

ساختار، ریزساختار، خواص مغناطیسی و الکترومغناطیسی فریت Ni-Mn-Zn تولید شده به

روش احتراقی گلیسین - نیترات

رضا قمری^۱، خلیل الله قیصری^{۲*}

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۷/۰۶، ش.ص. ۵۶-۴۵، تاریخ پذیرش ۱۳۹۴/۱۱/۲۱)

چکیده

در این پژوهش، فریت نانو ساختار منگنز- نیکل- روی با ترکیب شیمیایی $Mn_{0.5-x}Ni_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ (x=0,0.1,0.2,0.3,0.4,0.5) به روش سنتز احتراقی تولید شد. در این فرایند، از گلیسین به عنوان سوخت و از نیترات‌های فلزی به عنوان اکسنده استفاده شد. پودرها پس از تولید تحت آنالیز پراش پرتو ایکس قرار گرفت. داده‌های پراش‌سنجی بیانگر تشکیل موفقیت‌آمیز ساختار اسپینل در ذرات پودر نانو ساختار فریت منگنز- نیکل- روی، در همه نمونه‌ها تولید شده است. بررسی ریخت‌شناسی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان نشان دهنده تشکیل توده‌هایی به هم چسبیده و متخلخل از ذرات اولیه در اثر آزاد شدن گازهای حاصل از احتراق بود که اندازه ذرات اولیه آن در حدود ۳۵ تا ۵۰ نانومتر تخمین زده شد. بررسی‌های مغناطیسی و الکترومغناطیسی بر روی نمونه‌های پودری و فشرده شده به ترتیب با استفاده از دستگاه مغناطش‌سنج نمونه مرتعش و دستگاه القا، ظرفیت و مقاومت‌سنج انجام شد. با افزایش غلظت یون نیکل، مغناطش اشباع، همچنین نفوذپذیری مغناطیسی با کاهش مواجه گردید.

واژه‌های کلیدی: فریت نانو ساختار منگنز- نیکل- روی، نفوذپذیری مغناطیسی، مغناطش اشباع، سنتز احتراقی، توزیع کاتیونی.

^۱ - دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز، دانشکده فنی و مهندسی، اهواز

^۲ - استادیار، دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی مواد، اهواز

* - نویسنده مسئول مقاله: khgheisari@scu.ac.ir

پیشگفتار

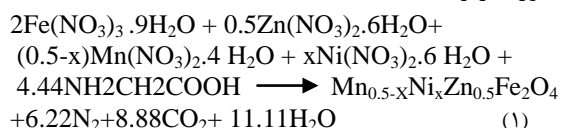
فریت نیکل-روی و منگنز-روی دو خانواده از مهم‌ترین فریت‌های مغناطیسی نرم محسوب می‌گردد. گرچه این دو فریت در مقیاس صنعتی به روش متداول در تولید سرامیک‌ها تولید می‌شود؛ اما به دلیل کاهش در مصرف انرژی و تولید پودرهای نانو ذره یا نانو ساختار فریتی، توجه محققین به تولید این مواد مغناطیسی به روش‌های شیمیایی نظیر هم‌رسوبی [۱]، هیدروترمال [۲]، سل-ژل [۳] و احتراقی [۴] منعطف شده است. فرایند تولید پودر مغناطیسی در این روش‌ها در دمای نسبتاً پایینی صورت می‌گیرد و پودرهایی ریزتری تولید می‌شود [۵]. روش احتراقی گلیسین-نیترات (GNP^۱)، یکی از روش‌های شیمیایی موثر تولید پودر است که به عنوان یک روش خود احتراقی سریع شناخته شده و در تولید نانو پودرهای سرامیکی و کامپوزیتی با ساختاری همگن و سطح زیاد استفاده می‌شود [۵]. البته یکی از معایب این روش، ایجاد ناخالصی‌های اندک در حین فرایند تولید است [۶] که ممکن است در برخی موارد نیاز به یک عملیات حرارتی ثانویه را ضروری سازد.

فریت منگنز-روی نفوذپذیری اولیه بالا و مقاومت الکتریکی کمی دارد. از طرف دیگر فریت نیکل-روی مقاومت الکتریکی بالا و نفوذپذیری اولیه نسبتاً پایینی دارد [۷]. بنابراین، انتظار می‌رود که فریت حاوی هر دو یون نیکل و منگنز بتواند به صورت نسبی هم مقاومت الکتریکی بالا و هم نفوذپذیری اولیه بالایی (متوسط دو فریت نیکل-روی و منگنز-روی) داشته باشد.

نتایجی که در مورد تحقیقات مرتبط با موضوع تحقیق انجام گرفت، نشان می‌دهد که فریت منگنز-نیکل-روی تاکنون به روش‌های هم‌رسوبی [۸]، سیترات-نیترات [۹] و سل-ژل [۱۰] تولید شده؛ اما تا کنونی گزارشی در مورد تولید آن به روش سنتز احتراقی ارائه نگردیده است. با توجه به اینکه روش سنتز احتراقی در مجموع به دلیل اثر اندازه ذرات، مغناطش اشباع بالایی را به همراه دارد، در این تحقیق این روش برگزیده شد. با افزودن یون نیکل به فریت منگنز-روی، اثر تغییر در ترکیب شیمیایی مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

روش انجام آزمایش

در این پژوهش، فریت منگنز-نیکل-روی با ترکیب شیمیایی $Mn_{0.5-x}Ni_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ و به ازای مقادیر متغیر x از صفر تا ۰/۵ (x=0,0.1,0.2,0.3,0.4,0.5) به روش سنتز خود احتراقی تهیه گردید. به این منظور نیترات‌های $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ، $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ، $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و گلیسین (H_2NCH_2COOH) با نسبت مناسب در آب مقطر حل شد تا محلول اولیه به دست آید. محلول در یک ظرف شیشه‌ای ریخته شد و سپس بر روی گرم کن الکتریکی به عنوان منبع حرارتی قرار داده شد تا آب اضافی آن حذف و عمل احتراق انجام شود. معادله استوکیومتری برای این واکنش احتراقی به صورت زیر است:



محصول این سنتز، خاکستری متخلخل، پرحجم با مقدار زیادی گازهای حاصل از احتراق بود.

آنالیز فازی و پارامتر شبکه (a) برای هر شش پودر تولیدی به کمک روش پراش پرتوی ایکس (XRD, Co K α) انجام گرفت. تخمین توزیع کاتیونی و پارامتر موقعیت کریستالی اکسیژن (u)، به ترتیب به کمک پیش فرض‌های تئوری [۱۱، ۱۲] و روابط تجربی [۱۴-۱۲] محاسبه گردید. چگالی پودرهای تولیدی به کمک دستگاه پیکنومتر مدل AccuPyc 1340 Series اندازه‌گیری و با چگالی به دست آمده از پراش‌سنجی مقایسه گردید. ریزساختار نمونه‌ها به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (FESEM) ارزیابی گردید. به منظور بررسی خواص مغناطیسی از دستگاه‌های مغناطش‌سنج نمونه مرتعش (VSM) استفاده شد. همچنین به کمک دستگاه ذره‌سنج (Particle Quantifier)، با اندازه‌گیری شاخصه مغناطیسی PQ، رفتار استاتیک مغناطیسی ارزیابی گردید.

برای سنجش خواص الکترومغناطیسی از دستگاه القا، ظرفیت و مقاومت‌سنج (LCR-meter) استفاده شد. بدین منظور پودرها با قالبی به شعاع خارجی ۲۰/۴ میلی‌متر و داخلی ۹/۹ میلی‌متر تحت فشار ۳۰۰ مگاپاسکال، به

¹ - GNP: Glycine Nitrate Process

یکی از معایب تولید فریت‌ها به روش سنتز احتراقی گلیسین- نیترات، ایجاد ناخالصی‌های جزئی در هنگام فرایند تولید است که البته به کمک یک عملیات حرارتی ثانویه قابل برطرف شدن است [۱۷]. تحقیقات برهان و همکاران [۶] نشان داده که حضور این ناخالصی‌ها به ترکیب نیترات‌های اولیه مورد استفاده نیز ارتباط دارد. در پژوهش حاضر، ناخالصی‌های جزئی عمدتاً از نوع اکسید آهن با ترکیب FeO تشخیص داده شد. در ترکیب‌های غنی از نیکل، ترکیبی از آهن-نیکل نیز قابل مشاهده است. همان گونه که انتظار می‌رود، با کاهش مقدار نیکل اولیه، این ترکیب رفته رفته محو گردیده است. در شکل ۳ آنالیز فازی مربوط به نمونه $Mn_{0.1}Ni_{0.43}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ آمده است. در این ترکیب نحوه شناسایی فاز اصلی اسپینل و ناخالصی‌های اکسید آهن و ترکیبی از آهن-نیکل مشخص گردیده است.

چگالی حاصل از داده‌های پراش‌سنجی، با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردیده است [۱۴]:

$$\rho = \frac{8M}{Na^3} \quad (2)$$

در این رابطه، a پارامتر شبکه، M عدد جرمی، N عدد آووگادرو است. ضریب ۸ نشانگر آن است که هر سلول واحد اسپینل، به میزان ۸ برابر واحد فرمول شیمیایی خود، حاوی اکسیژن و کاتیون‌ها است.

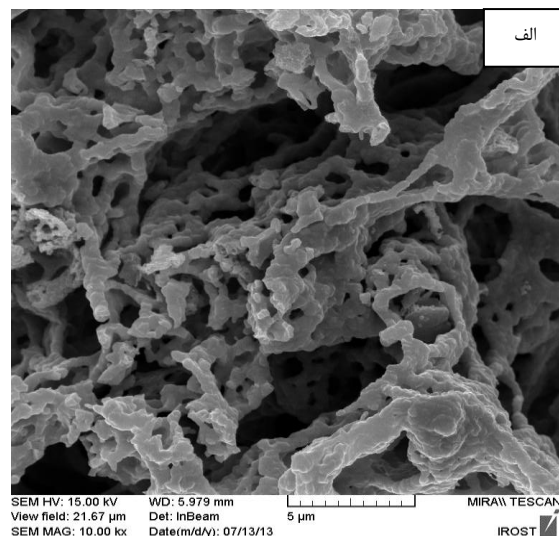
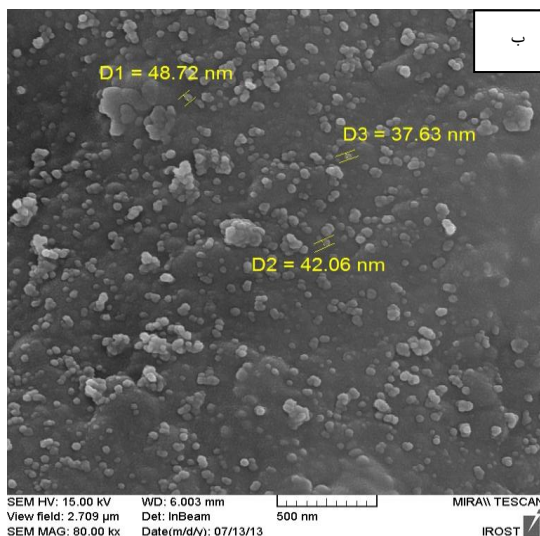
صورت حلقه درآمدند و سپس با سیم مسی روکش‌دار با قطر سطح مقطع ۰/۲۵ میلی‌متر، به تعداد ۱۰۰ دور سیم پیچی شدند.

نتایج و بحث ریزساختار

شکل ۱، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FSEM) پودر تولیدی مربوط به ترکیب $Mn_{0.2}Ni_{0.3}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل الف دیده می‌شود، پودر تولید شده حاوی کلوخه‌های درشت و مملو از تخلخل و سطوح فراوان است. این مورفولوژی به سبب گازهایی است که در حین واکنش احتراقی آزاد شده است. در شکل ب- نشان داده شده که هر یک از این کلوخه‌ها از به هم پیوستگی ذراتی در مقیاس نانومتر تشکیل شده است. اندازه این ذرات در حدود ۳۵ تا ۵۰ نانومتر قرار گرفته است. بنابراین پودر تولیدی، متشکل از کلوخه‌های از ذرات نانومتری است که به شدت به یکدیگر چسبیده و در هم تنیده است.

ساختار و پارامترهای ساختاری

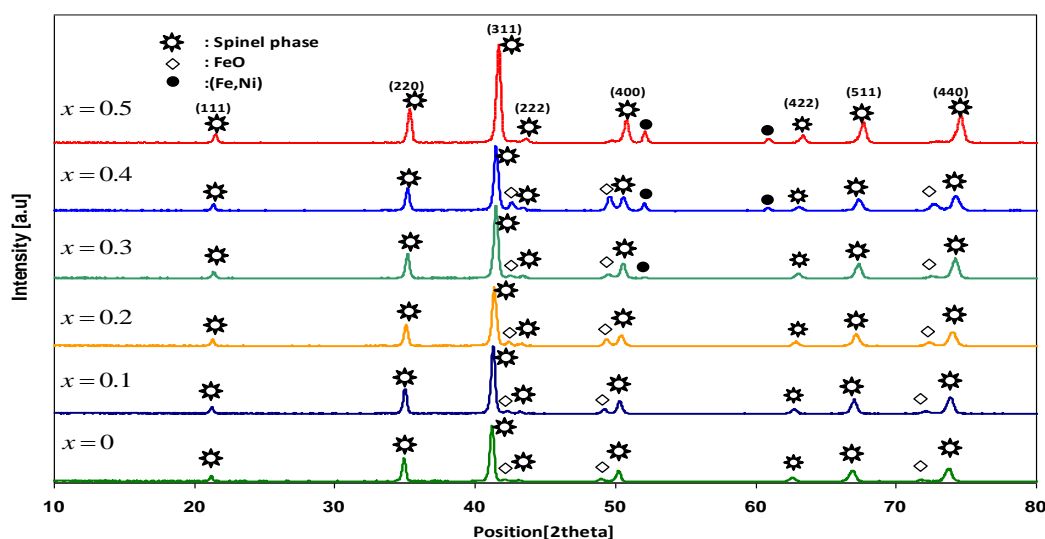
شکل ۲، الگوی پراش پرتو ایکس پودرهای تولید شده را نشان می‌دهد. الگوی پراش به دست آمده، نشان دهنده تشکیل ساختار اسپینل فریت‌های نیکل- منگنز- روی در هر شش نمونه‌ی پودری است. این خطوط پراش، بویژه (۳۱۱) که بلندترین خط پراش را به خود اختصاص داده، در پژوهش‌های دیگر نیز تأیید شده است [۱۵، ۱۶].



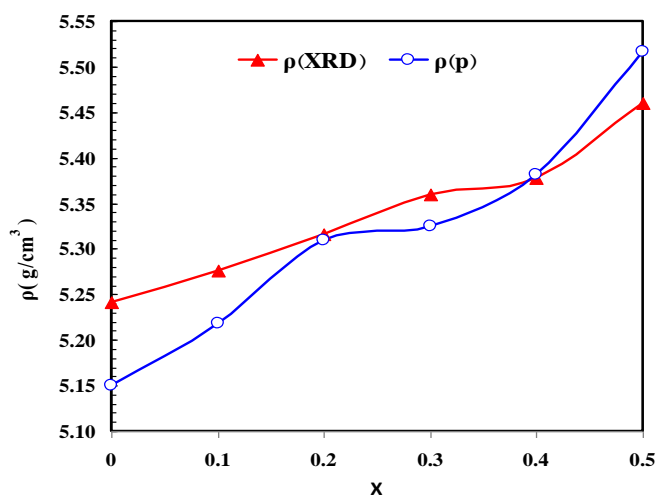
شکل ۱- تصویر FESEM از نمونه $Mn_{0.2}Ni_{0.3}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ در مقیاس‌های: الف) ۱۰۰۰۰ برابر و ب) ۸۰۰۰۰ برابر

اندازه پارامتر شبکه (a) به کمک رابطه $a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ [۱۸] محاسبه شد. نتایج محاسبات در جدول ۱ آمده است. در این رابطه d با استفاده از قانون براگ بدست آمده و h,k,l اندیس‌های میلر مربوط به آخرین خط پراش است. همچنین اندازه بلورک فریت‌های تولیدی به کمک روش شر محاسبه گردید که در محدوده ۲۸ تا ۵۰ نانومتر قرار دارد (جدول ۱) و انطباق مطلوبی را با نتایج به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی نشان می‌دهد. این به آن معنا است که ذرات اولیه مشاهده شده در تصاویر میکروسکوپی، کم و بیش تک کریستال است.

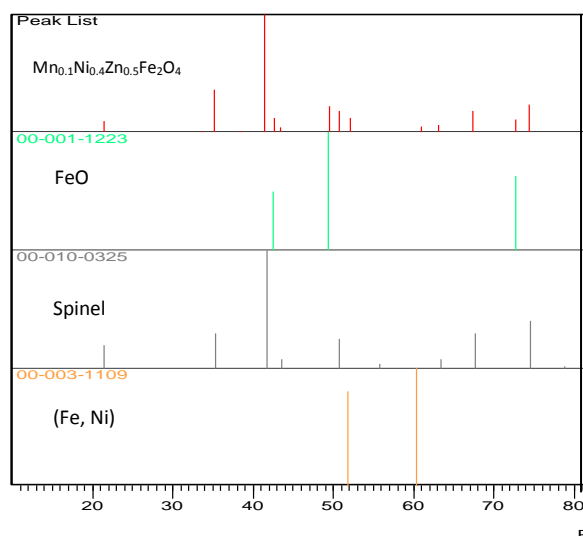
مقادیر محاسبه شده برای چگالی حاصل از پراش با چگالی اندازه‌گیری شده به کمک روش پودری پیکنومتری در شکل ۴ مقایسه شده است. در هر دو حالت با افزایش یون نیکل، چگالی به طور نسبی با افزایش همراه است؛ از طرفی داده‌های حاصل به هم نزدیک و هر دو از روندی صعودی پیروی می‌کند. نزدیکی این دو چگالی نشان می‌دهد که ترکیب شیمیایی فریت نیکل-منگنز-روی در همه نمونه به مقدار قابل انتظار بسیار نزدیک است. به عبارت دیگر فریت‌ها با ترکیب شیمیایی دلخواه تولید شده است.



شکل ۲- الگوهای پراش پرتوی ایکس نمونه‌های پودر فریت $Mn_{0.5-x}Ni_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ در مقادیر مختلف x



شکل ۴- چگالی پیکنومتری و چگالی حاصل از نتایج XRD فریت $Mn_{0.5-x}Ni_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ در مقادیر مختلف x



شکل ۳- آنالیز فازی الگوی پراش مربوط به نمونه $Mn_{0.1}Ni_{0.4}Zn_{0.5}Fe_2O_4$

جدول ۱- پارامتر شبکه، پارامتر موقعیت کریستالی اکسیژن (u)، چگالی و توزیع کاتیونی ترکیب $Mn_{0.5-x}Ni_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ در مقادیر مختلف x

نمونه	پارامتر شبکه (Å)	اندازه بلورک (nm)	چگالی (g/cm^3)	پارامتر u	توزیع کاتیونی در فضای اکتاهدرال	توزیع کاتیونی در فضای تتراهدرال
X ₀	۸/۴۳	۳۸/۴۵	۵/۲۴۱	۰/۳۹۱	Mn _{۰.۱} Fe _{۱.۹}	Mn _{۰.۴} Zn _{۰.۵} Fe _{۰.۱}
X ₁	۸/۴۱	۵۰/۶۵	۵/۲۷۶	۰/۳۹۰	Mn _{۰.۰۸} Ni _{۰.۱} Fe _{۱.۸۲}	Mn _{۰.۳۲} Zn _{۰.۵} Fe _{۰.۱۸}
X ₂	۸/۳۹	۳۳/۹۰	۵/۳۱۶	۰/۳۸۹	Mn _{۰.۰۶} Ni _{۰.۲} Fe _{۱.۷۴}	Mn _{۰.۲۴} Zn _{۰.۵} Fe _{۰.۲۶}
X ₃	۸/۳۸	۴۵/۹۵	۵/۳۵۹	۰/۳۸۸	Mn _{۰.۰۴} Ni _{۰.۳} Fe _{۱.۶۶}	Mn _{۰.۱۶} Zn _{۰.۵} Fe _{۰.۳۴}
X ₄	۸/۳۷	۲۸/۸۵	۵/۳۷۷	۰/۳۸۸	Mn _{۰.۰۲} Ni _{۰.۳} Fe _{۱.۵۸}	Mn _{۰.۰۸} Zn _{۰.۵} Fe _{۰.۴۲}
X ₅	۸/۳۳	۴۲/۹۰	۵/۴۶۰	۰/۳۸۶	Ni _{۰.۵} Fe _{۱.۵}	Zn _{۰.۵} Fe _{۰.۵}

تخمین توزیع کاتیونی و پارامترهای ابعادی

برای تخمین توزیع کاتیونی از این پیش فرض استفاده شد که ۸۰ درصد از یون‌های منگنز در فضای تتراهدرال و ۲۰ درصد از آن‌ها در فضای اکتاهدرال قرار می‌گیرد و یون‌های روی به دلیل ساختار الکترونی خاص خود، تمایل به قرارگیری در فضای تتراهدرال و یون‌های نیکل تمایل به قرارگیری در فضای اکتاهدرال دارد. یون‌های آهن نیز بین دو مکان تقسیم می‌شود [۱۲، ۱۱]. با این پیش فرض‌ها، رابطه کلی توزیع کاتیونی در فریت $Mn_{0.5-x}Ni_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ به صورت ساده شده زیر در می‌آید:

$$(Mn_{0.4-0.8x}Zn_{0.5}Fe_{0.1+0.8x}^{3+})[Mn_{0.1-0.2x}Ni_x^{2+}Fe_{1.9-0.8x}^{3+}]O_4^{2-} \quad (۳)$$

با توجه به توزیع کاتیونی، می‌توان شعاع متوسط فضاهای تتراهدرال و اکتاهدرال را به دست آورد [۱۵]. با در نظرگیری توزیع کاتیونی آورده شده در رابطه ۳، شعاع این فضاها برابر خواهد شد با [۱۳]:

$$r_A = r_{Mn^{2+}}(0.4 - 0.8x) + r_{Zn^{2+}}0.5 + r_{Fe^{3+}}(0.1 + 0.8x) \quad (۴)$$

$$r_B = \frac{1}{2} [r_{Mn^{2+}}(0.1 - 0.2x) + r_{Ni^{2+}}(x) + r_{Fe^{3+}}(1.9 - 0.8x)] \quad (۵)$$

از طرفی شعاع فضاهای تتراهدرال و اکتاهدرال از روابط زیر به دست می‌آید [۱۴، ۱۲].

$$r_A = a\sqrt{3}\left(u - \frac{1}{4}\right) - R_o \quad (۶)$$

$$r_B = a\left[3u^2 - 2.75u + \frac{43}{64}\right]^{0.5} - R_o \quad (۷)$$

که R_o شعاع یونی اکسیژن است. با در اختیار داشتن شعاع یونی کاتیون‌ها و آنیون اکسیژن و اندازه‌گیری پارامتر شبکه از روی الگوی پراش، به کمک روابط فوق r_A و r_B پارامتر موقعیت کریستالی اکسیژن (u) را می‌توان به دست آورد. به این منظور، شعاع یونی روی 0.74 ، شعاع یونی منگنز 0.82 ، شعاع یونی آهن در فضای تتراهدرال 0.55 ، شعاع یونی آهن در فضای اکتاهدرال 0.64 و شعاع یونی اکسیژن معادل $1/32$ آنگستروم در نظر گرفته شد [۱۹].

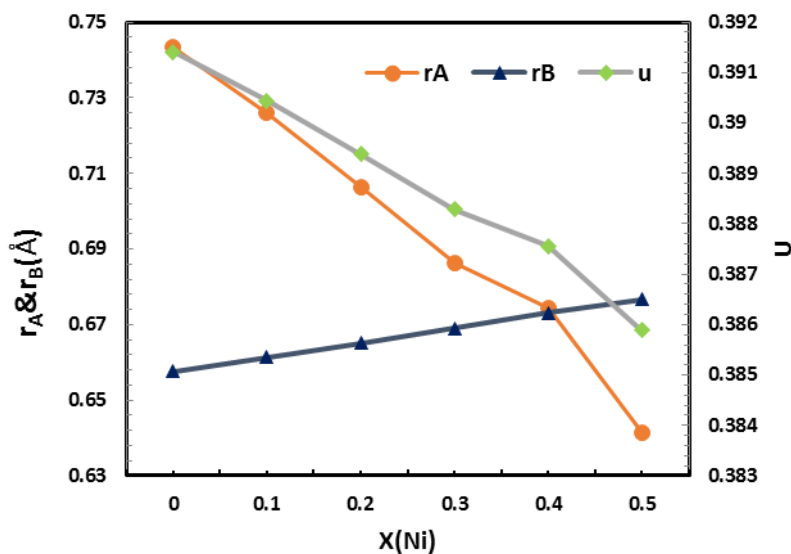
توزیع کاتیونی به همراه پارامتر شبکه، چگالی سلول واحد اسپینل و پارامتر موقعیت کریستالی اکسیژن بر حسب مقادیر مختلف نیکل در جدول ۱ آورده شده است. نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد که با افزایش یون‌های نیکل و قرارگیری آن‌ها در مکان‌های اکتاهدرال، یون‌های آهن بیشتری به مکان‌های تتراهدرال مهاجرت می‌کنند.

شکل ۵ نشان می‌دهد که با افزایش یون‌های نیکل در فریت نیکل-منگنز-روی، r_B افزایش و پارامترهای U و r_A کاهش می‌یابد. کاهش شعاع فضای تتراهدرال r_A ، به دلیل کاهش یون‌های Mn^{2+} (0.82 \AA) در مکان‌های A و جایگزینی یون‌های کوچک‌تر Fe^{3+} (0.55 \AA) می‌باشد.

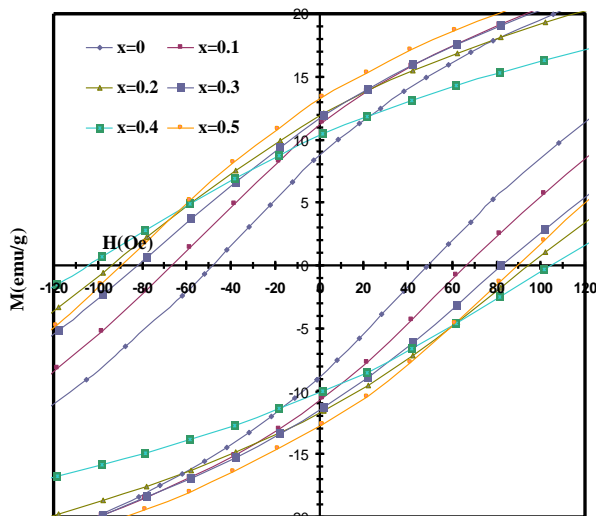
می‌دهد. هر چه شعاع یون‌های جایگزین شده بیشتر باشد، فاصله O-A بیشتر افزایش یافته که به معنای افزایش پارامتر u است. نتایج شکل ۵ نشان می‌دهد که افزایش یون نیکل، کاهش این پارامتر را به دنبال داشته است که به خوبی با نتایج توزیع کاتیونی سازگار است. با افزایش مقدار یون نیکل، غلظت منگنز در فضای تتراهدرال کاهش یافته که در اثر آن شعاع فضای تتراهدرال نیز کمتر می‌شود؛ بنابراین رانش اعمال شده به یون‌های اکسیژن نیز کاهش می‌یابد که کاهش فاصله O-A و پارامتر u را به دنبال دارد.

افزایش شعاع فضای اکتاهدرال، r_B ، نیز به دلیل مهاجرت یون‌های کوچک‌تر آهن از مکان‌های B به مکان‌های A و جایگزینی یون‌های بزرگ‌تر Ni^{2+} (0.77\AA) در مکان‌های B است.

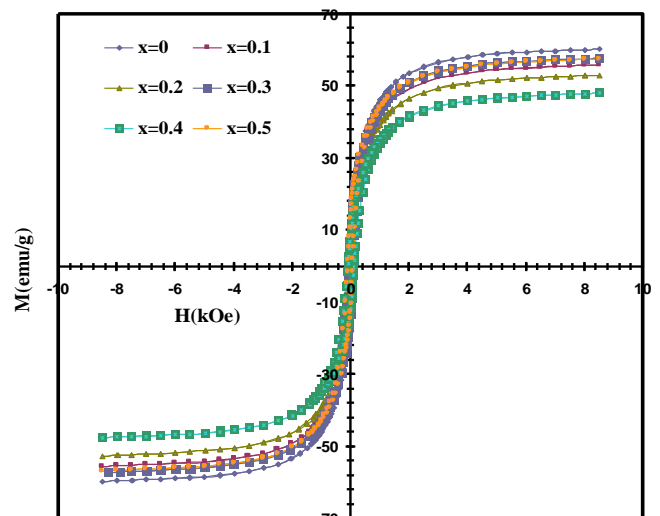
پارامتر u ، معرف موقعیت یون اکسیژن نسبت به مبدا سلول واحد اسپینل (فضای تتراهدرال) است که به صورت نسبی نسبت به قطر سلول واحد تعریف می‌گردد. در یک ساختار اسپینل ایده‌آل، این پارامتر برابر با 0.375 است. اما قرارگیری کاتیون‌های بزرگ‌تر نسبت به شعاع فضای خالی تتراهدرال، سبب رانش یون‌های اکسیژن در امتداد قطر اصلی می‌شود و بنابراین مقدار این پارامتر را افزایش



شکل ۵- تغییرات شعاع‌های یونی (r_B و r_A) و پارامتر موقعیت اکسیژن، u ، فریت $Mn_{0.5-x}Ni_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ با مقدار نیکل (x)



شکل ۶- بخش مرکزی حلقه‌های هیستریزیس شکل ۶



شکل ۷- حلقه‌های هیستریزیس به ازای مقادیر مختلفی از نیکل (x)

رفتار استاتیک مغناطیسی

منظور از رفتار استاتیک مغناطیسی، مشخصه‌های مغناطیسی است که در شرایط جریان مستقیم و به کمک آزمون مغناطش‌سنج نمونه مرتعش (VSM)^۱ به دست آمده است. در شکل ۶ منحنی‌های مغناطیسی برای فریت‌های تولیدی، نشان داده شده است. شکل ۷ نیز بخشی از حلقه پسماند را نشان می‌دهد که محل برخورد نمودار با محور افقی و عمودی است و نشان دهنده میزان مغناطش پسماند و میدان پسماندزدا است. از روی منحنی‌های مغناطیسی، میدان پسماندزدا مغناطیسی (H_c) و مغناطش اشباع (M_s^2) به دست آمد.

شکل ۸، تغییرات مغناطش اشباع بر حسب افزایش یون نیکل را در کنار شاخصه مغناطیسی PQ^3 نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود M_s و شاخص PQ مغناطیسی دارای روندی مشابه و در مجموع نزولی هستند. بنابراین، نتایج شاخصه مغناطیسی PQ ، روند تغییرات M_s اندازه‌گیری شده در نمونه‌های فریت نیکل-منگنز-روی را به خوبی تائید می‌کند.

لازم به ذکر است که مغناطش در فریت‌ها تحت تأثیر نحوه توزیع کاتیونی در ساختار اسپینل آن‌ها است. مطابق با تئوری نیل (Neel's theory)، مغناطش ساختار اسپینل از برآیند برهمکنش مغناطیسی بین گشتاورهای مغناطیسی دو مکان تتراهدراال و اکتاهدراال به دست می‌آید.

این گشتاور مغناطیسی برآیند که به صورت تعداد یکای گشتاور مغناطیسی ($\mu_B = \text{Bohr magneton}$) به ازای یک واحد ترکیب شیمیایی فریت بیان می‌گردد، از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۱۴].

$$n_B^N(x) = M_B(x) - M_A(x) \quad (۸)$$

که M_B و M_A برابر است با تعداد یکای گشتاور مغناطیسی به ترتیب در فضاهای اکتاهدراال و تتراهدراال به ازای یک واحد ترکیب شیمیایی فریت است. بر اساس اصل نیل، گشتاور مغناطیسی مکان‌های تتراهدراال و اکتاهدراال به موازات یکدیگر اما در خلاف جهت هم قرار دارد [۱۴].

توجه به اینکه گشتاور مغناطیسی برای هر یون Fe^{3+} و Mn^{2+} برابر $5\mu_B$ و برای هر یون Ni^{2+} برابر $2\mu_B$ است [۱۱، ۱۲]، همچنین با توجه به نحوه توزیع کاتیونی (رابطه ۳)، مقدار گشتاور مغناطیسی برابر خواهد شد با:

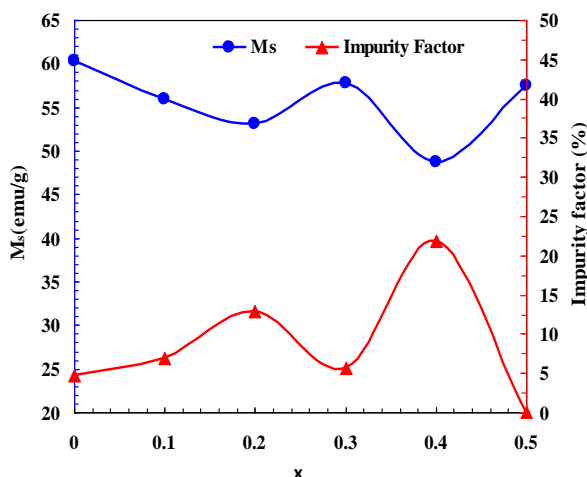
$$n_B^N(x) = (7.5 - 3x)\mu_B \quad (۹)$$

با توجه به رابطه فوق انتظار می‌رود که با افزایش غلظت یون نیکل (x)، گشتاور مغناطیسی برآیند کاهش یابد که این روند را می‌توان در شکل ۸ مشاهده نمود. کاهش مغناطش اشباع به دلیل کم شدن غلظت یون‌های مغناطیسی در مکان B به دلیل مهاجرت یون‌های مغناطیسی Fe^{3+} به مکان‌های A است؛ بنابراین طبق رابطه ۸، برهم‌کنش بین مکان‌های A و B تضعیف شده و M_s کاهش می‌یابد.

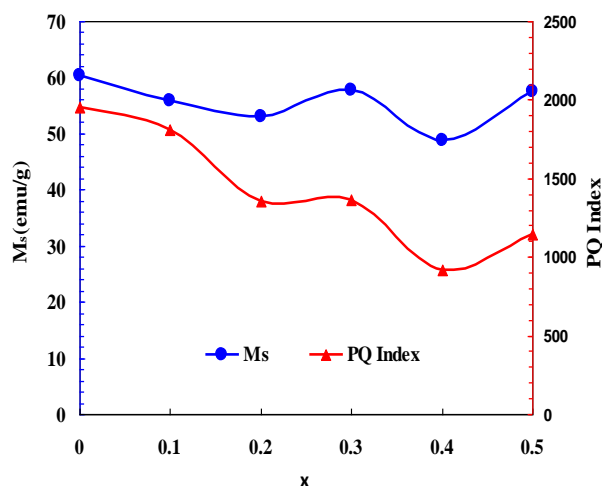
^۱ - Vibrating Sample Magnetometer

^۲ - Saturation Magnetization

^۳ - Particle Quantifier



شکل ۹- تغییرات M_s و شاخصه ناخالصی برحسب افزایش x در $Mn_{0.5-x}Ni_xZn_{0.5}Fe_2O_4$



شکل ۸- تغییرات M_s و شاخصه مغناطیسی PQ برحسب افزایش x در $Mn_{0.5-x}Ni_xZn_{0.5}Fe_2O_4$

منظور از رفتار دینامیک مغناطیسی، مشخصه‌های مغناطیسی است که در شرایط جریان متناوب به دست آمده است. این مشخصه‌ها عبارت است از نفوذپذیری و فاکتور تلفات مغناطیسی [۲۰].

معمولاً نفوذپذیری مغناطیسی در فریت‌ها به دو مکانیزم مغناطیسی چرخش حوزه‌ها و حرکت دیواره حوزه‌ها به صورت زیر نسبت داده می‌شود [۲۱]:

$$\mu_i = I + X_w + X_{spin} \quad (10)$$

در این رابطه، X_w حساسیت‌پذیری مغناطیسی ناشی از حرکت دیواره حوزه‌ها و X_{spin} حساسیت‌پذیری مغناطیسی در اثر چرخش ذاتی حوزه‌ها می‌باشد که با استفاده از روابط زیر محاسبه می‌شود [۲۱]:

$$X_w = 3\pi M_s^2 D / 4\gamma \quad (11)$$

$$X_{spin} = 2\pi M_s^2 / k_1 \quad (12)$$

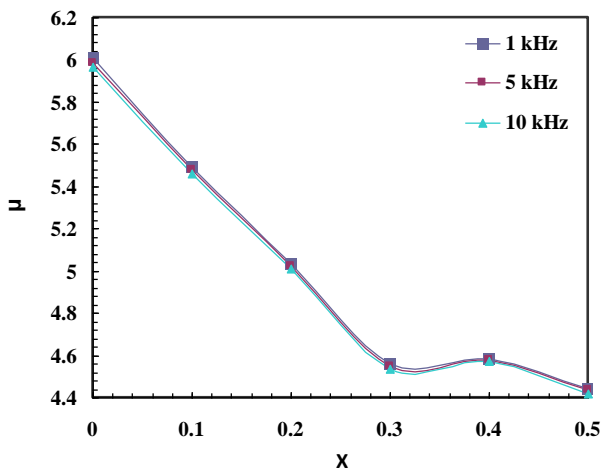
که M_s مغناطش اشباع، k_1 ضریب ناهمسانگردی، D میانگین اندازه دانه و γ انرژی دیواره حوزه‌های مغناطیسی می‌باشد [۲۱].

با توجه به روابط ۱۱ و ۱۲ هر دو نوع حساسیت‌پذیری ناشی از حرکت حوزه‌ها و چرخش حوزه‌ها متاثر از مغناطش اشباع می‌باشد. شکل ۸ نشان داد که با افزایش مقدار نیکل، مغناطش اشباع کاهش یافت. در شکل ۱۱ نیز این روند را می‌توان برای نفوذپذیری در فرکانس‌های مختلف ملاحظه نمود. مشابه بودن روند تغییرات نفوذپذیری با مغناطش اشباع بیانگر تأثیر یکسان ترکیب شیمیایی بر روی این دو خاصیت مغناطیسی فریت نیکل- منگنز- روی است.

در شکل ۸، علی‌رغم روند نزولی مغناطش اشباع با افزایش یون‌های نیکل، نوساناتی مشاهده می‌گردد. الگوهای پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که این نوسانات بسیار متاثر از حضور ناخالصی غیرمغناطیسی FeO است.

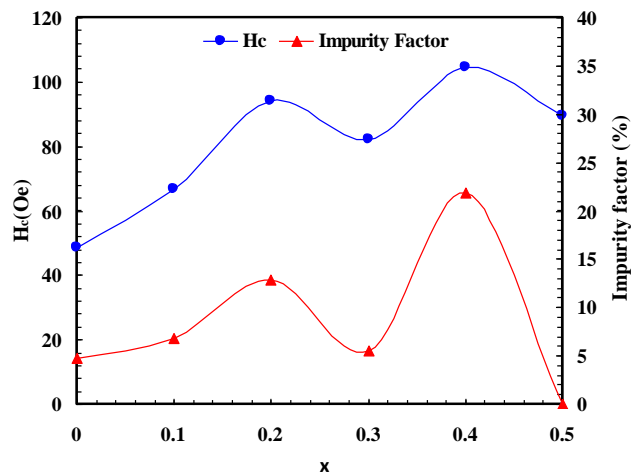
نسبت شدیدترین خط پراش این ناخالصی (زاویه $2\theta \approx 49.2$) به شدیدترین خط پراش فاز اسپینل (زاویه $2\theta \approx 41.4$) به عنوان معیار ناخالصی غیرمغناطیسی در نظر گرفته شد ($I_{FeO}^{max} / I_{Spinel}^{max}$). نحوه تغییرات شاخصه ناخالصی غیرمغناطیسی به همراه مغناطش اشباع در شکل ۹ نشان داده شده است. این شکل به خوبی نشان می‌دهد که چگونه کاهش یا افزایش ناخالصی، قله‌ها و دره‌های مغناطش اشباع را علی‌رغم روند نزولی آن توجیه می‌نماید. در کنار مغناطش اشباع، میدان پسماندزدا (H_c) از دیگر خواص مهم فریت‌های نرم است. هر چه میدان پسماندزدا کم‌تر باشد، ماده راحت‌تر حالت مغناطیسی خود را از دست می‌دهد و می‌توان نتیجه گرفت که ماده نرم‌تر است. شکل ۱۰ نشان می‌دهد که با افزایش یون نیکل، میدان پسماندزدا نیز زیاد می‌شود. از طرفی، بین فاکتور ناخالصی و میدان پسماندزدا هماهنگی کاملی مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد که ناخالصی‌ها با قفل کردن دیواره حوزه‌های مغناطیسی، از تحرک آن‌ها ممانعت به عمل آورده و در نتیجه سبب افزایش میدان پسماندزدا می‌شود.

رفتار دینامیک مغناطیسی



شکل ۱۱- تغییرات نفوذ پذیری مغناطیسی نمونه‌های فریت $Mn_{0.5-x}Ni_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ با مقدار x ، در سه فرکانس

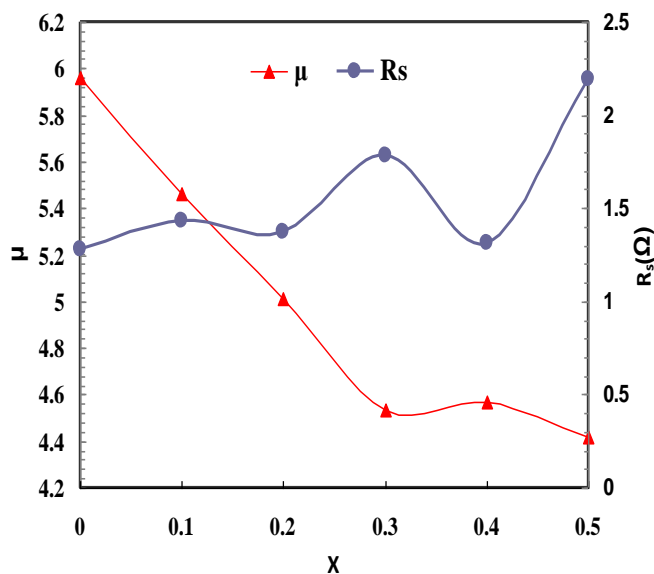
رابطه معکوس با مقاومت الکتریکی دارد. افزایش مقاومت الکتریکی به منزله تلفات جریان گردابی کم‌تر، خصوصاً در فرکانس‌های بالا و در نتیجه نفوذپذیری مغناطیسی پایدارتر و بالاتر است [۲۰]. به منظور ارزیابی این فرضیه، مقاومت الکتریکی برای نمونه غنی از منگنز ($x=0$) و غنی از نیکل ($x=0.5$) اندازه‌گیری شده که به ترتیب برابر با $14/5 M\Omega$ و $1/2 M\Omega$ بود. با توجه به مقاومت الکتریکی کم‌تر نمونه غنی از نیکل، تلفات بالاتر و نفوذپذیری کم‌تر آن قابل توجه است. در شکل ۱۳ نحوه تغییرات این دو مشخصه برای فرکانس انتخابی فرکانس ۱۰ kHz نشان داده شده است. این رفتار کم و بیش در فرکانس‌های دیگر نیز صادق است.



شکل ۱۰- تغییرات H_c و شاخصه ناخالصی بر حسب افزایش x در $Mn_{0.5-x}Ni_xZn_{0.5}Fe_2O_4$

در کنار نفوذپذیری مغناطیسی، فاکتور تلفات مغناطیسی معیار مکمل دیگری است که تعیین کننده خواص دینامیک مغناطیسی است. فاکتور تلفات مغناطیسی به صورت‌های مختلفی نظیر تانژانت تلفات $(\tan\delta)$ ، نسبت تانژانت تلفات به نفوذپذیری نسبی $(\tan\delta/\mu)$ و مقاومت سری سیم‌پیچ در اثر حضور هسته مغناطیسی (R_s) قابل ارائه است. در این تحقیق از R_s به عنوان فاکتور تلفات مغناطیسی استفاده شده است. در شکل ۱۲ مقادیر R_s در کنار فاکتور ناخالصی به صورت تابعی از مقدار یون نیکل برای نمونه‌های مختلف فریت $Mn_{0.5-x}Ni_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ در فرکانس ۱۰ kHz رسم گردیده است. با توجه به شکل، فاکتور تلفات و فاکتور ناخالصی غیرمغناطیسی رابطه معکوسی دارند. در جای که مقدار ناخالصی غیرمغناطیسی قابل صرف‌نظر می‌شود ($Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$)، بیش‌ترین مقدار تلفات اندازه‌گیری گردیده است.

در کنار فاز ناخالصی غیرمغناطیسی اکسید آهن، حضور فاز فرومغناطیس آهن-نیکل در فریت غنی از نیکل، در اثرگذاری بر رفتار الکترومغناطیس نیز موثر است. از آنجا که این فاز فلزی می‌باشد، مقاومت الکتریکی کمی داشته و به دلیل برجسته شدن اثر جریان گردابی در آن، تلفات مغناطیسی را بیش از حد انتظار در فریت می‌کند. افزایش تلفات نیز خود، کاهش نفوذپذیری مغناطیسی را به دنبال دارد. لازم به ذکر است که تلفات مغناطیسی در فریت‌ها



شکل ۱۳- تغییرات نفوذپذیری و فاکتور تلفات فریت‌های

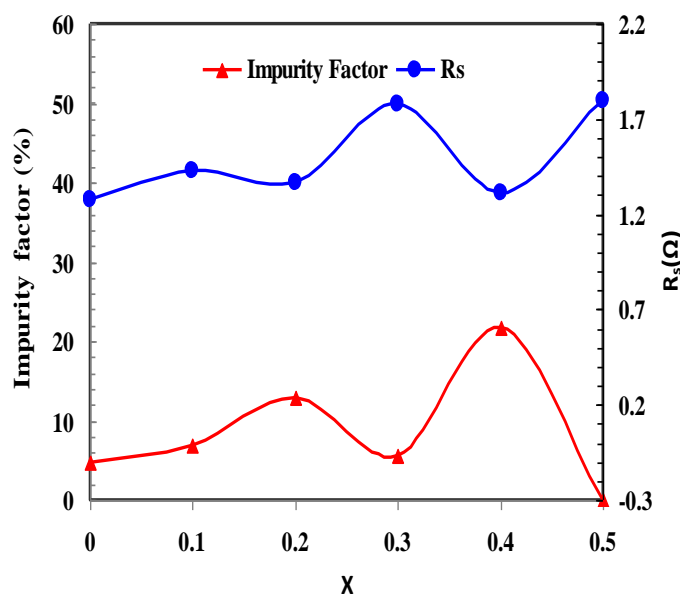
$Mn_{0.5-x}Ni_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ در فرکانس 10kHz

به دست آمده از روش پراش‌سنجی و میکروسکوپ الکترونی نشان داد که ذرات اولیه کم و بیش تک کریستال است.

۳- با افزایش میزان نیکل، مغناطش اشباع کاهش یافت که روند نزولی آن به کمک مدل خطی نیل و با توجه به مدل توزیع کاتیونی ارائه شده قابل تفسیر است. همچنین نوسانات مشاهده شده در مغناطش اشباع بر مبنای میزان فاز ناخالصی اکسید آهن به خوبی قابل توجیه است.

۴- میزان نفوذپذیری مغناطیسی و فاکتور تلفات مغناطیسی به ترتیب با افزایش مقدار یون نیکل، کاهش و افزایش یافت. مقدار کمتر از انتظار نفوذپذیری مغناطیسی نمونه غنی از نیکل، خصوصاً در فرکانس‌های بالا، به دلیل حضور فاز آهن-نیکل بر می‌گردد که به کاهش مقاومت الکتریکی این نمونه انجامیده است.

۵- در مجموع، نمونه غنی از منگنز، چه از منظر خواص استاتیک مغناطیسی و چه از منظر خواص الکترومغناطیسی، رفتار مطلوب‌تری را نشان داد.



شکل ۱۴- تغییرات فاکتور ناخالصی و فاکتور تلفات فریت

$Mn_{0.5-x}Ni_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ با مقدار x در فرکانس 10 KHz

نتیجه‌گیری

مهم‌ترین دستاوردهای این پژوهش را می‌توان به صورت زیر خلاصه نمود:

۱- الگوی پراش پرتو ایکس نشان داد که فریت مورد نظر در ترکیب‌های مختلف با موفقیت تولید شده است. در کنار فاز اصلی اسپینل، ناخالصی غیرمغناطیسی اکسید آهن FeO مشاهده گردید که نقش برجسته‌ای را بر روی خواص مغناطیسی داشته است. همچنین در نمونه‌های غنی از نیکل، فاز مغناطیسی (Fe, Ni) مشاهده شد که حضور این فاز رفتار الکترومغناطیسی را به شدت تحت تاثیر قرار داده است.

۲- بر مبنای ارزیابی‌های ساختاری و ریزساختاری، فریت‌های تهیه شده نانوساختار بوده و اندازه ذرات اولیه آن در محدوده ۲۸ تا ۵۰ نانومتر قرار دارد. تطابق نسبی مقادیر

References:

- 1- R. Raeisi Shahraki, M. Ebrahim, S.A. Seyyed Ebrahimi, S.M. Masoudpanah, "Structural characterization and magnetic properties of superparamagnetic zinc ferrite nanoparticles synthesized by the coprecipitation method", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.324, pp. 3762-3765, 2012.
- 2- S. Komarneni, E. Fregeau, E. Breval, R. Roy, "Hydrothermal Preparation of Ultrafine Ferrites and Their Sintering", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 71, pp. C26-C28, 1988.
- 3- A. S. Albuquerque, J. D. Ardisson, W. A. A.Macedo, "A study of nanocrystalline NiZn-ferrite-SiO₂ synthesized by sol-gel", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.192, pp. 277-280, 1999.
- 4- L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L. Bates, L.E. Thomas, G. J. Exarhos, "Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders", *Materials Letter*, Vol.10, pp. 6-12, 1990.
- 5- S. Verma, S. D. Pradhan, R. Pasricha, S. R. Sainkar, P. A. Joy, "Novel Low-Temperature Synthesis of Nanosized NiZn Ferrite", *Journal of American Ceramic Society*, Vol.88, pp.2597-2599, 2005.
- 6- N. Borhan, K. Gheisari, "Structural and magnetic properties of nanocrystalline lithium-zinc ferrite synthesized by microwave-induced glycine-nitrate process", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 27, pp.1483-1490, 2014.
- 7- A. K. Singh, A. Verma, O.P. Thakur, C. Prakash, T.C. Goe, R.G. Mendiratta, "Electrical and magnetic properties of Mn-Ni-Zn ferrites processed by citrate precursor method", *Materials Letters*, Vol.57, pp.1040-1044, 2003.
- 8- C.Venkataraju, G. Sathishkumar, K. Sivakumar, "Effect of cation distribution on the structural and magnetic properties of nickel substituted nanosized Mn-Zn ferrites prepared by co-precipitation method", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.322, pp.230-233, 2010.
- 9- A. K. Singha, A. K. Singha, T.C. Goelb, R.G. Mendirattac, "High performance Ni-substituted Mn-Zn ferrites processed by soft chemical technique", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.281, pp.276-280, 2004.
- 10- S. E. Shirsat, B.G. Toksha, R.H. Kadam, S.M. Patange, D.R. Mane, G. S. Jangam, A. Ghasemi, "Doping effect of Mn²⁺ on the magnetic behavior in Ni-Zn ferrite nanoparticles prepared by sol-gel auto-combustion", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol.71, pp.1669-1675, 2010.
- 11- A. Goldman, *Modern Ferrite Technology*, 2nd Ed., Springer, New York, 2006.
- 12- R. Valenzuela, *Magnetic ceramics*, Cambridge University Press, New York, 1994.
- 13- K.A. Mohammed, A.D.Al-Rawas A.M.Gismelseed, A.Sella, H.M.Widatallah, A.Yousif, M.E. Elzain, M.Shongwe, "Infrared and structural studies of Mg_{1-x}Zn_xFe₂O₄ ferrites", *Physica B*, Vol.407, pp.795-804, 2012.
- ۱۴- ن. برهان، خ. قیصری، ح. محسنی، "توزیع کاتیونی، شاخصه‌های ساختاری و گشتاور مغناطیسی در ساختار

کریستالی اسپینل فریت لیتیم-روی تولید شده به روش سنتز احتراقی گلیسین-نیترات"، مجله علمی-پژوهشی مواد نوین، ص ۹۱-۱۰۱، جلد ۴، شماره ۳، بهار ۹۳.

15- A.K. Singha, T.C. Goelb, R.G. Mendirattac" High performance Ni-substituted Mn-Zn ferrites processed by soft chemical technique" Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol.281, pp.276-280, 2004.

16- A.R. Bueno, M.L. Gregori, M.C.S. Nobrega, "Effect of Mn substitution on the microstructure and magnetic properties of Ni_{0.50-x}Zn_{0.50-x}Mn_{2x}Fe₂O₄ ferrite prepared by the citrate-nitrate precursor method", Materials Chemistry and Physics, Vol.105, pp.229-233, 2007.

17- E. R. kumar, R. Jayaprakash, M.S. Seehra, T. Prakash, S. Kumar, "Effect of α -Fe₂O₃ phase on structural, magnetic and dielectric properties of Mn-Zn ferrite nanoparticles", Journal of Physics and

Chemistry of Solids, Vol. 74, pp. 943-949, 2013.

18- B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 2nd Ed., Addison-Wesley Publishing Company, USA, 1978.

19- O.M. Hameda, "Electron spin resonance and cationdistribution studies of the Co_{0.6}Zn_{0.4}Mn_xFe_{2-x}O₄ ferrite system", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 251, pp.50-60, 2002.

20- E.C. Snelling, Ferrite for inductors and Transformers, Research Studies Press, New York, 2007.

21- A.K.M. Akhtar Hossain, S.T. Mahmud, M. Seki, T. Kawai, H. Tabata, "Structural electrical transport and magnetic properties of Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol.312, pp.210-219, 2007.