

ارزیابی اثر جانمایی کاتیون روی بر جذب مایکروویو، خواص ساختاری و مغناطیسی فریت نیکل سنتز شده به روش سل-ژل

شیرین طهماسبی^۱، رضا ابراهیمی کهریزسنگی^{۲*}، علی قاسمی^۳، ابراهیم قاسمی^۴

۱ و ۴- فارغ التحصیل کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

۲- استاد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

۳- دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، ایران

*عهده دار مکاتبات: rezaebrahimiir@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۲/۲۵، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۷/۳۰)

چکیده: در این پژوهش تأثیر افزودن کاتیون روی به جای کاتیون نیکل بر خواص ساختاری و مغناطیسی فریت نیکل تهیه شده به روش سل-ژل، مورد بررسی قرار گرفت. از آزمون پراش پرتوایکس، میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدان، طیفسنجی تفکیک انرژی، طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز، دستگاه مغناطومتر نمونه ارتعاشی و آنالیز کننده شبکه برداری به منظور بررسی ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی و جذب امواج مایکروویو ذرات فریت تهیه شده استفاده شد. دمای تک فاز برای فریت نیکل آلائیده شده با کاتیون روی، 1200°C تشخیص داده شد. برای نمونه‌های آلائیده شده نیز تک فاز فریت بدون هیچ گونه ناخالصی و فاز ثانویه حاصل شد. تصاویر حاصل از میکروسکپ الکترونی روبشی، افزایش اندازه ذرات با افزایش میزان جانمایی کاتیون روی را نشان داد. نمودارهای طیفسنجی تفکیک انرژی افزایش پیک کاتیون روی و کاهش اندازه پیک کاتیون نیکل را با افزایش میزان جانمایی نشان داد. نمودارهای تبدیل فوریه مادون قرمز در تأیید نتایج الگوهای پراش پرتوایکس نشان‌دهنده تشکیل فاز اسپینلی و قرارگیری کاتیون‌های فلزی در ساختار اسپینلی ترکیب می‌باشد. منحنی‌های پسماند مغناطیسی، افزایش مغناطش اشباع و مغناطش باقیمانده تا ترکیب $x=0/6$ و سپس کاهش آن‌ها را تا ترکیب $x=1$ نشان داد. نیروی پسماندزای مغناطیسی همواره روند کاهشی را تا ترکیب $x=0/8$ و سپس افزایش در ترکیب $x=1$ را داشته است. نمودارهای تلفات انعکاسی برحسب فرکانس برای نمونه‌های آلائیده شده نشان‌دهنده افزایش میزان جذب امواج مایکروویو می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: فریت نیکل، فریت روی، نیروی پسماندزا، مغناطش.

۱- مقدمه

مقاومت ویژه زیاد، جریان گردابی پایین و کاربردهای بالقوه دیگر در شاخه‌های علمی مختلف دارای اهمیت بسیار زیادی می‌باشد [۱]. توزیع کاتیون‌ها در مکان‌های بین شبکه‌ای در ساختار فریت‌های اسپینلی می‌تواند به روش ساخت نمونه‌ها وابسته باشد. بلورهای فریت‌های اسپینلی دارای گروه فضایی Fd3m بوده و همچنین دارای ۳۲ اتم اکسیژن می‌باشند.

فریت نیکل دارای ساختار اسپینل معکوس می‌باشد. به طوری که یون‌های نیکل در مکان‌های اکتاهدرال (B) قرار گرفته‌اند. در حالی که یون‌های آهن (Fe^{3+})، در هر دو مکان اکتاهدرال (B) و تتراهدرال (A) به صورت یکسان قرار می‌گیرند. فریت نیکل به دلیل دارا بودن نفوذپذیری مغناطیسی زیاد، مغناطش اشباع بالا،

شروع به غلیظ شدن کرد. با دادن حرارتی در حدود 120°C به سل تهیه شده و زمان کافی، عملیات پیرسازی انجام شد و در نهایت یک ژل خشک شده ایجاد شد. ژل به صورت کامل خشک شد و سپس در هاون به صورت ملایم نرم شد. پس از نرم کردن پودر حاصل در دمای 1200°C تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. تمامی نمونه‌های تهیه شده در کوره تحت عملیات حرارتی قرار گرفته و پس از خشک شدن کوره به منظور انجام آنالیزهای مختلف جمع آوری شده و مورد بررسی قرار گرفتند. ذرات فریت نیکل آلاییده شده با کاتیون روی در مقادیر مختلفی از کاتیون روی ($\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) ۱ و $0/8$ ، $0/6$ ، $0/4$ ، $0/2$ ، $x=0$ تهیه شدند. ذرات با استفاده از دستگاه دیفرکتومتر اشعه ایکس فیلیپس با تابش $\text{CuK}\alpha$ و مشخصات (40 kV ، 30 mA) تحت آزمون پراش اشعه ایکس قرار گرفتند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به کمک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل ۴۱۶۰-S، ساخت شرکت هیتاچی^۲ تهیه شد. از دستگاه طیف سنج تبدیل فوریه مادون قرمز شرکت جسکو (مدل Plus ۶۸۰) در محدوده عدد موجی $40000-400\text{ cm}^{-1}$ استفاده شد. با کمک دستگاه مغناطومتر نمونه ارتعاشی^۳ (VSM) مدل Kavir magnet ساخت ایران و شرکت کویرکوشان، خواص مغناطیسی ذرات فریت نیکل آلاییده شده با روی با اعمال میدان مغناطیسی تا 15 kOe اندازه گیری شد. بررسی خواص تلفات انعکاس نمونه‌ها توسط دستگاه تحلیلگر شبکه برداری مدل HP 8722 ET انجام شد.

۳- نتایج و بحث

الگوهای پراش پرتو ایکس برای تمامی نمونه‌های جانمایی شده و به ازای مقادیر مختلف استوکیومتری در شکل ۱ نشان داده شده است. تک فاز خالص فریت نیکل بدون هیچ گونه اثری از فازهای اضافی تشکیل شده و صفحات مربوط به این پیک‌ها به تفکیک مشخص شده است.

پیک‌های ظاهر شده در این الگوها به ترتیب در زوایای حدود

سلول واحد دارای ۳۲ مکان اکتاهدرا (۱۶c و ۱۶d) و ۶۴ مکان تتراهدرا (۴af و ۸b و ۸a) است. در ساختار اسپینلی تنها یک هشتم از مکان‌های تتراهدرا در دسترس و نصف مکان‌های اکتاهدرا اشغال می‌شوند. در ساختار اسپینلی فریت نیکل، یون‌های نیکل دارای مکان‌های ترجیحی قوی برای مکان‌های اکتاهدرا (B) در تشکیل آرایش معکوس اسپینلی هستند. درحالی‌که گزارش‌هایی مبنی بر وجود ساختار اسپینلی جزئی معکوس نیز ارائه شده است [۲-۳].

فریت‌های نیکل - روی دارای اهمیت بسیار زیادی در مباحث علمی و کاربردهای صنعتی می‌باشند [۴]. این مواد به عنوان فریت‌های فرکانس بالا برای هسته‌های ترانسفورماتورها، آنتن‌های میله‌ای، هسته‌های فرکانس رادیویی و اخیراً به عنوان مواد جاذب امواج راداری (RAM) مورد استفاده قرار می‌گیرند. این مواد دارای خاصیت تغییر انرژی تابشی الکترومغناطیسی توسط انرژی گرمایی بوده و در کاربردهایی نظیر ارتباطات در تلفن‌های همراه و آنتن‌های گیرنده - فرستنده نیز استفاده می‌شوند [۵].

۲- مواد و روش انجام کار

به منظور ساخت ذرات فریت نیکل آلاییده شده با کاتیون روی با فرمول ملکولی $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ و به ازای ۱ و $0/8$ ، $0/6$ ، $0/4$ ، $x=0$ ، که به روش سل-ژل تهیه شدند، از مواد اولیه با خلوص ۹۹/۹٪ استفاده شده است. ابتدا نیترا آهن، کلرید نیکل و نیترا روی (در مواردی که آلایش لازم بود)، در مقدار مشخصی از آب دو بار تقطیر شده به صورت کامل حل شد و یک محلول کاملاً همگن از نمک‌های فلزات مزبور تهیه شد. به منظور حل شدن کامل نمک‌ها در آب و ایجاد یک سل کاملاً همگن، در حین هم خوردن محلول بر روی هم زن، از حرارت 40°C نیز استفاده شد. این مرحله به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد. سپس محلول سل حاصل خشک شده و به دمای محیط رسید. سپس سل حاصل را گرم نموده تا عملیات پیرسازی انجام شود. با بالا رفتن دمای سل، ویسکوزیته محلول بالا رفته و محلول

پارامتر شبکه برای فریت‌های نیکل آلائیده شده با کاتیون روی تهیه شده به روش سل-ژل به ازای مقادیر مختلف جانمایی در جدول ۱ آورده شده است. پارامتر شبکه‌های مکعبی از رابطه ۲ به دست می‌آید [۷].

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

که d ، فاصله بین صفحات کریستالی؛ a ، پارامتر شبکه؛ h ، k و l اندیس‌های میلر برای پیک‌های پراش پرتو ایکس می‌باشند.

جدول (۱): مقادیر اندازه کریستالیت و پارامترهای شبکه به ازای مقادیر

مختلف جانمایی

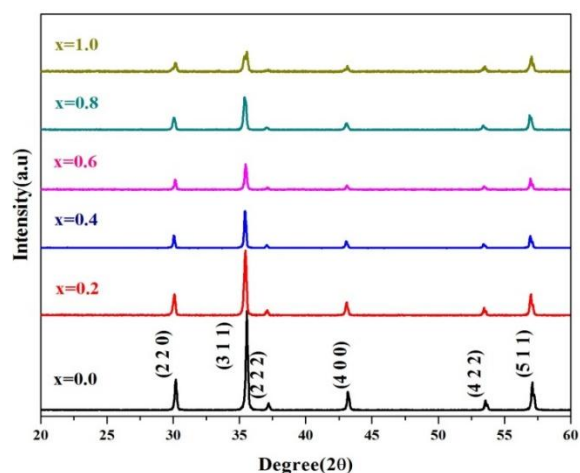
$Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$	$x=0$	$x=0/2$	$x=0/4$	$x=0/6$	$x=0/8$	$x=1$
پارامتر شبکه (a)	۸/۳۳	۸/۳۵	۸/۳۷	۸/۴۰	۸/۴۱	۸/۴۳
اندازه کریستالیت (D)	۳۵	۳۶	۳۸	۳۹	۴۱	۴۳

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ذرات فریت با فرمول ملکولی $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ و به ازای ۱ و $0/8$ ، $0/6$ ، $0/4$ ، $0/2$ ، $x=0$ در شکل ۲ نشان داده شده است.

در تصاویر، مورفولوژی‌های گوناگون از جمله گوشه‌ای و تیغه دار مشاهده می‌شود و اندازه ذرات با شیب بسیار ملایمی افزایش ناچیزی داشته است، به طوری که افزودن کاتیون روی تنها بر روی اندازه ذرات فریت نیکل تا حدودی تأثیر گذار بوده است و مورفولوژی ذرات را تحت تأثیر قرار نداده است. تغییرات اندازه ذرات با جانمایی کاتیون روی در ترکیب مورد بررسی قرار گرفت به طوری که برای ذرات فریت خالص^۵ نیکل، اندازه ذرات در محدوده $420 - 360$ nm قرار گرفتند. با جانمایی کاتیون روی در ساختار، برای ۱ و $0/8$ ، $0/6$ ، $0/4$ ، $0/2$ ، $x=0$ به ترتیب محدوده اندازه ذرات^۵ در بازه‌های $430 - 380$ nm، $435 - 375$ nm، $440 - 370$ nm، $450 - 385$ nm و $460 - 390$ nm قرار گرفتند. از آنجاکه نمونه‌های تهیه شده در دمای $1200^\circ C$ تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند، این دما فرصت و شرایط مساعدی را برای رشد ذرات فریتی در جهت‌های مستعد کریستالوگرافی فراهم کرده است. با افزایش دمای زینتر، مرزخانه‌ها حرکت کرده و عیوب شبکه‌ای از بین رفته و ذرات رشد می‌کنند. همچنین از

$2\theta = 30/5$ ، $35/7$ ، $36/8$ ، $43/4$ ، $54/3$ ، $57/2$ ترتیب مربوط به صفحات (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۲۲۰) می‌باشد.

تمامی پیک‌های ظاهر شده با الگوی مرجع از انجمن مواد و آزمون آمریکا با شماره Card no 00-010-03225JCPDS مطابقت داشت. تمامی نمونه‌های فریت نیکل آلائیده شده با کاتیون روی در دمای $1200^\circ C$ به مدت یک ساعت زینتر^۲ شدند.



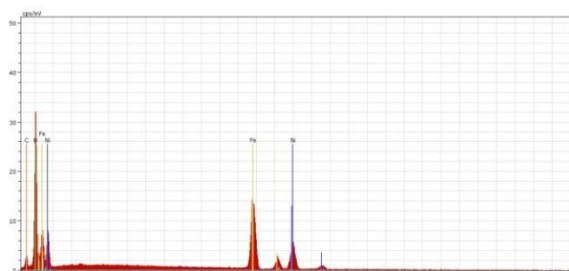
شکل (۱): الگوهای پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های مختلف و به ازای مقادیر مختلف جانمایی

اندازه کریستالیت^۴ نمونه‌های فریت نیکل آلائیده شده بر طبق فرمول شرر که در زیر مشخص شده است، محاسبه شد [۶].

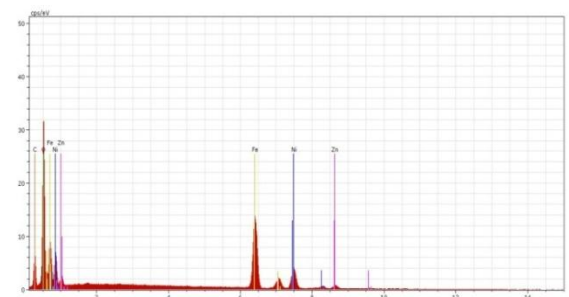
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

که λ ، طول موج پراش پرتو ایکس؛ β ، پهنای پیک در نصف شدت ماکزیمم برای صفحه (۳۱۱)؛ $0/9$ ، ثابت شرر و θ زاویه پراش پرتو ایکس است. اندازه کریستالیت‌ها و پارامترهای شبکه بر مبنای پیک (۳۱۱) در جدول ۱ نشان داده شده است. اندازه کریستالیت برای فریت خالص نیکل تقریباً برابر با 35 nm به دست آمد و با افزایش جانمایی کاتیون روی در ساختار ترکیب، اندازه کریستالیت‌ها روند افزایشی داشته‌اند به طوری که برای نمونه تهیه شده با نسبت استوکیومتری $x=1$ به مقدار تقریباً 43 nm رسیده است.

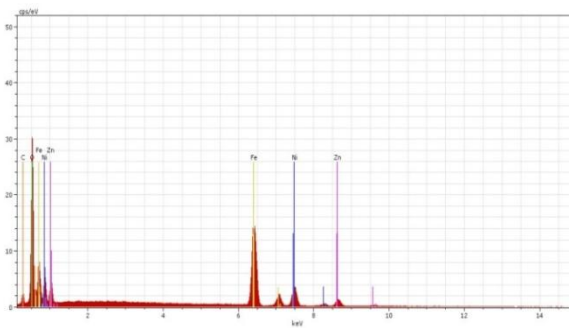
شده، پیک‌های مربوط به عناصر موجود در هر ترکیب قابل تشخیص است [۱۰]. همان‌طور که از نمونه‌ها مشاهده می‌شود، پیک عناصر نیکل، آهن و اکسیژن برای فریت خالص نیکل ایجاد شده است و هیچ اثری از پیک سایر عناصر که مبنی بر ناخالص بودن ترکیب باشد، وجود ندارد. با جانشانی کاتیون روی در ترکیب فریت، به‌مراتب شدت پیک مربوط به عنصر نیکل کم شده و پیک مربوط به عنصر روی ظاهر شده و با بالا رفتن میزان جانشانی بر شدت پیک مربوط به عنصر روی افزوده می‌شود. در نمونه‌های آلانیده شده نیز به‌جز عناصر موجود در ترکیب که عبارت‌اند از آهن، نیکل، روی و اکسیژن؛ هیچ اثری از سایر عناصر وجود ندارد و این موضوع نشان‌دهنده خلوص بالای ترکیب‌های تهیه شده می‌باشد.



الف

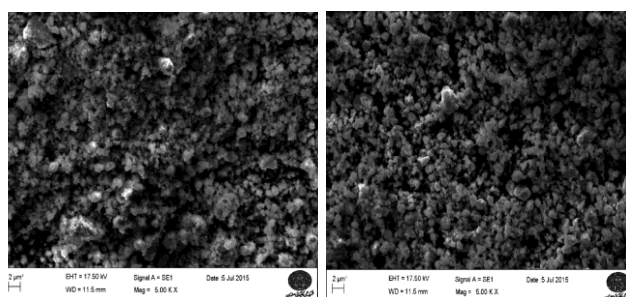


ب



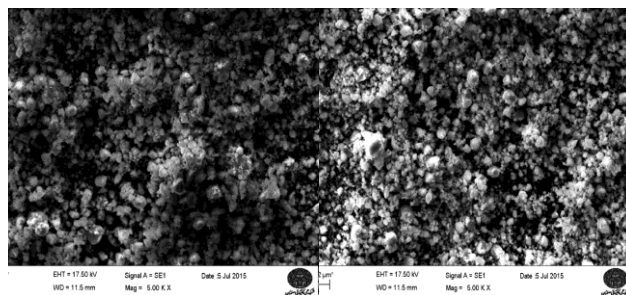
ج

تصاویر، میزان بالایی از آگومراسیون مشاهده شده است. انجام عملیات زینتر در دمای بالای 1200°C منجر به چسبیدن ذرات به یکدیگر شده است. همچنین مشاهده می‌گردد که با افزایش میزان جانشانی کاتیون روی تا حدودی آگومراسیون ذرات نیز افزایش پیدا کرده است. این موضوع می‌تواند به دلیل برهم‌کنش‌های مغناطیسی متقابل میان ذرات فریت تهیه شده باشد [۸-۹].



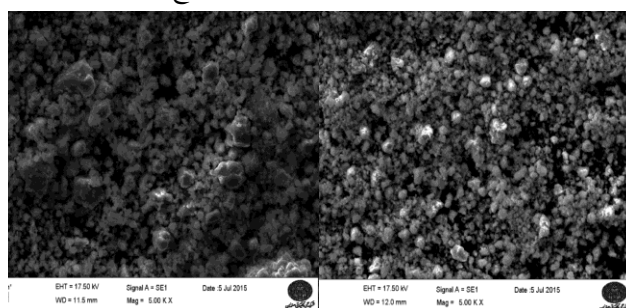
الف

ب



ج

د



ی

ه

شکل (۲): تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از تمامی نمونه‌های تهیه

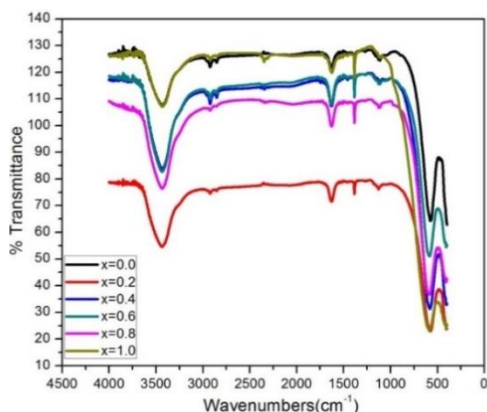
شده. (الف) $x=0$ (ب) $x=0/2$ (ج) $x=0/4$ (د) $x=0/6$

(ه) $x=0/8$ (ی) $x=1$

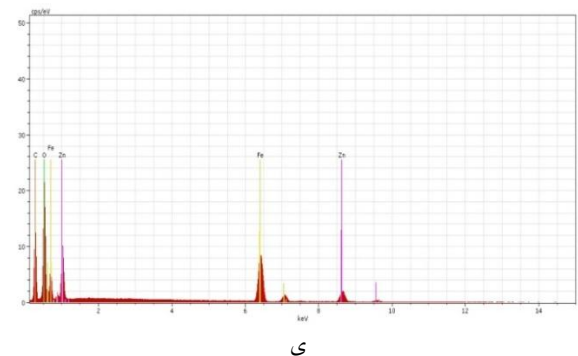
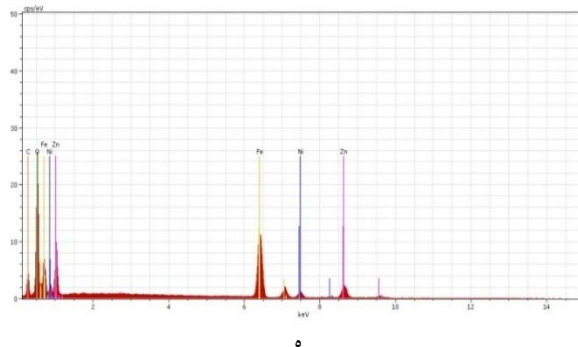
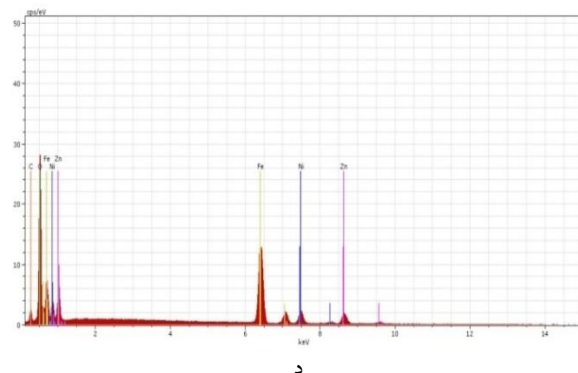
نمودارهای طیف‌سنجی تفکیک انرژی پاشنده برای ذرات تهیه شده در شکل ۳ نشان داده شده است. در طیف‌های نشان داده

مکان در لایه‌های اکسیژنی استفاده شده و همچنین این آنالیز تکمیل‌کننده آنالیز فازی توسط پراش پرتو ایکس می‌باشد. دو پیک مشخصه ویژه شناسایی و تعریف می‌شود. این دو پیک مشخصه مربوط به پیوندهای یونی اکسیژن با یون‌های فلزی می‌باشد. به طوری که پیک مشخصه‌ای (ν_1) که در عدد موجی بالاتر ($500-650 \text{ cm}^{-1}$) رخ می‌دهد، مربوط به ارتعاشات کششی ذاتی کاتیون‌ها در مکان‌های تتراهدرال بوده و پیک مشخصه‌ای (ν_2) که در محدوده عدد موجی پایین‌تر ($300-450 \text{ cm}^{-1}$) رخ می‌دهد مربوط به ارتعاشات کششی مکان‌های اکتاهدرال می‌باشد [۱۱].

پیک ضعیف ظاهر شده در اطراف عدد موج 1083 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی باند C-O می‌باشد. پیک ظاهر شده در اطراف عدد موجی 1346 cm^{-1} به ارتعاشات کششی گروه (NO_3^{1-}) ناشی از وجود آن‌ها در مواد اولیه بوده و پیک 1385 cm^{-1} مربوط به پیوند گروه هیدروکسیل (C=O) ناشی از سیترات می‌باشد. پیک در اطراف عدد موج 1644 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی متقارن گروه‌های کربونیل (C=O) می‌باشد. پیک ظاهر شده در عدد موجی 2874 cm^{-1} به ارتعاشات کششی باندهای C=O و گروه‌های عاملی CH_3 ، مربوط می‌شود. نهایتاً پیک ظاهر شده در اطراف عدد موجی 3342 cm^{-1} به گروه‌های H-O و پیوندهای آب موجود در ساختار نسبت داده می‌شود [۱۲].



شکل (۴): نمودارهای طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز از نمونه‌های فریت نیکل آلانیده شده با کاتیون روی در نسبت‌های استوکیومتری مختلف



شکل (۳): نمودارهای طیف‌سنجی تفکیک انرژی پاشنده از تمامی نمونه‌های تهیه شده. (الف) $x=0$ (ب) $x=0.2$ (ج) $x=0.4$ (د) $x=0.6$ (ه) $x=0.8$ (ی) $x=1.0$

در شکل ۴ نمودارهای طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز از نمونه‌های فریت نیکل آلانیده شده با کاتیون روی در نسبت‌های مختلف استوکیومتری و تهیه شده به روش سل-ژل نشان داده شده است. تمامی پیک‌های جذبی ظاهر شده در نمونه‌ها مشابه بوده و تنها تفاوت موجود در پیک‌ها، شدت نور عبوری و تغییر بسیار ناچیز در موقعیت فرکانسی پیک‌ها می‌باشد. در مواد فریتی از آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز به منظور مشخص کردن محل ارتعاشی‌های ناشی از جانمایی کاتیون با تغییر

مکان‌های تتراهدرال پایین سو می‌باشد. کاتیون‌های نیکل تمایل به‌قرار گرفتن در مکان‌های اکتاهدرال را داشته درحالی‌که کاتیون‌های آهن در هر دو مکان‌های اکتاهدرال و تتراهدرال قرار می‌گیرند. با جانشانی کاتیون روی در ترکیب و با توجه به مقادیر و روند تغییرات پارامترهای مغناطیسی به‌دست‌آمده می‌توان گفت که با جانشانی کاتیون‌های روی در ترکیب، این کاتیون‌ها در مکان‌های تتراهدرال قرار گرفته و قرارگیری کاتیون‌های روی در مکان‌های تتراهدرال با جهت گشتاورهای مغناطیسی پایین‌سو، منجر به کاهش تعداد گشتاورهای مغناطیسی در جهت پایین شده و این موضوع می‌تواند منجر به افزایش برآیند گشتاورهای مغناطیسی در جهت بالا شده و در نتیجه تعداد مگنتون بوهر در ساختار ترکیب فریت نهایی افزایش یافته و نهایتاً مغناطش اشباع افزایش یافته است. مغناطش اشباع تا مقدار ترکیب $x=0/6$ افزایش یافته است و به مقدار $85/4 \text{ emu/g}$ رسیده است. لازم به ذکر است که با جانشانی کاتیون روی در ترکیب، در مکان‌های شبکه‌ای تتراهدرال، تعدادی از کاتیون‌های آهن از مکان‌های تتراهدرال کوچ کرده و با توجه به تعداد مگنتون بوهر برای یون آهن ($5\mu_B$)، تعداد مگنتون بوهر در مکان‌های اکتاهدرال به‌مراتب افزایش یافته است و افزایش مغناطش اشباع را به همراه داشته است.

در این پژوهش نیروی پسماندزای مغناطیسی تا ترکیب $x=0/8$ روند کاهشی داشته و در ترکیب $x=1$ به یک‌باره افزایش یافته است. با جانشانی کاتیون روی در ساختار ترکیب، شبکه فریت اسپینلی نیکل دچار اعوجاج شده و این موضوع می‌تواند بر روی توزیع‌های کاتیونی در مکان‌های شبکه‌ای تتراهدرال و اکتاهدرال و همچنین میزان ناهمسانگردی‌های ایجاد شده تأثیرگذار باشد. نیروی پسماندزای مغناطیسی می‌تواند تحت عواملی از جمله میزان کریستالیت شدن، مورفولوژی ذرات، توزیع ذرات، اندازه ذرات و ناهمسانگردی‌های موجود در ذرات تغییر کند. همان‌طور که از تصاویر میکروسکپی الکترونی روشی ملاحظه شد، محدوده اندازه ذرات در ناحیه ذرات چند حوزهای قرار گرفته است و با جانشانی کاتیون روی در ساختار

در شکل ۵ منحنی‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده نشان داده شده است. سه پارامتر مهم از این منحنی‌ها استخراج شده است که به ترتیب؛ مغناطش اشباع^۶، مغناطش باقیمانده^۷ و نیروی پسماند زای^۸ مغناطیسی می‌باشد. مقدار مغناطش اشباع برای نمونه فریت نیکل برابر با $53/4 \text{ emu/g}$ بوده و با افزایش مقدار جانشانی کاتیون روی در ساختار ترکیب فریت این مقدار تا ترکیب $x=0/6$ به تدریج افزایش یافته و به مقدار $85/4 \text{ emu/g}$ رسیده است. سپس با جانشانی مقادیر بالاتر کاتیون روی مقدار مغناطش اشباع روند به‌شدت کاهشی را داشته است. به‌طوری‌که برای ترکیب $x=1$ مقدار مغناطش اشباع به $2/4 \text{ emu/g}$ رسیده است.

نیروی پسماندزای مغناطیسی برای نمونه فریت خالص دارای مقدار $14/6 \text{ Oe}$ بوده و با افزایش جانشانی کاتیون روی روند کاهشی داشته است. به‌طوری‌که این روند کاهشی تا مقدار ترکیب $x=0/8$ به مقدار $0/44 \text{ Oe}$ رسید و با افزایش بیشتر مقدار جانشانی، نیروی پسماندزای مغناطیسی افزایش یافته و به مقدار $28/7 \text{ Oe}$ رسیده است. به‌طور کلی با جانشانی کاتیون روی در ساختار ترکیب فریت، خواص مغناطیسی از جمله مغناطش اشباع، مغناطش باقیمانده و نیروی پسماندزا دستخوش تغییر قرار گرفته‌اند. تغییرات مغناطش اشباع می‌تواند به دلیل آرایش و قرارگیری کاتیون‌ها در مکان‌های تتراهدرال (A) و اکتاهدرال (B) باشد. گشتاور مغناطیسی کل شبکه $\mu_B = M_B - M_A$ از اختلاف گشتاورهای مغناطیسی در مکان‌های B و A به دست می‌آید. با جانشانی کاتیون روی در شبکه اسپینلی فریت نیکل افزایش مغناطش تا ترکیب $x=0/6$ در مکان‌های اکتاهدرال ایجاد شده و منجر به افزایش مغناطش شبکه شده است. با افزایش مقدار روی برهم‌کنش‌های ابر تبادلی و همچنین تقارن کریستالی افزایش یافته و این افزایش منجر به افزایش مغناطش شبکه شده است.

در فریت‌های اسپینلی دو مکان شبکه‌ای تتراهدرال و اکتاهدرال وجود دارد. جهت گشتاورهای مغناطیسی در مکان‌های اکتاهدرال بالاسو و جهت قرارگیری گشتاورهای مغناطیسی در

جاذب برابر باشد. برای تمامی نمودارهای تلفات انعکاس برحسب فرکانس، دو پیک تلفات مشاهده شده است. پیک تشدید اول، به دلیل حرکت دیواره‌های حوزه بوده و زمانی اتفاق می‌افتد که فرکانس موج الکترومغناطیسی فرودی با فرکانس حرکت دیواره حوزه برابر شود. پیک تشدید دوم که در فرکانس‌های بالاتر رخ داده است، به دلیل چرخش غیر هم‌سیمای بردار مغناطش بوده است و زمانی اتفاق می‌افتد که فرکانس موج الکترومغناطیسی فرودی با فرکانس چرخش بردار مغناطش برابر شود. با اعمال موج الکترومغناطیسی بر ماده جاذب و رخ دادن پدیده تشدید در ماده جاذب، دیواره‌های حوزه حرکت کرده و بردار مغناطش حول یک مسیر می‌چرخد و تلفات مغناطیسی را ایجاد می‌کنند. فرکانسی که در آن بیشترین تلفات رخ می‌دهد فرکانس تطبیق نامیده می‌شود. میزان نفوذپذیری موج الکترومغناطیسی به درون ماده جاذب، به نوع ماده جاذب بستگی داشته و نشان‌دهنده میزان تلفات انعکاسی برحسب فرکانس موج الکترومغناطیسی فرودی است.

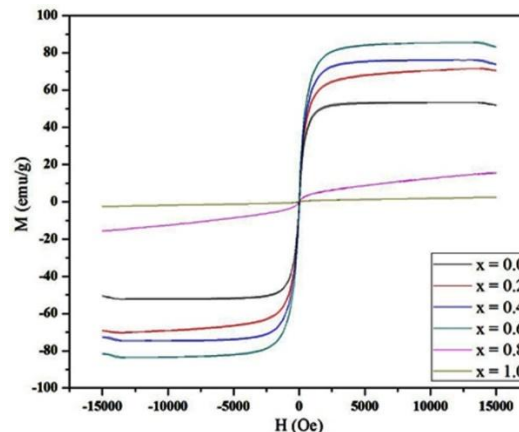
برای نمونه $x=0$ فرکانس اولیه در ۹/۴۸ GHz اتفاق افتاد و درحالی‌که فرکانس دوم که فرکانس طبیعی نامیده می‌شود، در فرکانس ۱۱/۴ GHz اتفاق افتاد. پهنای باند جذب برای این نمونه با انتخاب معیار ۲۰ dB - که برابر ۹۹/۹٪ درصد میزان جذب می‌باشد، برابر با صفر بوده و جذبی با انتخاب این معیار صورت نگرفته است. درحالی‌که با انتخاب معیار ۱۰ dB - که برابر با میزان ۹۹٪ جذب می‌باشد، پهنای فرکانس جذب ۰/۶ GHz به دست آمد. با افزایش میزان جانمایی کاتیون روی در ساختار فریت، میزان تلفات و پهنای جذب افزایش یافت به طوری‌که برای نمونه $x=1$ فرکانس تشدید اولیه در ۹/۴۴ GHz و فرکانس تشدید دوم یا فرکانس طبیعی در ۱۱/۲۸ GHz ایجاد شده است. پهنای فرکانس جذب با انتخاب معیار ۲۰ dB - برابر با ۴ GHz بوده است.

ترکیب، محدوده اندازه ذرات به تدریج افزایش یافته است. در نواحی چند حوزه‌ای نیروی پسماندزا با اندازه ذره طبق فرمول زیر رابطه عکس دارد [۱۳].

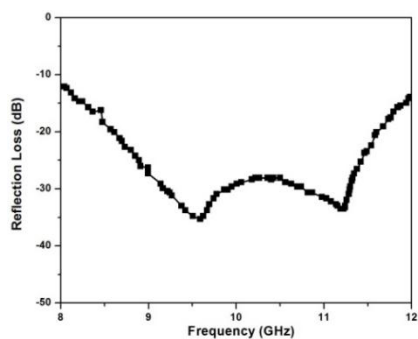
$$H_c = a + \frac{b}{d} \quad (۳)$$

که a و b پارامترهای ثابتی بوده و d قطر ذره است. با افزایش اندازه ذرات، نیروی پسماندزای مغناطیسی به صورت مداوم کاهش یافته است. با کاهش ثابت ناهمسانگردی مغناطیبولوری، حرکت دیواره‌های حوزه آسان‌تر صورت می‌گیرد و سرانجام منجر به کاهش نیروی پسماندزا شده است. ثابت ناهمسانگردی K که به میزان افزودن کاتیون روی وابسته است بر نیروی پسماندزا اثر می‌گذارد. این موضوع در رابطه زیر بیان شده است [۱۴].

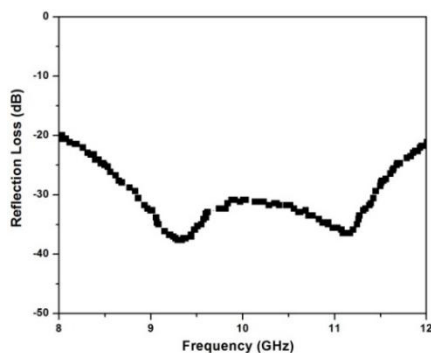
$$H_c = \frac{0.96K}{M_s} \quad (۴)$$



شکل (۵): حلقه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌ها به ازای مقادیر مختلف جانمایی نمودارهای تلفات انعکاسی برحسب فرکانس در محدوده فرکانسی ۴-۲/۸ GHz و با ضخامت نمونه ۱/۸mm در شکل ۶ نشان داده شده است. با افزایش جانمایی کاتیون روی در ساختار ترکیب، میزان تلفات انعکاسی برحسب فرکانس و پهنای باند جذب ذرات افزایش یافته است. البته این روند افزایشی تا مقدار ترکیب $x=0/6$ ادامه داشته و پس از آن روند کاهشی بوده است. این موضوع نشان‌دهنده میزان حد آلاینیدن کاتیون روی در ساختار ترکیب فریت می‌باشد. بیشترین میزان جذب در حالتی رخ می‌دهد که فرکانس موج فرودی با فرکانس تشدید ماده



ه



ی

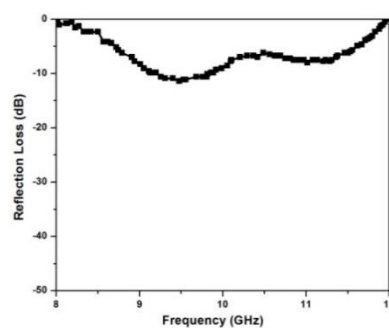
شکل (۶): نمودارهای تلفات انعکاسی بر حسب فرکانس از تمامی نمونه های

تهیه شده. (الف) $x=0$ (ب) $x=0.2$ (ج) $x=0.4$ (د) $x=0.6$

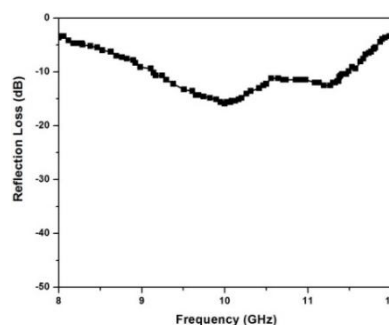
(ه) $x=0.8$ (ی) $x=1$

۴- نتیجه گیری

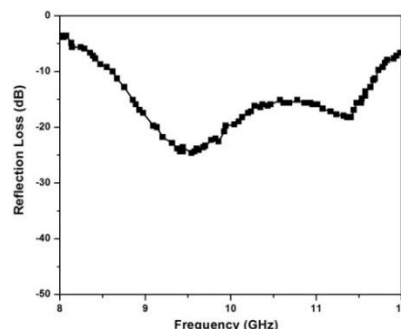
دمای تک فاز ذرات فریت نیکل آلائیده شده با کاتیون روی، $^{\circ}\text{C}$ ۱۲۰۰ به مدت یک ساعت تشخیص داده شد و در این دما هیچ اثری از فازهای ناخالصی مشاهده نشد. با افزایش مقدار جانشانی کاتیون روی در ساختار ترکیب، مورفولوژی ذرات تغییر محسوسی نکرد ولی محدوده اندازه ذرات فریت با جانشانی کاتیون روی در ترکیب افزایش یافت. آزمون طیفسنجی تفکیک انرژی، خالص بودن ترکیبات و عدم وجود عنصر ناخالصی را تأیید نمود. بررسی طیفهای تبدیل فوریه مادون قرمز، تأییدی بر تشکیل فاز فریت نیکل آلائیده شده با کاتیون روی بوده و همچنین گروههای عاملی موجود در ترکیب نیز شناسایی شدند. به کمک دستگاه مغناطومتر نمونه ارتعاشی، خواص مغناطیسی نمونهها بررسی شد و مشخص شد که میزان حد آلائیدن کاتیون روی برابر با مقدار $x=0.6$ می باشد. با



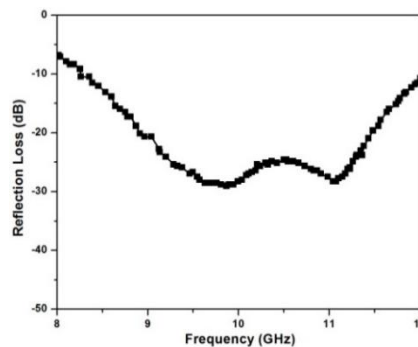
الف



ب



ج



د

- "Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 392, pp. 101-106, 2015.
- [8] X. Wu, W. Wu, L. Qin, K. Wang, S. Ou, K. Zhou & Y. Fan, "Structure and magnetic properties evolution of nickelzinc ferrite with lanthanum substitution" Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 379, pp. 232-238, 2015.
- [۹] ح. آیسالان "مطالعه مقایسه‌ای خواص ساختاری فیلم‌های نازک اکسید روی تهیه شده با روش سل-ژل"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۷، شماره ۲، صفحه ۱۱-۱۶، تابستان ۱۳۹۲.
- [10] Ch. Singh, "Beading of cobalt substituted nickel ferrite nanoparticles on the surface of carbon nanotubes: a study of their synthesis mechanism, structure, magnetic, optical and their application as photocatalyst." Ceramics International, Vol. 41, pp. 3595-3604, 2015.
- [11] B. Yan, "Effect of Pr³⁺ substitution on the microstructure, specific surface area, magnetic properties and specific heating rate of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Pr_xFe_{2-x}O₄ nanoparticles synthesized via sol-gel method" Alloys and Compounds, Vol. 639, pp. 626-634, 2015.
- [12] M. Akhtar, "Investigation of Cationic Distribution in Zn_{1-x}Ni_xFe₂O₄ (x= 0.0 to 1.0) by Employing X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy" Electronic Materials, Vol. 1, pp. 1-9, 2015.
- [13] A. Pathania, P. Thakur, A. Sharma, J. H. Hsu & A. Thakur, "Investigation of iron deficient and manganese doped Ni-Mg nano-ferroxide ceramics" Ceramics International, Vol. 215, pp. 2548-2556, 2015.
- [14] N. Bouhadouza, A. Rais, S. Kaoua, M. Moreau, K. Taibi & A. Addou, "Structural and Vibrational Studies of NiAl_xFe_{2-x}O₄ Ferrites" Vol. 135, pp. 2456-2462, 2015.
- افزایش میزان جانمایی کاتیون روی در ساختار فریت، میزان تلفات و پهنای جذب افزایش یافت به طوری که برای نمونه $\alpha=1$ ، فرکانس تشدید اولیه در ۹/۴۴ GHz و فرکانس تشدید دوم یا فرکانس طبیعی در ۱۱/۲۸ GHz ایجاد شده است.

۵- مراجع

- [1] K. H. Zein, M. B. Mohamed, L. Arda & N. Dogan, "Cation distribution correlated with magnetic properties of nanocrystalline gadolinium substituted nickel ferrite" Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 391, pp. 195-202, 2015.
- [2] S. M. Patange, S. E. Shirsath, G. S. Jangam, K. S. Lohar, S. S. Jadhav & K. M. Jadhav, "Rietveld structure refinement, cation distribution and magnetic properties of Al³⁺ substituted NiFe₂O₄ nanoparticles" Applied Physics, Vol. 109, pp. 539-548, 2011.
- [3] Z. K. Heiba, M. B. Mohamed, M. A. Ahmed, M.A.A. Moussa & H. H. Hamdeh, "Cation distribution and dielectric properties of nanocrystalline gallium substituted nickel ferrite" Alloys and Compounds, Vol. 586, pp. 773-781, 2014.
- [4] W. C. Hsu, S. C. Chen, P. C. Kuo, C. T. Lie & W. S. Tsai, "Preparation of NiCuZn ferrite nanoparticles from chemical co-precipitation method and the magnetic properties after sintering" Materials Science and Engineering: B, Vol. 111, pp. 142-149, 2004.
- [5] U. R. Lima, M. C. Nasar, R. S. Nasar, M. C. Rezende, & J. H. Arau, "Ni-Zn nanoferrite for radarabsorbing material" Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 320, pp. 1666-1670, 2008.

[۶] ا. قاسمی، ع. قاسمی و ا. پامزد "بررسی خواص مغناطیسی نانو ذرات فریت با ترکیب $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0-1$) تولید شده به روش مایسل معکوس"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۴، شماره ۳، صفحه ۶۱-۶۵، پاییز ۱۳۸۹.

۶- پی نوشت

- [1] Radar Absorbing Materials
 [2] Hitachi
 [3] Vibrating Sample Magnetometer
 [4] Particle size
 [5] Pure ferrite
 [6] Saturation of Magnetization
 [7] Remanence of Magnetization
 [8] Coercivity Force

- [7] B. V. Tirupanyam, C. Srinivas, S. S. Meena, S. M. Yusuf, A. S. Kumar, D. L. Sastry & V. Seshubai, "Investigation of structural and magnetic properties of co-precipitated Mn-Ni ferrite nanoparticles in the presence of α -Fe₂O₃ phase

Substitution of Zinc Cation in Nickel Ferrite Synthesized by Sol-Gel Method and Evaluation of its Effect on Microwave Absorption, Structural and Magnetic Properties

Shirin Tahmasebi ¹, Reza Ebrahimi-Kahrizsangi ^{*2}, Ali Ghasemi ³, Ebrahim Ghasemi ¹

1- M.Sc. Advanced Materials Research Center, Materials Engineering Department, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran.

2- Professor, Advanced Materials Research Center, Materials Engineering Department, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran.

3- Associated Professor, Materials Engineering Department, Malek Ashtar university of Technology, Shahinshahr, Isfahan, Iran.

*Corresponding author: rezaebrahimi@iaun.ac.ir

Abstract

In this study, the effect of substitution of Ni with Zn cation on the structural and magnetic characteristics of nickel ferrite prepared by sol-gel method was investigated. X-ray diffraction analysis (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), vibrating sample magnetometer (VSM) and vector network analyzer were used to investigate the structural, magnetic and microwave properties of ferrite particles. For nickel ferrite doped with zinc cation, Single-phase temperature was detected 1200 oC. Single-phase doped ferrite was obtained without any impurities and secondary phase. FESEM images showed an increase in particle size with increasing Zn cation substitution. EDS Results showed an increase in the Zn peak and a decrease in the Ni peak intensity with increasing in Zn substitution. FTIR peaks in confirmation with XRD results showed the formation of the spinel phase and the replacement of metal cations in the spinel structure. Magnetic hysteresis curves showed an increase in saturation of magnetization and remanent magnetization up to $x = 0.6$ and then a decrease to $x = 1$. The magnetic coercive force has always a decreasing trend up to $x = 0.8$ and then an increase in $x = 1$. Reflection loss versus frequency diagrams for doped samples showed an increase in microwave absorption.

Keywords: Nickel Ferrite, Zinc Ferrite, Magnetization, Coercive Force.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Shirin Tahmasebi, Reza Ebrahimi-Kahrizsangi, Ali Ghasemi, Ebrahim Ghasemi, Substitution of Zinc Cation in Nickel Ferrite Synthesized by Sol-Gel Method and Evaluation of its Effect on Microwave Absorption, Structural and Magnetic Properties, *New Process in Material Engineering*, 2020, 14(3), 41-50.