فصلنامه‌ی علمی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۱۰، شماره‌ی ۳، پاییز ۱۴۰۰

تأثیر کبالت بر ویژگی‌های ساختاری، ریزساختاری و مغناطیسی نانوذرات فریت منیزیم–روی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

معصومه قادری[۱]، حامد بحیرائی*[۱]، خلیل‌الله قیصری[۲]

[۱] گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر

[۲] گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز

* hamedbahiraei@gmail.com

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۱ مهر ۱۳۹۹

پذیرش: ۲۲ فروردین ۱۴۰۰

صفحه ۴۸ تا صفحه ۶۱

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۲۷۸۳-۳۰۰۳

چکیده:

نانوساختارهای ترکیب فریتی $Mg_{0.5-x}Co_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ با مقادیر آلایش x =۰/۰۰، ۰/۰۵، ۰/۱۰، ۰/۱۵ و با استفاده از روش سل–ژل خود احتراقی تهیه شدند. پودرهای تهیه‌شده به‌صورت حلقه پرس شدند و تحت عملیات حرارتی در دمای ۹۰۰°C به مدت ۴ ساعت قرار گرفتند. ویژگی‌های ساختاری، ریزساختاری و مغناطیسی پودرهای تهیه شده توسط پراش پرتو x (XRD)، بیناب‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDAX) و مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) مورد بررسی قرار گرفت. نفوذپذیری مغناطیسی حلقه‌های تف‌جوشی شده با استفاده از دستگاه LCR meter بررسی شد. الگوی پراش پرتو x نمونه‌ها نشان داد که همه‌ی پودرهای تهیه‌شده دارای ساختار بلوری اسپینلی هستند و هیچ‌گونه فاز ناخالصی در آن‌ها وجود ندارد. اندازه ریزبلورک‌ها با استفاده از رابطه‌ی شرر بین ۳۶–۶۷ nm به‌دست آمد. با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی میانگین اندازه‌ی ذرات پودرها بین ۴۳–۹۶ nm به‌دست آمد. آنالیز مغناطواستاتیکی مشخص کرد که حضور یون‌های کبالت بر مغناطش اشباع (M_s) و میدان وادارنده (H_c) تأثیرگذار بوده است و مقادیر M_s با افزایش میزان آلایش ابتدا کاهش و سپس افزایش یافته‌اند. کم‌ترین میزان M_s مربوط به نمونه‌ی x=۰/۱۰ برابر با ۱۶/۵ emu/g و بیشترین مقدار مربوط به x=۰/۱۵ برابر با ۳۹/۶ emu/g است. محاسبه کج‌شدگی گشتاور مغناطیسی (زاویه یافت–کیتل) نمونه‌ها نشان داد که بیش‌ترین میزان کج‌شدگی اسپینی مربوط به نمونه با x=۰/۱۰ می‌باشد. مقایسه میدان وادارنده نمونه‌ها نشان داد که به دلیل ناهمسانگردی بلوری کبالت، با افزایش میزان آلایش x مقدار H_c به‌صورت پیوسته افزایش می‌یابد. نتایج نفوذپذیری مغناطیسی حلقه‌های تف‌جوشی شده نشان داد که نمونه با x=۰/۱۵ دارای بیش‌ترین نفوذپذیری است.

کلیدواژه:

نانوساختار، سل–ژل، فریت، مغناطش اشباع، وادارندگی، مدل یافت–کیتل.

کد DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.6.9

۱– مقدمه

امروزه، نانوذرات مغناطیسی کاربردهای مهمی در زمینه‌های بیوتکنولوژی، مهندسی مواد و محیط‌زیست به خود اختصاص داده‌اند که تولید قطعات مغناطیسی با کیفیت‌تر و بسیار کوچک‌تر از جمله دستاوردهای آن‌ها است [۱–۲].

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.6.9]

فریت‌های اسپینلی دسته‌ای از مواد فری‌مغناطیس هستند که با دارا بودن مقاومت الکتریکی بالا و اتلاف جریان گردابی[۱] پایین، گزینه‌ای ایده‌آل برای کاربردهای مایکروویو می‌باشند [۳]. ساختار بلوری یک فریت اسپینلی با فرمول کلی $M^{2+}O.Fe_2^{3+}O_3^{2-}$، آرایه‌ای تنگ پکیده و مرکز وجهی از ۳۲ یون اکسیژن است که تعداد زیادی جایگاه‌های بین‌نشین چهاروجهی[۲] (A) و هشت–وجهی[۳] [B] را ایجاد می‌کنند [۴–۶]. با توجه به جایگاه‌های بین‌نشین فرمول کلی یک فریت اسپینلی را می‌توان به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$(M_{\delta}^{2+}\ Fe_{1-\delta}^{3+})_A[M_{1-\delta}^{2+}Fe_{1+\delta}^{3+}]_BO_4 \qquad (۱)$$

که در آن M کاتیون دوظرفیتی، Fe کاتیون سه‌ظرفیتی آهن و δ پارامتر معکوس می‌باشد. پارامتر معکوس به روش تهیّه و نوع عناصر تشکیل‌دهنده‌ی فریت بستگی دارد. در اسپینل عادی δ = ۱، در اسپینل معکوس δ = ۰ و در اسپینل مخلوط δ مقداری بین ۰ تا ۱ دارد. همچنین، نمادهای ( ) و [ ] به‌ترتیب جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی را مشخص می‌کنند.

مطابق با مدل نظم خطّی نیل[۴]، گشتاورهای مغناطیسی اسپینی جایگاه‌های (A) و [B] یک فریت با وجود راستای تقریباً یکسان در جهت مخالف یکدیگر منظم شده‌اند که عدم توازن در قدرت گشتاورهای مغناطیسی زیر شبکه‌های (A) و [B] سبب ایجاد خاصیت مغناطیسی می‌شود. مطابق با مدل نیل، ویژگی‌های مغناطیسی یک فریت وابسته به نوع و چگونگی توزیع یون‌ها در مکان‌های (A) و [B] و قدرت نسبی برهم‌کنش ابرتبادلی بین زیرشبکه‌ای (J_{AB}) است [۷].

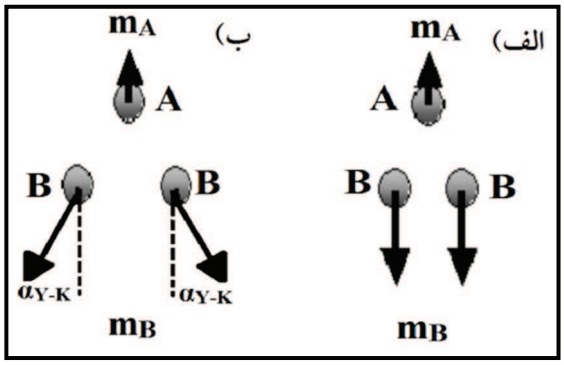
انرژی منفی این برهم‌کنش یک نظم پادفرومغناطیسی بین گشتاورهای مغناطیسی ایجاد می‌کند؛ به‌طوری‌که گشتاور مغناطیسی کل (n_B) از برایند گشتاور مغناطیسی مکان‌های هشت‌وجهی (M_B) و چهاروجهی (M_A) به‌صورت زیر به دست می‌آید [۸]:

$$n_B\ (\mu_B)=M_B-M_A \qquad (۲)$$

از آن‌جا که مدل ساده نیل در توجیه رفتار مغناطیسی برخی فریت‌ها ناتوان بود، مدل پیشرفته‌تر یافِت و کیتل[۵] ارائه شد که به‌طور نظری پایداری حالت پایه‌ی نظم مغناطیسی در فریت‌ها را بررسی می‌کرد. در این مدل علاوه‌بر برهم بین زیر شبکه‌ای J_{AB} سهم انرژی دو برهمکنش ضعیف درون زیر شبکه‌ای J_{BB} و J_{AA} نیز در محاسبات در نظر گرفته می شود. میزان قدرت این برهم‌کنش‌ها به‌صورت $|J_{AB}|>>|J_{BB}|>>|J_{AA}|$ می‌باشد. نتایج محاسبات مدل یافت–کیتل نشان داد که به ازای مقدار خاصّی از J_{BB}/J_{AB}، پیکربندی مثلثی غیرخطّی گشتاورهای مغناطیسی، پایدارتر از ساختار خطّی مدل نیل است. در این پیکربندی غیرخطّی، گشتاور مغناطیسی جایگاه B نسبت به گشتاور جایگاه A به صورت مخالف دارای کج‌شدگی هستند و با زیادشدن نسبت J_{BB}/J_{AB} این کج شدگی اسپینی[۶] بیش‌تر می شود [۹]. زاویه‌ی انحراف هر دو گشتاور جایگاه B از راستای گشتاور جایگاه A، زاویه‌ی یافِت–کیتل (α_{Y-K}) نامیده می‌شود. شکل ۱ چگونگی جهت‌گیری گشتاورهای مغناطیسی را در مدل نیل و مدل یافِت – کیتل نشان می‌دهد.

[۱] Eddy current
[۲] Neel's model
[۳] Octahedral
[۴] Tetrahedral
[۵] Yafet and Kittle
[۶] Spin canting

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.6.9]



شکل ۱- الف) جهت‌گیری اسپین‌ها در مدل نیل (حالت خطّی) ب) جهت‌گیری اسپین‌ها در مدل یافِت-کیتل (حالت غیر خطّی).

با وجود این‌که آلیاژهای مغناطیسی بیش‌ترین ضریب نفوذپذیری مغناطیسی را دارند؛ امّا به‌دلیل مقاومت الکتریکی پایین، استفاده از آن‌ها در میدان‌های الکترومغناطیسی با فرکانس‌های بالا امکان‌پذیر نیست. در چنین شرایطی، فریت‌ها تنها گزینه‌ی موجود در زمینه‌ی کاربردهای الکتروسرامیکی در فرکانس بالا می‌باشند. فریت MgZn با مقاومت الکتریکی بالا، تلفات دی‌الکتریک کم و اتلاف ناچیز جریان‌های گردابی ناشی از انتشار امواج الکترومغناطیسی فرکانس بالا به‌طور گسترده در دستگاه‌های مایکروویو به‌کار می‌رود [۱۰]. همچنین استفاده از آن در زمینه‌های حسگرهای گازی، فوتوکاتالیستی و بیوپز شکی توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱۱-۱۳].

از آنجایی که فریت‌های روی ($ZnFe_2O_4$) و منیزیم ($MgFe_2O_4$)به ترتیب دارای ساختارهای اسپینلی عادی ($\delta = 1$) و معکوس ($\delta = 0$) هستند، هر دو ماده غیر مغناطیسی می‌باشند. تحقیقات متعدد اثبات کرده است که آلایش یون های فلزی می‌تواند خواص فریت ها را بهبود بخشد. در این میان استفاده از یون‌های کبالت (Co^{2+}) به دلیل دارا بودن سه الکترون جفت نشده و جفت‌شدگی اسپین- مدار (L-S) قوی، می‌توانند قدرت برهمکنش تبادلی A-B و ناهمسانگردی مگنتوبلوری را افزایش دهند [۱۴]. از طرف دیگر فریت های آلایش یافته با کبالت تلفات دی الکتریک کمی دارند و برای کاربردهای با فرکانس بالا مناسب هستند؛ زیرا کبالت به‌دلیل وادارندگی زیاد، مغناطش اشباع بالا، سختی مکانیکی خوب و پایداری شیمیایی مناسب است [۱۵].

تارچوک و همکاران نشان دادند که افزایش میزان آلایش کبالت در ترکیب $Zn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ افزایش ناگهانی مغناطش پسماند و وادارندگی را در پی دارد. همچنین گاف انرژی با افزایش میزان کبالت کاهش می‌یابد [۱۶]. فاجر و همکاران نشان دادند که در فریت NiZn آلایش کبالت بیش تر از ۰/۰۲ مول، سبب کاهش دو برابری فاکتور اتلاف شده است [۱۴]. بررسی ترکیب فریت $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ نشان داد که آرایش کاتیون‌ها به‌صورت $(Zn_xFe_{1-x})[Ni_{1-x}Fe_{1+x}]O_4$ می باشد. همچنین همه‌ی نمونه‌ها نظم مغناطیسی غیرخطی را نشان دادند که در آن‌ها زاویه‌ی بین گشتاورهای مغناطیسی جایگاه B (زاویه‌ی یافت کیتل) با افزایش Zn^{2+} افزایش می یابد [۱۷]. ژیاوی و همکاران در یک تحقیق نشان دادند که در ترکیب $Ni_{0.7-x}Zn_{0.3}Co_xFe_2O_4$ آلایش کبالت به میزان x=۰/۱۵ سبب افزایش مغناطش اشباع می‌شود [۱۵].

در این پژوهش، اثر آلایش یون مغناطیسی Co^{2+} و جایگزینی آن با یون غیرمغناطیسی Mg^{2+} در ترکیب فریت MgZn بررسی می‌شود. یون‌های Mg^{2+} و Zn^{2+} بدون گشتاور مغناطیسی هستند؛ این واقعیت بر برهمکنش غالب

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.6.9]

J_{AB} که نقش مهم‌تری در ساختار فریت بازی می‌کند تأثیر می‌گذارد و در نتیجه سیستم دارای انرژی ناهمسانگردی مغناطو بلوری کم‌تری خواهد بود. هنگامی‌که یک عنصر نظیر کبالت که دارای گشتاور مغناطیسی $3\mu_B$ است به سیستم وارد می شود انتظار می‌رود قدرت برهمکنش J_{AB} و درنتیجه ناهمسانگردی مغناطوبلوری سیستم را افزایش دهد. زیرا یون Co^{2+} دارای سه الکترون جفت‌نشده و همچنین جفت شدگی ا سپین- مدار قوی‌تر می‌با شد [۱۸]. نمونه‌ها با استفاده از روش سل-ژل احتراقی تهیه شدند که به‌دلیل دارا بودن مزیت‌هایی نظیر تولید نانوساختارها با توزیع یکسان، کوتاه‌بودن زمان انجام واکنش، داشتن بازده بالا و ارزان بودن، یکی از روش های مناسب برای تولید نانومواد مغناطیسی است.

۲- فعالیت‌های تجربی

برای تهیه نانو پودرهای $Mg_{0.5-x}Co_xZn_{0.5}Fe_2O_4$، (x=۰/۰، ۰/۰۵، ۰/۱۰، ۰/۱۵)، ابتدا نسبت‌های استوکیومتری مناسب از نیترات‌های فلزی به کمک هم‌زن مغناطیسی درون مقدار کمی آب مقطر حل شدند. به محلول تهیه شده، سیتریک‌اسید به عنوان سوخت اضافه شد. نسبت مولی سیتریک‌اسید به نیترات‌های فلزی ۱:۱ انتخاب شد. محلول جدید به آرامی حرارات داده شد و به صورت همزمان با افزودن آمونیاک به صورت قطره قطره pH آن برابر ۷ قرار داده شد. پس از تبخیر آب، محلول تهیه‌شده به ژل تبدیل شد. ژل غلیظ به‌دست‌آمده در دمای مشخصی شروع به سوختن کرد. این مرحله که با آزاد سازی مقدار زیادی گاز و گرما همراه بود، تا جایی ادامه یافت که تمام ژل به پودری بسیار متخلخل و نرم به رنگ قهوه‌ای تبدیل شد. پودرهای تهیه شده در دمای ۷۰۰°C تکلیس شدند. به منظور بررسی رفتار مغناطودینامیکی، پودرها به کمک روش متالورژی پودر به صورت حلقه‌هایی با شعاع داخلی ۷ mm و شعاع خارجی ۱۴ mm پرس شدند و به مدت ۴ ساعت در دمای ۹۰۰°C مورد تف‌جوشی قرار گرفتند. برای اندازه‌گیری نفوذپذیری مغناطیسی حلقه‌های تف‌جوشی شده ۲۰ دور سیم مسی نازک به دور حلقه‌ها پیچانده و دو سر سیم به دستگاه LCR meter متّصل شد. در این حالت القاییدگی مغناطیسی حلقه‌های فریتی (L) توسط دستگاه اندازه‌گیری و ثبت می شدند. همچنین القاییدگی سیم‌پیچ بدون حلقه فریتی (L_0) از رابطه $L_0= 4.6N^2h\log(b/a)*10^{-9}$ محاسبه شد که در آن N تعداد دور سیم‌ها، h ضخامت، b قطر خارجی و a قطر داخلی سیم‌لوله است. در نهایت نفوذپذیری (μ) نمونه‌ها با استفاده از رابطه‌ی $\mu= L/L_0$ به‌دست آمد.

مشخصه‌یابی‌های ساختاری بر روی پودرهای تولید شده به کمک دستگاه‌های پراش سنج پرتو ایکس XRD (PHILIPS-PW1730) با طول موج لامپ پرتو x برابر با ۱/۵۴۰۵۶ آنگستروم در گستره زاویه‌ای ۷۰-۲۰= 2θ درجه و طیف سنجی مادون قرمز FT-IR (Perkin Elmer-Spect 400) صورت گرفت. ویژگی های ریزساختاری نظیر مورفولوژی و اندازه ذرات به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان FE-SEM (TESCAN-MIRA III) مجهز به میکروآنالیز شیمیایی (EDAX) مورد بررسی قرار گرفت. رفتار مغناطوا ستاتیکی پودرهای تولیدی نیز به کمک دستگاه مغناطش‌سنج نمونه مرتعش VSM (شرکت مغناطیس دقیق) در دمای اتاق اندازه‌گیری شد. نفوذپذیری مغناطیسی حلقه‌های تف‌جوشی شده توسط دستگاه مقاومت-

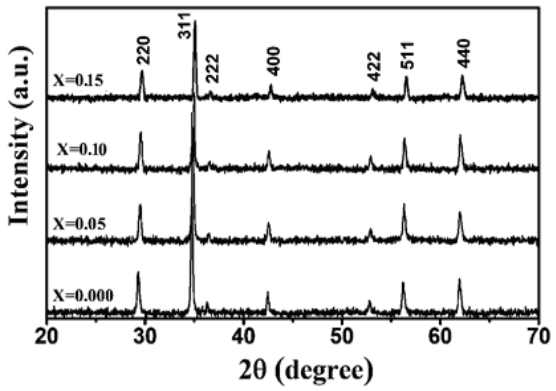
[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.6.9]

ظرفیت و القا سنج (LCR meter)، موجود در گروه مواد دانشگاه شهید چمران اهواز مورد ارزیابی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

شکل ۲ الگوی پراش پرتو x نمونه‌های فریت MgZn آلایش یافته با مقادیر متفاوت کبالت را نشان می‌دهد. در شکل دیده می‌شود که نانوپودرهای تهیه شده دارای خطوط پراش کاملاً مشخص با صفحات پراش (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۴۰)، (۴۲۲) و (۵۱۱) هستند که با الگوی کارت استاندارد (#JCPDS۰۲۳۴-۰۸) مطابقت کامل دارند. هیچ قله پراش اضافی مبنی بر حضور فاز ناخالصی در آن‌ها دیده نمی‌شود. بر این اساس نمونه‌ها دارای ساختار بلوری مکعبی مرکز سطحی اسپینلی هستند.



شکل ۲- الگوی پراش پرتو x نمونه‌های تهیه شده با مقادیر مختلف آلایش کبالت.

متوسط اندازه‌ی ریزبلورک‌ها مطابق با رابطه (۱) محاسبه شد.

$$D= k\lambda/\beta\cos(\theta) \qquad (۱)$$

که k عددی ثابت (در حدود ۰/۸۹)، β پهنای نصف ارتفاع قله پراش، λ طول موج پرتو x تابیده شده و θ زاویه پراش است.

جدول ۱- اندازه‌ی ریزبلورک‌ها (D)، متوسط اندازه ذرات (d)، ارتعاش کششی مکان (υ_1) A، ارتعاش کششی مکان (υ_2) B، مغناطش اشباع (M_s)، وزن مولکولی (M_w)، گشتاور مغناطیسی زیر شبکه (M_A) A، گشتاور مغناطیسی زیر شبکه (M_B) B، گشتاور مغناطیسی کل (n_B)، زاویه یافت-کیتل (α_{Y-K}) و وادارندگی (H_c) نانوپودرهای تهیه شده.

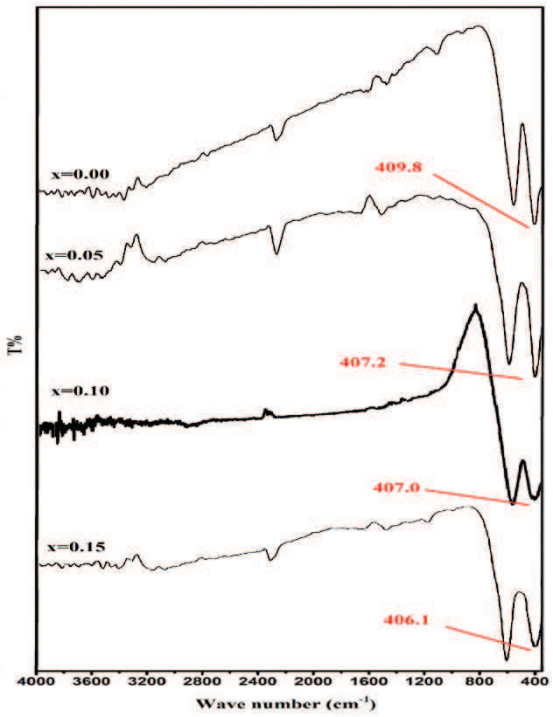
X	۰/۰۰	۰/۰۵	۰/۱۰	۰/۱۵
D(nm)	۵۲	۳۹	۶۷	۳۶
d(nm)	۷۴	۴۷	۴۳	۹۶
υ_1 (cm^{-1})	۵۵۵/۹	۵۵۴/۳	۵۵۵/۱	۵۵۶/۶
υ_2 (cm^{-1})	۴۰۹/۸	۴۰۷/۲	۴۰۷/۰	۴۰۶/۱
M_s(emu/g)	۲۴/۹	۱۹/۹	۱۶/۵	۳۹/۶
Mw(g)	۲۲۰/۵۳	۲۲۱/۵۵	۲۲۳/۳۰	۲۲۴/۰۵
M_A (μ_B)	۲/۵۰	۲/۵۰	۲/۵۰	۲/۵۰
M_B (μ_B)	۷/۵۰	۷/۶۵	۷/۸۰	۷/۹۵
n_B(μ_B)	۰/۹۸۳	۰/۷۸۹	۰/۶۶	۱/۵۹
α_{Y-K}(^{o})	۶۲/۳۴	۶۴/۵۱	۶۶/۰۹	۵۸/۹۶
H_c(Oe)	۲۵	۲۷	۳۲	۶۱

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.6.9]

نتایج رابطه‌ی شرر، ثبت شده در جدول ۱ نشان داد که اندازه ریزبلورک نمونه‌ها بین ۳۶ تا ۶۷ نانومتر می‌باشد.

شکل ۳ طیف‌سنجی مادون قرمز FT-IR نمونه‌های تهیه شده را در گستره‌ی ۴۰۰۰–۳۵۰ cm^{-1} نشان می‌دهد. به طورکلی طیف FT-IR فریت‌های اسپینلی دارای دو باند ارتعاش کششی اکسیژن– کاتیون فلزی است.



شکل ۳– طیف FT-IR برای نمونه‌های تهیه شده با مقادیر متفاوت آلایش کبالت x

باند u_1 که در حدود ۶۰۰ cm^{-1} رخ می‌دهد ارتعاش کششی پیوندی Fe^{3+} - O^{2-} در جایگاه‌های چهاروجهی A و باند u_2 که در حدود ۴۰۰ cm^{-1} اتفاق می‌افتد ارتعاش کششی پیوندی Fe^{3+} – O^{2-} در جایگاه‌های هشت‌وجهی را نشان می‌دهد. همانطور که انتظار می‌رود، به‌دلیل طول پیوند کوتاه تر مکان‌های A نسبت به مکان‌های B مقادیر u_1 بزرگ‌تر از مقادیر u_2 است. در جدول ۱ مقادیر u_1 و u_2 ثبت شده اند. دیده می‌شود که باند u_2 کاهش کمی با مقدار x نشان می دهد که ناشی از اختلاف شعاع یونی Co^{2+} (۸۹ nm) و Mg^{2+} (۸۶ nm) می‌باشد. با توجه به شکل ۳ وجود دره‌های u_1 و u_2 نشان‌دهنده‌ی ساختار اسپینلی نمونه‌های تهیه شده است.

شکل ۴ تصاویر FE-SEM مربوط به نانو پودر های $Mg_{0.5-x}Co_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ برای مقادیر متفاوت آلایش کبالت ۱۵ را نشان می‌دهد.

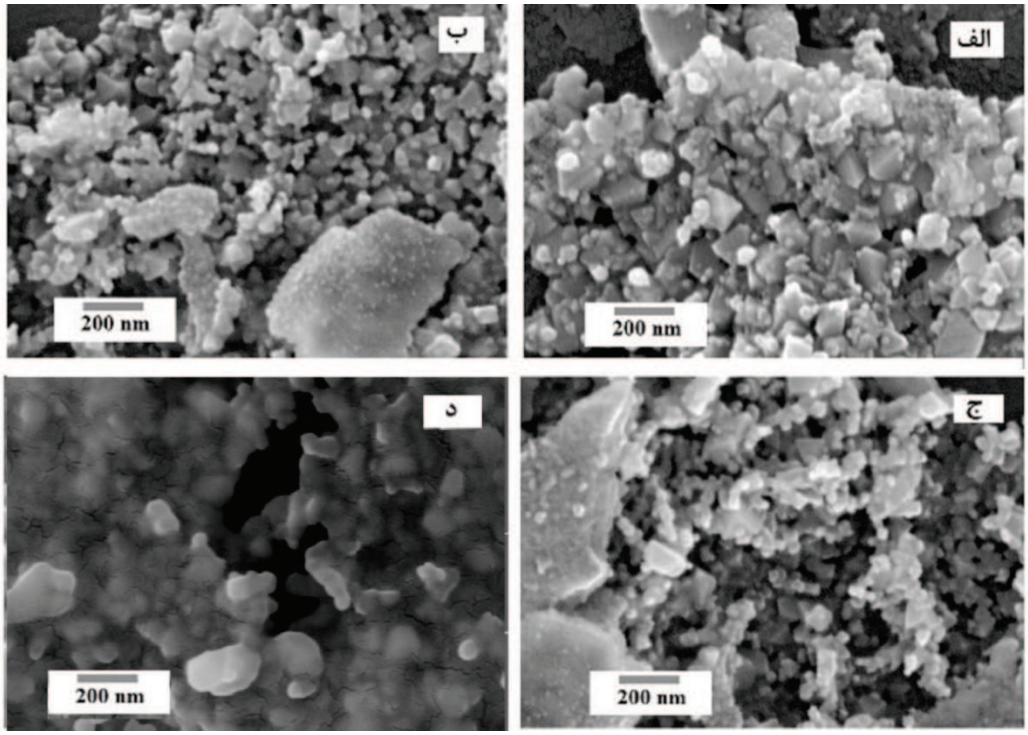
دیده می‌شود که مورفولوژی ذرات به‌دست آمده برای همه نمونه‌ها به جز نمونه‌ی با مقدار x= ۰/۱۵، تقریباً یک سان ا ست. میانگین اندازه‌ی ذرات پودرها، با استفاده از نرم‌افزار Measurement بین ۴۳ تا ۹۶ نانومتر به‌دست آمد (جدول ۱). مقایسه اندازهٔ ریزبلورک‌ها و اندازهٔ ذرات به‌دست آمده نشان می دهد که در مجموع ذرات پودرهای به‌دست آمده تک‌بلور نیستند. همچنین ذرات مقداری به‌هم پیوستگی دارند که ممکن است ناشی از برهمکنش مغناطواستاتیکی آن‌ها باشد.

با توجه به میزان کم آلایش کبالت از نمونه‌ها آنالیز EDAX گرفته شد. نتایج شکل ۵ نشان می‌دهد که در نمونه‌ها اثری از مواد اولیه وجود ندارد. همچنین در شکل ۵ الف (نمونه بدون آلایش)، هیچ‌گونه ردی از عنصر کبالت دیده نمی‌شود. در سایر نمونه‌ها، میزان عنصر کبالت با افزایش آلایش بیش‌تر شده و در نمونه با x=۰/۱۵ به بیش‌ترین مقدار خود می‌رسد.

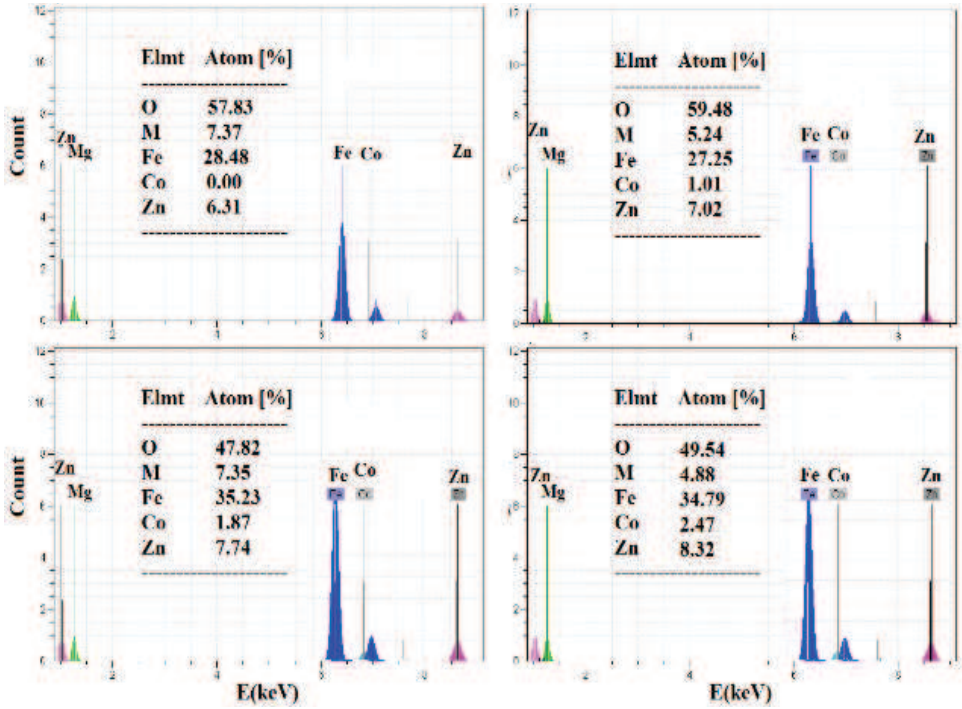
شکل ۶ منحنی پسماند مغناطیسی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. از شکل مشخص است که همه‌ی نمونه‌ها دارای ماهیت مغناطیسی نرم هستند. مقادیر مغناطش اشباع (M_s) در جدول ۱ ثبت شده است.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.6.9]



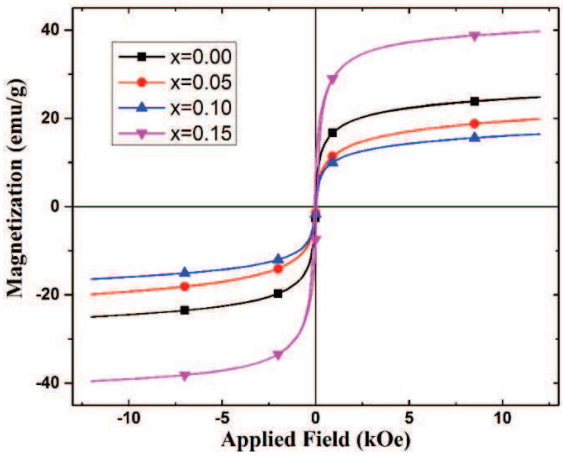
شکل ۴- تصاویر SEM -FE نمونه‌های آلایش‌یافته با مقادیر الف) x=۰/۰۰ ب) x=۰/۰۵ ج) x=۰/۱۰ د) x=۰/۱۵.



شکل ۵- آنالیز EDAX نمونه‌ی آلایش‌یافته با مقدار الف) x=۰/۰۰ ب) x=۰/۰۵ ج) x=۰/۱۰ د) x=۰/۱۵.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.6.9]

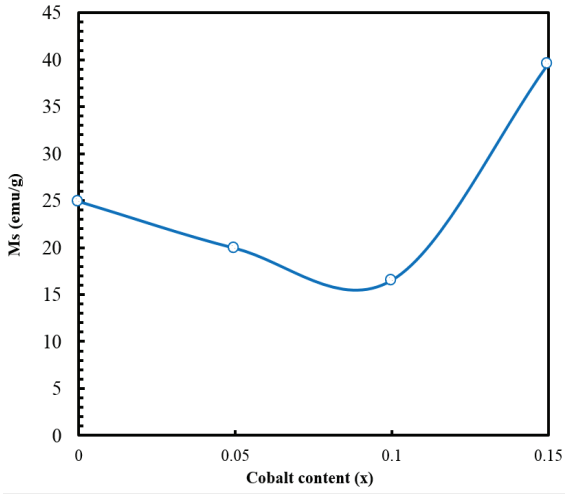


شکل ۶- منحنی مغناطش نمونه‌ی آلایش‌یافته با مقادیر الف) x =۰/۰۰ ب) x=۰/۰۵ ج) x=۰/۱۰ د) x=۰/۱۵.

منحنی‌های پسماند نشان می‌دهد که مغناطش اشباع نمونه ها نسبت به میزان آلایش x رفتار خطی نشان نمی‌دهد. با افزایش مقدار آلایش x تا ۰/۱۰ مغناطش اشباع (M_s) کاهش می‌یابد اما با افزایش x تا ۰/۱۵، M_s افزایش یافته و به مقدار ۳۹/۶ emu/g می‌رسد. تغییرات مغناطش نمونه‌ها برحسب میزان آلایش در شکل ۷ رسم شده است.

در فریت $Mg_{0.5-x}Co_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ یون‌های بدون گشتاور مغناطیسی Mg^{2+} و Zn^{2+} ترجیح می‌دهند که به ترتیب در جایگاه‌های هشت‌وجهی و چهاروجهی قرار گیرند [۱۹-۲۱]. یون‌های Fe^{3+} می‌توانند هر دو جایگاه A و B قرار گیرند و یون‌های مغناطیسی Co^{2+} (با گشتاور مغناطیسی $+3\mu_B$) تمایل زیادی دارند که در جایگاه‌های هشت‌وجهی قرار گیرند [۷ و ۲۲]. بر اساس اولویت یون‌های فلزی برای جایگاه‌های بلوری محتمل‌ترین توزیع کاتیونی پیشنهادی به صورت زیر خواهد بود (جدول ۲).

$$(Zn_{0.5}Fe_{0.5})[Mg_{0.5-x}Co_xFe_{1.5}]O_4 \qquad (۲)$$



شکل ۷- نمودار مغناطش اشباع نمونه‌های تهیه‌شده برحسب میزان آلایش x.

جدول ۲- توزیع کاتیونی پیشنهادی برای $(Zn_{0.5}Fe_{0.5})[Mg_{0.5-x}Co_xFe_{1.5}]O_4$ (x =۰/۰۰, ۰/۰۵, ۰/۱۰, ۰/۱۵)

X	A site	B site
0.00	$Zn_{0.5}Fe_{0.5}$	$Mg_{0.5}Fe_{1.5}$
0.05	$Zn_{0.5}Fe_{0.5}$	$Mg_{0.45}Co_{0.05}Fe_{1.5}$
0.10	$Zn_{0.5}Fe_{0.5}$	$Mg_{0.40}Co_{0.10}Fe_{1.5}$
0.15	$Zn_{0.5}Fe_{0.5}$	$Mg_{0.35}Co_{0.15}Fe_{1.5}$

بر مبنای مدل یافت-کیتل، کج‌شدگی اسپینی مطابق با رابطه ۳ منجر به کاهش گشتاور مغناطیسی کل می‌گردد [۹ و ۲۱]:

$$n_B(\mu_B) = M_B Cos(\alpha_{Y-K}) - M_A \qquad (۳)$$

از طرف دیگر گشتاور مغناطیسی کل (n_B) به ازای یک واحد ترکیب شیمیایی فریت برابر است با [۲۳]:

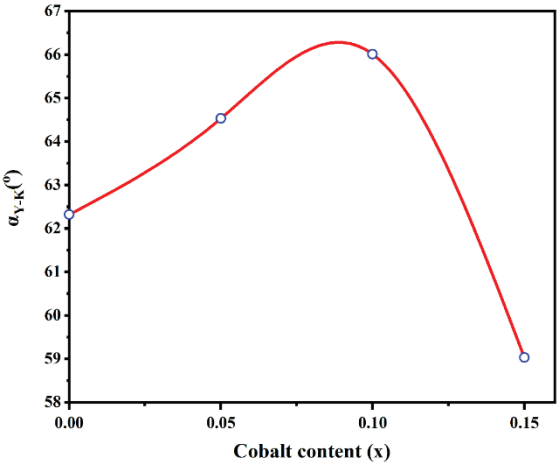
$$n_B(\mu_B) = M_W * M_S/5585 \qquad (۴)$$

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.6.9]

در روابط بالا، n_B تعداد گشتاورهای مغناطیسی فریت، M_A و M_B گشتاورهای زیر شبکه‌های (A) و [B]، زاویه α_{Y-K} میزان کج‌شدگی اسپینی، M_s مغناطش اشباع و M_W وزن مولکولی یک واحد ترکیب است (جدول ۱).

مقادیر محاسبه شده n_B و α_{Y-K} با جایگذاری مقادیر گشتاور مغناطیسی یون‌های Mg^{2+}(0 μ_B)، Zn^{2+}(0 μ_B)، Fe^{3+}(5 μ_B) و Co^{2+}(3 μ_B) در جدول ۱ ثبت شده است. همچنین نمودار تغیرات زاویه‌ی α_{Y-K} در شکل ۸ ترسیم شده است.



شکل ۸- نمودار زاویه یافت-کبالت نمونه‌های تهیه شده برحسب آلایش x.

نتایج نشان می‌دهند که زاویه α_{Y-K} با افزایش مقدار آلایش از x=۰/۰۰ تا x=۰/۱۰ از ۶۲/۳۴ تا ۶۶/۰۹ افزایش می‌یابد و پس از آن با افزایش میزان آلایش به x=۰/۱۵ به ۵۸/۹۶ کاهش می‌یابد. این نشان می‌دهد که کم‌ترین مقدار زاویه‌ی α_{Y-K} برابر با ۵۸/۹۶° و در عین حال بیش‌ترین مقدار مغناطش اشباع برابر با ۳۹/۶ emu/g مربوط به نمونه‌ی با x=۰/۱۵ است.

مقادیر واداردندگی (H_c) نمونه‌ها در جدول ۱ ثبت شده است. مقایسه آن‌ها نشان می‌دهد که H_c نمونه‌ها با افزایش میزان کبالت در ترکیب روندی صعودی دارد. نتایج پژوهش‌های متعدد نشان داده است که فریت کبالت به دلیل جفت‌شدگی قوی اسپین- مدار دارای ثابت ناهم سانگردی بلوری بالایی است [۲۴ و ۲۵]. از طرف دیگر مطابق با رابطه ۵ واداردندگی H_c نسبت مستقیمی با ثابت ناهمسانگردی دارد [۲۶]:

$$H_c = P_c K/M_s \qquad (۵)$$

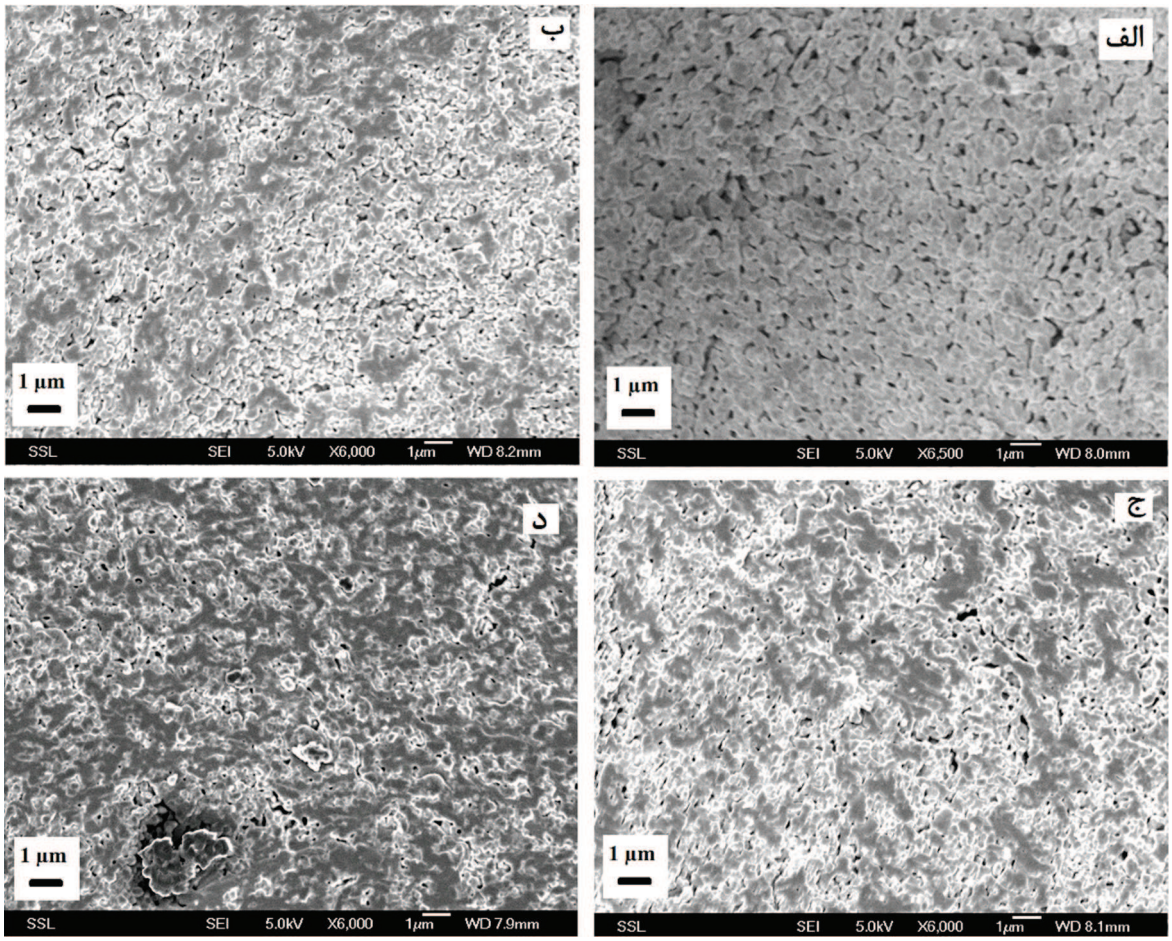
در رابطه‌ی بالا، K ثابت ناهم سانگردی، M_s مغناطش اشباع و P_c عددی ثابت در محدوده ۰/۶۴-۰/۱۳ است. افزایش میزان کبالت در ترکیب ثابت ناهمسانگردی افزایش و در نتیجه واداردندگی مغناطیسی با افزایش مواجه می‌شود.

شکل ۹ تصاویر SEM نمونه‌های تفجوشی شده را نشان می‌دهد. در تصویر "الف" (نمونه بدون آلایش) حفره‌های زیادی بین دانه‌ها وجود دارد و نمونه دارای تخلخل بالایی می‌باشد. تصویرهای "ب" و "ج" نشان می‌دهند که دانه‌ها تا حدودی به هم چسبیده‌اند که همین امر سبب کاهش تعداد حفره‌ها شده است. در تصویر "د" دیده می شود که نمونه دارای مورفولوژی همگن‌تری است و در آن تعداد حفره ها کم‌تر شده است. با توجه به رشد کم دانه‌ها، وجود حفره‌ها و عدم وجود مرزدانه‌های مشخص در تصاویر SEM می‌توان نتیجه گرفت که نمونه‌ها در مراحل آغازین فرآیند تفجوشی قرار دارند؛ که این امر می‌تواند ناشی از دمای پایین تف جوشی نمونه‌ها (۹۰۰°C) باشد.

شکل ۱۰ تغییرات نفوذپذیری حلقه‌های تفجوشی شده را بر حسب بسامد میدان الکترومغناطیسی اعمالی در بازه‌ی ۱ kHz - ۱۰ MHz را نشان می‌دهد.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.6.9]



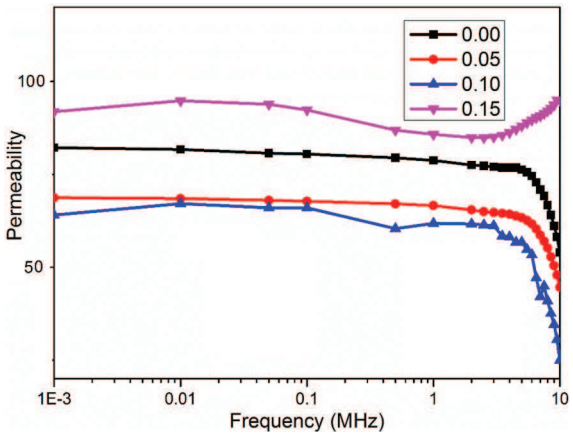
شکل ۹- تصویر SEM نمونه‌های تف‌جوشی شده با مقادیر آلایش‌یافته الف) x =۰/۰۰ ب) x=۰/۰۵ ج) x=۰/۱۰ د) x=۰/۱۵.

از شکل مشخص است که همه‌ی نمونه‌ها، تا بسامد در حدود ۴ MHz دارای نفوذپذیری مغناطیسی تقریباً ثابت و پایدار هستند.

در این محدوده نفوذپذیری مغناطیسی با افزایش مقدار کبالت ابتدا کاهش و سپس افزایش یافته است. بر مبنای مدل گلوبس (Globus) نفوذپذیری (اولیه) مغناطیسی در فریت‌ها از رابطه زیر تبعیت می‌کند [۲۶]:

$$\mu_i \approx \frac{3M_S^2 D}{16\gamma_w} \qquad (۶)$$

که در رابطهٔ بالا، D اندازهٔ متو سط دانه، M_s مغناطش ا شباع و w_γ انرژی دیوارهٔ حوزه‌های مغناطیسی است.



شکل ۱۰- تغییرات نفوذپذیری نمونه‌ها بر حسب فرکانس با مقادیر متغیر آلایش

با توجه به اینکه نفوذپذیری با مربع مغناطش اشباع رابطه

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.6.9]

مستقیم دارد، تغییرات آن به شدت متأثر از تغییر در مغناطش اشباع است. با توجه به شکل‌های ۷ و ۱۰، روند مشابهی در تغییرات مغناطش اشباع با غلظت یون‌های کبالت مشاهده می‌شود.

در بسامدهای بالاتر از MHz ۴، برای همه نمونه‌ها نفوذ پذیری مغناطیسی از حالت پایدار خود خارج شده است و به دلیل پدیده‌ی تشدید نفوذپذیری به سرعت کاهش می‌یابد. کاهش در نفوذ پذیری مغناطیسی معرف فعال‌شدن سازوکارهای تلفات الکترومغناطیس است؛ زیرا با افزایش بسامد، برخی سازوکارهای مغناطش قادر به دنبال نمودن میدان اعمالی نیستند، به همین دلیل حالت تشدید یک کاهش ناگهانی در طیف نفوذپذیری مغناطیسی ایجاد می گردد که در بسامدهای پایین (در محدودهٔ مگاهرتز) به سازوکارهای مغناطش مرتبط با تحرک دیوارهٔ حوزه‌های مغناطیسی مربوط می‌شود [۲۷]. معمولاً قبل از اینکه نفوذپذیری سریعاً کاهش یابد ابتدا به یک مقدار بیشینه می رسد و سپس روند کاهشی آن آغاز می‌شود. افزایش نفوذپذیری مغناطیسی در نمونه‌های آلاییده شده با x کم‌تر از ۰/۱۵ محسوس نیست، اما این امر در نمونه با x = ۰/۱۵ دیده می‌شود. این نشان می‌دهد که پدیده تشدید مغناطیسی و کاهش نفوذپذیری در این نمونه در بسامدهایی بیش از MHz ۱۰ به وقوع خواهد رسید که خارج از بازه‌ی بسامدی دستگاه مورد استفاده است.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش با استفاده از روش سل - ژل احتراقی، نانوپودرهای فریت MgZn آلایش یافته با مقادیر مختلف کبالت تهیه شدند. ویژگی‌های ساختاری، ریزساختاری، مغناطوا ستاتیکی نانوپودرها مورد برر سی قرار گرفت. الگوی پراش پرتو x نشان داد که نمونه‌ها کاملا خالص هستند و هیچ‌گو نه فاز اضافی در آن ها وجود ندارد. تصاویر FE-SEM نشان دادند که میانگین اندازه‌ی ذرات در حدود nm ۹۶-۴۳ است. با توجه به منحنی مغناطش نمونه‌ها مشاهده شد که جانشینی منیزیم توسط کاتیون‌های کبالت سبب تغییر مغناطش اشباع و وادارندگی مغناطیسی می‌شوند. مغناطش اشباع در نمونه‌ی x =۰/۱۰ به مقدار کمینه می‌رسد و پس از آن با افزایش مقدار کبالت به x =۰/۱۵ افزایش می یابد. هم‌چنین زاویه‌ی انحراف یافت ـــــ کیتل در نمونه‌ی x =۰/۱۵ کم‌ترین مقدار است. برخلاف مغناطش اشباع، وادارندگی مغناطیسی با افزایش میزان کبالت در ترکیب به صورت پیوسته افزایش می‌یابد. همچنین نفوذپذیری نمونه های تف‌جوشی شده نشان داد که در زیر MHz ۴ نمونه‌ی با x = ۰/۱۵ دارای بیش‌ترین مقدار نفوذپذیری است.

مراجع

[1] M. Faraji, Y. Yamini and M. Rezaee, "Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Characterization, Functionalization and Applications", Journal of Iranian Chemistry Society, Vol. 7, No. 1, 2010, pp. 1-37.

[2] R.Y. Hong, S.Z. Zhang, G.Q. Di, H.Z. Li, Y. Zheng, J. Ding, D.G. Wei, "Preparation, characterization and application of Fe_3O_4/ZnO core/shell magnetic nanoparticles", Materials Research Bulletin Vol 43, 2008, pp 2457-2468.

[3] U.R. Ghodake, R.C. Kambale, S.S. Suryavanshi, Effect of Mn^{2+} substitution on structural, electrical transport and dielectric properties of Mg-Zn ferrites, Ceramics International. Vol 43, 2017, pp 119–1134.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.6.9]

[4] A. Lopez-Ortega, E. Lottini, C. de Julian Fernandez, C. Sangregorio, Exploring the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles for the development of a rare earth free permanent magnet, Chemistry of Materials, Vol 27, 2015, pp 4048–4056.

[5] A.L. Tiano, G.C. Papaefthymiou, C.S. Lewis, J. Han, C. Zhang, Q. Li, C. Shi,A.M.M. Abeykoon, S.J.L. Billinge, E. Stach, J. Thomas, K. Guerrero, P. Munacyo,R.B. Scorzelli, P. Burnham, A.J. Viescas, S.S. Wong, Correlating size and composition dependent effects with magnetic, mossbauer, and pair distribution function measurements in a family of catalytically active ferrite nanoparticles, Chemistry of Materials Vol 27, 2015), pp 72–3592.

[6] K.K. Bharathi, G. Markandeyulu, C.V. Ramana, Structural, magnetic, electrical and magnetoelectric properties of Sm and Ho-substituted nickel ferrites, The Journal of Physical Chemistry C, Vol 115, 2011, pp 554 –560.

[7] Priya Jadoun, Jyoti Sharma, Sudhish Kumar, S.N. Dolia, Deepak Bhatnagar, V.K. Saxena Structural and magnetic behavior of nanocrystalline Cr doped Co-Mg ferrite, Ceramics International, Vol 44, 2018, pp 6747–6753.

[8] Sonal Singhal, Sheenu Jauhar, Jagdish Singh, Kailash Chandra, Sandeep Bansal, Investigation of structural, magnetic, electrical and optical properties of chromium substituted cobalt ferrites ($CoCr_xFe_{2-x}O_4$, $0 \leqslant x \leqslant 1$) synthesized using sol gel auto combustion method Journal of Molecular Structure, Vol, 1012, 2012, pp 182–188.

[9] D.S. Nikam, S.V. Jadhav, V.M. Khot, R.A. Bohara, C.K. Hong, S.S. Mali, S.H. Pawar, Cation distribution, structural, morphological and magnetic properties of $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (x=0–1) nanoparticles, RSC Advances. Vol 5, 2015, pp 2338–2345.

[10] U.R. Ghodake, R.C. Kambale, S.S. Suryavanshi, Effect of Mn^{2+} substitution on structural, electrical transport and dielectric properties of Mg-Zn ferrites, Ceramics International, Vol 43, 2017, pp 119–1134.

[11] X.F. Chu, X.Q. Liu, G.Y. Meng, "Photocatalytic properties and optical absorption of zinc ferrite nanometer films", Sensor and Actuators B, Vol. 55, 1999, pp. 19.

[12] J. Qiu, C. Wang, M. Gu, "Photocatalytic properties and optical absorption of zinc ferrite nanometer films", Materials Science and Engineering: B, Vol. 112, 2004, pp. 1-4 .

[13] J. Wan, X. Jiang, H. Li, K. Chen, "Facile Synthesis of Zinc Ferrite nanoparticles as non-lanthanide T1 MRI contrast agents", Journal of Material Chemistry, Vol. 22, 2012, pp. 13500-13505.

[14] G.Frajer, O.Isnard, H.Chazal, G.Delette, Effect of cobalt addition on the magneto-crystalline anisotropy parameter of sintered NiZn ferrites evaluated from magnetization curves, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 473, 2019, pp 92-98.

[15] Xiao-Hui Wu, Zheng-Xiong Tao, Le-Zhong Li, Chong-Sheng Wu, Xiao-Xi Zhong, Rui Wang, Peng-Cheng Xiang, Ke-Lin Li, Nan Lin, Crystal structure and enhanced magneto-electric properties of cobalt-substituted nickel–zinc ferrite, Journal of Materials Science: Materials in Electronics vol 31, 2020, pp 20277–20284.

[16] T.R.Tatarchuk, N.D.Paliychuk, M.Bououdin, B.Al-Najar, M.Pacia, W.Macyk, A.Shyichuk, "Effect of cobalt substitution on structural, elastic, magnetic and optical properties of zinc ferrite nanoparticles", Journal of Alloys and Compounds Vol 731, pp 1256-1266, 2018.

[17] N. S. Satya Murthy, M. G. Natera, S. I. Youssef, R. J. Begum, C. M. Srivastava; "Yafet-Kittel Angles in Zinc-Nickel Ferrites"; Physical Review Letters, Vol

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.6.9]

81, 1969, pp 969.
[18] Muhammad Amir Rafiq, Muhammad Azhar Khan, M. Asghar, S. Z. Ilyasb Imran, Shakir, Muhammad Shahid, Muhammad Farooq Warsi, Influence of Co2+ on structural and electromagnetic properties of Mg–Zn nanocrystals synthesized via co-precipitation route Ceramics International Vol 41, 2015, pp 10501-10505.
[19] G. Kumar, J. Shah, R.K. Kotnala, P. Dhiman, R. Rani, V.P. Singh, G. Garg, S.E. Shirsath, K.M. Batoo, M. Singh, Self-ignited synthesis of Mg-Gd-Mn nanoferrites and impact of cation distribution on the dielectric properties, Ceramics International, Vol 40 2014, pp 14509–14516.
[20] M. M. Hessien, M.M. Rashad, K. El-Barawy, I.A. Ibrahim, Influence of manganese substitution and annealing temperature on the formation, microstructure and magnetic properties of Mn–Zn ferrites, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 320, 2008, 1615–1621.
[21] Rohit Sharma, Prashant Thakur, Manoj Kumar, P.B. Barman, Pankaj Sharma, Vineet Sharma, Enhancement in A-B super-exchange interaction with Mn^{2+} substitution in Mg-Zn ferrites as a heating source in hyperthermia applications, Ceramics International, Vol 43, 2017, Pp 13661-13669.
[22] Erum Pervaiz, I.H. Gul, Enhancement of electrical properties due to Cr^{3+} substitution in Co-ferrite nanoparticles synthesized by two chemical techniques, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 324, 2012, 3695–3703.
[23] G. Kumar, R.K. Kotnala, J. Shah, V. Kumar, A. Kumar, P. Dhiman, M. Singh, Cation distribution: a key to ascertain the magnetic interactions in a cobalt substituted MgMn nanoferrite matrix, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol 19, 2017, pp 16669-16680.
[24] H. Bahiraei, M. Shoushtari, K. Gheisari, C. K. Ong, The effect of non-magnetic Al^{3+} ions on the structure and electromagnetic properties of MgCuZn ferrite, Journal of Magnetism and magneric maerials, Vol. 371, 2014, pp. 29-33.
[25] L. Kumar, M. Kar, Effect of Ho^{3+} substitution on the cation distribution, crystal structure and magneto crystalline anisotropy of nanocrystalline cobalt ferrite, Journal of Experimental Nanoscience, Vol 9, 2014, pp. 362-366.
[26] T.D. Shen, R.B. Schwarz, J.D. Thompson, "Soft magnetism in mechanically alloyed nanocrystalline materials", Physical Reviewe B. Vol. 72, pp. 014431-014438, 2005.
[27] R. Valenzuela, "Magnetic Ceramics", Cambridge University Press, Cambridge, 2005.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.6.9]

Iranian Journal of
Ceramic Science & Engineering
Vol. 10, No. 3, 2021

Effect of Cobalt on Structural, Microstructural and Magnetic Properties of Magnesium-Zinc Ferrite Nanoparticles

Masoumeh Ghaderi[1], Hamed Bahiraei[1*], Khalil Gheisari[2]

[1] Department of Physics, Faculty of Science, Malayer University, Malayer, Iran
[2] Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

* hamedbahiraei@gmail.com

Abstract: $Mg_{0.5-x}Co_xZnFe_2O_4$ ferrite nanostructures with various amounts of Co^{2+} substitution (x= 0, 0.05, 0.10, 0.15) were prepared using a simple and inexpensive sol-gel method sol-gel route. Structural, microstructural and magnetic properties of the prepared powders were investigated by x-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR), field emission- scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray energy diffraction spectroscopy (EDAX) and vibrating sample magnetometer (VSM). The x-ray diffraction patterns showed that the prepared nanopowders have pure spinel structure without any other impurity phases. The average particle size of the powders was between 96-43 nm, using electron microscope images. Magneto-static analysis showed that the presence of cobalt ions has affected the saturation magnetization (M_s) and the coercivity (H_c). The M_s values decrease and then increase with increasing dopant (x). The lowest and highest values of M_s are related to x= 0.10 (16.5 emu/g) and 0.15 (39.6 emu/g), respectively. Based on this, the calculated Yafet-Kittel angle (Y-Kα) showed that the highest spin canting belongs to the sample with x= 0.10. Also, the value of H_c increases with x due to the high crystalline anisotropy of cobalt.

Keywords: Nanostructure, Sol-gel, ferrite, Saturation magnetism, Coercivity, Yafet-Kitel Model.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.6.9]