

تأثیر جانشانی Zn-Co و بررسی توزیع کاتیونی بر ویژگی ساختاری و مغناطیسی فریت Ni_{1-x}Zn_xFe_{2-x}Co_xO₄

نیک منش، حسین؛ کاملی، پرویز؛ کریمی، شیوا؛ سلامتی، هادی

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان ۸۴۱۵۶۸۳۱۱۱

چکیده

در این پژوهش نانوذرات فریت نیکل با آلیش همزمان Zn-Co با فرمول $Ni_{1-x}Zn_xFe_{2-x}Co_xO_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) به روش سل-ژل خوداحتراقی ساخته شد. ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) و مغناطش‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) اندازه‌گیری شده است. نتایج XRD با استفاده از نرم‌افزار MAUD بر پایه تحلیل ریتولد نشان داد که ساختار بلوری نمونه‌ها اسپینلی مکعبی است و توزیع کاتیون در این ساختارها بررسی شده است. بررسی منحنی پسماند نشان داد که مقدار مغناطش اشباع با افزایش آلیش همزمان Zn-Co تا مقدار $x=0.4$ افزایش و برای مقادیر بیشتر کاهش می‌یابد. همچنین میدان وادارندگی در آلیش $x=0.2$ دارای بیشترین مقدار است. دلیل این‌گونه رفتار را می‌توان به توزیع کاتیون و ثابت شبکه نسبت داد.

Effects of Zn-Co-Substitution on the structural and magnetic properties of Ni_{1-x}Zn_xFe_{2-x}Co_xO₄ ferrites by virtue of cation distribution.

Nikmanesh, Hossein; Kameli, Parviz; Karimi, Shiva; Salamati, Hadi

Department of Physics, Isfahan University of Technology, Isfahan, 8415683111

Abstract

In this work, nano-crystalline powder co-substitution of Zn-Co substituted Nickel ferrites with general formula $Ni_{1-x}Zn_xFe_{2-x}Co_xO_4$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) were synthesized by sol-gel auto-combustion method. Structural and magnetic properties of the samples, were studied by XRD and VSM. The result of XRD by MAUD program based on the Reitveld analysis showed that crystalline structure for all samples is cubic spinel and cation distributions are studied in them. The VSM showed that saturation magnetization initially increased with changing the doping level up to $x = 0.4$, while for further content, M_s decreased. Also, coercivity fields were found to be maximum in for $x = 0.2$. This behavior could be explained by cation distributions and lattice parameters.

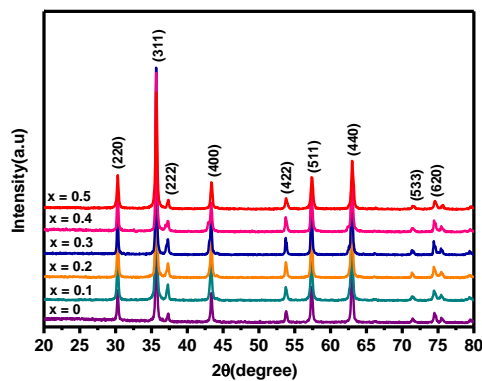
PACS No. 75

است [۳]. فریت‌هایی که ساختار اسپینلی دارند با فرمول عمومی MFe_2O_4 نشان داده می‌شوند که جای M کاتیون‌های دو ظرفیتی مانند Ni, Zn, Fe, Co قرار می‌گیرد. ساختار اسپینلی از دو جایگاه چهار وجهی (A) و هشت وجهی (B) تشکیل شده است [۴]. بسیاری از ویژگی‌های فیزیکی فریت‌ها به طور طبیعی به حالت تعادل و توزیع کاتیون آن‌ها در جایگاه‌های A و B بستگی دارد. بنابراین

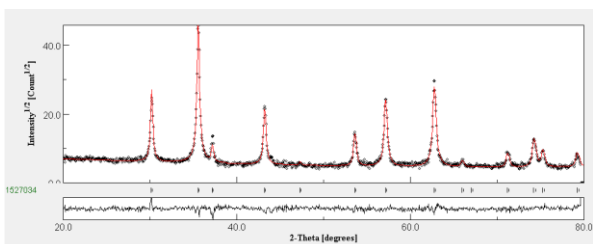
مقدمه

در سال‌های اخیر فریت‌های اسپینلی به سبب کاربردهای زیادی که در حافظه‌های مغناطیسی، سنسورها، هسته‌های مغناطیسی و فروسیال‌های مغناطیسی دارند، بسیار مورد توجه واقع شده‌اند [۱، ۲]. از این رو به دست آوردن مقدار مناسب مغناطش اشباع و میدان وادارندگی موضوع بسیاری از تحقیق‌های اخیر شده

3m دارند و قله اضافی که نشان دهنده وجود ناخالصی باشد، وجود ندارد و با کارت استاندارد ۰۰۲۲-۰۱۲-۱۰ مطابقت دارد. با استفاده از نرم افزار MAUD بر پایه تحلیل ریتولد نوع ساختار بلوری نمونه‌ها تعیین شد و ثابت شبکه، توزیع کاتیون‌ها در جایگاه‌های A و B مشخص شدند [۶]. شکل ۲ تحلیل ریتولد نمونه $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.5}Co_{0.5}O_4$ را نشان داده است. در جدول ۱ مقادیر به دست آمده از تحلیل ریتولد آمده است. همانطور که مشاهده می‌شود، تغییرات ثابت شبکه با افزایش مقدار آلایش نزدیک بهم است و روند منظمی ندارد. علت آن را می‌توان به توزیع کاتیون‌ها و مقادیر مختلف شعاع یونی یون‌ها در جایگاه‌های A و B نسبت داد. افزایش ثابت شبکه با افزایش مقدار Zn-Co به دلیل جانشینی یون‌های Zn^{2+} با شعاع یونی بزرگتر (A^0 ۰/۶ و ۰/۷۴) به جای Ni^{2+} با شعاع یونی کوچکتر (A^0 ۰/۵۵ و ۰/۶۹) در جایگاه A و B است [۷]. همچنین کاهش ثابت شبکه به جانشینی یون‌های Co^{2+} با شعاع یونی کوچکتر (A^0 ۰/۵۸ و ۰/۷۴۵) به جای یون‌های Fe^{2+} با شعاع یونی بزرگتر (A^0 ۰/۶۳ و ۰/۷۸) است. بنابراین تقابل جانشینی یون‌ها با شعاع‌های یونی متفاوت در جایگاه‌های A و B باعث افزایش یا کاهش ثابت شبکه می‌شود.



شکل ۱: الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌های $Ni_{1-x}Zn_xFe_{2-x}Co_xO_4$ (x = ۰ و ۰/۱ و ۰/۲ و ۰/۳ و ۰/۴ و ۰/۵).



شکل ۲: تحلیل ریتولد نمونه $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.5}Co_{0.5}O_4$.

آگاهی از چگونگی توزیع کاتیون برای فهم ساختار و در نتیجه ویژگی‌های مغناطیسی حائز اهمیت است. به دلیل وابستگی فریت‌ها به عواملی همچون روش ساخت، دمای بازیخت، نوع یون‌ها در ساختار و میزان آلایش، نمی‌توان یک توزیع کاتیونی واحد تعریف کرد. بنا به هرکدام از این عوامل یک توزیع کاتیون متفاوت می‌توان پیشنهاد داد [۵]. یکی از راه‌های بهبود ویژگی‌های مغناطیسی به منظور کاربردهای ذکر شده، استفاده از آلایش مناسب است. به همین منظور در این پژوهش ترکیب فریت نیکل با آلایش همزمان Zn-Co مورد بررسی قرار گرفته است و توزیع کاتیون در آن‌ها بررسی شده است.

مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از روش سل-ژل برای ساخت نمونه‌ها استفاده شده است. برای ساخت نمونه از نیترات آهن $(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ ، نیترات نیکل $(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ ، نیترات کبالت $(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ ، نیترات روی $(Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$ و پلی‌وینیل الکل (PVA) به عنوان مواد اولیه استفاده شده است. برای تهیه محلول PVA، پودر PVA اولیه استفاده شده است. برای تهیه محلول PVA، پودر PVA (۳٪ وزنی) با آب مقطر تحت دمای $80^\circ C$ حل شد و به مدت ۴ ساعت در این دما قرار گرفت. سپس محلول نیترات‌های آماده شده با نسبت استوکیومتری مناسب به محلول PVA اضافه شد. سپس سل بدست آمده را در دمای $80^\circ C$ قرار می‌دهیم تا ژل بدست آید. ژل حاصل در دمای $90^\circ C$ به مدت ۱۰ ساعت نگه داشته شد تا تمام آب اضافی آن تبخیر شود و بعد آن دمای نمونه تا $140^\circ C$ به مدت ۲ ساعت به آرامی افزایش یافت تا ژل خشک بدست آید. در آخر پودر بدست آمده به مدت ۴ ساعت در کوره تحت دمای $800^\circ C$ پخت شد.

بحث و نتایج

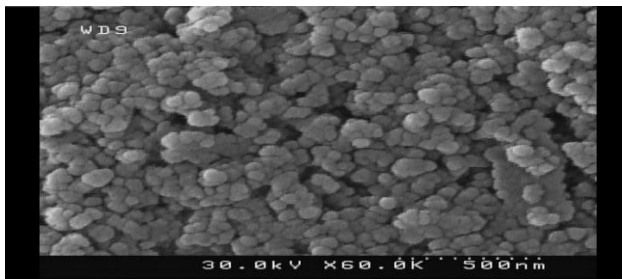
شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با آلایش همزمان Zn-Co را نشان می‌دهد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که نمونه‌ها با آلایش‌های مختلف Zn-Co ساختار اسپینلی با گروه فضایی Fd-

با استفاده از رابطه زیر می توانیم ثابت شبکه نظری را بدست آوریم که مقادیر آن در جدول ۱ آمده است [۶].

$$a_{th} = \frac{8}{3\sqrt{3}} [(r_A + R_0) + \sqrt{3}(r_B + R_0)] \quad (2)$$

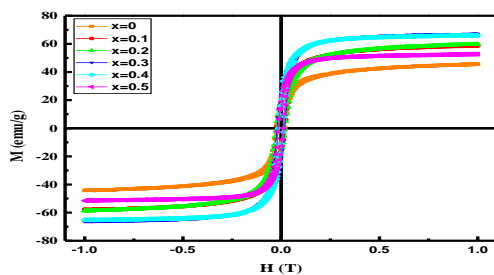
در این رابطه R_0 شعاع یون اکسیژن است. با مقایسه دو مقدار a_{th} و a_{MAUD} با در جدول ۱ می توان نتیجه گرفت که این دو مقدار با هم تطابق دارد و فرض در نظر گرفته شده برای توزیع کاتیون (جدول ۲) درست است.

مورفولوژی و شکل نانوذرات در شکل ۳ با تصویر FE-SEM نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، نانوذرات فریت تقریباً کروی شکل با اندازه میانگین دانه های حدود ۲۰ nm-۳۰ هستند.



شکل ۳: تصویر FESEM از نمونه $NiFe_2O_4$

برای مطالعه ویژگی مغناطیسی نمونه ها، منحنی مغناطش نمونه ها بر حسب میدان در دمای اتاق و با استفاده از مغناطش سنج نمونه ارتعاشی (VSM) اندازه گیری شد. منحنی پسماند نمونه های $Ni_{1-x}Zn_xFe_{2-x}Co_xO_4$ در شکل ۴ نشان داده شده است. مقادیر مغناطش اشباع (M_s) و میدان ادارندگی (H_c) در جدول ۳ آمده است.



شکل ۴: منحنی پسماند نمونه های $Ni_{1-x}Zn_xFe_{2-x}Co_xO_4$

همانطور که در جدول ۳ مشاهده می شود، با افزایش آرایش همزمان مقدار مغناطش اشباع تا $x = 0.3$ افزایش می یابد و برای مقادیر بیشتر کاهش می یابد. دلیل این گونه رفتار مغناطش

جدول ۱: ثابت شبکه a_{th} و a_{MAUD} شعاع یونی موثر در جایگاه های A و B (r_B و r_A)

نمونه	a_{MAUD}	a_{th}	r_A	r_B
$x = 0$	۸/۳۷۵۲	۸/۳۷۴۶	۰/۵۱۴۵	۰/۷۳۱۸
$x = 0.1$	۸/۳۷۹۸	۸/۳۸۰۶	۰/۵۳۰۴	۰/۷۳۲۷
$x = 0.2$	۸/۳۷۷۷	۸/۳۷۷۷	۰/۵۳۸۰	۰/۷۳۱۹
$x = 0.3$	۸/۳۸۰۱	۸/۳۸۰۳	۰/۵۴۸	۰/۷۳۴۶
$x = 0.4$	۸/۳۷۷۶	۸/۳۷۸۰	۰/۵۵۴۲	۰/۷۳۱۴
$x = 0.5$	۸/۳۷۱۸	۸/۳۷۱۸	۰/۵۶۸۳	۰/۷۱۸۷

برای توزیع کاتیون نمونه ها سه فرض را در نظر گرفتیم. مطابق با تحلیل MAUD فرض شده است که یون های Zn^{2+} در هر دو جایگاه A و B قرار گیرند [۶]. در فرض دوم یون های Co^{2+} هر دو جایگاه به جای Fe^{2+} جانشین شوند و مقداری از یون های Co^{3+} هم در جایگاه B به جای Fe^{3+} برای برقراری بارالکتریکی کل و برقراری ویژگی مغناطیسی جانشین می شوند [۱]. برای بررسی این دو فرض گفته شده، مقادیر شعاع یونی موثر با استفاده از معادله ۱ محاسبه و در جدول ۱ آورده شده است [۶].

$$r_A = \sum_i r_i \alpha_i, r_B = \frac{1}{2} \sum_i r_i \alpha_i \quad (1)$$

در این رابطه α_i مقدار یون جانشین شده در جایگاه های A و B و r_i شعاع یونی یون ها در جایگاه های A و B آمده از معادله ۱ نشان می دهد که r_A افزایش می یابد اما مقادیر r_B با افزایش آرایش روند منظمی ندارد. افزایش r_A مرتبط با جانشینی یون های بزرگتر Zn^{2+} به جای یون های کوچکتر Ni^{2+} و مهاجرت یون های Fe^{2+} و Fe^{3+} به جایگاه B است.

جدول ۲: توزیع کاتیون نمونه $Ni_{1-x}Zn_xFe_{2-x}Co_xO_4$

نمونه	جایگاه چهار وجهی (A)	جایگاه هشت وجهی (B)
$x=0$	$Ni_{0.13}^{2+}Fe_{0.75}^{3+}Fe_{0.12}^{2+}$	$Ni_{0.79}^{2+}Ni_{0.08}^{3+}Fe_{0.08}^{3+}Fe_{0.05}^{2+}$
$x=0.1$	$Ni_{0.11}^{2+}Zn_{0.1}^{2+}Fe_{0.62}^{3+}Fe_{0.15}^{2+}Co_{0.02}^{2+}$	$Ni_{0.76}^{2+}Ni_{0.03}^{3+}Fe_{0.12}^{3+}Fe_{0.101}^{2+}Co_{0.07}^{2+}Co_{0.01}^{3+}$
$x=0.2$	$Ni_{0.1}^{2+}Zn_{0.15}^{2+}Fe_{0.55}^{3+}Fe_{0.15}^{2+}Co_{0.05}^{2+}$	$Ni_{0.67}^{2+}Ni_{0.03}^{3+}Zn_{0.05}^{2+}Fe_{0.12}^{3+}Fe_{0.101}^{2+}Co_{0.06}^{2+}Co_{0.06}^{3+}$
$x=0.3$	$Ni_{0.1}^{2+}Zn_{0.2}^{2+}Fe_{0.45}^{3+}Fe_{0.15}^{2+}Co_{0.1}^{2+}$	$Ni_{0.57}^{2+}Ni_{0.03}^{3+}Zn_{0.1}^{2+}Fe_{0.12}^{3+}Fe_{0.098}^{2+}Co_{0.15}^{2+}Co_{0.05}^{3+}$
$x=0.4$	$Ni_{0.09}^{2+}Zn_{0.23}^{2+}Fe_{0.38}^{3+}Fe_{0.13}^{2+}Co_{0.17}^{2+}$	$Ni_{0.48}^{2+}Ni_{0.3}^{3+}Zn_{0.17}^{2+}Fe_{0.15}^{3+}Fe_{0.094}^{2+}Co_{0.13}^{2+}Co_{0.01}^{3+}$
$x=0.5$	$Ni_{0.08}^{2+}Zn_{0.26}^{2+}Fe_{0.41}^{3+}Fe_{0.1}^{2+}Co_{0.18}^{2+}$	$Ni_{0.48}^{2+}Ni_{0.3}^{3+}Zn_{0.17}^{2+}Fe_{0.12}^{3+}Fe_{0.087}^{2+}Co_{0.16}^{2+}Co_{0.016}^{3+}$

جدول ۳: مغناطش اشباع (M_s)، میدان وادارندگی (H_C)، گشتاور مغناطیسی

نظری و تجربی، ثابت ناهمسانگردی (K_1)

نمونه	$M_s(\text{emu/gr})$	$H_C(T)$	$n_B^{\text{exp}}(\mu_B)$	$n_B^{\text{cal}}(\mu_B)$	$K_1(\text{erg/cm}^3) \times 10^3$
X=0	۴۶	۰/۰۱۹	۱/۹۳	۱/۹۳	۱۹۱/۹
X=۰/۱	۵۹	۰/۰۱۸	۲/۴۸	۲/۴۸	۱۶۷/۷
X=۰/۲	۶۰	۰/۰۲	۲/۵۴	۲/۵۸	۲۰۵/۵
X=۰/۳	۶۷	۰/۰۱۶	۲/۸۴	۲/۸۵	۱۶۱/۳
X=۰/۴	۶۶	۰/۰۱۱	۲/۸۱	۲/۷۸	۱۲۷/۸
X=۰/۵	۵۳	۰/۰۱	۲/۲۷	۲/۲۸	۸۹/۵

نتیجه گیری

در این مطالعه، نانوذرات فریت نیکل با آلایش همزمان Zn-Co به روش سل ژل ساخته شده است و توزیع کاتیون در آن‌ها بررسی شده است. با استفاده از نرم‌افزار MAUD بر پایه تحلیل ریتولد نوع ساختار بلوری نمونه‌ها تعیین شد که بیانگر ساختار تک‌فاز اسپینلی بود. تحلیل VSM نمونه‌ها نشان داد که براساس توزیع کاتیون مغناطش نمونه‌ها تا مقدار X=۰/۳ افزایش و سپس کاهش می‌یابد که دلیل این‌گونه رفتار مغناطش اشباع را می‌توان به توزیع کاتیون و ثابت شبکه نسبت داد.

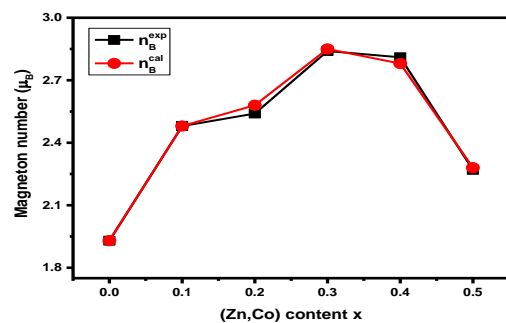
مرجع‌ها

- [۱] A. M. Wahba and M. B. Mohamed, "Structural, magnetic, and dielectric properties of nanocrystalline Cr-substituted Co 0.8 Ni 0.2 Fe 2 O 4 ferrite," *Ceramics International*, vol. 40, pp. 6127-6135, 2014.
- [۲] C. Ramana, Y. Kolekar, K. K. Bharathi, B. Sinha, and K. Ghosh, "Correlation between structural, magnetic, and dielectric properties of manganese substituted cobalt ferrite," *Journal of applied physics*, vol. 114, p. 183907, 2013.
- [۳] A. A. Ati, Z. Othaman, A. Samavati, and F. Y. Doust, "Structural and magnetic properties of Co-Al substituted Ni ferrites synthesized by co-precipitation method," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1058, pp. 136-141, 2014.
- [۴] A. Goldman, *Modern ferrite technology*: Springer Science & Business Media, 2006.
- [۵] V. X'Pert HighScore Plus, "2.2 b (2.2. 2)(Date: 01-11-2006): Produced by: PANalytical BV Alemo," *The Netherlands*.
- [۶] S. Karimi, P. Kameli, H. Ahmadvand, and H. Salamati, "Effects of Zn-Cr-substitution on the structural and magnetic properties of Ni 1- x Zn x Fe 2 - x Cr x O 4 ferrites," *Ceramics International*, vol. 42, pp. 16948-16955, 2016.
- [۷] A. S. Group. (1976). *Database of Ionic Radii*. Available: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>
- [۸] M. Gabal, S. Kosa, and T. Almutairi, "Cr-substitution effect on the structural and magnetic properties of nano-sized NiFe 2 O 4 prepared via novel chitosan route," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 356, pp. 37-41, 2014.
- [۹] H.-W. Wang and S.-C. Kung, "Crystallization of nanosized Ni-Zn ferrite powders prepared by hydrothermal method," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 270, pp. 230-236, 2004.

اشباع را می‌توان به توزیع کاتیون و ثابت شبکه نسبت داد. برای بررسی توزیع کاتیون مقادیر مغناطش تجربی و نظری باهم مقایسه شده است. مغناطش نظری از رابطه نیل $n_B = M_B - M_A$ [۶] محاسبه شد که M_B و M_A به ترتیب مغناطش در جایگاه‌های A و B است. همچنین گشتاور مغناطیسی تجربی با رابطه زیر تعریف می‌شود [۶]. مقادیر هر دو گشتاور در جدول ۳ آمده است:

$$n_B^{\text{exp}} = \frac{M_W M_S}{5585} \quad (2)$$

در این رابطه M_W وزن مولکولی هر ترکیب است. در شکل ۵ مقایسه مقادیر n_B^{cal} و n_B^{exp} آمده است. همانطور که مشاهده می‌کنیم این دو مقدار مطابقت خوبی باهم دارند. بر اساس توزیع کاتیون، می‌توان افزایش مغناطش تا $X = 0.3$ را به جانشینی یون‌های غیر مغناطیسی Zn^{2+} در جایگاه A دانست که طبق رابطه نیل باعث می‌شود گشتاور مغناطیسی جایگاه A کمتر از گشتاور مغناطیسی جایگاه B شود. بنابراین گشتاور مغناطیسی کل افزایش می‌یابد. با افزایش آلایش، مقادیر بیشتر یون‌های غیر مغناطیسی Co^{3+} در جایگاه B قرار می‌گیرند و باعث کاهش مغناطش جایگاه B می‌شوند و در نتیجه طبق معادله نیل مغناطش کل کاهش می‌یابد.



شکل ۵: مقایسه مقادیر n_B^{cal} و n_B^{exp} برای نمونه $Ni_{1-x}Zn_xFe_{2-x}Co_xO_4$. مطابق با جدول ۳ مشاهده می‌کنیم که مقادیر میدان وادارندگی به جز در مقدار X=۰/۲ کاهش یافته است که علت آن را می‌توان با رابطه زیر بیان کرد [۸]:

$$H_C = \frac{2K_1}{\mu_0 M_S} \quad (2)$$

در این رابطه K_1 ثابت ناهمسانگردی مکعبی است [۹]. همانطور که مشاهده می‌شود مقدار ثابت ناهمسانگردی همانند میدان وادارندگی در X=۰/۲ بیشترین مقدار را دارد.