

بررسی خواص فیزیکی نانوذرات فریت Ni-Cu-Zn به روش احتراق

افسانه ابارشی، محبوبه هوشیار، سحر عبدالعلی پور زمانی و لقمان جمیل پناه

دانشکده فیزیک، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۱۲/۲۴؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۰۸/۲۴)

چکیده

در این مقاله ۵ نمونه از نانوذرات فریت نیکل روی مس ($Ni_{0.8-x}Cu_xZn_{0.2}Fe_2O_4$) با میزان آلیش‌های مختلف ۰/۸، ۰/۶، ۰/۴، ۰/۲، $x=0$ به روش احتراق و با استفاده از سوخت گلاسیسین سنتز شد، سپس خواص ساختاری، مغناطیسی و اپتیکی این نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. مشخصه‌یابی این نمونه‌ها توسط دستگاه‌های XRD، FTIR، UV-Visible، SEM و VSM مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های حاصل از XRD وجود ساختار اسپینلی را برای کلیه نمونه‌ها تأیید می‌کند. طیف FTIR وجود باند فلز اکسیژن M-O در جایگاه‌های هشت‌گانه و چهارگانه را نشان می‌دهد. تصاویر حاصل از SEM وجود ذرات شبه‌کروی را نشان داد. با استفاده از طیف سنج UV-Visible مشاهده شد که با افزایش آلیش مس گاف انرژی نانوذرات فریت نیکل روی مس کاهش می‌یابد و نیز نتایج حاصل از VSM نانوذرات فریت نیکل روی مس نشان داد که با افزایش آلیش مس مغناطش اشباع کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات فریت نیکل روی مس، روش احتراق، ساختار اسپینلی، خواص مغناطیسی، منحنی پسماند

۱. مقدمه

سال ۱۹۴۷ منتشر کرد. پس از آن، تحقیقات گسترده‌ای پیرامون خواص مغناطیسی فریت‌ها انجام شد و دانشمندان دیگر توانستند ترکیبات مختلفی از مخلوط اکسیدهای آهن، نیکل، منگنز و روی را مورد آزمایش قرار دهند و به نتایج بسیار مطلوبی نظیر مقاومت الکتریکی بالا در مقایسه با سایر فلزات دست یابند [۱-۳]. از مهم‌ترین ویژگی‌های فریت‌ها می‌توان به پارامترهای مغناطیسی مطلوبی نظیر: ضریب نفوذپذیری مغناطیسی، اندوکسیون اشباع و مقاومت ویژه الکتریکی بالا (در حدود $10^{12} \Omega cm$) اشاره کرد. بدین جهت فریت‌ها کاربردهای

فریت به آن دسته از مواد مغناطیسی اطلاق می‌شود که جزء اصلی تشکیل دهنده آنها اکسید آهن (III) است. دو دانشمند ژاپنی به نام‌های تاکشی و یوگور تحقیقات جدی را در زمینه کاربردهای صنعتی فریت‌های مس و کبالت در سال ۱۹۳۲، آغاز کردند. در سال ۱۹۴۶ شخصی به نام اسنوئک وجود ماده‌ای مغناطیسی از نوع سرامیک (فریت) را با خاصیت نفوذپذیری مغناطیسی بسیار بالا، مقاومت الکتریکی خوب و تلفات هدایتی کم جهت استفاده در رادارها کشف و نتیجه تحقیقات خود را در

$x=0.2$ چگالی بزرگ، مقاومت الکتریکی و نفوذ پذیری اولیه به طور قابل توجهی افزایش می یابند ولی مغناطش اشباع با افزایش غلظت مس کاهش می یابد. در این مقاله نانوذرات فریت نیکل روی مس ($Ni_{0.8-x}Cu_xZn_{0.2}Fe_2O_4$) با میزان آلایش های $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ به روش احتراق تولید شد و خواص ساختاری، مغناطیسی و اپتیکی نمونه ها مورد بررسی قرار گرفت.

۳. بخش تجربی

برای ساخت نمونه های $Ni_{0.8-x}Cu_xZn_{0.2}Fe_2O_4$ با میزان آلایش های $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ به روش احتراق از گلیسین، نیترات آهن، نیترات نیکل، نیترات روی، نیترات مس با نسبت استوکیومتری مناسب $4:4:2:1$ استفاده شد.

با توجه به نسبت مولی عناصر و با استفاده از آب دوبار تقطیر محلولی از نیترات آهن ۹ آبه دو مولار، نیترات مس ۴ آبه ۰/۸ مولار، نیترات روی ۶ آبه ۰/۱ مولار و گلیسین ۴/۴۴ مولار تهیه شد. سپس محلول به دست آمده را بر روی هیتر (به همراه همزن مغناطیسی) در دمای حدود $100^\circ C$ قرار داده تا آب موجود در نمونه تبخیر شده و ماده داخل بشر به ژل تبدیل شود. با ادامه حرارت دهی ژل می سوزد و یک ماده متخلخل بر جای می ماند. سپس ماده متخلخل را در هاون ریخته و با ساییدن آن پودر همگنی به دست می آید، پودر حاصل را در کوره دیجیتال قرار داده و با شیب دمایی $3^\circ C/min$ تا دمای $900^\circ C$ به مدت ۴ ساعت حرارت داده شده تا ناخالصی احتمالی از بین برود [۹].

۴. بحث و نتیجه گیری

۴.۱. ویژگی های ساختاری

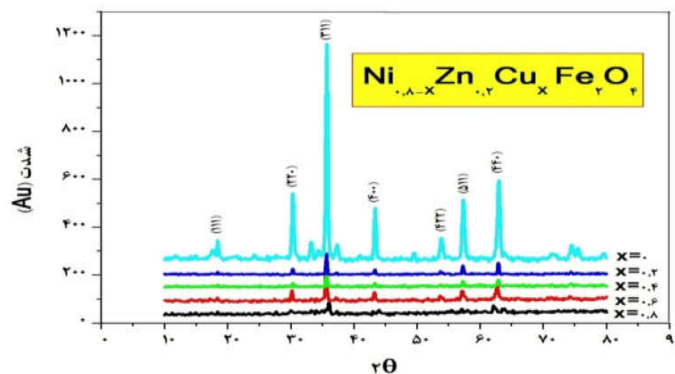
شکل ۱ الگوی حاصل از پراش پرتو ایکس را برای پنج نمونه از نانوذرات فریت $Ni_{0.8-x}Cu_xZn_{0.2}Fe_2O_4$ با میزان آلایش های $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ را نشان می دهد. همان طور که در این شکل مشاهده می کنیم تمام نمونه ها دارای فاز یکسانی می باشند. همچنین وجود صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)،

بسیار وسیعی را در زمینه صنایع برق، الکترونیک، مخابرات، کامپیوتر و... به خود اختصاص داده اند [۴-۵]. فریت ها به طور کلی به سه دسته تقسیم می شوند: ۱. فریت های نرم با ساختار اسپینلی^۱ مکعبی. ۲. فریت های نرم با ساختار گارنتی.

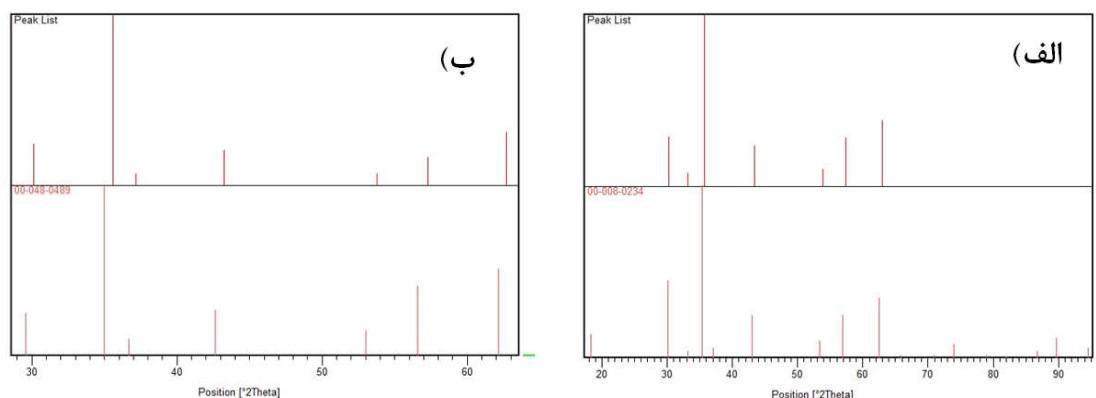
۲. فریت های سخت یا هگزا

در این مقاله فریت های نیکل روی مس که یکی از مهم ترین فریت های نرم هستند را مورد بررسی قرار داده ایم، زیرا این فریت ها از جمله مواد مغناطیسی هستند که به خاطر تراوایی بسیار بالا، کاربرد فراوانی در ترانسفورماتورها و القا گر ها دارند. تلفات انرژی در این فریت ها ناچیز است و در بسامدهای چندین مگا هرتز نیز کاربرد دارند و از دیگر کاربردهای مهم و بنیادی فریت ها می توان به مواردی از جمله: محیط های ضبط مغناطیسی، حسگرها، آهن ربا های دائمی و فروشاره ها و... اشاره کرد. این نانو ذرات ویژگی های مغناطیسی متفاوتی نسبت به همتای نمونه حجمی خود دارند و از سوی دیگر رفتارهای مغناطیسی آنها وابستگی چشمگیری به کاهش اندازه ذرات و آثار سطح خواهد داشت. یکی از مهم ترین ویژگی های نانوذرات کاهش مغناطش آنها در مقایسه با نمونه حجیم است، کاهش در مغناطش اشباعی می تواند ناشی از بی نظمی گشتاورها در لایه سطحی ذرات باشد [۶-۸]. فریت های اسپینل به روش های گوناگونی از قبیل: روش سل ژل [۹]، روش واکنش حالت جامد [۱۰]، روش آسیاب توپی با انرژی بالا [۱۱]، روش رسوب دهی شیمیایی [۱۲]، روش سنتز موج میکرو [۱۳]، روش خود احتراقی [۱۴]، روش سنتز دو مرحله ای [۱۵] و... لایه نشانی می شوند. مطالعات گسترده بر روی فریت های نیکل، روی، مس نشان داده است که بیشتر آنها به روش واکنشی حالت جامد سنتز شده اند [۱۶]. شروتتری و همکارانش [۱۷] اثر جاننشینی مس را روی ویژگی های مغناطیسی فریت $Ni_{0.8-x}Cu_xZn_{0.2}Fe_2O_4$ بررسی کردند و مشاهده کردند که با افزایش غلظت مس به بیش از

۱. Spinel



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طیف پراش پرتو ایکس برای نانوذرات $Ni_{0.8-x}Zn_{0.2}Cu_xFe_2O_4$ با میزان آلیش های $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$.



شکل ۲. انطباق طیف نمونه $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ با کارت استاندارد. (الف) ۰۰-۰۰۸-۰۲۳۴، (ب) ۰۰-۰۴۸-۰۴۸۹.

افزایش آلیش، ساختار شبکه نمونه ها بدون تغییری در تقارن، بسط می یابند.

با استفاده از حجم سلول واحد به دست آمده در جدول ۱ می توان چگالی پرتو ایکس را با استفاده از رابطه (۱) محاسبه کرد.

$$\rho_X = \frac{\lambda M}{Na^3} \quad (1)$$

که در این رابطه، M وزن مولکولی، a ثابت شبکه، N عدد آوگادرو و λ تعداد مولکول های موجود در هر سلول واحد است. طبق این رابطه چگالی پرتو ایکس با وزن مولکولی رابطه مستقیم و با حجم سلول واحد رابطه عکس دارد. در جدول ۲ مشاهده می کنید که با افزایش میزان آلیش تا $x=0.4$ ، با افزایش مس، وزن مولکولی و ثابت شبکه افزایش می یابد چون نرخ افزایش ثابت شبکه از وزن مولکولی کمتر است بنابراین با افزایش آلیش باید شاهد افزایش چگالی پرتو ایکس بود، اما از غلظت $x=0.4$ نرخ افزایش ثابت شبکه

(۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) تأکیدی بر ایجاد ساختار اسپینلی مکعبی با گروه فضایی $fd-3m$ است.

شکل ۲ نشان می دهد که الگوی حاصل از پراش پرتو ایکس برای نمونه فریت $Ni_{0.8}Cu_xZn_{0.2}Fe_2O_4$ به ترتیب منطبق با دو کارت استاندارد ۰۰-۰۰۸-۰۲۳۴ و ۰۰-۰۴۸-۰۴۸۹ می باشد. همان طور که دیده می شود فازهای فرعی ای موجود می باشد که با تحلیل توسط نرم افزار Xpert High Score Plus مشخص شد مربوط به اکسید آهن است.

با استفاده از ۵ قله اصلی طیف XRD مقدار میانگین اندازه بلورکها، مقدار ثابت شبکه تئوری، تجربی و حجم سلول واحد برای آلیش های مختلف نانوذرات $Ni_{0.8-x}Cu_xZn_{0.2}Fe_2O_4$ در جدول ۱ آورده شده است.

از جدول ۱ مشاهده می شود که با افزایش میزان آلیش x ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) اندازه میانگین بلورکها، ثابت شبکه و در نتیجه حجم سلول واحد افزایش می یابد، به عبارتی با

جدول ۱. اندازه بلورکها، ثابت شبکه تئوری، تجربی و حجم سلول واحد برای نانوذرات $\text{Ni}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ با میزان آلیش های ۰/۸، ۰/۶، ۰/۴، ۰/۲، ۰/۰. $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$.

میزان آلیش X	اندازه بلورکها (nm)	ثابت شبکه تئوری (Å)	میانگین ثابت شبکه تجربی (Å)	ثابت شبکه دقیق (Å)	حجم سلول واحد
۰	۳۰٫۵۸	۸٫۴۴۰	۸٫۳۳۳±۰/۰۰۵	۸٫۱۶۶۰	۵۷۸/۶۳۴۲±۰/۰۰۰۱
۰/۲	۴۸٫۴۵	۸٫۴۴۸	۸٫۳۴۰±۰/۰۰۴	۸٫۲۴۹۲	۵۸۰/۰۹۳۷±۰/۰۰۰۱
۰/۴	۴۹٫۰۰	۸٫۴۵۶	۸٫۳۴۳±۰/۰۰۳	۸٫۳۵۳۶	۵۸۰/۷۱۹۹±۰/۰۰۰۱
۰/۶	۵۰٫۳۰	۸٫۴۶۴	۸٫۳۶۳±۰/۰۰۱	۸٫۳۵۸۰	۵۸۴/۹۰۶۲±۰/۰۰۰۱
۰/۸	۵۱٫۲۴	۸٫۴۷۲	۸٫۳۹۸±۰/۰۰۵	۸٫۴۱۲۵	۵۹/۲۸۰۷±۰/۰۰۰۱

جدول ۲. چگالی پرتو ایکس برای نانوذرات $\text{Ni}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ با میزان آلیش های ۰/۸، ۰/۶، ۰/۴، ۰/۲، ۰/۰. $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$.

میزان آلیش x	۰	۰/۲	۰/۴	۰/۶	۰/۸
چگالی پرتو ایکس (gr/cm^3)	۵٫۴۱۰	۵٫۴۱۹	۵٫۴۳۵	۵٫۴۱۸	۵٫۳۷۳
(چگالی صفحات ۳۱۱) I_{311}	۹۴۰	۹۲	۵۴	۱۹۵	۶۱

آن دانه‌های به دست آمده از داده‌های XRD بزرگ‌تر است، زیرا هر دانه، از اجتماع چند نانو کریستال به وجود می‌آید.

۳.۴. بررسی طیف FTIR

برای آماده سازی نمونه‌ها جهت استفاده از دستگاه FTIR باید ماده سنتز شده به صورت قرص در آورده شود، برای ساخت قرص از پتاسیم برامات (KBr) استفاده می‌شود، به دلیل این که KBr یک ترکیب یونی است و در طیف FTIR قله‌ای ایجاد نمی‌کند.

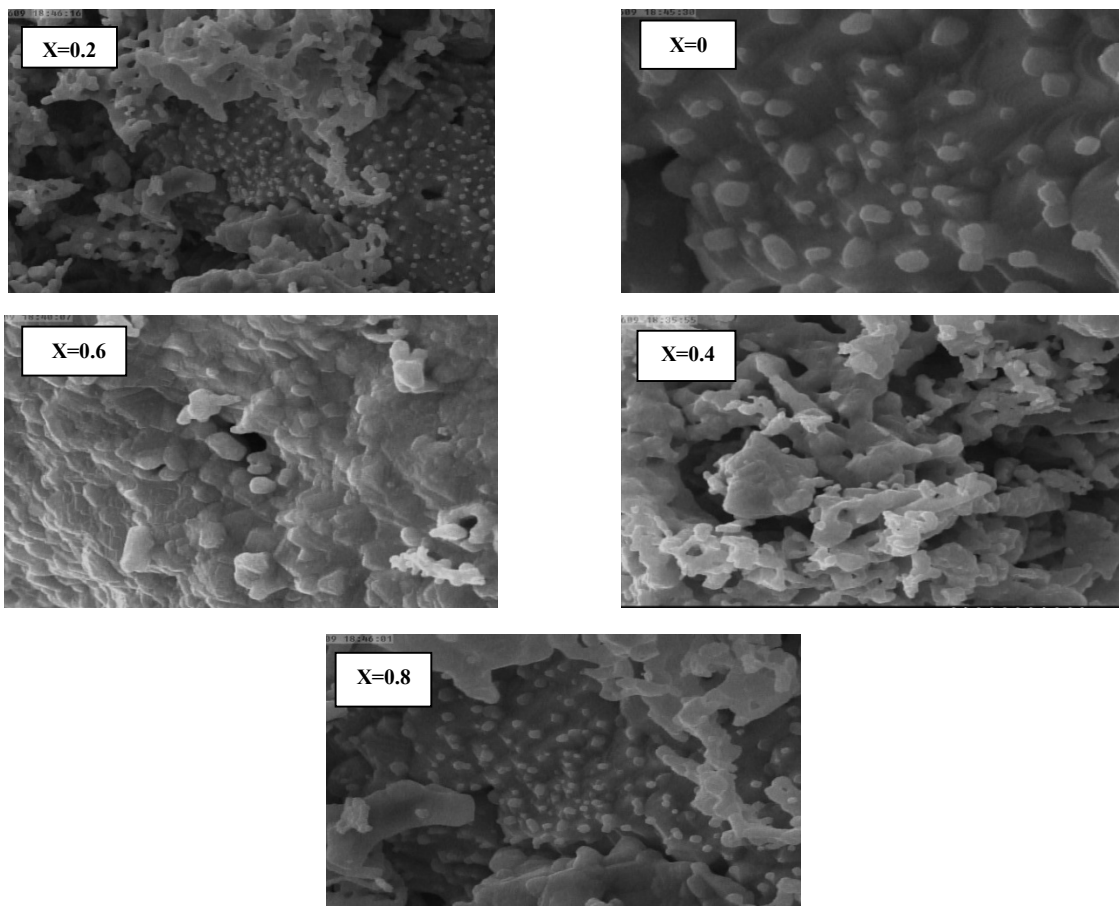
مقداری از KBr و مقداری از نمونه سنتز شده را به نسبت ۱ به ۱۰۰ داخل هاون ریخته تا به خوبی ساییده شوند و پودر همگنی به وجود آید، سپس این پودر را به صورت یکنواخت، داخل قالب مورد نظر ریخته و تحت فشار حدود ۶ تن قرار داده می‌شود. شفافیت قرص فقط بر روی شدت قله‌ها اثر دارد ولی در مکان آنها هیچ تأثیری نمی‌گذارد. وقتی قرص از دستگاه پرس خارج شد، در معرض پرتو قرار داده شده و با استفاده از نرم‌افزار BGRAMS، نمودار طیف عبوری را می‌توان مشاهده کرد. طیف FTIR برای نانوذرات $\text{Ni}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ با میزان

بر وزن مولکولی چیره می‌شود و چگالی پرتو ایکس کم می‌شود.

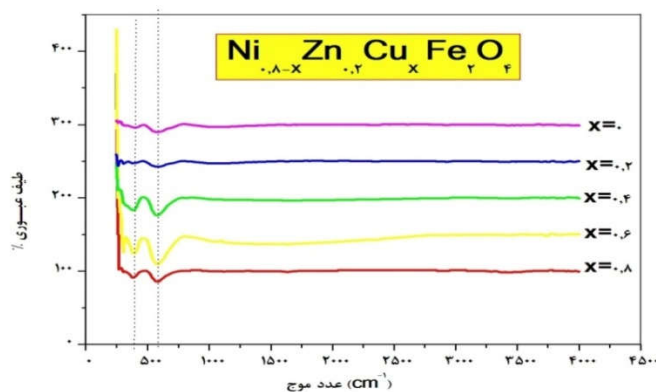
همچنین چگالی صفحه (۳۱۱) به دست آمده از طیف (XRD) میزان بلورینگی را نشان می‌دهد، که در جدول ۴ چگالی این صفحه نانوذرات $\text{Ni}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ با میزان آلیش‌های گوناگون از ۰/۸، ۰/۶، ۰/۴، ۰/۲، ۰/۰ آورده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود بلورینگی روند مشخصی را دنبال نمی‌کند. ولی در $x=0.4$ جایی که مقدار آلیش مس و نیکل برابر است بلورینگی مقدار کمینه خود را دارد.

۲.۴. بررسی تصاویر FESEM نمونه‌ها

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) را برای نانوذرات $\text{Ni}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ با میزان آلیش های ۰/۸، ۰/۶، ۰/۴، ۰/۲، ۰/۰ نشان می‌دهد. مشاهده می‌کنیم که در تمامی نمونه‌ها، نانوذرات تقریباً شبه کروی می‌باشند و توزیع نسبتاً یکنواختی دارند که به هم پیوستگی دانه‌ها ناشی از جاذبه مغناطیسی است. پس از اندازه‌گیری اندازه دانه‌ها توسط دستگاه FESEM مشاهده شد که اندازه به دست آمده در این حالت از



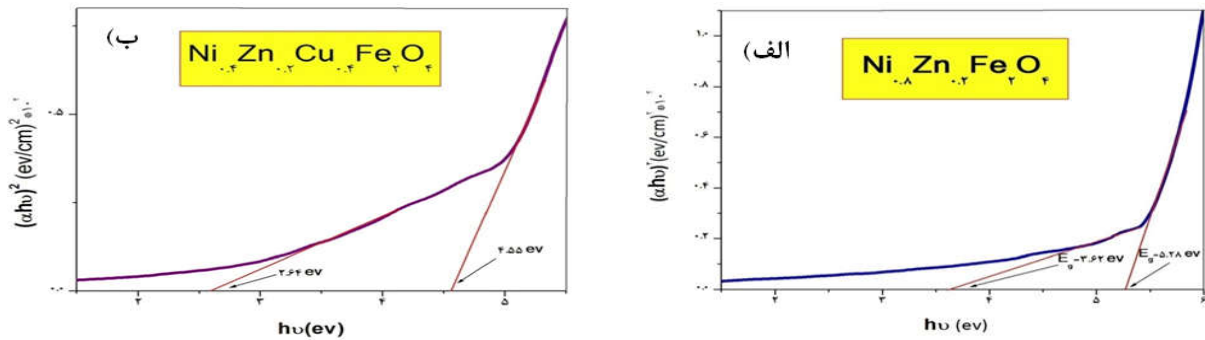
شکل ۳. تصویر SEM نانوذرات $Ni_{0.8-x}Cu_xZn_{0.7}Fe_2O_4$ با میزان آلیش های $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$.



شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار طیف عبوری بر حسب عدد موج برای نانوذرات $Ni_{0.8-x}Cu_xZn_{0.7}Fe_2O_4$ با میزان آلیش های $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$.

ستتر شده را نشان می دهد. باند ایجاد شده در 1380 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی $C=O$ گروه کربوکسیل است و باند ایجاد شده در محدوده 1099 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه نیترات هاست که با افزایش آلیش مس این باند ناپدید می شود.

آلیش های $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ در شکل ۴ نشان داده شده است. در شکل ۴ مشاهده می شود که باند ایجاد شده در عدد موج حدود 3415 cm^{-1} و 1621 cm^{-1} مربوط به آب موجود در نمونه ها می باشد. این باند به روشنی وجود گروه هیدروکسیل در نانوذرات



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار گاف انرژی مستقیم برای نانوذرات (الف) $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ و (ب) $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Cu_{0.2}Fe_2O_4$

جدول ۳. مقدار گاف انرژی مستقیم برای نانوذرات $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ و $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Cu_{0.2}Fe_2O_4$

نوع ماده	مقدار گاف انرژی مستقیم
$Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$	۵٫۲۸ eV
$Ni_{0.7}Zn_{0.3}Cu_{0.2}Fe_2O_4$	۴٫۵۵ eV

که A ثابت جذب، E_p انرژی فوتون فرودی و q شاخصی است که فرایند جذب اپتیکی را مشخص می‌کند و به طبیعت گذار وابسته است و مقدار $q=2$ برای گذار مجاز مستقیم و $q=1/2$ برای گذار مجاز غیرمستقیم می‌باشد. ضریب جذب تابعی از انرژی فوتون و انرژی گاف نواری است. این ضریب میزان افت انرژی فوتون فرودی، پس از تابش بر روی واحد ضخامت از سطح نمونه را بیان می‌کند. علت اصلی این افت به فرایندهای جذب نسبت داده می‌شود.

برای بررسی گاف نواری، ابتدا باید ضریب جذب را محاسبه کرد. ضریب جذب برای نانوذرات با استفاده از رابطه (۳) به دست می‌آید:

$$\alpha(\nu) = (2.303/L)A, \quad (3)$$

که در آن A مقدار جذب نمونه و L طول مسیر اپتیکی (طول سل uv که برابر با ۱ سانتی‌متر می‌باشد). حال گاف نواری را می‌توان از برازش خطی داده‌های $(\alpha E_p)^q$ بر حسب E_p به دست آورد.

شکل ۵. الف و ب به ترتیب نمودار گاف انرژی مستقیم برای دو نمونه $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ و $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Cu_{0.2}Fe_2O_4$ را نشان می‌دهد که جدول ۳ مقدار گاف انرژی مستقیم را برای این دو نمونه بیان کرده است.

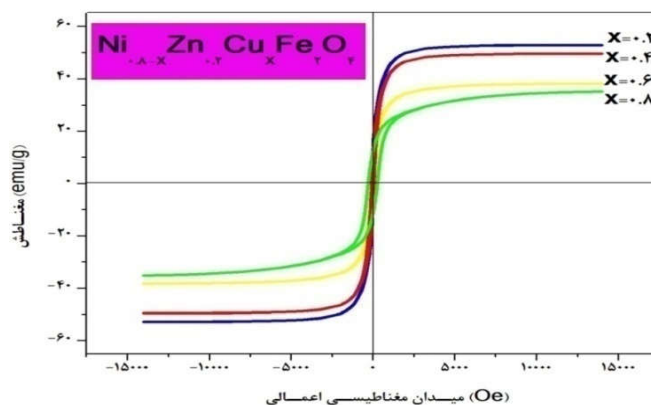
در محدوده $400-800 \text{ cm}^{-1}$ دو باند اصلی جذبی مشاهده می‌شود. این دو باند که یکی در محدوده $542-604 \text{ cm}^{-1}$ و دیگری در محدوده $416-463 \text{ cm}^{-1}$ ایجاد شده است، به ترتیب مربوط به ارتعاشات چهارگانه و هشت‌گانه در باند فلز اکسیژن M-O، در شبکه نانوذرات سنتز شده می‌باشند. از آنجایی که در جایگاه هشت‌گانه با افزایش Cu مقدار Ni کاهش می‌یابد و چون وزن اتمی Cu بیشتر از Ni است، پس با افزایش مقدار آلایش مشاهده می‌کنیم این باند به سمت بسامدهای کمتر حرکت می‌کند، زیرا عدد موج با وزن اتمی رابطه معکوس دارد.

۴.۴. طیف‌سنجی فرابنفش بنفش و محاسبه گاف اپتیکی

برای آماده‌سازی نمونه جهت استفاده از دستگاه UV-visible مقدار بسیار کم از نمونه را در اتانول ریخته و در دستگاه ماورای صوت قرار داده تا به خوبی حل شود. سپس محلول را در دستگاه UV-Visible قرار داده تا طیف جذبی نانوذرات در محدوده $200-900 \text{ nm}$ به دست آید.

گاف انرژی اپتیکی E_g ، بر حسب ضریب جذب α و با استفاده از رابطه (۲) -رابطه تاک- به دست می‌آید.

$$\alpha E_p = A(E_p - E_g)^q, \quad (2)$$



شکل ۶. (رنگی در نسخه الکترونیکی) مقدار مغناطیس اشباع تا میدان ۱۵۰۰ Oe در دمای اتاق برای نانوذرات $\text{Ni}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ با میزان آلایش های ۰/۸، ۰/۶، ۰/۴، ۰/۲، $x=0$.

جدول ۴. توزیع کاتیونی نانوذرات $\text{Ni}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ با میزان آلایش های ۰/۸، ۰/۶، ۰/۴، ۰/۲، $x=0$.

میزان آلایش x	فرمول شیمیایی	نحوه توزیع کاتیونی
۰/۲	$\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$(\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{\text{tet}}[\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{1.2}]_{\text{oct}}$
۰/۴	$\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.4}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$(\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{\text{tet}}[\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{1.2}]_{\text{oct}}$
۰/۶	$\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$(\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{\text{tet}}[\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.6}\text{Fe}_{1.2}]_{\text{oct}}$
۰/۸	$\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$(\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{\text{tet}}[\text{Cu}_{0.8}\text{Fe}_{1.2}]_{\text{oct}}$

۵.۴. بررسی منحنی پسماند
برهم کنش با کاتیون های جایگاه B می باشد. در جایگاه B همگی یون ها مغناطیسی هستند بنابراین برهم کنش B-O-B نیز وجود دارد. بنابراین در کلیه نمونه ها هر دو برهم کنش موجود می باشد. البته برهم کنش A-O-B به دلیل دارا بودن زاویه در حدود 125° به مراتب قوی تر از برهم کنش B-O-B است که دارای زاویه 90° می باشد، وجود هر دو برهم کنش باعث ایجاد ساختار مغناطیسی ای به صورت یک مثلث می شود که به ساختار یافت کیتل (شکل ۷) معروف است [۱۸].

۴.۵.۲. مغناطش اشباع

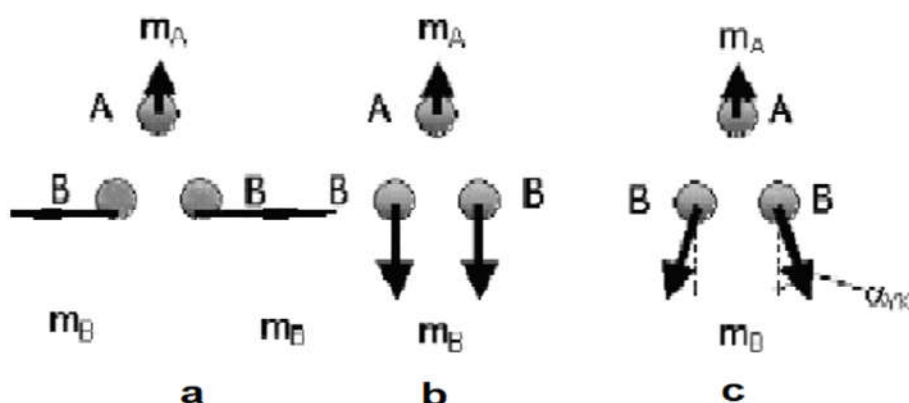
مقدار مغناطش اشباع به طور مستقیم از منحنی پسماند استخراج می شود. در جدول ۷ مقادیر مغناطیس اشباع برای نانوذرات فریت $\text{Ni}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ با میزان آلایش های مختلف بیان شده است. همان طور که مشاهده می کنید مقدار مغناطش اشباع با افزایش آلایش کاهش می یابد که با گزارش مرجع [۱۹] مطابقت دارد.

شکل ۶ مقدار مغناطیس اشباع تا میدان ۱۵۰۰ Oe را در دمای اتاق نشان می دهد. همان طور که در شکل مشخص است، اشباع ممان مغناطیسی در حدود ۱۰۰۰ Oe به بعد اتفاق می افتد و این امر می تواند به دلیل کج شدگی اسپین که علت آن کوچک شدن سطح به حجم در نمونه های نانو می باشد، رخ بدهد.

۴.۵.۱. توزیع کاتیونی نانوذرات $\text{Ni}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$

در جدول ۴ توزیع کاتیونی نانوذرات $\text{Ni}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ با میزان آلایش های ۰/۸، ۰/۶، ۰/۴، ۰/۲، $x=0$ نشان داده شده است. نحوه این توزیع به شکل $(\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{\text{tet}}[\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{1.2}]_{\text{oct}}$ نمایش داده شده است.

توزیع کاتیونی به صورت $(\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{\text{tet}}[\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{1.2}]_{\text{oct}}$ به جایگاه A نشان داده می شود. با در نظر گرفتن این نکته که در جایگاه A دو کاتیون Fe^{3+} و Zn^{2+} وجود دارد و این که ممان مغناطیسی Zn صفر می باشد، در برهم کنش A-O-B فقط یون Fe^{3+} قادر به



شکل ۷. نمایش طرحواره از یک جایگاه A و دو جایگاه B: (a) برهمکنش B-O-B، (b) برهمکنش B-O-A و (c) ساختار یافت کیتل.

جدول ۵. مغناطش اشباع، ممان مغناطیسی تئوری و تجربی و مقدار زاویه کج شدگی برای نانوذرات $\text{Ni}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ با میزان آلیش های $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$.

میزان آلیش x	۰٫۲	۰٫۴	۰٫۶	۰٫۸
مغناطش اشباع	۵۲٫۸۴	۴۲٫۸۰	۳۸٫۲۴	۳۵٫۲۶
$n_B^t (\mu_B)$	۳٫۷۲	۳٫۶	۳٫۴۸	۳٫۳۳۶
$n_B^{\text{exp}} (\mu_B)$	۲٫۲۳۸	۲٫۰۷۶	۱٫۶۳	۱٫۵۱
$^\circ\alpha_{YK}$	۳۴٫۲۶	۳۲٫۹۱	۳۱٫۴۶	۲۹٫۵۷

$$n_B^{\text{exp}} = \frac{M_w * M_s}{5585}, \quad (5)$$

در این رابطه، M_w جرم مولکولی و M_s مغناطش اشباع و ۵۵۸۵ فاکتور مغناطیسی می باشد.

در جدول ۵ مقادیر ممان مغناطیسی تئوری و تجربی برای نانوذرات $\text{Ni}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ آورده شده است. همان طور که دیده می شود با افزایش میزان آلیش هر دو ممان مغناطیسی تئوری و تجربی کاهش می یابند و این به دلیل جایگزینی یون های نیکل با گشتاور مغناطیسی $1/7$ به جای یون های نیکل با گشتاور مغناطیسی $2/3$ ، در جایگاه کاتیونی B می باشد. به این ترتیب با افزایش آلیش، هر دو برهم کنش A-O-B و B-O-B ضعیف تر می شوند ولی همچنان به دلیل وجود هر دو برهم کنش یک کج شدگی اسپینی اتفاق می افتد که مقدار این کج شدگی α_{YK} از رابطه (۶) محاسبه می شود [۲۰-۲۲].

$$n_B^{\text{exp}} = M_B \cos \alpha_{YK} - M_A \quad (6)$$

که در این رابطه n_B^{exp} ممان مغناطیسی تجربی، M_B و M_A

بر اساس نظریه فری مغناطیس نیل^۲ در ساختار اسپینلی کاتیون ها در زیر شبکه های مختلف، جایگاه چهاروجهی و هشت وجهی دارای گشتاورهای پادموازی می باشند. با توجه به این که گشتاورهای مغناطیسی یون های Ni^{2+} ، Zn^{2+} ، Cu^{2+} ، Fe^{3+} به ترتیب $2/3$ ، 0 ، $1/7$ و 5 مگنتون بوهر می باشد، رفتار مغناطیسی نمونه ها را می توان توجیه کرد. با افزایش آلیش مس مقدار گشتاور مغناطیسی جایگاه B کاهش می یابد زیرا یون های Cu^{2+} دارای گشتاور مغناطیسی کمتری هستند. برای محاسبه ممان مغناطیسی از رابطه (۴) استفاده می کنیم.

$$n_B^t = M_B(x) - M_A(x), \quad (4)$$

که در این رابطه M_B و M_A ممان مغناطیسی زیر شبکه های A و B بر حسب مگنتون بوهر می باشد.

همچنین ممان مغناطیسی تجربی با استفاده از رابطه (۵) به

دست می آید:

۱. Neel theory

جدول ۶. مقدار $\frac{Mr}{Ms}$ ، H_c و K_{eff} برای نانوذرات $Ni_{0.8-x}Cu_xZn_{0.7}Fe_2O_4$ با میزان آرایش‌های ۰/۸، ۰/۶، ۰/۴، ۰/۲، ۰. $x=0$.

میزان آرایش x	۰/۲	۰/۴	۰/۶	۰/۸
$\frac{Mr}{Ms}$	۴/۹	۴/۳	۴/۰	۳/۸
$H_c(Oe)$	۶۸	۷۲	۷۸	۲۷۵
K_{eff}	۹۸۹۴/۳۸	۳۰۴۳/۵۲	۳۵۸۵/۳۰	۳۶۶۶/۴۴

میدان پسماندزدایی H_c در واقع شدت میدان مغناطیسی است که برای غلبه بر سد پتانسیل ناهمسانگردی لازم است. طبق مدل استانر- وهلفارث انرژی ناهمسانگردی مغناطیسی برای ذرات تک حوزه ای بدون برهم‌کنش از رابطه (۸) به دست می‌آید:

$$E_A = K_{eff} V \sin^2 \theta, \quad (8)$$

که K_{eff} ، V و θ به ترتیب ثابت ناهمسانگردی، حجم ذره و زاویه بین جهت مغناطش و محور آسان یک نانوذره است. با کاهش ثابت ناهمسانگردی مغناطیسی، انرژی ناهمسانگردی نیز کاهش پیدا می‌کند. بنابراین میدان پسماندزدایی برای غلبه بر سد پتانسیل ناهمسانگردی کوچک‌تر می‌شود.

۵. نتایج

در مقاله حاضر ۵ نمونه از نانو ذرات $Ni_{0.8-x}Cu_xZn_{0.7}Fe_2O_4$ با میزان آرایش‌های ۰/۸، ۰/۶، ۰/۴، ۰/۲، ۰. $x=0$ سنتز شد. نمونه‌ها به روش احتراق با استفاده از سوخت گلایسین سنتز شدند. داده‌های حاصل از XRD دلیلی بر ایجاد ساختار اسپینلی مکعبی با گروه فضایی fd-3m است. محاسبات نشان داد که با افزایش آرایش، اندازه بلورک‌ها و حجم سلول واحد و ثابت شبکه بدون برهم خوردن تقارن شبکه افزایش می‌یابد. و نیز با افزایش آرایش تا $x=0.4$ ، چگالی پرتو ایکس افزایش یافته ولی از آن به بعد چگالی پرتو ایکس کاهش می‌یابد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ها نشان داد که شکل نانوذرات تقریباً شبه کروی می‌باشند و دارای توزیع نسبتاً یکنواختی هستند. طیف FTIR وجود باندهای فلز اکسیژن M-O در جایگاه‌های هشت‌گانه و چهارگانه را نشان می‌دهد. داده‌های حاصل از UV-Visible نشان داد که با افزایش آرایش، گاف انرژی مستقیم

گشتاورهای مغناطیسی در جایگاه‌های A و B می‌باشند. در جدول ۵ مقدار زاویه کج شدگی برای نانوذرات $Ni_{0.8-x}Cu_xZn_{0.7}Fe_2O_4$ آورده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش آرایش مس میزان کج شدگی اسپینی افزایش می‌یابد.

۴. ۵. ۳. مغناطش باقیمانده و نیروی ناهمسانگردی

مقدار مغناطش باقیمانده نیز به طور مستقیم از روی منحنی پسماند (شکل ۶) محاسبه می‌شود. بنابر نظریه استانر- وهلفارث نوع ناهمسانگردی تک محوری ویا مکعبی از نسبت $\frac{Mr}{Ms}$ به دست می‌آید. چنانچه این نسبت کمتر از ۰/۵ باشد نوع ناهمسانگردی تک محوری خواهد بود. در نانوذرات سنتز شده کلیه نمونه‌ها دارای $\frac{Mr}{Ms} < 1$ می‌باشند و دارای ناهمسانگردی مکعبی هستند. در جدول ۶ مقادیر این نسبت آورده شده است.

از روی منحنی پسماند نیز می‌توان نیروی ناهمسانگردی را به طور مستقیم به دست آورد. مشاهده شده است که با افزایش آرایش مس مقدار H_c افزایش می‌یابد. جدول ۶ مقادیر نیروی وادارندگی برای نانوذرات $Ni_{0.8-x}Cu_xZn_{0.7}Fe_2O_4$ با میزان آرایش‌های مختلف را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت ناخالصی مقادیر نیروی وادارندگی نیز افزایش می‌یابد که در تطابق خوبی با مقالات دیگر است [۷ و ۱۷ و ۱۹]. بر طبق نظریه استانر- وهلفارث مقدار ثابت ناهمسانگردی نیز برای ذراتی که دارای ناهمسانگردی تک محوری می‌باشند از رابطه (۷) به دست می‌آید.

$$0.98 = H_c \frac{K_{eff}}{M_s}, \quad (7)$$

یافت- کیتل با افزایش آلایش کاهش می‌یابد و برهم‌کنش به سمت برهم‌کنش ابرتبادلی A-O-B می‌رود و نیز مغناطش باقی‌مانده و ثابت ناهمسانگردی با افزایش آلایش کاهش می‌یابد؛ و این به دلیل جایگزینی یون‌های مس با گشتاور مغناطیسی کمتر به جای یون‌های نیکل می‌باشد.

کاهش می‌باشد. داده‌های حاصل از VSM نشان داد که با افزایش آلایش مقدار مغناطش اشباع کاهش می‌یابد که به دلیل جایگزینی یون‌های مس با گشتاور مغناطیسی کمتر به جای یون‌های نیکل می‌باشد. با افزایش آلایش، ممان مغناطیسی تئوری و تجربی کاهش می‌یابد زیرا یون‌های مس دارای گشتاور مغناطیسی کمتری نسبت به یون‌های نیکل می‌باشند. مقدار زاویه

مراجع

1. L G van Uitert, *J. Chem. Phys.* **24** 306 (1956) 723.
2. A Goldman, "Handbook of Modern Ferromagnetic Materials", Springer Science+Business Media, New York (1999).
3. T Boobalan, S Pavithradevi, N Suriyanarayanan, M Manivel Raja, and E Ranjith Kumar, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2017) 382.
4. J L Snoek, "New Development in Ferromagnetic Materials", Elsevier Pub. Co., New York **15** (1949) 244.
5. L Neel, *Annales de Physique* (Paris) **3** (1948) 137.
6. W C Hsu, S C Chena, P C Kuo, C T Lie, and W S Tsai, *Mat. Sci. Engg. B* **111** (2004) 142.
7. I Z Rahman, and T T Ahmed, *J. Mag. Magn.* **290** (2005) 1576.
8. S Modak, M Ammar, F Mazaleyrat, S Das, and P K Chakrabarti, *J. All. Compd.* **473** (2009) 15.
9. S Zahi, M Hashim, and A R Daud, *J. Magn. Magn. Mater.* **308** (2007) 177.
10. L B Kong, Z W Li, G Q Lin, and Y B Gan, *J. Am. Ceram. Soc.* **90** (2007) 2104.
11. S K Sharma, R Kumar, S Kumar, M Knobel, C T Meneses, V V Siva Kumar, V R Reddy, M Singh, and C G Lee, *J. Phys. Condens Matter* **20** (2008) 235214.
12. M A Hakim, D K Saha, and A K M F Kibria, *Bang.*
13. A Bhaskar, B R Kanth, and S R Murthy, *J. Magn. Magn. Mater.* **283** (2004) 109.
14. Z Yue, J Zhou, L Li, and Z Gui, *J. Magn. Magn. Mater.* **233** (2001) 224.
15. Q Xing, Z Peng, C Wang, Z Fu, and X Fu, *Physica B* **407** (2012) 388.
16. M F Huq, D K Saha, R Ahmed, and Z H Mahmood, *J. Sci. Res.* **5** (2013) 215.
17. J J Shrotri, S D Kulkarni, C E Deshpande, A Mitra, S R Sainkar, P S AnilKumar, and S K Date, *Mat. Chem. Phys.* **59** (1999) 1.
18. Ra I Valenzuela, "Hand book of The Temperature Behavior of Resonant and Non-resonant Microwave Absorption in Ni-Zn Ferrites", Instituto de Investigaciones en Materiales, México (2011).
19. Vikas J. Pissurlekar, *International Journal of Science and Research* **5** (2016) 2319.
20. N M Deraz and A Alarifi, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **94** (2002) 42.
21. D Cullity, "Hand book of Elements of X-ray diffraction", Addison Wesley, England (1967).
22. N M Deraz and A Alarifi, *Polyhedron* **28** (2009) 4122.