

ساخت نانوذرات اسپینل فلزات انتقالی به روش سل-ژل احتراقی و بررسی خواص مغناطیسی آنها

سمانه هدایتی، سعید باغشاهی، آرمان صدقی* و مرضیه آزادفلاح

گروه مهندسی مواد، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۱۰/۳۰، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۰۱/۱۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۲/۰۲

چکیده

فریت‌های نرم، مواد مغناطیسی با ساختار اسپینل هستند که دارا بودن خواص بارزی چون مقاومت الکتریکی بسیار بالا، تلفات هیستریزس ناچیز و تراوایی بالا، این مواد را جهت استفاده در کاربردهای الکترونیکی و پزشکی بسیار مناسب ساخته است. در این پژوهش، نانوپودر فریت نرم با فرمول MFe_2O_4 که در آن $M=Zn, Ni, Cu, Mn$ است، به روش سل-ژل احتراقی ساخته شد. از نیترات فلزات به عنوان مواد اولیه و از اسید سیتریک، اوره و گلايسين به عنوان سوخت استفاده شد. آنالیز فازی با استفاده از پراش اشعه ایکس انجام شد و جهت تایید نتایج XRD و همچنین بررسی روند کار آنالیز FT-IR روی ترکیب اولیه انجام شد. خواص مغناطیسی و جذب موج رادار پودرها توسط دستگاه‌های مغناطیس سنج ارتعاشی VSM و آنالیز بردار شبکه VNA اندازه‌گیری شد. در نهایت جهت بررسی ریزساختار از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی FESEM و برای بررسی مورفولوژی و توزیع اندازه نانوذرات از آنالیز TEM استفاده شد. اندازه بلورک‌های پودرهای ساخته شده حدوداً بین ۲۲ تا ۸۱ nm است. نتایج نشان داد بهترین خواص مغناطیسی مربوط به نمونه $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ با مغناطش اشباع 73 emu/g است.

واژه‌های کلیدی: سل-ژل احتراقی، فریت نرم، خواص مغناطیسی، نانوذرات اسپینل فلزات انتقالی.

۱- مقدمه

مکانیکی بالا، نفوذپذیری بالا، اتلاف هسته بسیار کم، تغییر نکردن خواص در اثر عملیات مکانیکی، ارتعاشات و ...، نفوذپذیری بالا به همراه مغناطش اشباع بالا، تغییر شکل کمتر مغناطیسی، پایداری دمایی بسیار عالی و اثر پیری بسیار کم، خواص فرکانسی بسیار خوب، کنترل حلقه هیستریزس در حین آئیل کردن، محدوده نفوذپذیری متفاوت، دمای

با ورود فناوری نانو به علم و صنعت مغناطیس، بهبود زیادی در کیفیت مغناطیس‌ها ایجاد شده است و مغناطیس‌هایی با ابعاد کوچک و نیروی مغناطیسی بزرگ ساخته شده‌اند. خواص بهینه مغناطیس‌های نانو ساختار عبارتند از: استحکام

* عهده‌دار مکاتبات: آرمان صدقی

نشانی: گروه مهندسی مواد، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین

تلفن: ۰۲۸-۳۳۹۰۱۱۵۶، دورنگار: ۰۲۸-۳۳۹۰۱۱۵۶، پست الکترونیکی: sedghi@eng.ikiu.ac.ir

ادامه با تنظیم pH و حرارت دهی یک واکنش اکسایش-کاهش گرمازا خود به خودی رخ می دهد. با کلسینه کردن خاکستر حاصله در دمای مناسب پودر نانوفریت بدست می آید. مواد مغناطیسی نرم نانو ساختار به خاطر خواص مغناطیسی بسیار مطلوب شان نسبت به مواد درشت دانه از نظر فناوری بسیار مهم هستند. یکی از کاربردهای آن ها تراشه های القاگر چندلایه است که به علت خواصی چون دمای تف جوشی پایین، تراوایی بالا در محدود فرکانسی بالا، مقاومت الکتریکی بالا و پایداری شیمیایی برای این کاربرد مناسب هستند [۸]. فریت های نرم به علت پایداری شیمیایی بالا، سختی مکانیکی بالا و همچنین مغناطش اشباع بالا که باعث تراوایی بالا در پهنای فرکانسی وسیعی می شود، می تواند به عنوان فیلم های نازک جاذب رادار مورد استفاده قرار گیرد.

۱-۱- روش سل-ژل احتراقی

یکی از روش های نوین برای تهیه فریت های ریزدانه روش سل-ژل احتراقی است که در آن از یک واکنش اکسایش-کاهش گرمازا بین نیترات های فلز (اکسید کننده) و یک نوع سوخت استفاده می شود. در این روش مقدار استوکیومتری از نیترات ها در حداقل آب در ظرف مقاوم در برابر حرارت حل می شود، سوخت اضافه می شود و ظرف در 350°C در کوره قرار داده می شود. بعد از جوشیدن و احتراق پودر اسپینل در چند دقیقه به دست می آید. سرعت حرارت دهی باید حداقل $75^{\circ}\text{C}/\text{min}$ باشد تا احتراق خوب رخ دهد. این روش برای ساخت فریت اسپینل دو تایی Zn-Ni و Co استفاده شده است [۷].

۱-۲- مواد مغناطیسی نانو ساختار

مواد بلوری نانو ساختار و نانو کامپوزیت ها موادی چند بلوری هستند که اندازه دانه آن ها زیر 100 nm است. به علت مقیاس بسیار کوچک آن ها، کسر حجمی زیادی از اتم ها در

کارکرد بالاتر، تغییر دمایی کم و ... [۱]. اخیراً، نانومواد فریتی در کاربردهای مختلفی چون داروسازی، ابرخازن ها، سنسورها، ابزار ماکروویو، پیل های سوختی و کاتالیست ها مورد استفاده قرار گرفتند [۲]. مواد مغناطیسی از نظر رفتار مغناطیسی بعد از اعمال میدان خارجی به گونه سخت و نرم دسته بندی می شوند. مغناطیس نرم توسط نفوذپذیری بالا و وادارندگی بسیار کوچک (کمتر از 1 Oe) و انواع سخت با مغناطش اشباع بالا، انرژی مغناطیسی و وادارندگی زیاد (بیشتر از 10 kOe) مشخص می شوند [۳]. یکی از خواص متمایز کننده مواد مغناطیسی نرم تراوایی اولیه بالا این مواد است و قدرت انتقال شار مغناطیسی مواد مغناطیسی نرم آن ها را برای استفاده در ماشین ها و دستگاه های دیگر مناسب کرده است. کاربردهای این مواد بیشتر در سه حوزه دستگاه های تقویت شار سنگین، دستگاه های تقویت شار سبک و اجزای سیستم ماکروویو است [۴]. از جمله مواد مغناطیسی نرم فریت های مغناطیس نرم است. به مواد فری مغناطیس که عمدتاً از اکسید آهن تشکیل شده اند فریت می گویند. فریت های نرم ساختار اسپینل مکعبی دارند که دارای فرمول کلی AB_2O_4 است که در آن یون های اکسیژن یک شبکه FCC می سازند و در آن A کاتیون های دو ظرفیتی و B کاتیون های سه ظرفیتی هستند [۵]. یون A^{2+} می تواند هر یک از یون های دو ظرفیتی Ni^{2+} ، Co^{2+} ، Mn^{2+} ، Cu^{2+} و Zn^{2+} و غیره باشد [۶].

روش های مختلفی برای تولید فریت های مغناطیسی وجود دارد از جمله آن ها می توان به روش های هم رسوبی، روش پیش ساخته، روش سل-ژل، روش خشک کردن پاششی، روش خشک کردن انجمادی، روش سنتز احتراقی و روش تبلور شیشه اشاره کرد [۷]. در این تحقیق از روش سنتز سل-ژل احتراقی به علت برخورداری از همگنی و یکنواختی بالا، درصد خلوص بالا، کنترل آسان فرآیند، دوپ کردن عناصر مختلف، مواد اولیه نسبتاً ارزان، ایجاد ساختار نانو و همچنین در دسترس بودن برای تهیه پودر نانوفریت استفاده شده است. در این روش از نیترات فلزات واسطه به همراه سوخت به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار می گیرد. در

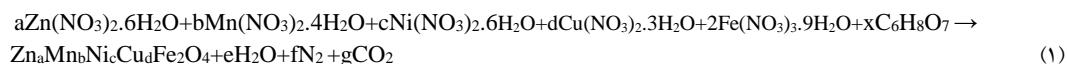
این مطالعه بین ۲۵ تا ۳۰ نانومتر اندازه گیری شده است [۱۳]. اوتی و همکارانش روی تاثیر عملیات حرارتی بر فریت $Ni_{0.4}Cu_{0.1}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ بررسی انجام دادند. نتایج نشان داد با افزایش دما بلوری شدن افزایش می یابد و همچنین مغناطش اشباع و وادارندگی با افزایش دما افزایش می یابد [۱۴]. همچنین تانگچورون و همکارانش روی ساخت فریت های دوتایی روی-منگنز، روی-نیکل و روی-مس به روش ژل احتراقی و با استفاده از سوخت DEA مطالعه انجام دادند که بیشترین مغناطش مربوط به فریت منگنز روی با ضریب روی ۰/۴ و مقدار آن برابر با $104/2 \text{ emu/g}$ و کمترین وادارندگی مربوط به فریت مس-روی با ضریب روی ۰/۴ بود و مقدار آن برابر با $7/8 \text{ Oe}$ بود [۱۵].

سوتکا و همکارانش روی ساخت فریت روی به روش احتراق ژل و تاثیر شرایط احتراق بر خواص آن مطالعه انجام دادند. در این تحقیق ژل حاصله از نیترات فلزات و سوخت اسید سیتریک به سه صورت احتراق در کوره، احتراق در هوای آزاد بر روی صفحه داغ و احتراق در حالت لایه نازک روی صفحه داغ مورد بررسی قرار گرفته است. به این نتیجه رسیدند فریت اسپینل روی به صورت تک فاز بلافاصله بعد از احتراق لایه نازک روی صفحه داغ ساخته می شود و نیاز به کلسیناسیون ندارد و اندازه ذرات ۲۰ نانومتر است [۱۶]. سید ابراهیمی و همکارانش روی ساخت فریت منگنز روی به دو روش ژل احتراقی و سنتز خود احتراقی تحقیق انجام دادند. با توجه به نتایج حاصل شده اندازه ذرات در روش خود احتراقی بزرگتر از روش ژل احتراقی است که به علت دمای بالاتر احتراق است [۱۷]. لژونگ لی و همکارانش اثر جانشینی کاتیون منیزیم در ساختار فریت نیکل-روی-کبالت را بررسی کردند. بر اساس نتایج حاصله با افزایش کاتیون منیزیم پارامتر شبکه افزایش می یابد. با افزایش مقدار منیزیم تا ۰/۰۵ مغناطش اشباع افزایش می یابد اما با افزایش بیشتر منیزیم مغناطش اشباع کاهش می یابد. میدان پسماندزدا با افزایش منیزیم همواره کاهش می یابد [۱۸].

مرزدانه ها و سطح قرار گرفته اند. مواد نانو ساختار حالت خاصی از مواد جامد هستند که در وهله اول از واسطه های نامتجانس (مرز بین دانه ها یا فازها) که بین نانوبلورها هستند و آرایش بلوری متفاوت دارند، تشکیل شده است. آرایش اتمی واسطه های نامتجانس با کاهش تراکم و عدد همسایگی نزدیک ترین بلورها که به علت آرایش بلوری متفاوت بلورهای متصل شده در مرزها است، مشخص می شود. خواص مواد نانو اغلب از مواد سنتی درشت دانه بهتر است. مواد با مقیاس نانو اغلب مقاومت الکتریکی، ضریب انبساط حرارتی و گرمای ویژه بالاتر و هدایت حرارتی پایین تری نسبت به مواد سنتی درشت دانه دارند و اغلب خواص مغناطیسی بهتری دارند [۹].

۱-۳- پیشینه تحقیق

پوربفرانی و کیانی روی ساخت و خواص ماکروویو فریت کبالت روی مطالعه انجام دادند و به این نتیجه رسیدند کامپوزیت با ۲۰٪ وزنی پارافین بهترین جذب ماکروویو در طول موج بازه C را داشت [۱۰]. چاوهران و همکارانش روی ساخت فریت نیکل و اثر سوخت های مختلف بر آن مطالعه انجام دادند و به این نتیجه رسیدند نمونه ها با سوخت اسید سیتریک و گلایسین دارای مغناطش اشباع بالا در حدود $47-49 \text{ emu/g}$ هستند در عوض خواص دی الکتریک مناسبی ندارند ولی نمونه های حاصل از سوخت دی آلانین خواص دی الکتریک بهتری داشتند [۱۱]. کوریان و همکارش ساخت فریت نیکل-روی به دو روش سل-ژل احتراقی و هم رسوبی را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که فریت تهیه شده به روش احتراق ژل خواص مطلوب تری نسبت به نمونه تهیه شده به روش هم رسوبی را داراست [۱۲]. انجلی و همکاران روی ساخت فریت های منگنز-روی و اثر نوع سوخت بر آن مطالعه انجام دادند و مشاهده شد با افزایش مقدار روی M_s و M_r و نفوذ پذیری کاهش می یابد. همچنین اندازه ذرات در



جدول ۱: ضرایب مواد مختلف در واکنش احتراق.

| g | f | e | x | d | c | b | a | فرمول شیمیایی | نام ترکیب |
|--------|---|--------|-------|-----|-----|-----|-----|--|--------------------|
| ۱۳/۳۳۳ | ۴ | ۳۲/۸۹۰ | ۲/۲۲۲ | ۰ | ۰ | ۰ | ۱ | ZnFe ₂ O ₄ | S _Z |
| ۱۳/۳۳۳ | ۴ | ۳۲/۸۹۰ | ۲/۲۲۲ | ۰ | ۰/۶ | ۰ | ۰/۴ | Ni _{0.6} Zn _{0.4} Fe ₂ O ₄ | S _{NZ} |
| ۱۳/۳۳۳ | ۴ | ۳۲/۸۹۰ | ۲/۲۲۲ | ۰/۶ | ۰ | ۰ | ۰/۴ | Cu _{0.6} Zn _{0.4} Fe ₂ O ₄ | S _{CZ} |
| ۱۳/۳۳۳ | ۴ | ۳۲/۸۹۰ | ۲/۲۲۲ | ۰ | ۰ | ۰/۶ | ۰/۴ | Mn _{0.6} Zn _{0.4} Fe ₂ O ₄ | S _{MZ} |
| ۱۳/۳۳۳ | ۴ | ۳۲/۸۹۰ | ۲/۲۲۲ | ۰/۳ | ۰/۳ | ۰ | ۰/۴ | Cu _{0.3} Ni _{0.3} Zn _{0.4} Fe ₂ O ₄ | S _{CNZ} |
| ۱۳/۳۳۳ | ۴ | ۳۲/۸۹۰ | ۲/۲۲۲ | ۰/۳ | ۰ | ۰/۳ | ۰/۴ | Cu _{0.3} Mn _{0.3} Zn _{0.4} Fe ₂ O ₄ | S _{CMZ} |
| ۱۳/۳۳۳ | ۴ | ۳۲/۸۹۰ | ۲/۲۲۲ | ۰ | ۰/۳ | ۰/۳ | ۰/۴ | Mn _{0.3} Ni _{0.3} Zn _{0.4} Fe ₂ O ₄ | S _{MNZ} |
| ۱۳/۳۳۳ | ۴ | ۳۲/۸۹۰ | ۲/۲۲۲ | ۰/۲ | ۰/۲ | ۰/۲ | ۰/۴ | Mn _{0.2} Ni _{0.2} Cu _{0.2} Zn _{0.4} Fe ₂ O ₄ | S _{MNZC1} |
| ۱۳/۳۳۳ | ۴ | ۳۲/۸۹۰ | ۲/۲۲۲ | ۰/۲ | ۰/۶ | ۰/۱ | ۰/۱ | Mn _{0.1} Ni _{0.6} Cu _{0.2} Zn _{0.1} Fe ₂ O ₄ | S _{MNZC2} |

$$(2) \quad \text{جرم مولی واکنش دهنده} \times \text{ضریب واکنش دهنده در واکنش} \times \text{جرم فرآورده} = \frac{\text{جرم واکنش دهنده}}{\text{ضریب فرآورده در واکنش} \times \text{جرم مولی فرآورده}}$$

در ادامه با تنظیم pH و حرارت دهی یک واکنش اکسایش- کاهش گرمازا خود به خودی رخ می‌دهد. با کلسینه کردن خاکستر حاصله در دمای مناسب پودر نانوفریت مغناطیسی نرم با سایز ذرات بسیار ریز در یک زمان نسبتاً کوتاه و دمای پایین بدست آمد و با تغییر ترکیب افزودنی‌های Cu, Zn, Mn و Ni روی خواصی چون مغناطش اشباع، میدان پسماندزدا، ریزساختار و خواص جذب رادار مورد بررسی قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- تهیه نانوذرات اسپینل فلزات انتقالی

از نیترات فلزات به عنوان مواد اولیه و از اسید سیتریک، اوره و گلايسين به عنوان سوخت استفاده شد. همه مواد مصرفی با خلوص بالا بوده و همه محلول‌ها با استفاده از آب مقطر تهیه شده است. در ابتدا محاسبات استوکیومتری برای واکنش زیر برای ترکیب‌های مختلف انجام شد.

وو و همکارانش روی اثر انواع سوخت (گلايسين، هیدرازین و اسید سیتریک) بر خواص فریت نیکل-روی که در آن SiO₂ دوپ شده است و به روش ژل احتراقی ساخته شده‌اند، تحقیق انجام دادند. با توجه به نتایج حاصل شده مغناطش اشباع فریت حاصل از سوخت اسید سیتریک بیشتر از دو سوخت دیگر است. میدان پسماندزدا نیز در نمونه حاصل از سوخت اسید سیتریک بیشتر است. نمونه بهینه از نظر مغناطش اشباع بالا و میدان پسماندزدا کمتر، نمونه ساخته شده با سوخت گلايسين است [۱۹].

در مقاله حاضر، از روش سنتز سل-ژل احتراقی به علت برخورداری از همگنی و یکنواختی بالا، درصد خلوص بالا، کنترل آسان فرآیند، دوپ کردن عناصر مختلف، مواد اولیه نسبتاً ارزان، ایجاد ساختار نانو و همچنین در دسترس بودن برای تهیه پودر نانوفریت‌های مغناطیسی نرم استفاده شد. نیترات فلزات واسطه به همراه سوخت به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفت.

برای نمونه SZ بالاترین خلوص در دمای 900°C بدست آمد و در آن فاز خالص ZnFe_2O_4 به خوبی تشکیل شده و ناخالصی در آن مشاهده نمی‌شود. مطلوب‌ترین دما برای نمونه‌های دوتایی کلسینه شده 450°C به علت خلوص بالا و اندازه دانه مطلوب‌تر انتخاب شد. برای یکنواختی کار و سهولت در مقایسه مابقی نمونه‌ها در دمای 450°C به مدت ۲ h کلسینه شدند.

در این کار آنالیز پراش اشعه ایکس برای شناخت فازها توسط دستگاه GNR مدل APD2000 با لامپ $\text{Cu-K}\alpha$ و گام زمانی ۱ s و در بازه زاویه 20° تا 80° درجه انجام شد. آزمون FT-IR با دستگاه TENSOR27 و در محدوده عدد موج 400 تا 4000 cm^{-1} انجام شد. برای مشاهده مورفولوژی از دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) ساخت شرکت TE-SCAN مدل MIRA3 با بزرگنمایی‌های $50000\times$ و $100000\times$ برابر استفاده شد. جهت اندازه‌گیری خواص مغناطیسی ماده مغناطیسی آزمون VSM توسط دستگاه مغناطیس‌سنج مدل MDKFD و VNA توسط دستگاه آگلیت مدل N523APNAL در محدوده فرکانسی 8 GHz تا 12 انجام شد. جهت آزمایش VNA پودرها با نسبت 70% وزنی فریت و 30% وزنی پارافین بلوری ترکیب شده و جهت ذوب پارافین و همگنی در دمای کم حرارت داده شد سپس در قالب‌هایی به اندازه $10\text{ mm}^2 \times 1\text{ mm}$ پرس شد. ارتفاع حدودی نمونه‌ها $4-4.5\text{ mm}$ بود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز XRD

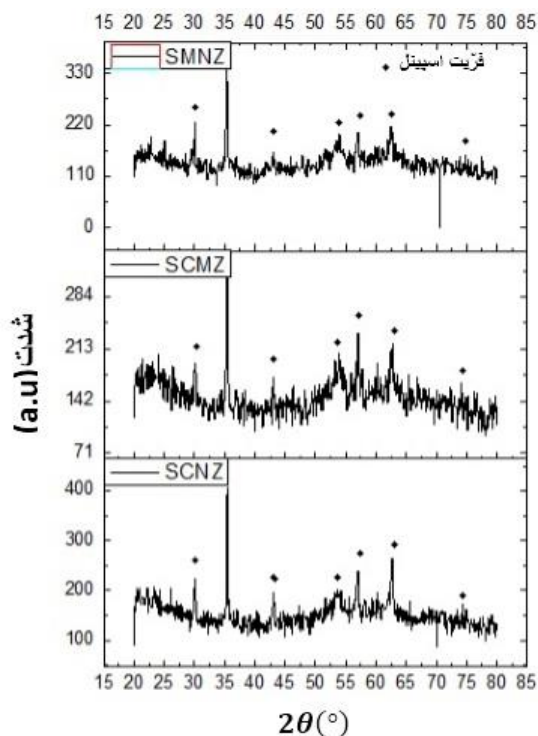
با توجه به مقالات پیشین و مطالعه مقالات آواتی و همکارانش روی اثر دمای عملیات حرارتی بر خواص فریت‌ها، مطلوب‌ترین دما 450°C به مدت ۲ h به علت خلوص بالا و اندازه دانه مطلوب‌تر انتخاب شد.

با توجه به شکل ۱ در تمام ترکیب‌ها فاز اسپینل مکعبی بر اساس شماره کارت 01-077-0011 و 00-001-1109 تشکیل شده است و می‌توان گفت در حد دقت XRD ناخالصی

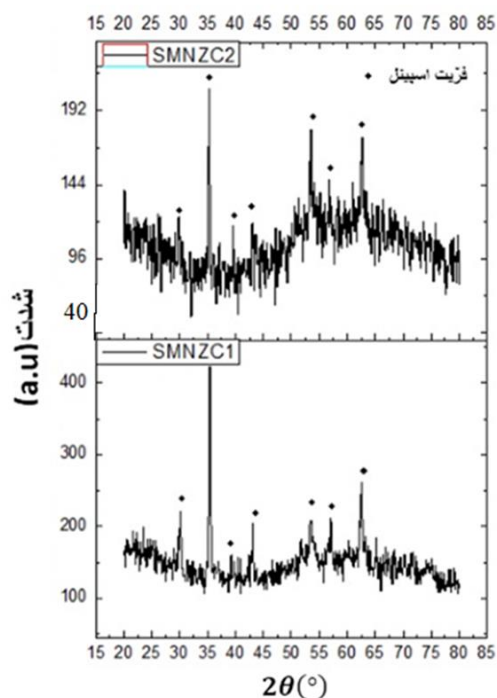
ضرایب برای ترکیب‌های مختلف در جدول ۱ قابل مشاهده است و گرم مناسب برای هر ماده طبق رابطه ۲ محاسبه شد. مواد اولیه بر طبق محاسبات توزین شد و درون آب مقطر در بشر حل شد. محلول جهت همگن‌سازی توسط همزن مغناطیسی هم‌زده شد. pH محلول با اضافه کردن آمونیاک بر روی ۷ تنظیم شد. محلول توسط همزن مغناطیسی حرارت داده شد تا محلول به تدریج تبدیل به ژل شد. ژل حاصل جهت احتراق درون کوره الکتریکی با دمای 300°C با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ به مدت ۲۰ دقیقه قرار داده شد. خاکستر حاصل نمونه SZ توسط دستگاه‌های STA، FTIR و XRD مشخصه‌یابی شد. پودرهای حاصله جهت کلسیناسیون در دماهای مختلف درون کوره قرار داده شدند. در بعضی از ترکیب‌ها به علت وجود ناخالصی دماهای گوناگون مورد بررسی قرار گرفت. نام اختصاری و دماهای کلسینه در جدول (۲) آورده شده است:

جدول ۲: دماهای کلسینه مورد بررسی قرار گرفته برای ترکیب‌های گوناگون.

| نام اختصاری | دمای کلسینه ($^{\circ}\text{C}$) | زمان (h) |
|-------------|------------------------------------|----------|
| SZ | ۴۵۰ | ۲ |
| | ۸۰۰ | ۴ |
| | ۹۰۰ | ۴ |
| SNZ | ۴۵۰ | ۲ |
| | ۹۰۰ | ۴ |
| ScZ | ۴۵۰ | ۲ |
| | ۹۰۰ | ۴ |
| SMZ | ۴۵۰ | ۲ |
| | ۹۰۰ | ۴ |
| SCNZ | ۴۵۰ | ۲ |
| SCMZ | ۴۵۰ | ۲ |
| SMNZ | ۴۵۰ | ۲ |
| SMNZC1 | ۴۵۰ | ۲ |
| SMNZC2 | ۴۵۰ | ۲ |

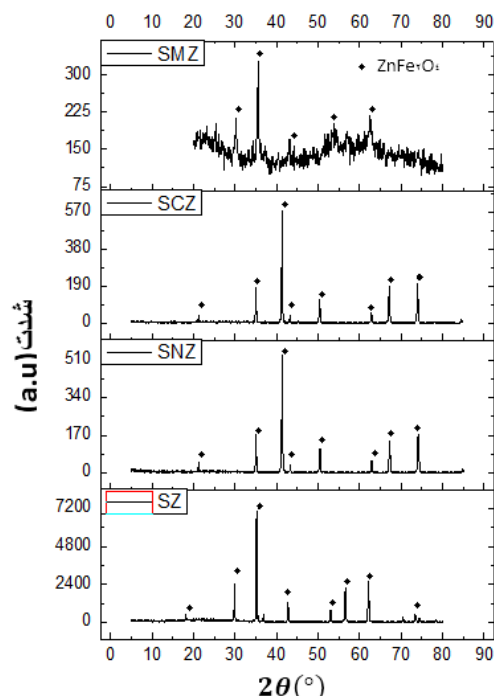


شکل ۲: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های سه تایی SMNZ، SCMZ و SCNZ.



شکل ۳: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های SMNZC2 و SMNZC1.

وجود ندارد. در نمونه SMZ شدت پیک‌ها کمتر است که علت آن دمای کمتر کلسینه است.



شکل ۴: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های دوتایی SMZ، SCZ، SNZ، SZ.

با توجه به شکل ۲ در تمام ترکیب‌ها فاز اسپینل مکعبی بر اساس کارت شماره 00-001-1109 در حد دقت XRD به طور خالص تشکیل شده است. پیک‌های (220)، (311)، (400)، (422)، (511)، (440)، (533) در زوایای 30.06، 43.03، 53.54، 57.16، 62.73، 73.79 در پراش اشعه ایکس مشاهده می‌شود.

با توجه به شکل ۳ در هر دو ترکیب فاز اسپینل مکعبی بر اساس کارت شماره 00-001-1109 در حد دقت XRD به طور خالص تشکیل شده است. پیک‌های (220)، (311)، (400)، (422)، (511)، (440) در زوایای 30.06، 37.12، 43.03، 53.54، 57.16، 62.73 در پراش اشعه ایکس مشاهده می‌شود.

جدول ۲: میانگین اندازه بلورک و فاصله صفحات تمامی نمونه‌ها.

| نام نمونه | اندازه بلورک در جهات کریستالوگرافی [nm] | | | | میانگین اندازه بلورک [nm] | d [Å] |
|-----------|---|-------|-------|-------|---------------------------|-------|
| | (۲۲۰) | (۵۱۱) | (۴۴۰) | (۳۱۱) | | |
| Sz | ۸۳/۹ | ۱۱۴/۲ | ۷۲/۳ | ۵۳/۱ | ۸۰/۸۷ | ۲/۵۵ |
| SNZ | - | - | ۳۹/۳ | ۸۵ | ۶۲/۱۵ | ۲/۹۷ |
| SCZ | - | - | ۴۸ | ۸۵ | ۶۶/۵ | ۲/۹۷ |
| SMZ | ۲۷/۹ | ۱۵/۳ | ۱۴/۵ | ۳۳/۹ | ۲۲/۹ | ۲/۵۲ |
| SCNZ | ۳۳/۴ | ۳۶/۸ | ۲۹ | ۳۳/۹ | ۳۳/۲۷ | ۲/۵۳۰ |
| SCMZ | ۳۳/۴ | ۳۰/۷ | ۵۷/۷ | ۴۲/۳ | ۴۱/۰۲ | ۲/۵۳۳ |
| SMNZ | ۵۵/۶ | ۱۵/۳ | ۱۴/۵ | ۳۳/۹ | ۲۹/۸۲ | ۲/۵۳۴ |
| SMNZC1 | ۴۱/۸ | ۳۰/۷ | ۲۹ | ۴۲/۳ | ۳۵/۹۵ | ۲/۵۳۱ |
| SMNZC2 | ۲۷/۹ | ۱۵/۳ | ۴۳/۳ | ۴۲/۳ | ۳۲/۲ | ۲/۵۴۳ |

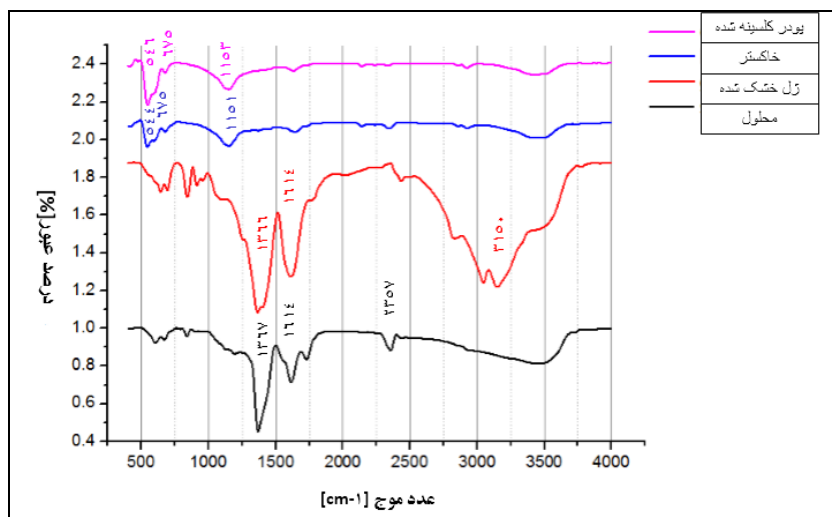
نسبت به کاتیون مس بیشتر است در نتیجه نمونه SMNZ به علت دارا بودن کاتیون‌های منگنز و نیکل بیشترین مقدار d و به همین ترتیب SCNZ به خاطر داشتن دو کاتیون کوچکتر یعنی مس و نیکل کمترین مقدار d را دارد. در نمونه‌های چهارتایی، اندازه بلورک‌ها در محدوده ۳۲ تا ۳۶ nm است. نمونه SMNZC2 که مقدار یون نیکل در آن بیشتر است، اندازه بلورک کوچکتری دارد. فاصله بین صفحات شبکه d در نمونه SMNZC2 بیشتر از SMNZC1 است. در نمونه SMNZC2 به علت کاهش مقدار کاتیون روی، کاتیون‌های Fe^{3+} از جایگاه‌های شبکه هشت‌وجهی وارد جایگاه‌های چهاروجهی می‌شوند و از آنجایی که شعاع یونی Ni بیشتر از Fe^{3+} است در نتیجه باعث افزایش اندازه d می‌شود.

۳-۲- آزمون FTIR نمونه Sz

در شکل ۴ نمونه Sz در حالت‌های محلول، ژل خشک شده، خاکستر حاصل از احتراق و بعد از کلسینه تحت آزمون FTIR در بازه 4000 تا 400 cm^{-1} قرار گرفت. این آزمون برای تایید تغییرات شیمیایی و ساختاری که در پروسه واکنش رخ می‌دهد و جهت تایید نتایج آزمون XRD انجام شد.

با توجه به جدول ۲: میانگین اندازه بلورک و فاصله صفحات و طبق رابطه دبای شرر، اندازه بلورک‌ها برای نمونه‌های تک جزئی و دوجزئی، در محدوده تقریباً ۲۲ تا ۸۱ nm است. اختلاف فاحش اندازه بلورک بین نمونه SMZ و بقیه نمونه‌ها به علت اختلاف دمای کلسینه است. با افزودن یون‌های مس و نیکل به فریت روی اندازه بلورک کاهش یافته است. همچنین مشاهده می‌شود که با افزودن افزودنی فاصله صفحات d افزایش یافته است. فریت روی ساختار اسپینل معکوس دارد که در آن یون‌های روی در جایگاه‌های ۴ وجهی و یون Fe^{3+} در جایگاه‌های ۸ وجهی قرار دارند. با افزودن کاتیون فلزات مس و نیکل و منگنز این یون‌ها جایگزین یون Fe^{3+} در جایگاه‌های هشت‌وجهی می‌شوند [۲۰]. از آنجایی که شعاع یونی کاتیون مس (0.7 \AA)، نیکل (0.78 \AA) و منگنز (0.91 \AA)، از شعاع یونی Fe^{3+} (0.67 \AA) بزرگتر است در نتیجه در اثر این جایگزینی d افزایش می‌یابد.

در نمونه SMZ شاهد کاهش d هستیم ممکن است یون منگنز سه‌ظرفیتی وارد جایگاه‌های ۴ وجهی شده و جایگزین روی شود و به علت شعاع کمتر باعث کاهش d می‌شود. اندازه بلورک‌ها نمونه‌های سه‌تایی بین ۲۹ تا ۳۳ nm است. اندازه بلورک‌ها به علت تفاوت در شعاع کاتیون‌ها و قرارگیری آن در جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی متفاوت است [۲۱]. شعاع یونی کاتیون منگنز نسبت به نیکل و شعاع یونی کاتیون نیکل



شکل ۴: نمودار FTIR نمونه SZ در حالت‌های محلول، ژل، خاکستر حاصل از احتراق و بعد از کلسینه.

دومین جذب در 546 و 544 cm^{-1} رخ می‌دهد که نشان‌دهنده ارتعاشات پیوند Fe-O در جایگاه‌های هشت‌وجهی است. سومین جذب جزئی در 675 cm^{-1} است که نشان‌دهنده ارتعاشات Zn-O در جایگاه‌های هشت‌وجهی است [۲۳].

۳-۳- تصاویر FESEM

تصاویر FESEM نمونه‌های سنتز شده در شکل ۵ مشاهده می‌شود. ابعاد تمامی ذرات زیر 100 nm گزارش شده است. با توجه به این که ابعاد پودر در حد نانو است آگلومراسیون به وضوح در تصاویر دیده می‌شود.

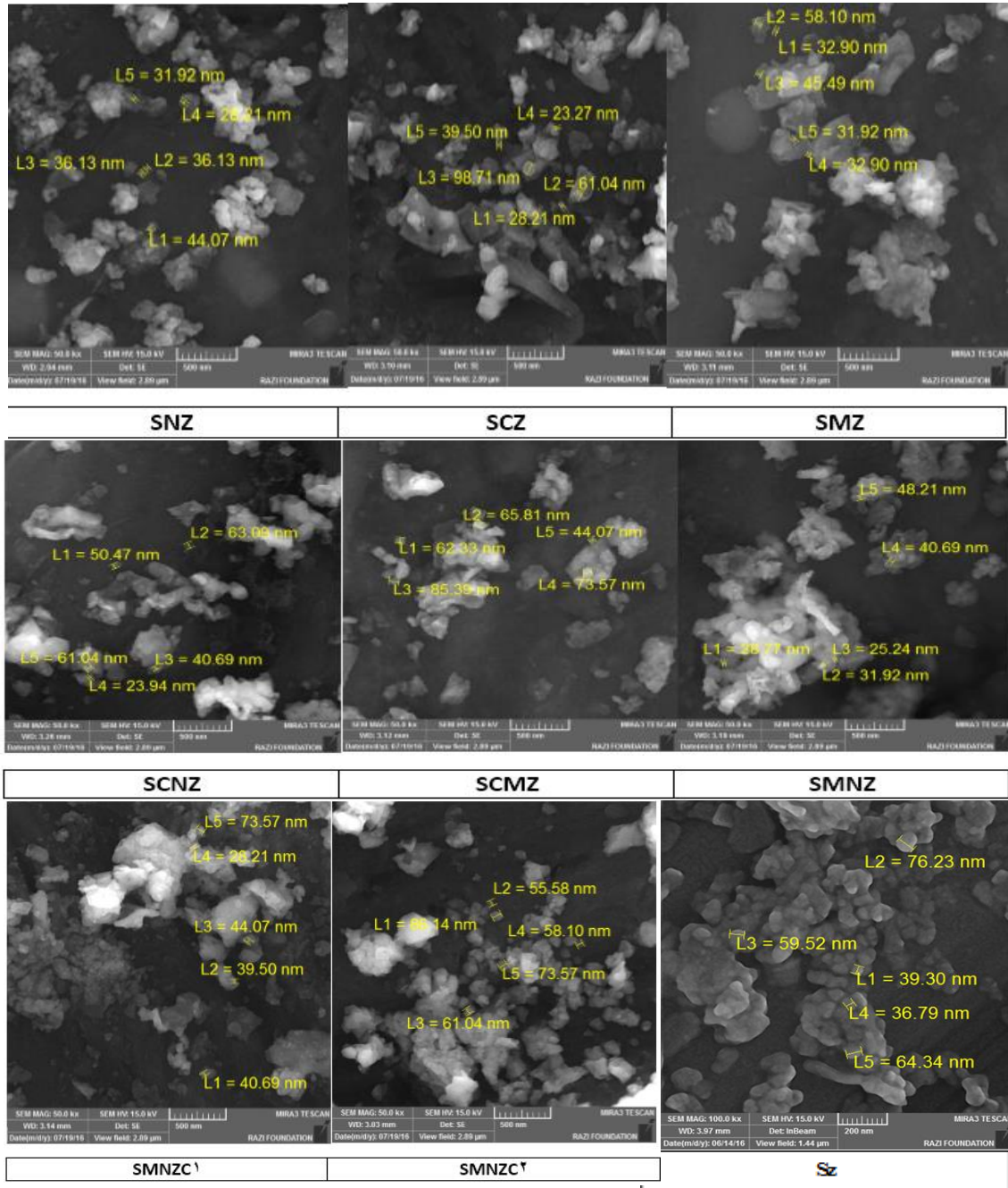
با توجه به شکل ۵ مشاهده می‌شود با افزودن کاتیون فلزات به فریت روی اندازه دانه‌ها ریزتر می‌شود. شکل نمونه‌ها تقریباً کروی است. در مقاله‌های مشابه تصاویری مشابه دیده شد و روند کاهش اندازه دانه‌ها نیز مشابه است [۲۴]. میانگین اندازه ذرات نمونه‌ها در جدول ۳ آورده شده است که میانگین اندازه ذرات نمونه‌های دوتایی در محدوده 35 تا 61 nm است. با افزودن کاتیون فلزات، یون‌های Fe^{3+} با شعاع کوچکتر در جایگاه‌های چهاروجهی جایگزین Zn^{2+} با شعاع بزرگتر می‌شود.

با توجه به منابع پیوندهای موجود در 3150 و 2357 cm^{-1} محلول و ژل خشک شده مربوط به پیوندهای O-H است که مربوط به سوخت اسید سیتریک و یا آب موجود در ترکیب‌ها است. پیوند 1614 cm^{-1} مربوط به پیوند N-H است که متعلق به آمونیاک است. پیوند 1366 و 1367 cm^{-1} مربوط به پیوندهای C-H است که متعلق به سوخت اسید سیتریک است [۲۱]. همان‌طور که می‌بینیم در نمونه‌های کلسینه شده و خاکستر حاصل از احتراق این پیوندها وجود ندارد که نشان از بین رفتن کامل مواد آلی موجود در ترکیب است.

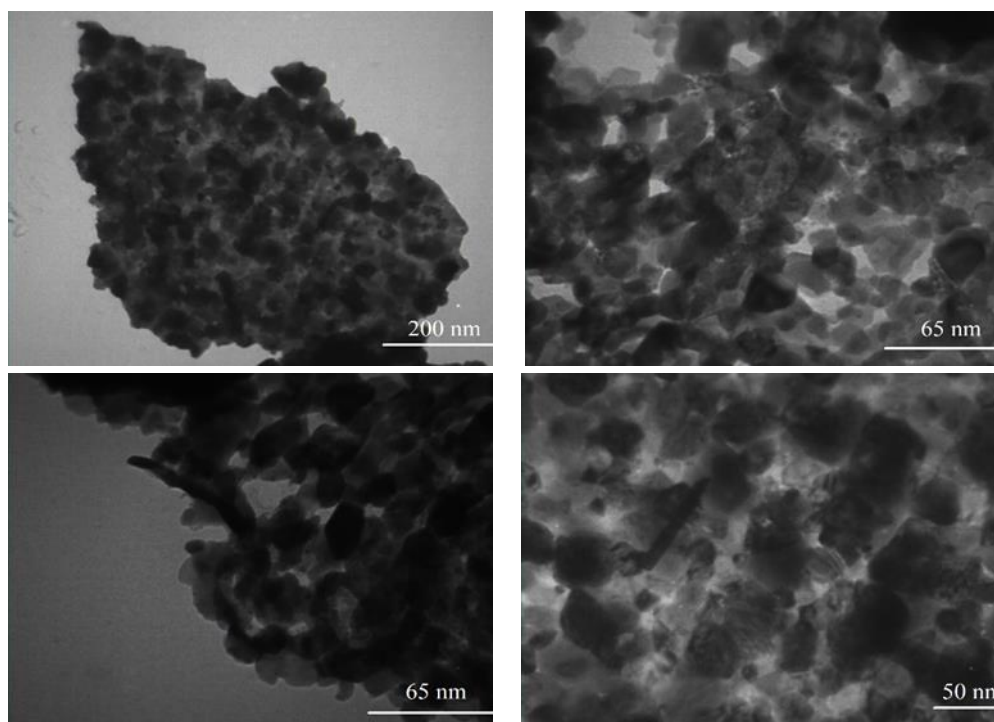
برای اثبات تشکیل ساختار اسپینل از دو پیوند M-O (پیوند فلز با اکسیژن) در بازه 400 – 600 cm^{-1} یاد می‌شود. پیوند Fe-O با عدد موج بالاتر ν_1 و پیوند با عدد موج پایین‌تر ν_2 نامیده می‌شود. جذب در ν_1 مربوط به ارتعاشات پیوند M-O در جایگاه‌های چهاروجهی و ν_2 مربوط به ارتعاشات M-O در جایگاه‌های هشت‌وجهی است [۲۲]. در نمودار رسم شده برای نمونه کلسینه شده و خاکستر حاصل از احتراق اولین جذب در 400 cm^{-1} رخ می‌دهد که نشان‌دهنده ارتعاشات پیوند Fe-O در جایگاه‌های هشت‌وجهی است.

جدول ۳: میانگین اندازه ذرات تمامی نمونه‌ها.

| نام نمونه | S _Z | S _{NZ} | S _{CZ} | S _{MZ} | S _{CNZ} | S _{CMZ} | S _{MNZ} | S _{MNZC1} | S _{MNZC2} |
|--------------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|--------------------|
| میانگین اندازه ذرات [nm] | ۶۱/۰۴۲ | ۳۵/۲۹۲ | ۵۰/۱۴۶ | ۴۰/۲۶۲ | ۴۷/۸۴۶ | ۶۶/۲۳۴ | ۳۴/۹۶۶ | ۴۵/۲۰ | ۶۸/۰۸ |



شکل ۵: تصاویر FESEM تمامی نمونه‌ها.



شکل ۶: تصاویر TEM نمونه SMNZC1.

پودر، جامد، فیلم نازک، تک بلور، مایع و غیره، به کمک VSM با رسم منحنی پسماند، قابل اندازه گیری است. خواص مغناطیسی به عوامل مختلفی همچون ساختار، عیوب، اندازه بلورکها، فشار داخلی و توزیع کاتیونها بستگی دارد. بر طبق قانون نیل گشتاور مغناطیسی کل یک فریت بر طبق فرمول (۳) محاسبه می شود.

$$M = |M_B - M_A| \quad (3)$$

که در آن M_B گشتاور مغناطیسی جایگاه شبکه هشت وجهی و M_A جایگاه شبکه چهاروجهی است. مغناطش اشباع طبق فرمول (۴) محاسبه می شود.

$$M_s = \frac{8M}{a} \quad (4)$$

که در آن M گشتاور کل و a پارامتر شبکه است [۲۵].

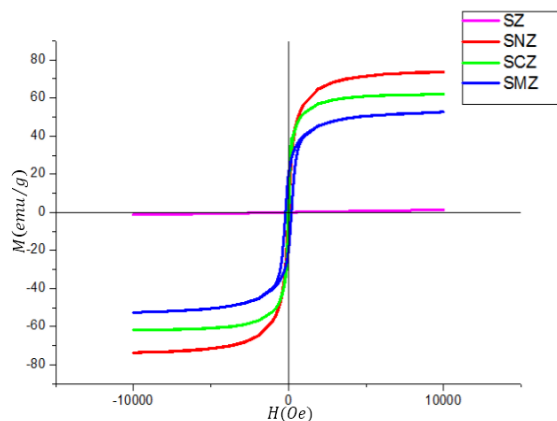
۳-۴- تصاویر TEM

تصاویر TEM مربوط به نمونه فریت چهارتایی نیکل، مس، روی و منگنز ($SMNZC_1$) در شکل ۶ در بزرگنمایی های بالا و پایین مشاهده می شود. برای نمونه $SMNZC_1$ که متشکل از عناصر فلزی متفاوتی است ابعاد تمامی ذرات زیر 100 nm بوده و اندازه ذرات در محدوده 30 nm تا 40 nm است که به خوبی با آنالیز XRD و FESEM مطابقت دارد. همچنین تصاویر TEM نشان می دهد که نمونه حاوی ذرات تقریباً کروی شکل است [۵].

۳-۵- آزمون مغناطیس سنج ارتعاشی VSM

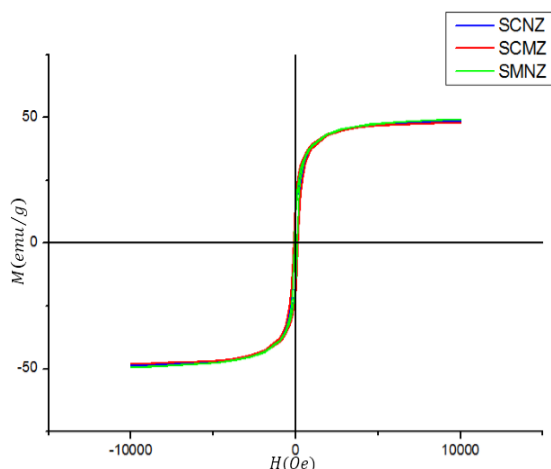
جهت اندازه گیری خواص مغناطیسی از دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (Vibrating Sample Magnetometer)، به کار می رود. رفتار مغناطیسی مواد مختلف دیامغناطیس، پارامغناطیس، فرومغناطیس و غیره، در شکل های مختلف

جایگاه‌های B (هشت‌وجهی‌ها) نسبت به هم آرایش پادفرمغناطیس دارند با این جایگزینی‌ها گشتاور خالص و در نتیجه مغناطش افزایش می‌یابد [۲۷،۲۸].



شکل ۷: نمودار هیستریزس نمونه‌های دوتایی.

همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود خواص مغناطیسی نمونه‌های حاوی سه کاتیون تقریباً مشابه یکدیگر است. با توجه به باریک بودن نمودارها می‌توان نتیجه گرفت که این ترکیب‌ها خواص مغناطیسی نرم دارند. S_{MNZ} بیشترین مقدار M_s را دارد که به علت بالا بودن گشتاور کاتیون‌های منگنز و نیکل گشتاور کل بالا رفته و در نتیجه آن مغناطش اشباع افزایش می‌یابد.



شکل ۸: نمودار هیستریزس نمونه‌های سه‌تایی.

با توجه به نمودارهای هیستریزس شکل‌های ۶ تا ۸ تمامی نمودارها حالت نرمال S شکل دارند و این نشان می‌دهد همه نمونه‌ها خاصیت فری مغناطیس دارند [۲۳]؛ و سه خاصیت مغناطیسی مغناطش اشباع M_s ، مغناطش پسماند M_r و وادارندگی H_c نانوفريت‌های ساخته شده در جدول ۴ آورده شده است.

جدول ۴: مغناطش اشباع، مغناطش پسماند و وادارندگی نمونه‌ها.

| نام نمونه | M_s | M_r | H_c |
|-------------|-------|-------|-------|
| S_z | ۱/۳ | ۰/۰۱۵ | ۴۳ |
| S_{NZ} | ۷۳ | ۸/۷۳ | ۳۵ |
| S_{CZ} | ۶۲ | ۸/۸۱ | ۲۵ |
| S_{MZ} | ۵۲ | ۲۰ | ۱۹۵ |
| S_{CNZ} | ۴۸ | ۱۳/۶ | ۹۳ |
| S_{CMZ} | ۴۷ | ۱۸/۷ | ۱۳۵ |
| S_{MNZ} | ۴۹ | ۱۳/۶ | ۷۷ |
| S_{MNZC1} | ۵۱ | ۱۴/۳ | ۶۱ |
| S_{MNZC2} | ۵۵ | ۱۳/۵۶ | ۸۱ |
| O_{MNZC2} | ۵۲ | ۶/۹ | ۶۲/۶ |
| G_{MNZC2} | ۵۲ | ۱۳/۲ | ۱۰۱ |

نمودار هیستریزس نمونه‌های دوتایی در شکل ۷ نشان داده شده است. نمودارهای باریک این نمونه‌ها نشان می‌دهد که این فریت‌ها جز مواد مغناطیسی نرم هستند [۲۶]. در نمودار مشاهده می‌شود با افزودن کاتیون‌های فلزات به فریت روی M_s افزایش می‌یابد. روی یک یون غیر مغناطیسی است و در ساختار اسپینل تمایل به قرارگیری در جایگاه‌های چهاروجهی را دارد اما یون‌های دیگر تمایل به قرارگیری در هشت‌وجهی‌ها را دارند در نتیجه با افزودن کاتیون‌ها نیمی از یون‌های Fe^{3+} از هشت‌وجهی‌ها به چهاروجهی‌ها منتقل می‌شوند. چون جایگاه‌های شبکه A (چهاروجهی‌ها) و

یکدیگر را خنثی می کنند و گشتاور کل مربوط به کاتیون های نیکل و مس و آهن در هشت وجهی ها است. از آنجایی که گشتاور نیکل بیشتر از مس است در نتیجه مغناطش اشباع آن نیز بیشتر است.

همچنین احتمال می رود کاتیون های منگنز وارد جایگاه های چهاروجهی شده اند در نتیجه به علت گشتاور بالا کاتیون منگنز، گشتاور چهاروجهی ها و هشت وجهی ها تا حد زیادی یکدیگر را خنثی می کنند و گشتاور کل کاهش می یابد. یکی از عوامل مؤثر در H_c اندازه دانه است. با توجه به تصاویر FESEM با افزایش اندازه دانه H_c افزایش می یابد. با افزودن افزودنی به فریت روی اندازه دانه کاهش یافته و H_c نیز کاهش می یابد [۲۳]. نمونه های S_{CZ} و S_{NZ} نسبت به نمونه S_Z اندازه دانه کوچکتری دارند در نتیجه H_c آن ها نیز کمتر است.

۳-۶- آزمون بردار شبکه VNA

از این آنالیز برای محاسبه خواص دی الکتریک نمونه ها استفاده می شود. با استفاده از داده ها و فرمول (۵) می توان ضریب انعکاس نمونه ها را محاسبه کرد:

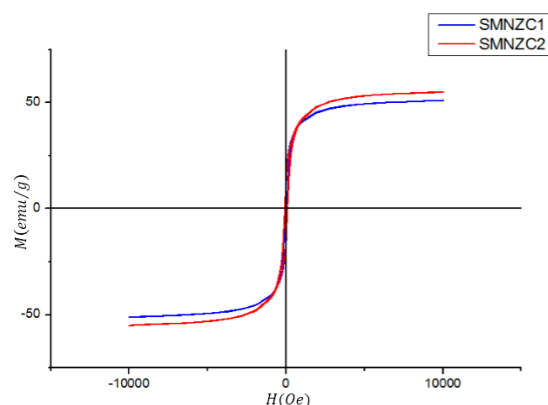
$$RL = 20 \log \frac{\left| \frac{\mu_r \tanh(j \frac{2\pi ft}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r}) - 1}{\mu_r \tanh(j \frac{2\pi ft}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r}) + 1} \right|}{\left| \frac{\mu_r \tanh(j \frac{2\pi ft}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r}) + 1}{\mu_r \tanh(j \frac{2\pi ft}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r}) - 1} \right|} \quad (5)$$

که در آن c سرعت موج الکترومغناطیس در فضای آزاد، f بسامد موج الکترومغناطیس برخوردی، t ضخامت نمونه، ϵ_r و μ_r به ترتیب گذردنی نسبی و نفوذپذیری نسبی است.

با توجه به شکل ۱۰ نمونه های S_Z و S_{CZ} یک پیک جذب موج در بازه ۱۱ GHz تا ۱۲ دارند. در نمونه های S_{MZ} و S_{NZ} هیچ گونه پیکی مشاهده نمی شود. در همه نمونه ها با افزایش فرکانس کاهش RL مشاهده می شود. کمترین RL مربوط می شود به فریت روی در فرکانس ۱۱/۶۴ GHz و برابر با ۱۳ dB- است.

با توجه به جدول ۴ مشاهده می شود H_c در نمونه های S_{CMZ} ، S_{CMZ} ، S_{MNZ} به ترتیب کاهش می یابد. با توجه به این که اندازه بلورک ها در حد نانومتر است و با افزایش اندازه بلورک، H_c افزایش می یابد.

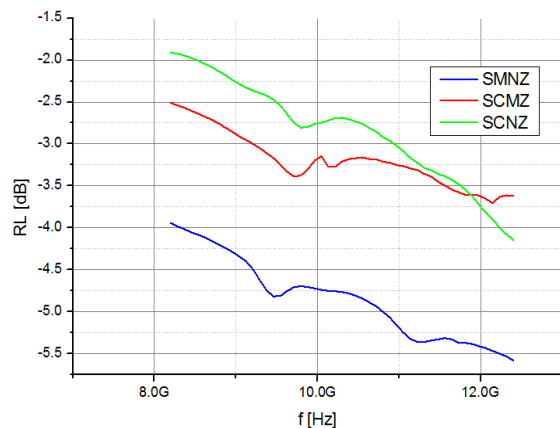
با توجه به شکل ۹ مشاهده می شود نمونه های چهارتایی حاوی نیکل بیشتر خواص بهتری چون مغناطش اشباع بالاتر و مغناطش پسماند کمتر از خود نشان می دهد. در نمونه S_{MNZC2} نیکل بیشترین سهم در کاتیون های دوظرفیتی را داراست نیکل به علت داشتن گشتاور مغناطیسی بالاتر $2 \mu_B$ باعث بالا رفتن گشتاور جایگاه شبکه هشت وجهی می شود و طبق فرمول (۳) در نتیجه آن گشتاور کل بالا رفته و طبق فرمول (۴) باعث بالا رفتن M_s می شود.



شکل ۹: نمودار هیستریزس نمونه های چهارتایی.

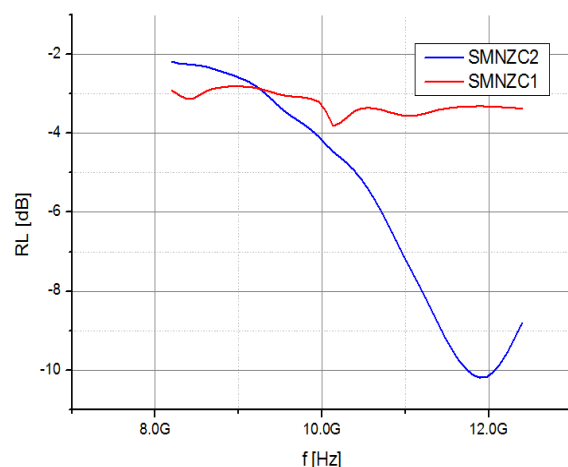
گشتاور یون Ni^{2+} برابر با $2 \mu_B$ ، گشتاور Cu^{2+} برابر با $1 \mu_B$ ، گشتاور Zn^{2+} برابر با $1 \mu_B$ ، گشتاور Mn^{2+} برابر با $2 \mu_B$ و گشتاور Mn^{3+} برابر با $4 \mu_B$ است. بر این اساس در نمونه S_Z ساختار به صورت اسپینل نرمال است و گشتاور اسپین تنها در آن صفر است. در نمونه های S_{CZ} و S_{NZ} کاتیون روی به همراه قسمتی از کاتیون های آهن در جایگاه های چهاروجهی و کاتیون های مس و نیکل در جایگاه های هشت وجهی قرار می گیرند از آنجایی که دو جایگاه چهاروجهی ها و هشت وجهی ها نسبت به هم آرایش پادرومغناطیس دارند در نتیجه گشتاور کاتیون آهن در دو جایگاه قسمتی از گشتاور

ساختار وجود دارند این عامل باعث ایجاد جهش الکترون می شود که در اثر کاهش مقاومت الکتریکی RL کاهش می یابد. از طرف دیگر مقدار HC نمونه SMNZ کمتر از دو ترکیب دیگر است این عامل هم به کاهش RL کمک می کند. حداقل RL مربوط به نمونه SMNZ در فرکانس ۱۲/۴ GHz و برابر با ۵/۴۶ dB است.



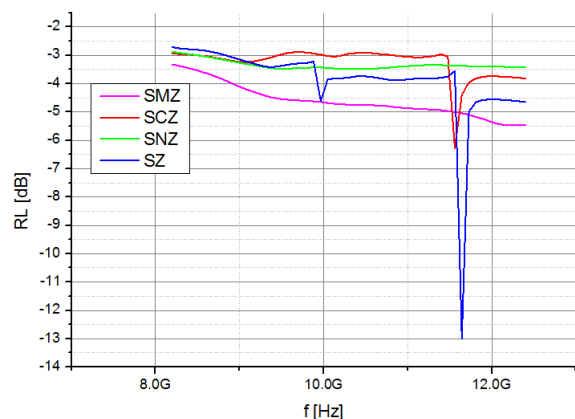
شکل ۱۱: نمودار ضریب افت بازگشتی نمونه های سه تایی.

با توجه به شکل ۱۲ مشاهده می شود نمونه دارای درصد نیکل بیشتر در بازه حدودی ۹/۳ تا ۱۲ GHz جذب بالاتری دارد. ولی در فرکانس های کمتر از ۹/۳ GHz معکوس است. نمونه SMNZC2 دارای یک پیک جذب در فرکانس حدودی ۱۲ GHz دارد. کمترین جذب مربوط به نمونه SMNZC2 در فرکانس ۱۱/۹ و برابر با ۱۰/۱۸ dB است.



شکل ۱۱: آزمون VNA نمونه های چهار تایی.

بعضی از کاتیون ها در ساختار فریت ها می توانند به صورت چند ظرفیتی حضور داشته باشند [۲۹]. از جمله این کاتیون ها می توان به $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ ، $Cu^{+}-Cu^{2+}$ ، $Mn^{2+}-Mn^{3+}$ اشاره کرد. این جهش الکترونی در ساختار فریت باعث کاهش مقاومت الکتریکی و در نتیجه آن افزایش تلفات الکترومغناطیس شود [۲۷]. در تمام بازه فرکانسی به جز فرکانس حدودی ۱۱/۵ GHz، RL نمونه SMNZ مقدار کمتری دارد که به علت وجود کاتیون Mn با ظرفیت های گوناگون در ساختار شبکه است که باعث افزایش RL می شود. فریت روی احتمال می رود به علت وجود یون آهن به صورت ۳ ظرفیتی و ۲ ظرفیتی RL کاهش یافته است. RL به میزان زیادی به ضخامت نمونه ها بستگی دارد یکنواخت نبود ضخامت نمونه ها می تواند باعث ایجاد خطا در نتایج شود [۳۰، ۳۱].



شکل ۱۰: نمودار ضریب افت بازگشتی نمونه های دو تایی.

در شکل ۱۱ مقدار افت بازگشتی نمونه های سه تایی رسم شده است. جذب موج ترکیبات سه تایی کمتر از ترکیبات دو تایی است. یکی از عوامل مؤثر در جذب امواج رادار میدان پسماندزدا است هر چه میدان پسماندزدا کمتر باشد RL بیشتر است. در نمونه های سه تایی به افزایش HC، RL کاهش می یابد [۳۲]. نمونه SMNZ بیشترین و نمونه SCNZ کمترین جذب را از خود نشان می دهد. نمونه ها دارای یک پیک جذب در بازه ۹ تا ۱۰ GHz هستند. همان طور که گفته شد کاتیون های منگنز و مس به صورت چند ظرفیتی در

- جذب امواج رادار نمونه SZ از بقیه نمونه‌های ساخته شده بالاتر است. کمترین RL مربوط می‌شود به فریت روی در فرکانس ۱۱/۶۴ GHz و برابر با ۱۳ dB است.

مراجع

- [۱] شهرزاد محسنی، فاطمه میرجلیلی، صاحبعلی منافی، "سنتر و مشخصه‌یابی نانوساختارهای فریت نیکل با استفاده از روش سونوشیمیایی و بررسی خواص مغناطیسی آن" مجله علمی پژوهشی نانومواد، شماره ۳۲، ۱۳۹۶، ۲۹۱-۳۰۰.
- [2] M.K. Shobana, K. Kim, J.H. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **108**, 2019, 100.
- [۳] کاوه کلاه‌گر آذری، مه‌ری مشهدی، جواد فهم، "بررسی جذب امواج راداری در نانوکامپوزیت‌های مگنتیت-پلی پیرول/اپوکسی" مجله علمی پژوهشی نانومواد، شماره ۳۵، ۱۳۹۷، ۱۴۹-۱۴۱.
- [4] V.J. Angadi, B. Rudraswamy, K. Sadhana, K. Praveena. *Magnetism and Magnetic Materials*, **409**, 2016, 111.
- [5] P. Hu, H.B. Yang, D.A. Pan, H. Wang, J.J. Tian, S.G. Zhang, X.F. Wang, A.A. Volinsky, *Magnetism and Magnetic Materials*, **322**, 2010, 173.
- [6] B. Bhamini, T.T. Michelle, S. Anandan, *Results in Physics*, **7**, 2017, 345.
- [7] R. Valenzuela, "Magnetic ceramics" Cambridge University Press, **4**, 2005.
- [8] J.S. Miller, M. Drillon, "Magnetism, Nanosized Magnetic Materials" Wiley-VCH, 2002.
- [9] A. Goldman, "Modern ferrite technology" Springer Science & Business Media, 2006.
- [10] A. Poorbafrani, E. Kiani, *Magnetism and Magnetic Materials*, **416**, 2016, 10.
- [11] L. Chauhan, A. K. Shukla, K. Sreenivas, *Ceramics International*, **42**, 2016, 12136.
- [12] M. Kurian, D. Nair, *Saudi Chemical Society*, **20**, 2016, 517.
- [13] V.J. Angadi, B. Rudraswamy, K. Sadhana, K. Praveena, *Magnetism and Magnetic Materials*, **409**, 2016, 111.
- [14] J. Dantas, E. Leal, A.B. Mapossa, D.R. Cornejo, A.C.F.M Costa, *Fuel*, **191**, 2017, 463.
- [15] T. Tangcharoen, A. Ruangphanit, W. Pecharapa, *Ceramics International*, **39**, 2013, 239.
- [16] A. Sutka, G. Mezinskis, M. Zamovskis, D. Jakovlevs, I. Pavlovska, *Ceramics International*, **39**, 2013, 8499.
- [17] S.S. Ebrahimi, S.M. Masoudpanah, H. Amiri, M. Yousefzadeh, *Ceramics International*, **40**, 2014, 6713.
- [18] L.Z. Li, Z. Yu, Z.W. Lan, K. Sun, C.J. Wu, *Ceramics International*, **40**, 2014, 13917.
- [19] K.H. Wu, T.H. Ting, M.C. Li, W.D. Ho, *Magnetism and Magnetic Materials*, **298**, 2006, 25.
- [20] L. Zhong, Y. Zhong, Z. Lan, K. Sun, C. Wu, *Ceramics International*, **40**, 2014, 13917.
- [21] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, *Chemical Education*, **39**, 1962, 546.
- [22] C.S. Sridhar, C.S. Lakshmi, G. Govindraj, S. Bangaraju, L. Satyanarayana, D. Potukuchi, *Physics and Chemistry of Solids*, **92**, 2016, 70.
- [23] T. Tangcharoen, A. Ruangphanit, W. Pecharapa, *Ceramics International*, **39**, 2013, 239.
- [24] A.V. Raut, R. S. Barkule, D. R.Shengule, K.M. Jadhav, *Magnetism and Magnetic Materials*, **358**, 2014, 87.
- [25] Y. Liu, S. Wei, B. Xu, Y. Wang, H. Tian, H. Tong, *Magnetism and Magnetic Materials*, **349**, 2014, 57.
- [26] P.K. Roy, B. B. Nayak, J. Bera, *Magnetism and Magnetic Materials*, **320**, 2008, 1128.

نتایج حاصل از این مقاله، تحقیقات وو و همکارانش را در مورد ایجاد میدان پسماندزای بیشتر توسط سوخت اسید سیتریک در فریت‌های چندتایی را تایید می‌کند. همچنین فریت‌های تهیه شده به روش سل-ژل احتراقی خواص مطلوب تری نسبت به روش‌های ماکروویو و هم‌رسوبی داشته است که با تحقیقات کوریان و همکارانش مطابقت دارد. در مقاله حاضر ساخت فریت نیکل روی با سوخت اسید سیتریک مغناطش اشباع بسیار بالاتری نسبت به فریت نیکل ساخته شده توسط چاوهان و همکارانش داشته که نشان دهنده اثر مثبت ترکیبات چندگانه ایجاد شده در فریت‌های نرم است.

۴- نتیجه گیری

- نانوفریت‌های ترکیبی به روش ساده سل-ژل احتراقی به دلیل کنترل استوکیومتری خوب و تولید ذرات بسیار ریز در یک زمان نسبتاً کوتاه و در دمای پایین سنتز شدند.

- طبق نتایج XRD نانوپودرهای فریت‌های اسپینل به صورت خالص سنتز شده و اندازه بلورک‌های پودرهای ساخته شده حدوداً بین ۲۲ تا ۸۱ nm است آزمون FT-IR برای تایید تغییرات شیمیایی و ساختاری که در پروسه واکنش رخ می‌دهد، انجام شد و نتایج ساختاری آزمون XRD را تایید و تکمیل نمود. طبق تصاویر FESEM اندازه ذرات تمامی نمونه‌ها کمتر از ۱۰۰ nm است و تاییدکننده آنالیز XRD است.

- بر حسب نتایج TEM برای نمونه SMNZCl اندازه ذرات در محدوده ۳۰ تا ۴۰ nm و شکل ذرات تقریباً کروی است که به خوبی با آنالیز XRD و FESEM مطابقت دارد.

- در تمامی نمونه‌ها افزودن کاتیون فلزات واسطه به فریت روی خالص منجر به بهبود خواص مغناطیسی می‌شود و از بین سه سوخت مورد استفاده، اسید سیتریک مطلوب‌ترین خواص را ایجاد می‌سازد. مطلوب‌ترین خواص مغناطیسی در نمونه SNZ با مغناطش اشباع ۷۳ emu/g و میدان پسماندزدا ۳۵ Oe است.

- [30] A.R. Bueno, M.L. Gregori, M.C. Nobrega, *Magnetism and Magnetic Materials*, **320**, 2008, 864.
- [31] J.P. Liu, E. Fullerton, O. Gutfleisch, D.J. Sellmyer "Nanoscale magnetic materials and applications" Springer Science Business Media, LLC, 2009.
- [32] J.C. Apesteguy, A. Damiani, D. DiGiovanni, S.E. Jacobo, *Physica B: Condensed Matter*, **404**, 2009, 2713.
- [27] V.J. Angadi, B. Rudraswamy, K. Sadhana, K. Praveena, *Magnetism and Magnetic Materials*, **409**, 2016, 111.
- [28] M. Soka, R. Dosoudil, M. Usakov, *Acta Physica Polonica A*, **131**, 2016, 13.
- [29] J.S. Hardy, C.A. Coyle, J.F. Bonnett, J.W. Templeton, N.L. Canfield, D.J. Edwards, S.M. Mahserejian, L. Ge, B. J. Ingram, J.W. Stevenson, *Material Chemistry A*, **6**, 2018, 1787.