی و اکسیژن در جایگاه A و B هستند. مقادیر به دست آمده در جدول ۱ نشان داده شده است. از تفاوت u_1 و u_2 مربوط به نمونه‌ی L0.1 در مقایسه با H0.1 می‌توان نتیجه گرفت که دمای تهیه بر روی توزیع کاتیونی نمونه‌ها اثر گذاشته است.



شکل ۴: نتایج FTIR نمونه‌ها.

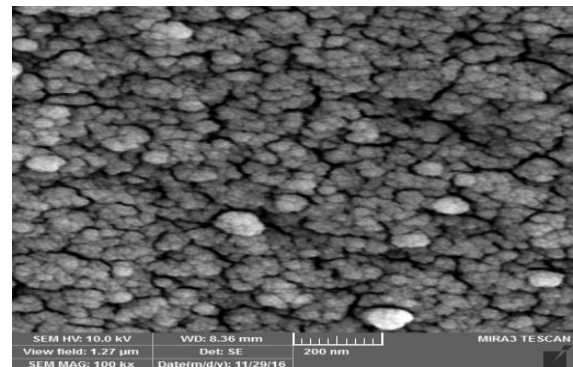
منحنی‌های مغناطش بر حسب میدان مغناطیسی در شکل ۵ نشان داده شده است. میزان مغناطش اشباع (M_s)، میدان وادارندگی (H_c) برای همه‌ی نمونه‌ها در جدول ۱ گزارش شده است. مغناطش اشباع نمونه‌های تهیه شده در دمای اتاق، با آرایش منگنز کاهش یافته است. در حالی که در نمونه‌های تهیه شده در دمای 70°C رفتار متضادی مشاهده می‌شود. براساس مدل دو زیرشبکه‌ی نیل می‌توان به راحتی نتیجه گرفت که توزیع کاتیونی به‌طور مستقیم بر روی مغناطش زیرشبکه‌ها و در نهایت بر روی مغناطش کل نمونه اثرگذار است. از آنجا که نمونه‌های دو سری در دو دمای مختلف تهیه شده‌اند و دمای ساخت از جمله عوامل تأثیرگذار بر توزیع کاتیونی نمونه‌هاست، می‌توان نتیجه گرفت که احتمالاً توزیع کاتیونی نمونه‌های L0.1 و H0.1 با هم تفاوت دارد. تا کنون توزیع‌های کاتیونی متفاوتی برای فریت آهن آلانید با منگنز گزارش شده است. برای مثال در پژوهشی ادعا شده است که با افزایش آرایش، تمام یون‌های منگنز وارد جایگاه A شده و این توزیع کاتیونی موجب افزایش مغناطش در میزان آرایش‌های کم می‌شود [۵]. گروهی دیگر این‌طور ادعا کرده‌اند که

۰/۲ گرم از پودر هر نمونه تحت فشار ۲۵۰ bar قرار گرفت، در شرایط یکسان از آن‌ها قرص تهیه شد و طبق رابطه $\rho_{exp} = \frac{m}{\pi r^2 h}$ چگالی تجربی نمونه‌ها محاسبه شد. در این رابطه، m جرم پودر استفاده شده در قرص، r شعاع و h ارتفاع قرص است. ρ_{X-ray} نیز از رابطه‌ی $\rho_{X-ray} = \frac{8M}{Na^3}$ به دست آمد که در آن M جرم مولکولی، N عدد آوگادرو و a پارامتر شبکه است [۳]. کمیت‌های مربوط به هر نمونه در جدول ۱ مشاهده می‌شود. آرایش عناصر مختلف در فریت‌های اسپینلی تأثیر به‌سزایی در میزان تخلخل آن‌ها دارد [۳].

جدول ۱: پارامترهای بدست آمده برای نمونه‌های مختلف.

نمونه	D (nm)	a (Å)	ρ_{X-ray} g/cm ³	ρ_{exp} g/cm ³	P (%)	u_1	u_2	M_s	H_c
L0	۴/۹	۸/۳۶	۵/۳	۲/۵	۵۲	۶۲۲	۴۰۳	۳۰	۱/۸
L0.1	۴/۸	۸/۳۸	۵/۲	۲/۹	۴۴	۶۲۰	۴۰۸	۲۵	۰/۷
H0	۱۶/۱	۸/۳۶	۵/۳	۲/۷	۴۸	۶۲۹	۴۰۲	۵۲	۱۶
H0.1	۱۴/۲	۸/۳۹	۵/۲	۳/۰	۴۲	۶۳۵	۴۰۰	۵۵	۱۷

نکته‌ی مهم دیگر در جدول ۱ تخلخل کمتر نمونه‌ی H0 نسبت به L0 و نمونه‌ی H0.1 نسبت به L0.1 است. در واقع با افزایش دما، میزان منافذ و تهی‌جاها کم شده و در نتیجه تخلخل کاهش می‌یابد. شکل ۳، تصویر FESEM نمونه L0.1 را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر مشخص است ذرات نمونه L0.1 تمایل زیادی به انباشتگی دارند و توده‌های انباشته‌ی نانومتری را تشکیل داده‌اند.



شکل ۳: تصویر FESEM نمونه L0.1

نتایج FTIR نمونه‌ها در شکل ۴ قابل مشاهده است. در این شکل، دره حدود 1329 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی C=O است. دره‌های حدود 1585 cm^{-1} و 3445 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات پیوند O-H هستند که می‌تواند به دلیل رطوبت جذب شده توسط

این نمودارها نشان از توزیع کم در اندازه‌ی ذرات نمونه دارد. همان‌طور که از شکل مشخص است، به ازای هر فرکانس اعمالی، دمای قفل شدگی نمونه‌ی L0.1 کمتر از دمای قفل شدگی نمونه‌ی L0 است. طبق رابطه‌ی $E_a = K_B T_B$ می‌توان نتیجه گرفت که کاهش دمای قفل شدگی با افزایش میزان آلایش به دلیل کاهش انرژی ناهمسانگردی نمونه‌هاست. در شکل ۶ همچنین افزایش دمای قفل شدگی با افزایش فرکانس تا ۱۰۰۰ هرتز برای هر نمونه مشهود است، که خود تأییدی بر رفتار ابرپارامغناطیس نمونه‌هاست.

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهد که همه نمونه‌ها، نانوذره و دارای ساختار اسپینلی هستند. با افزایش آلایش منگنز، ساختار اسپینلی از معکوس به آمیخته تبدیل می‌شود. افزایش دمای تهیه باعث کاهش تخلخل در نمونه‌ها می‌شود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان می‌دهند که نمونه L0.1 تمایل زیادی به انباشتگی دارد. مغناطش اشباع و پسماند مغناطیسی با افزایش دمای تهیه افزایش می‌یابد. همچنین تغییرات مغناطش اشباع با افزایش میزان آلایش وابسته به دمای تهیه است. دمای قفل شدگی نمونه‌های ساخته شده در دمای اتاق با افزایش آلایش، کاهش و با افزایش فرکانس اعمالی، افزایش می‌یابد.

مرجع‌ها

[۱] R. M. Cornell and U. Schwertmann; "The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses"; 2nd edition, John Wiley & Sons. (2003)

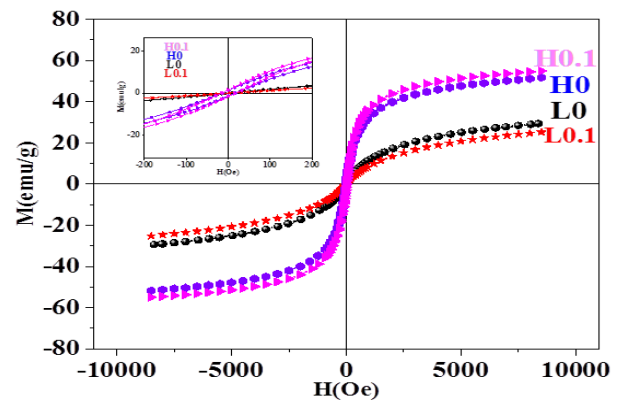
[۲] S. Güner, A. Baykal, Md. Amir, H. Gungunes, M. Geleri, H. Sozeri, E. Shrsath, M. Sertkol; "Synthesis and characterization of oleylamine capped $Mn_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ nanocomposite: Magneto-optical properties, cation distribution and hyperfine interactions"; *Journal of Alloys and Compounds* **688**, (2016) 675-686.

[۳] B. Aslibeiki; "Nanostructural, magnetic and electrical properties of Ag doped Mn-ferrite nanoparticles"; *Current Applied Physics* **14**, (2014) 1659-1664.

[۴] U. Kurtan, R. Topkaya, S. Esir, A. Baykal; "Sol-gel auto combustion synthesis of $CoFe_2O_4$ /1-methyl-2-pyrrolidone nanocomposite: Its magnetic characterization"; *Ceramics International* **39**, (2013) 6407-6413.

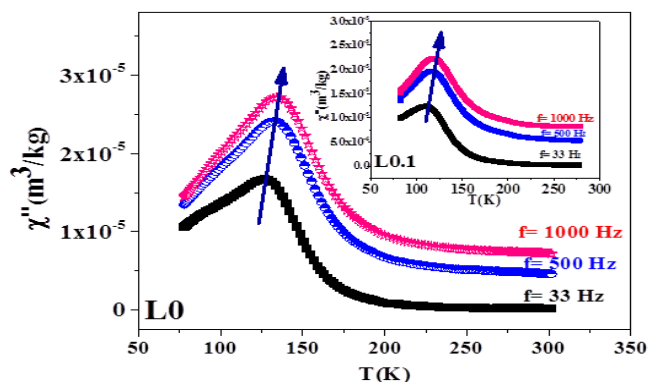
[۵] A. Taufiq, E. Putra, A. Okazawa, I. Watanabe, N. Kojima, S. Pratapa; "Nanoscale Clustering and Magnetic Properties of $Mn_xFe_{3-x}O_4$ Particles Prepared from Natural Magnetite"; *journal of superconductivity and novel magnetism* **28**, (2015) 2855-2863.

یون‌های Mn^{2+} هم تمایل دارند وارد جایگاه A و هم وارد جایگاه B شوند که این امر موجب کاهش مغناطش اشباع با افزایش میزان آلایش منگنز می‌شود [۲]. نکته دیگر در جدول ۱ این است که از مقایسه‌ی مغناطش اشباع در نمونه‌ی L0 نسبت به H0 و نمونه‌ی L0.1 نسبت به H0.1 می‌توان فهمید که با افزایش اندازه ذره، مغناطش اشباع افزایش یافته است. دلیل این رفتار، کاهش اثرات سطحی و کاهش ضخامت لایه‌ی مرده مغناطیسی با افزایش اندازه‌ی ذره است.



شکل ۵: منحنی مغناطش بر حسب میدان مغناطیسی نمونه‌ها. شکل درونی منحنی مغناطش بر حسب میدان مغناطیسی در حد میدان‌های کوچک را نشان می‌دهد.

شکل ۶ مؤلفه‌ی موهومی پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌ها بر حسب دما در فرکانس‌های مختلف برای نمونه‌های L0 و L0.1 را نشان می‌دهد.



شکل ۶: مؤلفه موهومی پذیرفتاری مغناطیسی بر حسب دما در فرکانس‌های مختلف برای نمونه‌ی L0. شکل درونی مؤلفه موهومی پذیرفتاری مغناطیسی بر حسب دما در فرکانس‌های مختلف برای نمونه‌ی L0.1 را نشان می‌دهد.

منحنی پذیرفتاری مغناطیسی در دمایی خاص، قله نشان می‌دهد که نمایانگر دمای قفل شدگی (T_B) در نمونه‌هاست. تیز بودن قله در