

## بررسی اثر آلیش نئودیمیم بر ویژگی‌های ساختاری و خواص مغناطیسی نانوذرات فریتی $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Nd_xFe_{2-x}O_4$ سنتز شده به روش سل-ژل کمپلکس شونده

علی قاسمی، محمدرضا لقمان استرکی، شهاب ترکیان\* و غلامرضا گردانی

دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده مهندسی مواد، اصفهان، شاهین شهر، ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۸۳۱۴۵

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۴/۲ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۷/۸)

**چکیده**- هدف این پژوهش، بررسی اثر آلیش مقادیر مختلف نئودیمیم بر ریخت، تغییرات فازی و خواص مغناطیسی نانوذرات فریتی  $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Nd_xFe_{2-x}O_4$  ( $x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$ ) سنتز شده به روش سل-ژل کمپلکس شونده است. در این روش، از تری اتانول آمین (TEA) به عنوان عامل ژل شونده و عامل کی لیت کننده استفاده شد. مشخصه یابی نمونه ها با آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDX) انجام شد. نتایج فازیابی نمونه ها نشان داد همه نمونه های سنتز شده دارای فاز فریت اسپینلی بودند. ارزیابی مغناطیسی نمونه ها نشان داد که نمونه آلیش شده با  $Nd_{0.01}$  ریخت شبه-کروی و اندازه ذرات در محدوده  $60$  نانومتر با بیشترین مغناطش اشباع  $50$  emu/g و نیروی وادارندگی  $103$  Oe دارد.

واژه های کلیدی: فریت، نئودیمیم، تری اتانول آمین، عوامل کی لیت کننده، فریت نیکل-روی.

### Effect of Neodymium Dopping on Morphology, Phase and Magnetic Properties of $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Nd_xFe_{2-x}O_4$ Ferrite Nanoparticles Synthesized by Complexing Sol-Gel Method

A. Ghasemi, M. R. Loghman Estarki, S. Torkian\* and G. R. Gordani

Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, P.O. Box 83145/115, Shahin Shahr, Isfahan, Iran.

**Abstract:** The purpose of this study was to evaluate phase changes and magnetic properties of neodymium doped  $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Nd_xFe_{2-x}O_4$  ( $x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$ ) nanoparticles synthesized by complexing sol-gel method. In this method, triethanolamine (TEA) acted as both a gelling agent and a chelating agent. Samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) analysis, field emission scanning electron microscopy (FESEM), and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). XRD patterns of all synthesized samples revealed the formation of a spinel ferrite phase. Magnetic evaluation of the specimens showed that the  $Nd_{0.01}$  doped sample with a quasi-spherical morphology and particle size of about 60 nm has the highest saturation magnetization of 50 emu/g and coercive force of 103 Oe.

**Keywords:** Ferrite, Neodymium, Triethanolamine, Chelating agents, Ni-Zn ferrite.

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: shahab.torkian@gmail.com

از جمله مهم‌ترین مواد نرم مغناطیسی می‌توان به فریت‌های نیکل - روی اشاره کرد که توانایی کاربرد در فرکانس‌های بالاتر از یک مگاهرتز به دلیل مقاومت ویژه الکتریکی بالا، فرکانس قطع بالا و پایداری شیمیایی را دارد. مهم‌ترین مشخصات فریت‌های نیکل - روی نفوذپذیری مغناطیسی بالا، ثابت دی‌الکتریک بالا، اتلاف دی‌الکتریک پایین، مقاومت ویژه بالا، دمای کوری بالا، استحکام مکانیکی و پایداری شیمیایی در فرکانس‌های به نسبت پایین است. این گروه کاربردهای گسترده‌ای در حوزه الکترونیک همچون تراشه‌های حافظه کامپیوتر، هدهای ضبط مغناطیسی، دستگاه‌های مایکروویو، مبدل‌ها و ترانسفورماتورها دارند. علاوه بر این کاربردها، نانوفریت‌های نیکل - روی، همچنین، در فناوری سیال مغناطیسی، دارورسانی با هدایت مغناطیسی و تصویربرداری تشدید مغناطیسی بسیار مفید هستند [۴-۱].

فریت‌ها معمولاً توسط فرایند سرامیک و واکنش‌های حالت جامد با درجه حرارت بالا از واکنش بین اکسیدها و کربنات‌های سازنده تولید می‌شوند. عیوب این روش مرسوم شامل اندازه ذرات به نسبت بزرگ و غیریکنواخت و ایجاد ناخالصی‌ها است که باعث افت بیشتر عملکرد محصولات می‌شود [۷-۵]. به منظور غلبه بر این مشکلات و برآورده کردن الزامات کاربردهای جدید، برخی از فرایندهای شیمیایی مرطوب مانند سل - ژل سیترات [۸]، روش هیدروترمال و سولوترمال [۹] و [۱۰]، فرایند میکرومولسیون معکوس [۱۱] و هم‌رسوبی [۱۲] برای تولید فریت‌های نانو با خواص مغناطیسی مناسب به کار برده شده است. از بین این روش‌ها، روش سل - ژل با استفاده از عوامل کمپلکس شونده مانند سیتریک اسید، تری اتانول آمین<sup>۱</sup> و غیره به دلیل در دسترس بودن، قیمت کم و کنترل استوکیومتری محصول نهایی و خلوص بالا مورد توجه پژوهشگران بوده است [۱۳ و ۱۴].

سلول اصلی شبکه اسپینل از هشت زیرشبکه با ساختار مکعبی و جوه مرکز پر<sup>۲</sup> (FCC) تشکیل شده است. تعداد ۶۴ مکان

چهاروجهی و ۳۲ مکان هشت وجهی در هر سلول واحد وجود دارد. فریت نیکل - روی دارای شبکه اسپینل معکوس است که در آن یون‌های نیکل در مکان‌های اکتاهدرال (O) و یون‌های روی (II) در مکان تتراهدرال (T) و نیمی از یون‌های آهن (III) در مکان‌های O و نیم دیگر آن در مکان‌های T قرار دارند [۱۵].

به منظور کاربرد فریت نیکل - روی در زمینه‌های گوناگون، اثر جانشینی کاتیون‌های مختلفی در ساختار آنها بررسی شده است. به عنوان مثال مشاهده شده است که با افزودن کاتیون منیزیم به فریت نیکل - روی در سیستم  $Ni_{0.5-x}Zn_{0.5}Mg_xFe_2O_4$ ، میزان نیروی پسماندزدا کاهش می‌یابد [۱۶]. در این فریت، کاهش نیروی پسماندزدا به افزایش اندازه دانه نسبت داده شد. همچنین مغناطش اشباع با افزایش مقدار کاتیون‌های منیزیم تا  $x=0/3$  افزایش و سپس کاهش یافت که دلیل اصلی آن توزیع مجدد کاتیون‌ها در مکان‌های A و B است. پس از جانشینی یون‌های نیکل با منیزیم، مقداری از یون‌های منیزیم مکان‌های A را اشغال کرده و موجب مهاجرت یون‌های  $Fe^{+3}$  به مکان‌های B می‌شود. به دلیل افزایش یون‌های  $Fe^{+3}$  در مکان‌های B و نظر به اینکه گشتاور مغناطیسی یون‌های  $Fe^{+3}$  بیشتر از یون‌های  $Mg^{+2}$  است، مغناطش اشباع مکان B بالاتر از مکان A می‌شود. در نتیجه مغناطش اشباع افزایش می‌یابد. با افزایش بیشتر غلظت یون‌های منیزیم، گشتاور مغناطیسی مکان B بیشتر شده و این افزایش برهم‌کنش B-B را نتیجه می‌دهد که موجب جفت شدن اسپین‌های غیرهمسو شده و کاهش مغناطش اشباع را به دنبال دارد. فو و همکاران تأثیر مس بر خواص مغناطیسی فریت نیکل - روی را بررسی کردند [۱۷]. آنها گزارش کردند که مغناطش اشباع و دمای کوری با افزایش مس کاهش می‌یابد. کاهش در مغناطش اشباع به جانشینی نیکل توسط مس که گشتاور مغناطیسی پایینی دارد، نسبت داده شد. این جانشینی، روی برهم‌کنش A-B و B-B تأثیر گذاشته و موجب کاهش مغناطش و دمای کوری می‌شود [۱۷]. در تحقیق دیگری برهان و همکاران اثر جانشانی آلومینیوم را بر خواص ساختاری و مغناطیسی فریت نیکل - روی گزارش کردند [۱۸]. مطابق با

نتایج به دست آمده مشاهده شد که مقادیر مغناطش پسماند، میدان پسماندزدا و مغناطش اشباع با افزایش مقدار کاتیون  $Al^{3+}$  کاهش می‌یابد. کاهش مغناطش اشباع با جانشینی یون‌های غیرمغناطیسی توضیح داده شد. گشتاور مغناطیسی سیستم، تفاوت گشتاور مغناطیسی دو زیرشبکه A و B است. بنابراین پس از اشغال مکان‌های B توسط یون‌های غیرمغناطیسی  $Al^{3+}$  گشتاور مغناطیسی زیرشبکه B کاهش می‌یابد که کاهش گشتاور مغناطیسی سیستم را نتیجه می‌دهد [۱۸]. گزارش شده که با افزودن افزودن منگنز به فریت نیکل - روی می‌توان نفوذپذیری مغناطیسی اولیه و مغناطش اشباع را کنترل کرد [۱۹]. ژیاو و همکاران اذعان داشتند که در سیستم  $Ni_{0.5-x}Mn_xZn_{0.5}Fe_2O_4$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$ ) نیکل - روی و جانشین شدن آن به جای یون نیکل، تعدادی از یون‌های  $Fe^{3+}$  از مکان چهاروجهی به مکان هشت وجهی مهاجرت کرده و سبب افزایش گشتاور مغناطیسی می‌شود. با این حال در  $x > 0.3$  مغناطش اشباع کاهش می‌یابد. زیرا تعداد یون‌های آهن در مکان چهاروجهی بسیار کاهش یافته و سبب کاهش برهم‌کنش A-B توسط یون‌های آهن موجود در مکان‌های هشت وجهی می‌شود. همچنین افزایش تعداد یون‌های آهن در مکان هشت وجهی باعث افزایش برهم‌کنش B-B شده و باعث انحراف اسپین‌ها می‌شود. بنابراین مغناطش مکان هشت وجهی کاهش می‌یابد. اگرچه گشتاور مغناطیسی  $Mn^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  برابر  $5 \mu B$  است اما برهم‌کنش بین یون‌های آهن و منگنز کم بوده و موجب انحراف اسپین در مکان چهاروجهی می‌شود. در نتیجه با افزایش غلظت یون‌های منگنز گشتاور مغناطیسی مکان چهاروجهی کاهش می‌یابد. مشاهده شد که نیروی پسماندزدا با افزایش مقدار منگنز کاهش می‌یابد. نیروی پسماندزدا از فاکتورهای از جمله ناهمسانگردی مغناطو کریستالی، میکرو کرنش، مورفولوژی ذرات مغناطیسی، توزیع اندازه، ناهمسانگردی شکل و اندازه حوزه‌های مغناطیسی تأثیر می‌پذیرد. کاهش در نیروی پسماندزدا فریت نیکل - روی در اثر افزودن منگنز به میزان تخلخل‌ها نسبت داده شد. از

طرفی مقدار یون‌های نیکل با افزایش مقدار منگنز کاهش می‌یابد. بدین معنا که ثابت ناهمسانگردی با افزایش مقدار منگنز تا  $x=0.3$  کاسته می‌شود. نیروی پسماندزدا با افزایش مقدار منگنز بیش از  $0.3$  زیاد می‌شود. این افزایش به اندازه حرکت زاویه‌ای اوربیتالی منگنز و مقدار ناهمسانگردی نسبت داده شد [۱۹].

تأثیر جایگزینی آهن توسط یون‌های نادر خاکی  $RE^3$  بر خصوصیات ساختاری، مغناطیسی و الکتریکی فریت‌های نیکل - روی مورد توجه پژوهشگران بوده است. وجود خواص غیرمعمول فریت نیکل - روی آلاینده شده در نتیجه ورود اتم‌های نادر خاکی به ساختار اسپینل است، که منجر به تغییر در جفت شدگی اسپین می‌شود. رفتار مغناطیسی چنین ترکیباتی تنها با برهم‌کنش یون‌های آهن - آهن (الکترون‌های  $3d$ ) کنترل نمی‌شود، بلکه به شدت تحت تأثیر برهم‌کنش RE-Fe ناشی از جفت شدگی اسپینی اوربیتال‌های  $4f - 3d$  است. این برهم‌کنش، تغییر در خواص مغناطیسی را به دنبال دارد [۴]. در این پژوهش، برای اولین بار، اثر جایگزینی یون نئودیمیم بر ریخت، تغییرات فازی و ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات فریتی  $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Nd_xFe_{2-x}O_4$  سنتز شده به روش سل - ژل کمپلکس شونده بررسی شده است. مطابق جستجوهای انجام یافته، تاکنون گزارشی مبنی بر استفاده از عامل کمپلکس شونده  $4$  تری اتانول آمین برای سنتز نانوذرات فریت نیکل - روی آلاینده شده با نئودیمیم گزارش نشده است.

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- مواد شیمیایی

نیتрат آهن نه آبه  $(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ ، نیترات روی شش آبه  $(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ ، نیترات نیکل شش آبه  $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ ، نیترات نئودیمیم شش آبه  $(Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$  و تری اتانول آمین  $(C_6H_{15}NO_3)$  به عنوان مواد اولیه در این تحقیق استفاده شدند. تمامی این مواد از شرکت مرک آلمان تهیه شد که با توجه به خلوص بالای آنها (۹۹.۹۹ درصد) هیچ خالص سازی مجددی بر مواد اولیه مورد استفاده انجام نگرفت.

جدول ۱- نامگذاری فریت‌های  $Ni_{0.7}Zn_{0.3}RE_xFe_{2-x}O_4$  تولید شده

X	۰	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۵	۰/۰۷	۰/۱۰
$Ni_{0.7}Zn_{0.3}Nd_xFe_{2-x}O_4$	Nd0	Nd.01	Nd.02	Nd.05	Nd.07	Nd.10

مطابق جدول (۱) نامگذاری شد.

### ۲-۳- روش مشخصه‌یابی

به منظور شناسایی فازهای ایجاد شده در نانوذرات از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس<sup>۵</sup> (XRD)، مدل AW/XDM 300 ساخت شرکت Asenware کشور چین و دارای آند مسی با طول موج  $(Cu K\alpha)$  ۱٫۵۴ درجه آنگستروم استفاده شد. آزمون با ولتاژ ۴۰ کیلوولت، جریان ۳۰ میلی‌آمپر، اندازه گام ۰/۰۵ درجه و زمان گام یک ثانیه در محدوده ۲θ از ۱۰ تا ۸۰ درجه انجام شد. تعیین فازهای الگوی پراش پرتو ایکس، توسط نرم‌افزار XpertHighscore version 2.2 با دیتابیس PDF2 سال ۲۰۱۱ انجام شد.

برای بررسی ریخت نانوذرات فرآوری شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۶</sup> مدل FEI Quanta 200 ESEM ساخت شرکت ترموفیشر ساینتیفیک کشور آمریکا (واقع در شرکت پرتو رایان رستاک تهران) با قدرت تفکیک سه نانومتر در ولتاژ ۳۰ کیلوولت، بزرگنمایی ۱۰۰۰۰۰-۲۰ برابر و تفنگ الکترونی از جنس تنگستن استفاده شد. قبل از تصویرگیری نمونه‌ها به کمک دستگاه فراصوت ساخت شرکت توسعه فناوری مافوق صوت مدل Ultrasonic Homogenizer- UP400A در اتانول پخش شد. برای گرفتن تصاویر از الکترون‌های ثانویه در شرایط خلأ با حداکثر ولتاژ ۳۰ کیلوولت استفاده شد. همچنین میانگین اندازه ذرات در تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی با استفاده از نرم‌افزار دیجی‌مایزر محاسبه شد.

برای مشخص کردن ترکیب عنصری نانوذرات فرآوری شده از آزمون طیف‌سنج تفکیک انرژی<sup>۷</sup> (EDS) استفاده شد. آزمون طیف‌سنج تفکیک انرژی نانوذرات در آزمایشگاه شرکت پرتو

### ۲-۲- روش تهیه نانوذرات فریتی $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Nd_xFe_{2-x}O_4$

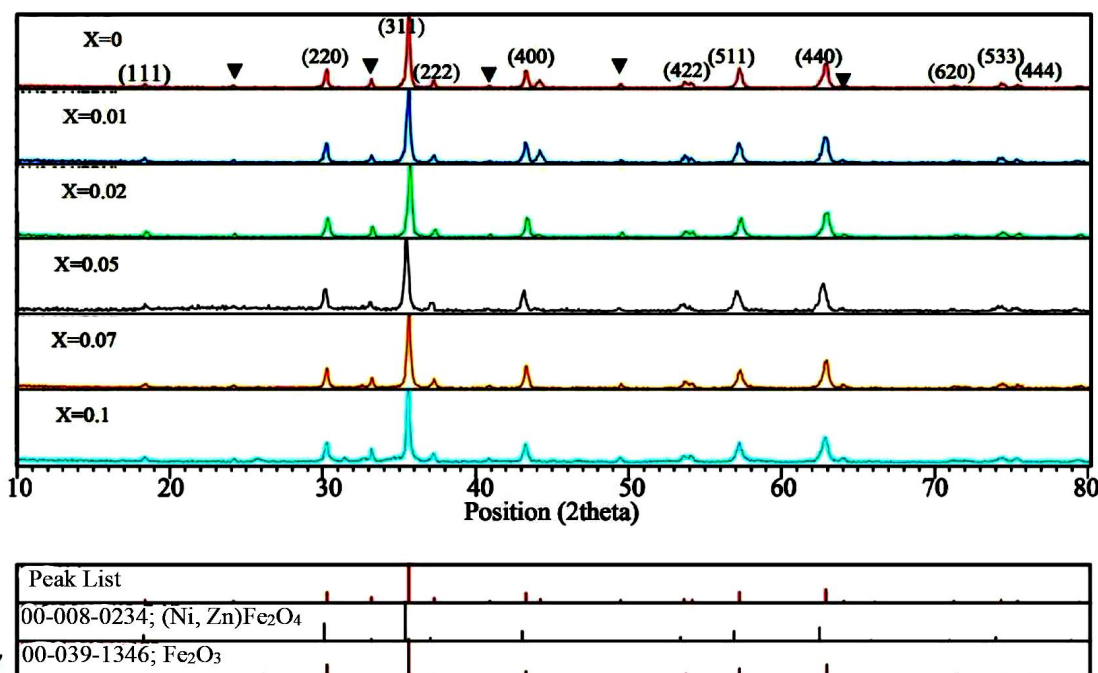
تهیه نانوذرات  $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Nd_xFe_{2-x}O_4$  شامل سه مرحله تشکیل سل، تشکیل ژل و کلسینه شدن بود.

- **تشکیل سل:** در اولین مرحله، برای تهیه (۰/۱، ۰/۰۷، ۰/۰۵)، از نمک‌های نیترات آهن، روی، نیکل، نئودیمیم، و تری‌اتانول آمین به ترتیب به عنوان منابع  $Nd^{3+}$ ،  $Ni^{2+}$ ،  $Zn^{2+}$ ،  $Fe^{3+}$  و عامل کیلیت‌کننده در آب حل شد. pH محلول در حدود بین ۷-۸ تنظیم شد. در این پژوهش تری‌اتانول آمین، به میزان چهار برابر مولی یون‌های موجود در محلول اضافه شد. درحالی که محلول توسط همزن مغناطیسی به هم می‌خورد، به مدت یک‌ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد، تا محلول به‌طور کامل همگن شود. پس از آن محلولی قهوه‌ای‌رنگ به دست می‌آید که نشان‌دهنده تشکیل کمپلکس TEA- فلز است.

- **تشکیل ژل در محلول:** در این مرحله، محلول به مدت یک‌ساعت در دمای ۱۵۰-۱۲۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده می‌شود تا آب محلول به آرامی تبخیر شود. با ادامه حرارت‌دهی محلول، باقیمانده حلال تبخیر شده، محلول گرانبه می‌شود (به دلیل انجام متوالی واکنش‌های هیدرولیز و تراکم و تشکیل ژل تشکیل می‌شود). در انتها، ژل تبدیل به زیروژل می‌شود. برای تکمیل خشک شدن، زیروژل در درجه حرارت ۲۵۰-۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک‌ساعت حرارت داده شد که در این حالت پودری قهوه‌ای‌رنگ مایل به سیاه به عنوان پیش‌ماده (ژل سوخته شده) به دست می‌آید.

- **کلسینه کردن:** پیش‌ماده به دست آمده از قسمت قبل، به مدت سه ساعت در کوره و در درجه حرارت ۹۰۰-۷۵۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. پودر سیاه‌رنگ به دست آمده توسط آب و اتانول شستشو شد. با توجه به مقدار ایکس، نمونه‌های

Counts (a.u)



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های  $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Nd_xFe_{2-x}O_4$  به‌ازای  $x = 0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.07, 0.1$  تهیه شده با چهار برابر مولی TEA و کلسینه شده در دمای  $750^\circ$  درجه سانتی‌گراد

### ۳- نتایج و بحث

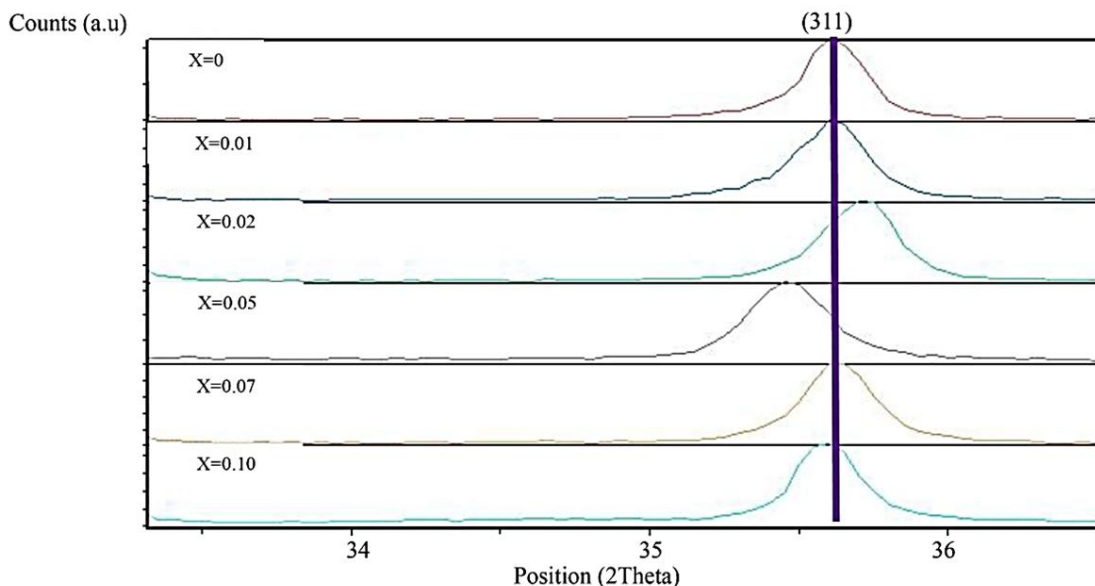
#### ۳-۱- بررسی فاز نانوذرات فریتی $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Nd_xFe_{2-x}O_4$

شکل (۱) نتایج الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های  $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Nd_xFe_{2-x}O_4$  به‌ازای  $x = 0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.07, 0.1$  را نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۱) پیک‌های شاخص فاز فریتی  $NiZnNd$  در زوایای  $2\theta$  برابر  $30.1^\circ, 35.4^\circ, 43.0^\circ, 53.4^\circ, 56.9^\circ$  و  $62.5^\circ$  درجه به‌ترتیب مربوط به صفحات بلوری  $(220), (311), (400), (422), (511)$  و  $(440)$  به‌خوبی قابل تشخیص است. در فریت  $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Nd_xFe_{2-x}O_4$  انعکاس صفحه  $(311)$  مهم‌ترین انعکاس به‌حساب می‌آید که در محاسبه پارامتر شبکه و اندازه بلورک به‌کار می‌رود. اندازه بلورک‌ها ( $D_c$ ) از روی پهنای پیک  $(311)$  به‌کمک رابطه شرر (رابطه ۱) محاسبه شد. در این رابطه  $K$  ضریب ثابت که برای ریخت کرووی نانوذرات  $0.9$  است،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس ( $1.54$  درجه آنگستروم)،  $\beta$  پهنای پیک در نصف ارتفاع ماکزیمم و  $\theta$  زاویه پراش است [۲۲].

رایان رستاک تهران با دستگاه FEI Quanta 200 ESEM مجهز به EDS، با ولتاژ  $20$  کیلوولت و زاویه  $35^\circ$  درجه انجام شد.

به‌منظور شناسایی کیفی و کمی ترکیبات آلی نمونه‌ها، تعیین نوع گروه عاملی و بررسی پیوندهای ماده از آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه<sup>۸</sup> (FTIR) استفاده شد. این آزمون در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه صنعتی اصفهان توسط دستگاه FTIR، مدل Tensor27 ساخت کمپانی بروکر کشور آلمان انجام شد. با مراجعه به مراجعی که موقعیت ارتعاش پیوندهای مختلف و یا طیف IR نمونه‌های مورد بررسی را ذکر کرده بودند، پیوندهای موجود در نمونه‌ها شناسایی شد.

ویژگی‌های مغناطیسی با دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی<sup>۹</sup> (VSM) مدل کویرمگنت ساخت ایران با حداکثر میدان اعمالی  $10$  kOe و گام  $100$  Oe در دمای اتاق مورد ارزیابی قرار گرفت.



شکل ۲- تغییر موقعیت انعکاس صفحه (۳۱۱) در الگوی پراش پرتو ایکس پودر فریت  $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Nd_xFe_{2-x}O_4$  به ازای  $x = 0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.07, 0.10$  تهیه شده با چهار برابر مولی TEA و کلسینه شده در دمای  $750^\circ$  درجه سانتی گراد

چهاروجهی ( $0.058^\circ$  نانومتر) و هشتوجهی ( $0.078^\circ$  نانومتر) کوچکتر از اندازه شعاع یونی Ni، Nd، Zn است. وقتی این یونها در این مکانها قرار می گیرند باعث انبساط شبکه کریستالی اسپینل و افزایش پارامتر شبکه می شود [۲۳]. این جابه جایی پیکها نسبت به مرجع گفته شده به خوبی در شکل (۲) مشاهده می شود. همچنین، پهن بودن خطوط الگوی پراش پودرهای فریتی نشان دهنده ریزدانه بودن پودرها است. به هر حال با توجه به پایین بودن دمای آنیل هنوز مقدار کمی فاز آلفا-  $Fe_2O_3$  (هماتیت، مشخص شده با علامت مثلث) در تمامی نمونهها باقی مانده است.

پارامتر شبکه برای پراش صفحه (۳۱۱) با استفاده از رابطه  $(a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2})$  محاسبه شد و برای نمونههای مختلف در جدول (۲) ارائه شده است.

تمامی نمونهها دارای پارامتر شبکه در محدود  $0.8338$  تا  $0.8359$  نانومتر هستند. مشاهده می شود که با افزایش میزان Nd در تمامی نمونهها افزایش پارامتر شبکه فریت NiZn رخ داده است. این موضوع با بیشتر بودن شعاع یونی نئودیمیم نسبت به آهن تطابق دارد.

$$D_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

ثابت شبکه بلوری مکعبی (a) از رابطه (۲) به دست آمد.

$$a = \left( \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \right) \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (2)$$

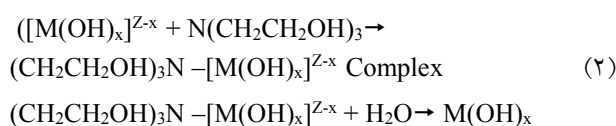
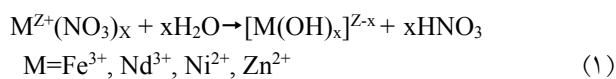
پراشهای به دست آمده برای تمامی نمونهها مشابه بوده و از طرفی با اطلاعات استاندارد انجمن آزمون و مواد آمریکا و مشخصات اعلام شده توسط سایر پژوهشگران (JCPDS file. 8-0234) به خوبی مطابقت دارد [۲۰ و ۲۱]. در گروههای Nd0.01 تا Nd0.1 مقدار کمی فاز ثانویه آلفا-  $Fe_2O_3$  نیز مشاهده می شود.

در شکل (۲) تغییر موقعیت پیکها در الگوی پراش پرتو ایکس پودرهای فریت به ازای مقادیر  $0.01, 0.02, 0.05, 0.07, 0.10$  نشان داده شده است. اختلاف شعاع یونی یونهای  $Nd^{3+}$  ( $0.11^\circ$  نانومتر) و  $Fe^{3+}$  ( $0.07^\circ$  نانومتر) [۲۰ و ۲۱] به کار رفته در تولید نانو پودر فریت  $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Nd_xFe_{2-x}O_4$  از جمله علل اصلی این تغییر موقعیت است که منجر به تغییر در اندازه پارامتر شبکه فریت  $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Nd_xFe_{2-x}O_4$  می شود [۲۲]. علت دیگر تغییر مکان موقعیت پراشها مربوط به اندازه شعاع مکانهای چهاروجهی و هشتوجهی است. شعاع مکانهای

جدول ۲- اثر مقدار x بر پارامتر شبکه و اندازه بلورک در نمونه‌های  $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Nd_xFe_{2-x}O_4$

پارامتر شبکه (آنگستروم)	2θ	اندازه کریستالیت (نانومتر)	Broadening (β)	مقدار مولی x
۸/۳۵۶۶۶	۳۵/۶۳۱۶	۳۴	۰/۲۴۶۰	۰/۰
۸/۳۵۹۰۷	۳۵/۶۲۱۰	۳۴	۰/۲۴۶۰	۰/۰۱
۸/۳۳۸۵۳	۳۵/۷۱۱۷	۳۴	۰/۲۴۶۰	۰/۰۲
۸/۳۹۴۸۵۳	۳۵/۴۶۴۱	۲۸	۰/۲۹۵۲	۰/۰۵
۸/۳۵۷۰۹۲	۳۵/۶۲۹۷	۳۴	۰/۲۴۶۰	۰/۰۷
۸/۳۶۶۷۹۴	۳۵/۵۸۷۰	۴۲	۰/۱۹۶۸	۰/۱۰

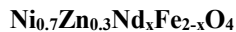
افزودن یک عامل قلیایی به سیستم افزایش می‌یابد. این مونومرها با دیگر مونومرها ترکیب شده تا پلی‌کاتیون‌هایی با پل‌های هیدروکسیدی (اولاسیون) یا اکسیدی (اکسولاسیون) تشکیل شود و این واکنش‌ها تا زمان اتصال تمام یون‌های فلزی و تشکیل پلی‌کاتیون‌ها ادامه می‌یابد. مکانیزم پیشنهادی تشکیل نانوذرات فریت نیکل - روی - نئودیمیم در حضور تری‌اتانول آمین به‌عنوان عامل کی‌لیت شونده<sup>۱</sup> یا کمپلکس شونده به‌صورت زیر است: مطابق واکنش (۱)، ابتدا نمک‌های نیترات آهن، روی، نیکل و نئودیمیم در آب حل شده و به‌دلیل قلیایی بودن محیط در حضور TEA، گونه‌های  $[M(OH)_x]^{Z-x}$  در محلول ایجاد می‌شود. این گونه‌ها، مطابق واکنش (۲) با مولکول‌های TEA کمپلکس  $(CH_2CH_2OH)_3N - [M(OH)_x]^{Z-x}$  تشکیل می‌دهند. این کمپلکس در حضور مولکول‌های آب به ذرات کلئیدی  $M(OH)_x$  هیدرولیز می‌شود (تشکیل سل). سپس، از تراکم ذرات کلئیدی پل‌های اولاسیون (M-OH-M) و اکسولاسیون (M-O-M) (واکنش ۴ و ۵) شکل می‌گیرد. گسترش این پیوندها در سه بعد، باعث تشکیل ژل می‌شود. درنهایت از کلسینه کردن شبکه ژل، نانوذرات  $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Nd_xFe_{2-x}O_4$  تشکیل می‌شود [۲۷-۲۵].



همچنین، مقایسه اندازه بلورک‌ها (محاسبه شده به‌کمک رابطه شرر از روی پیک (۳۱۱) در نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد که با تغییر نسبت مولی Nd از صفر به ۰/۰۵ اندازه بلورک‌ها تغییر نکرده و ۳۴ نانومتر است. همچنین، اندازه بلورک‌ها از Nd0.05 تا Nd0.10 روند افزایشی نشان می‌دهد. از آنجا که شعاع یونی اتم  $Nd^{3+}$  (۱۱۲ پیکومتر) بیشتر از شعاع یونی آهن سه‌ظرفیتی (۷۸-۶۹ پیکومتر) است، انتظار می‌رود که پارامتر شبکه با افزایش یون Nd زیاد شود. این روند مطابق جدول (۲) تا مقدار مول Nd ۰/۰۲ صادق است. ولی برای مقدار (Nd0.05) کاهش مقدار پارامتر شبکه مشاهده می‌شود. بازرو و همکاران نیز چنین کاهش پارامتر شبکه‌ای برای مقادیر زیاد Nd (Nd0.1) نانوذرات  $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Nd_xFe_{2-x}O_4$  تهیه شده به‌روش احتراقی را مشاهده کردند [۲۴].

تشکیل ذرات اکسیدی به‌واسطه رسوب از محلولی از یون‌های فلزی فرایند پیچیده‌ای بوده و شامل یک سری واکنش‌های شیمیایی است که به‌خوبی شناخته شده نیستند. از آنجایی که در فریت‌های مغناطیسی به‌طور همزمان چندین کاتیون مختلف وجود دارد از این‌رو تشکیل فریت‌های کاتیونی مخلوط پیچیدگی بیشتری نیز به‌همراه دارد. در اصل، واکنش پایه شامل یک نوع واکنش تراکم است که در آن کاتیون‌ها در محلول آبی از طریق پل‌های اکسیژن دار همچون گروه‌های هیدروکسیل ( $-OH^-$ ) و یون اکسیژن ( $O^{2-}$ ) به همدیگر متصل می‌شوند. این واکنش‌ها توسط گونه‌های مونومری همچون M-OH و یا M-O آغاز می‌شود و غلظت آنها به‌سرعت با

### ۳-۳- بررسی تجزیه عنصری و ریزساختاری نانوذرات

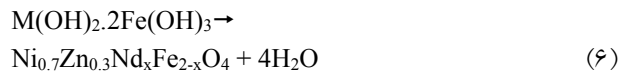
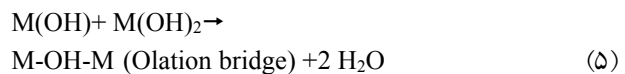
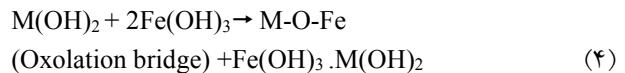
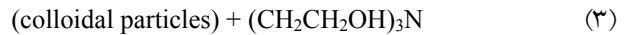


طیف‌سنجی تفکیک انرژی نمونه‌های  $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  به‌ازای  $x=0.01-0.10$  در شکل‌های (۵) و (۶) ارائه شده است. با توجه به این آنالیز عناصر O, Zn, Ni, Nd و Fe متناسب با استوکیومتری مربوطه در نانوذرات فریتی حضور دارد. از آنجا که این آنالیز با خط‌هایی مانند خطای فلورسانس، جذب و ... مواجه است، مقادیر هر یک از عناصر با مقادیری که در فرمول  $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  انتظار می‌رفت، متفاوت است. همچنین، حضور کربن در تمامی نمونه‌ها مربوط به حضور TEA است که برای تثبیت نانوذرات و جلوگیری از آگلومره شدن لازم است.

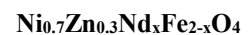
### ۳-۴- نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز نانوذرات



برای بررسی تغییر نسبت مولی Nd بر نانوذرات نیکل-روی طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه از نمونه‌های  $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  (شکل‌های ۷ و ۸) انجام شد. مطابق نتایج طیف‌سنجی، باندهای موجود در طیف ژل متناظر با ارتعاشات کششی هیدروکسیل OH- (۳۴۰۸ بر سانتی‌متر) و آلفاتیک  $\text{CH}_2$ - (۲۹۲۴ و ۲۸۵۸ بر سانتی‌متر)، و ارتعاشات خمشی گروه‌های عاملی NH- در ترکیب با یون‌های فلزی (۱۶۱۷ بر سانتی‌متر) است. مطابق شکل (۷) بعد از کلسینه کردن نمونه‌ها در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد شدت نوارهای مربوط به اسکلت کربنی و گروه‌های NH- روی ژل کم شده اما حذف نشده است. مطابق این شکل پیک‌های مشاهده شده در ۳۴۳۳ بر سانتی‌متر (OH- و NH-) کششی، ۲۹۲۴ و ۲۸۵۱ بر سانتی‌متر ( $\text{CH}_2$ - asym and Sym)، ۱۶۳۶ بر سانتی‌متر (NH- یا OH- خمشی)، ۱۴۲۸ بر سانتی‌متر (OH- خمشی یا  $\text{CH}_2$ - خمشی از نوع قیچی مانند) و ۱۰۲۷ بر سانتی‌متر (C-O- کششی) تأیید کننده حضور تری‌اتانول آمین در ژل است [۲۸]. انتقال قابل ملاحظه در موقعیت پیک‌های مربوط به گروه NH- در فرکانس ۱۶۱۷ بر سانتی‌متر به فرکانس ۱۶۴۰ بر سانتی‌متر به برهم‌کنش بین نانوذرات فریت و مولکول‌های TEA نسبت داده شده است [۲۹]. در واقع مقادیر بسیار کمی از



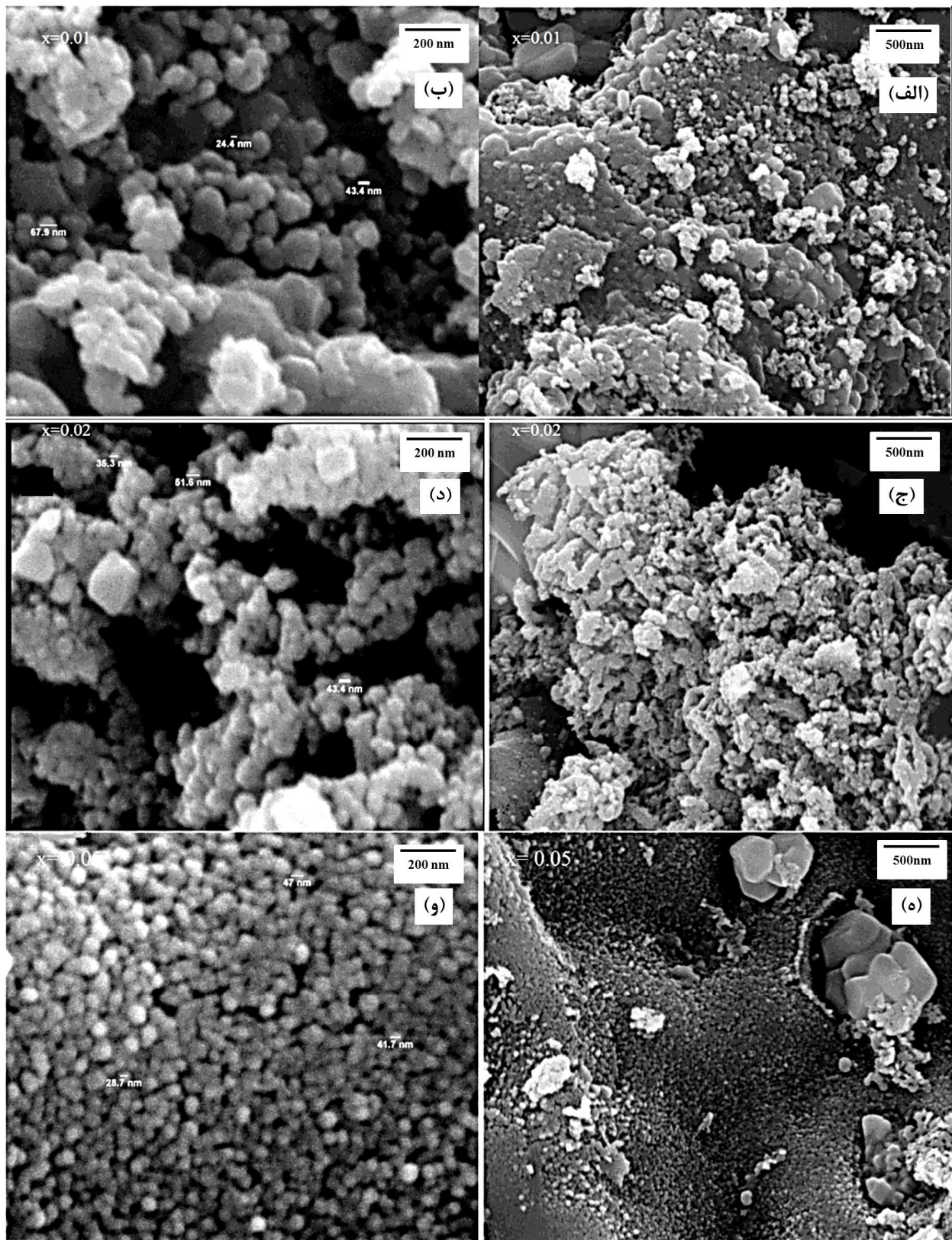
### ۳-۲- اثر تغییر نسبت Nd بر ریخت نانوذرات فریتی



اثر تغییر نسبت مولی Nd بر ریخت نانوذرات فریتی نیکل-روی در شکل (۳) نشان داد. شکل‌های (۳-الف و ۳-ب) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه  $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_{0.01}\text{Fe}_{1.99}\text{O}_4$  را در دو بزرگنمایی متفاوت نشان می‌دهد. مطابق این شکل نانوذرات فریتی نیکل-روی در حالت آلابیده  $\text{Nd}_{0.01}$  دارای ریخت شبه کروی با متوسط اندازه ذرات ۶۰ نانومتر است. با آلابیدن ۰/۰۲ مول Nd در نانوذرات فریتی (شکل‌های ۳-ج و ۳-د) مشاهده می‌شود ذرات به‌صورت شبه‌کروی با متوسط اندازه ذرات ۵۰ نانومتر تشکیل می‌شوند. با آلابیدن ۰/۰۵ مول Nd در نانوذرات فریتی (شکل ۳-ه و ۳-و) مشاهده می‌شود نانوذرات کروی شکل با توزیع اندازه ذرات باریک و متوسط اندازه ذرات ۴۰ نانومتر تشکیل شده است. با آلابیدن ۰/۰۷ مول نئودیمیم (شکل‌های ۴-الف و ۴-ب) در نانوذرات فریتی مخلوطی از ذرات چندوجهی، هرمی‌شکل و نانوصفحه ایجاد شده است. در نهایت با افزایش مقدار x به ۰/۱ ذرات شبه کروی با متوسط اندازه ذرات ۵۵ نانومتر تشکیل شده است (شکل‌های ۴-ج و ۴-د).

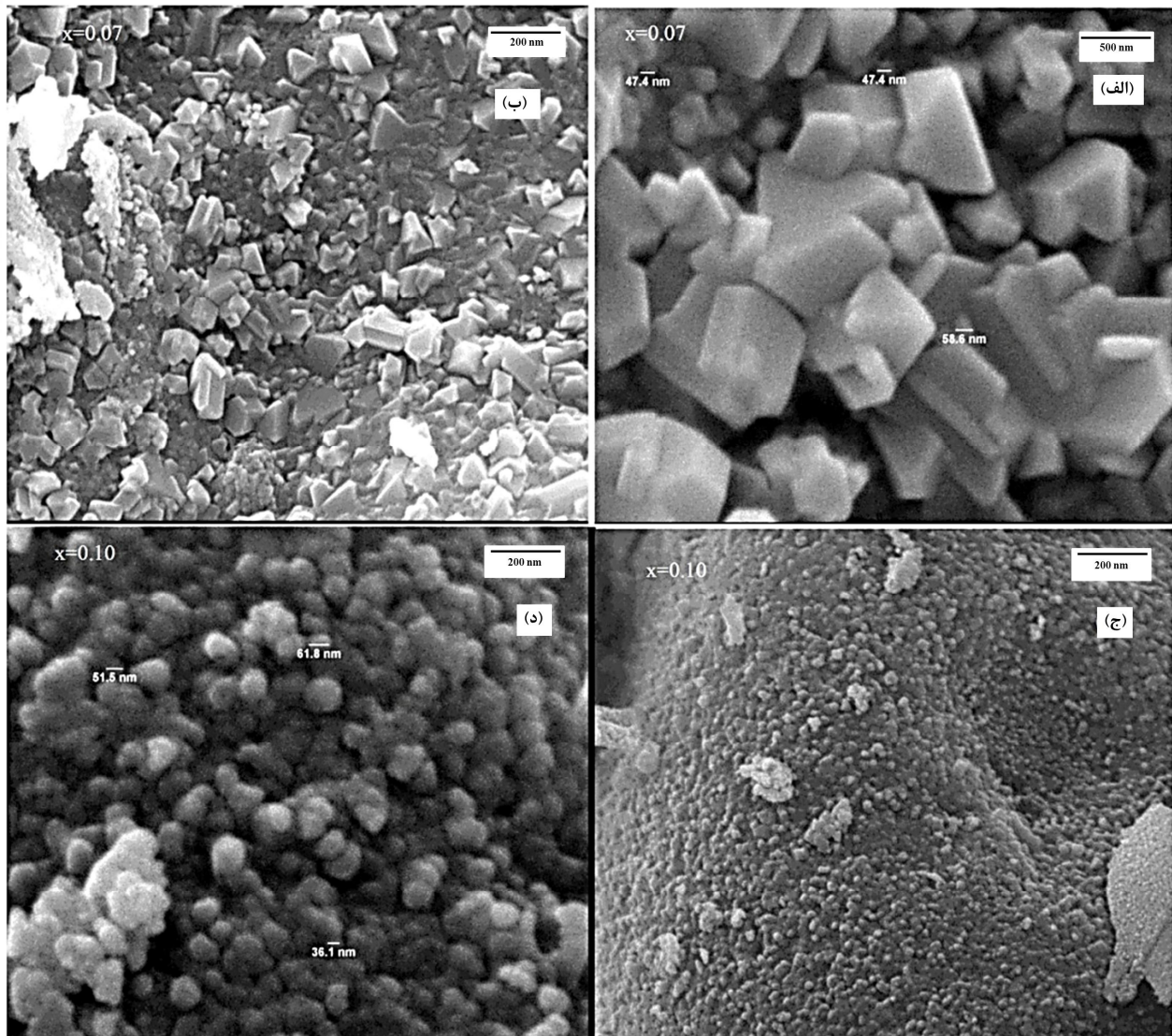
با توجه به اینکه، تری‌اتانول آمین مورد استفاده در این روش به تمام وجوه بلوری کئوردینه می‌شود بنابراین، از لحاظ ترمودینامیکی هیچ رشد ترجیحی در غالب نانوذرات  $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  مشاهده نمی‌شود. با تغییر مقدار یون Nd به ۰/۰۷ مول در شبکه فریتی ریخت صفحه‌ای در نمونه‌ها ظاهر شد که نشان‌دهنده آن است که با آلابیدن یون Nd در شبکه فریتی، وجوه تخت {۱۰۰} حفظ شده و ریخت ذرات به سمت صفحه‌ای شکل تمایل پیدا می‌کند [۱۸].





شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از نمونه‌های  $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Nd_xFe_{2-x}O_4$  به‌ازای مقادیر مختلف  $x$ :

الف و ب)  $x=0.01$ ، ج و د)  $x=0.02$ ، ه و و)  $x=0.05$

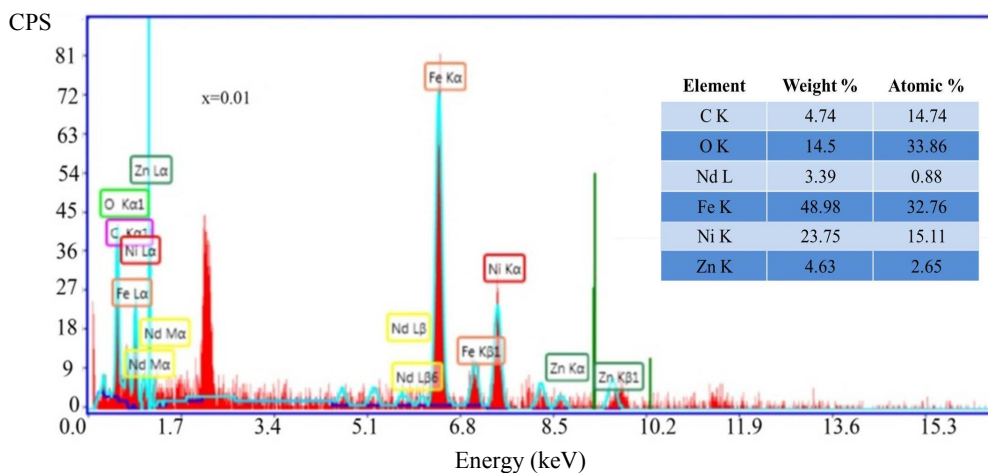
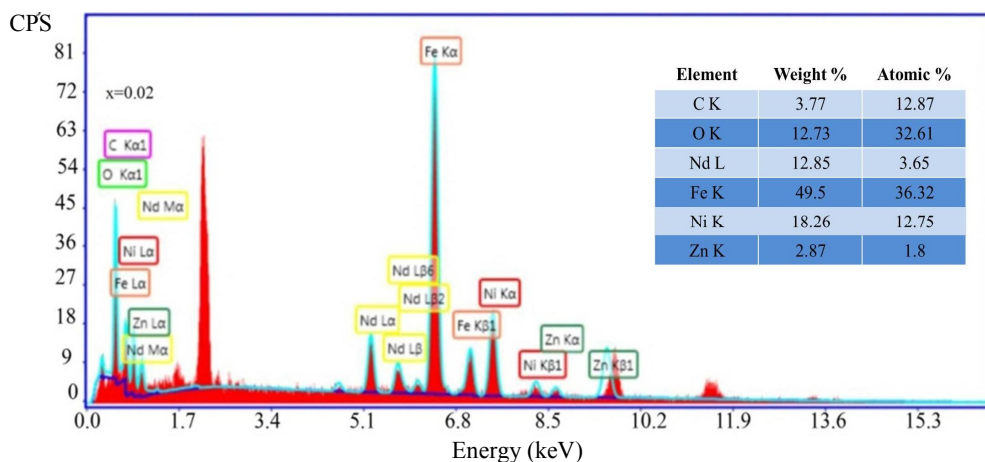
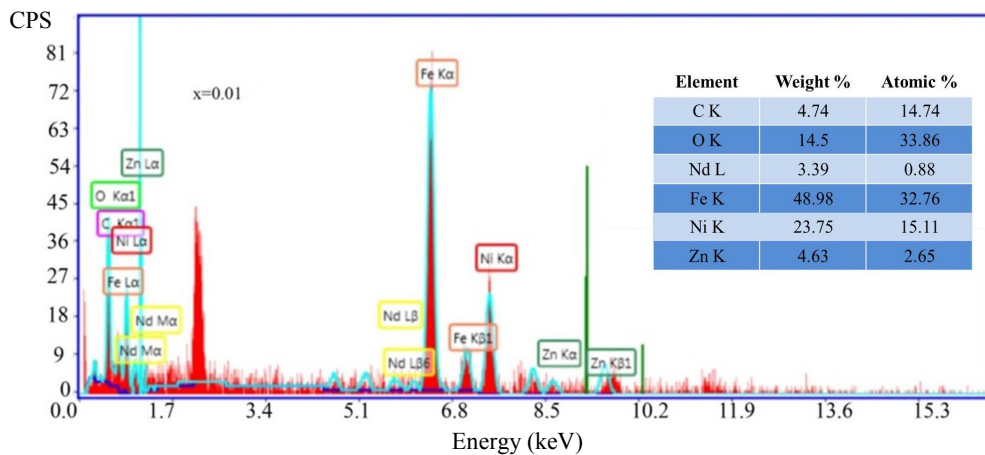


شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه‌های  $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  به‌ازای مقادیر مختلف  $x$ :

الف و ب)  $x=0.07$  و ج و د)  $x=0.10$

۵۲۷ بر سانتی‌متر مربوط به فرکانس‌های ارتعاشی اتصال اکسیژن به فلز M-O-M در موقعیت‌های اکتاهدرال و تتراهدرال است [۲۱]. با توجه به اینکه عدد موجی با عدد جرمی رابطه معکوس دارد، بنابراین، با جایگزینی یون  $\text{Fe}^{3+}$  (عدد جرمی ۵۶) با  $\text{Nd}^{3+}$  (عدد جرمی ۱۴۴/۲۴) در موقعیت تتراهدرال عدد موجی نانوذرات اسپینلی سنتز شده از ۵۸۰ به ۵۲۷ بر سانتی‌متر کاهش یافته است. دلیل دیگر برای این جابه‌جایی را می‌توان به شعاع یونی بزرگ‌تر نئودیمیم در مقایسه با آهن نسبت داد که منجر به افزایش فاصله پیوندی

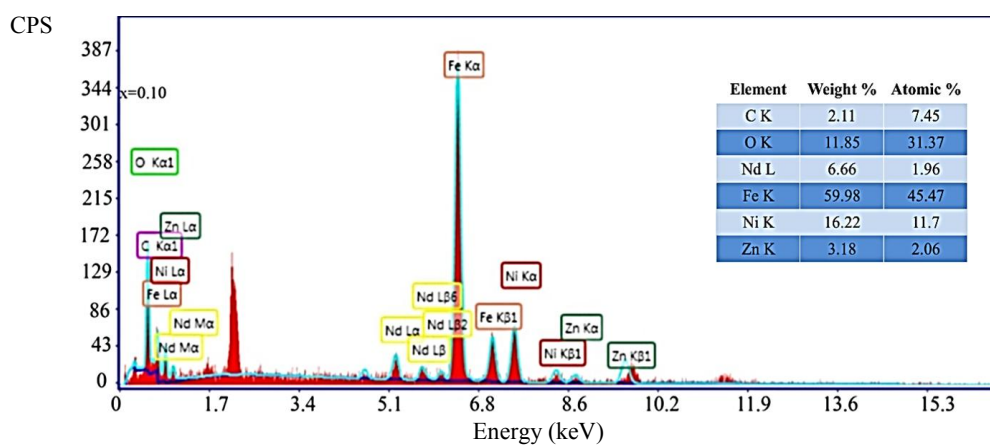
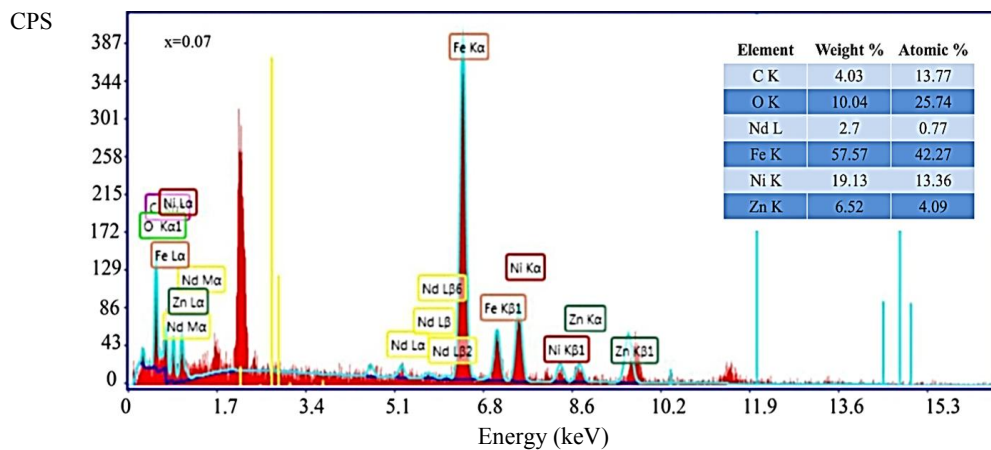
مولکول‌های TEA بر سطح نانوذرات فریت باقی می‌ماند که این امر به‌واسطه حضور پیوندهای  $\text{NH}-$  (۱۶۴۰ بر سانتی‌متر) و باندهای ارتعاشی کششی  $\text{CH}_2-$  (۲۸۴۷ و ۲۹۲۴ بر سانتی‌متر) تأیید می‌شود. این عوامل کمپلکس (مولکول‌های TEA) باعث پایداری نانوذرات می‌شود و مقادیر بسیار کمی از این مولکول‌ها از آگلومره شدن نانوذرات جلوگیری می‌کند. همچنین در دماهای بالا حضور عامل TEA از اکسیداسیون فاز آهن جلوگیری می‌کند. گفتنی است که نوارهای واقع در ناحیه ۳۹۴-۳۸۷ و ۵۸۸-



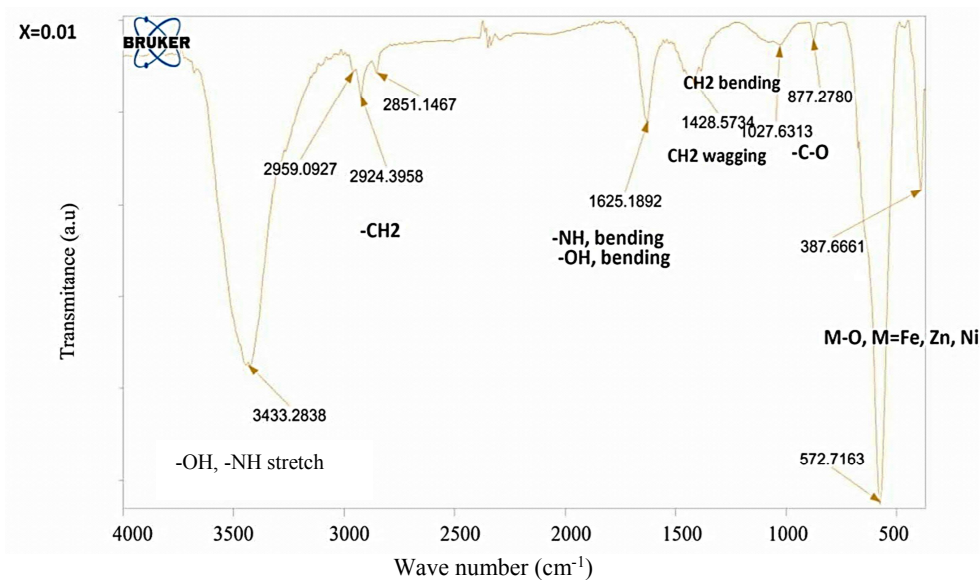
شکل ۵- الگوهای پراش انرژی پرتو ایکس نمونه‌های  $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Nd_xFe_{2-x}O_4$  به‌ازای  $x = 0.01 - 0.05$  (رنگی در نسخه الکترونیکی)

۳-۵- اثر تغییر نسبت مولی Nd بر ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات فریتی NiZn  
 منحنی‌های مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی نانوذرات مغناطیسی فریتی  $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Nd_xFe_{2-x}O_4$  به‌ازای مقادیر x گوناگون در شکل (۹)

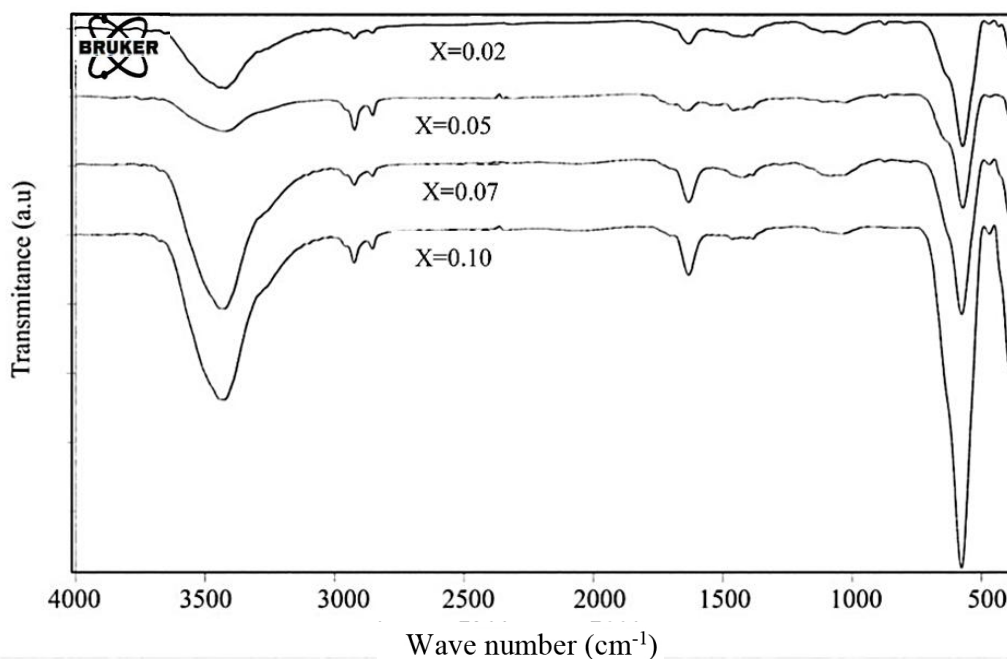
$Fe^{3+}-O^{2-}$  می‌شود. گفتنی است که مطابق شکل (۸) وضعیت ارتعاشات کششی M-OM در مکان‌های اکتاهدرال از عدد موجی  $390$  بر سانتی‌متر در  $x = 0$  به موقعیت  $387$  بر سانتی‌متر در  $x = 0.1$  جابه‌جا شده است.



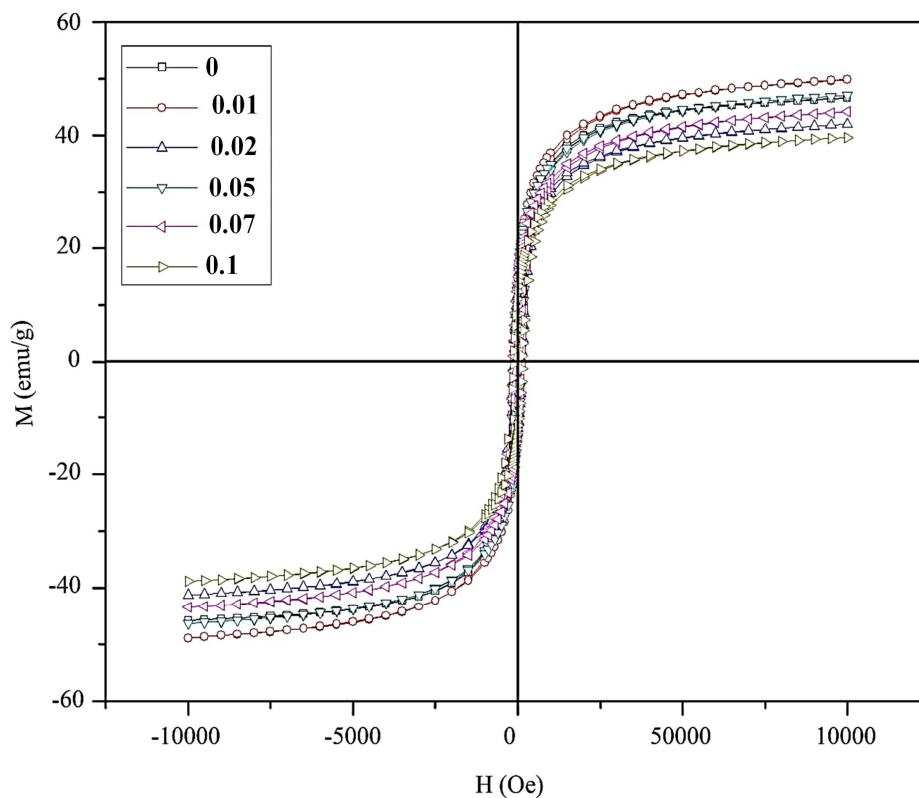
شکل ۶- الگوهای پراش انرژی پرتو ایکس نمونه‌های  $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  به‌ازای  $x = 0.07$  و  $0.10$  (رنگی در نسخه الکترونیکی)



شکل ۷- طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه نانوذرات  $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  به‌ازای  $x = 0.01$  بعد از کلسینه کردن در دمای  $75^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد



شکل ۸- طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه نانوذرات  $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  به‌ازای  $x = 0.02, 0.05, 0.07, 0.10$  بعد از کلسینه کردن در دمای  $750^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد



شکل ۹- آزمون مغناطوسنج نمونه نوسانی نانوذرات  $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Nd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  به‌ازای مقادیر مختلف  $x$  کلسینه شده در دمای  $750^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد

جدول ۳- مقادیر  $M_s$  نانوذرات  $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Nd_xFe_{2-x}O_4$  به ازای مقادیر  $x$  متفاوت

نام نمونه	ریخت/ اندازه ذره (نانومتر)	مقادیر $x$ (مقدار مولی Nd)	مغناطش اشباع (emu/g) (مغناطش در بیشینه میدان اعمالی)	$H_c$ (Oe)
Nd0	شبه کروی / ۴۵	۰/۰	۴۶/۵	۱۰۰/۰
Nd0.01	شبه کروی / ۶۰	۰/۰۱	۵۰/۰	۱۰۳/۳
Nd0.02	شبه کروی / ۵۰	۰/۰۲	۴۱/۸	۱۲۰/۰
Nd0.05	کروی / ۴۰	۰/۰۵	۴۷/۰	۱۰۰/۶
Nd0.07	اغلب صفحه‌ای / ضخامت صفحه ۵۰	۰/۰۷	۴۴/۲	۱۱۸/۱
Nd0.10	کروی / ۵۵	۰/۱۰	۳۹/۲	۱۲۵/۳

و همچنین، مقادیر مغناطش اشباع نانوذرات فریتی  $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Nd_xFe_{2-x}O_4$  در جدول (۳) به صورت خلاصه آورده شده است. با توجه به جدول (۳) نمونه Nd.01 با فرمول  $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Nd_{0.01}Fe_{1.99}O_4$  دارای بیشترین مقدار  $M_s$  (۵۰/۰ emu/g) است.

تغییر  $M_s$  با تغییر مقدار Nd می‌تواند ناشی از برهم‌کنش ابر تبادلی بین یون‌های موجود در مکان‌های چهار وجهی (A) و هشت‌وجهی (B) باشد. یون‌های  $Zn^{2+}$  تمایل به اشغال مکان‌های A و یون‌های  $Ni^{2+}$  تمایل شدیدی به قرارگیری در مکان‌های B دارند. یون‌های Fe و عناصر نادر خاکی با بار مثبت سه می‌توانند در هر دو مکان قرار بگیرند. مغناطش نهایی از قدرمطلق تفاوت بین مغناطش‌های  $M_B$  و  $M_A$  ناشی می‌شود. زیر شبکه B عموماً دارای مغناطش بالاتری نسبت به زیر شبکه A است [۲۴، ۲۸ و ۳۰].

$$M_{total} = [M_B - M_A] \quad (3)$$

با افزودن Nd اندازه ذرات درشت شده و بنابراین، نیروی وادرنندگی کاهش می‌یابد. این اثرات را می‌توان به‌ازای مقادیر  $x=0$  و  $x=0.01$  مشاهده کرد.

مطابق جدول (۳) دلیل افزایش  $M_s$  در Nd0.01 مربوط به این موضوع باشد که با ورود یون‌های Nd در شبکه فریتی تعدادی از یون‌های آهن از مکان‌های A به مکان‌های B مهاجرت کرده و مطابق رابطه (۸) مغناطش کل افزایش می‌یابد. در اینجا، برهم‌کنش تبادلی بین ترازهای ۴f نئودیمیم و ۳d یون آهن (III) باعث افزایش مغناطش اشباع به ۵۰ emu/g شده

است. دلیل کاهش  $M_s$  در Nd0.02 می‌تواند مربوط به برگشت تعدادی از یون‌های آهن از مکان‌های B به مکان‌های A باشد که مطابق رابطه (۸) مغناطش کل کاهش می‌یابد. دلیل مشابهی را می‌توان برای روند کاهش  $M_s$  تا Nd0.1 ارائه کرد.

در شکل (۹) نمای بزرگ‌تر حلقه پسماند برای مشاهده بهتر تغییرات  $H_c$  نشان داده شده است. مطابق شکل (۹)، مقدار نیروی وادرنندگی نانوذرات  $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Nd_xFe_{2-x}O_4$  با افزایش  $x$  از صفر تا ۰/۰۱ تغییر چندانی نکرده ولی در مقدار آلاش ۰/۰۲ از ۱۰۰ اورستد به ۱۲۰ اورستد افزایش و سپس با افزایش  $x$  از ۰/۰۲ به ۰/۰۵، مقدار  $H_c$  به حدود ۱۰۰ اورستد دوباره کاهش یافته است. علت افزایش مقدار  $H_c$  از ۱۰۰ به ۱۲۰ اورستد می‌تواند مربوط به ایجاد نقص و تنش در شبکه فریتی NiZn بعد از جانشانی یون Nd به‌جای آهن دانست. با افزایش  $x$  از ۰/۰۵ به ۰/۰۷ افزایش مجدد  $H_c$  مشاهده می‌شود که می‌تواند مربوط به افزایش ثابت ناهمسانگردی شکل باشد (در اینجا تغییر ریخت نانوذرات از شبه کروی با قطر ۴۰ نانومتر به ریخت صفحه‌ای مانند با ضخامت حدود ۵۰ نانومتر مشاهده شد). افزایش مجدد  $H_c$  با افزایش مقدار  $x$  از ۰/۰۷ تا ۰/۱۰ می‌تواند مربوط به ایجاد عیوبی شبیه جای خالی اکسیژن، مرزدانه‌ها و نقص در چیده شدن آنها با حل شدن بیشتر مقادیر Nd در شبکه فریتی NiZn باشد. همچنین، جاهای خالی با دیواره حوزه‌ها برهم‌کنش کرده و باعث قفل شدن آنها می‌شود و با اعمال میدان خارجی سبب کاهش مغناطش

مولکول TEA باقی مانده وجود دارد که باعث تثبیت و جلوگیری از آگلومره شدن نانوذرات فریتی می شود.

۳- با جانشینی نئودیمیم به جای یون آهن III، پارامتر شبکه غالب نانوذرات فریت نیکل- روی به دلیل بزرگ تر بودن شعاع  $Nd^{3+}$  نسبت به یون آهن افزایش نشان داد.

۴- با جانشینی نئودیمیم در مقدار مولی ۰/۰۷ ریخت نانوذرات فریتی به سمت صفحه ای شکل تمایل پیدا کرده است. در این نسبت مولی، افزایش نیروی وادرننگی نسبت به سایر نمونه ها نیز مشاهده شد که می تواند مربوط به افزایش ثابت ناهمسانگردی شکل باشد.

۵- برهم کنش تبادلی بین ترازهای ۴f نیودیمیم و ۳d یون آهن (III) باعث افزایش مغناطش اشباع نانوذرات فریت نیکل- روی به مقدار ۵۰ emu/g بدون تغییر قابل توجه نیروی وادرننگی (۱۰۳ Oe) شد.

می شود [۲۴، ۲۸ و ۳۰]. مقادیر  $H_c$  به دست آمده در این تحقیق بالاتر از کار مشابهی بود که توسط وو و همکاران در سال ۲۰۱۸ برای ترکیب  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Nd_xFe_{2-x}O_4$  آماده سازی شده به روش کلسیناسیون اگزالاتی گزارش شد [۳۱].

#### ۴- نتیجه گیری

۱- نتایج میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نشان داد که نمونه  $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Nd_xFe_{2-x}O_4$  آلاینده شده با ۰/۰۱ نیودیمیم سنتز شده با چهار مول TEA و کلیسنه شده در دمای ۷۵۰ درجه سانتی گراد دارای اندازه ذرات (۶۰ نانومتر) با ریخت شبه- کروی است.

۲- طبق آنالیز تفکیک انرژی پرتو ایکس مشاهده شد در تمامی نمونه ها عناصر آهن، نیکل، روی، نیودیمیم و اکسیژن وجود دارد. همچنین مشاهده شد در نمونه ها مقداری کربن ناشی از

#### واژه نامه

1. Triethanol amine (TEA)
2. face centered cubic (FCC)
3. rare earth elements (RE)
4. complexing agent
5. X-ray diffraction (XRD)
6. field emission electron scanning microscope (FESEM)
7. X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS)
8. Fourier-transform infrared (FTIR)
9. Vibrating sample magnetometer (VSM)
10. Chelating agent

#### مراجع

1. Buschow, K. H. J., and de Boer, F. R., *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Kluwer Academic, New York, 2003.
2. Goldman, A., *Modern Ferrite Technology*, 2nd ed., Springer, 1987.
3. Cullity, B. D., and Graham, C. D., *Introduction to Magnetic Materials*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.
4. Mathew, D. S., and Juang, R. Sh., "An Overview of the Structure and Magnetism of Spinel Ferrite Nanoparticles and Their Synthesis in Microemulsions", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 129, pp. 51-65, 2007.
5. Zhang, C. F., Zhong, X. C., Yu, H. Y., Liu, Z. W., and Zeng, D. C., "Effects of Cobalt Doping on the Microstructure and Magnetic Properties of Mn-Zn Ferrites Prepared by the Co-Precipitation Method", *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 404, pp. 2327-2331, 2009.
6. Meng, Y. Y., Liu, Z. W., Dai, H. C., Yu, H. Y., Zeng, D. C., Shukla, S., and Ramanujan, R. V., "Structure and Magnetic Properties of Mn (Zn)  $Fe_{2-x}RE_xO_4$  Ferrite Nano-Powders Synthesized by Co-Precipitation and Refluxing Method", *Powder Technology*, Vol. 229, pp. 270-275, 2012.
7. Deraz, N. M., "Size and Crystallinity-Dependent Magnetic Properties of Copper Ferrite Nano-Particles", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 501, pp. 317-325, 2010.
8. Viswanath, I. K., Murthy, Y. L. N., Tata, K. R., and Singh, R., "Synthesis and Characterization of Nano Ferrites by Citrate Gel Method", *International Journal of Chemical Sciences*, Vol. 11, pp. 64-72, 2013.
9. Meskin, P. E., Ivanov, V. K., Barantchikov, A. E., Churagulov, B. R., and Tretyakov, Y. D., "Ultrasonically Assisted Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $NiFe_2O_4$  and

- Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Powders”, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 13, pp. 47-53, 2013.
10. Yan, W., Jiang, W., Zhang, Q., Li, Y., and Wang, H., “Structure and Magnetic Properties of Nickel-Zinc Ferrite Microspheres Synthesized by Solvothermal Method”, *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 171, pp. 144-148, 2010.
  11. Thakur, S. C., and Singh, M., “Structural and Magnetic Properties of Nano Nickel-Zinc Ferrite Synthesized by Reverse Micelle Technique”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 321, pp. 1-7, 2009.
  12. Velmurugan, K., Venkatachalapathy, V. S. K., and Sendhilnathan, S., “Synthesis of Nickel Zinc Iron Nanoparticles by Coprecipitation Technique”, *Materials Research*, Vol. 13, pp. 299-303, 2010.
  13. Liu, X. M., and Gao, W. L., “Preparation and Magnetic Properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles by Modified Pechini Method”, *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 27, pp. 905-909, 2012.
  14. Sakka, S., and Kozuka, H., *Handbook of Sol-Gel Science and Technology Processing*, Characterization and Applications, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, 2008.
  15. Tebble, R. S., and Craik, D. J., *Magnetic Materials*, Wiley-Interscience, New York, 1969.
  16. Gabal, M. A., and Bayoumy, W. A., “Effect of Composition on Structural and Magnetic Properties of Nanocrystalline Ni<sub>0.8-x</sub>Zn<sub>0.2</sub>Mg<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ferrite”, *Polyhedron*, Vol. 29, pp. 2569-2573, 2010.
  17. Fu, Y. P., Lin, C. H., and Liu, Ch. W., “Preparation and Magnetic Properties of Ni<sub>0.25</sub>Cu<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.5</sub> Ferrite from Microwave-Induced Combustion”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 283, pp. 59-64, 2004.
  18. Borhan, A. I., Hulea, V., Iordan, A. R., and Palamaru, M. N., “Cr<sup>3+</sup> and Al<sup>3+</sup> Co-Substituted Zinc Ferrite: Structural Analysis, Magnetic and Electrical Properties”, *Polyhedron*, Vol. 70, pp. 110-118, 2014.
  19. Hua, S., Huai-wu, Z., Xiao-li, T., and Yu-lan, J., “Microstructure and Magnetic Properties of Ni-Zn Ferrites Doped with MnO<sub>2</sub>”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 21, pp. 109-113, 2011.
  20. Zibao, J., Yao, Zh., Zhou, J., Qian, K., Lei, Y., Wei, B., and Chen, W., “Enhanced Microwave Absorption Properties of Nd-doped NiZn Ferrite/Polyaniline Nanocomposites”, *Ceramics International*, Vol. 46, No. 16, pp. 25405-25414, 2020.
  21. Loghman-Estarki, M. R., Torkian, S., Rastabi, R. A., and Ghasemi, A., “Effect of Annealing Temperature and Copper Mole Ratio on the Morphology, Structure and Magnetic Properties of Mg<sub>0.5-x</sub>Cu<sub>x</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Prepared by the Modified Pechini Method”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 442, pp. 163-175, 2017.
  22. Cullity, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd Ed., Addison-Wesley Publishing Company, 1956.
  23. Shokrollahi, H., “Magnetic Properties and Densification of Manganese-Zinc Soft Ferrites (Mn<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Doped with Low Melting Point Oxides”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 320, pp. 463-474, 2008.
  24. Bazuev, G. V., Gyrdasova, O. I., Novikov, S. I., and Kuznetsov, A. Y., “Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Rare-Earth-Doped Ni<sub>0.75</sub>Zn<sub>0.25</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nickel Zinc Ferrite”, *Inorganic Materials*, Vol. 52, pp. 932-938, 2016.
  25. Sutka, A., Santa, L., Gundars, M., Arturs, P., Inta, V., and Limons, T., *A Comparative Study of Ni<sub>0.7</sub>Zn<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Obtained by Sol-Gel Autocombustion and Flash Combustion Methods*. In: *IOP Conference Series*, Publication Edition Name 25, 2011.
  26. Chengliang, H., Zhu, D., Wu, H., Li, Y., Cheng, L., and Hu, K., “TEA Controllable Preparation of Magnetite Nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs) with Excellent Magnetic Properties”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 408, pp. 213-216, 2016.
  27. Tian, X., Wang, J., Wu, Ch., Meng, F., Shi, Zh., Lian, J., Feng, J., and Meng, J., “Novel Complex-Coprecipitation Route to form High Quality Triethanolamine-Coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals: Their High Saturation Magnetizations and Excellent Water Treatment Properties”, *CrystEngComm*, Vol. 14, No. 18, pp. 5741-5744, 2012.
  28. Şabikoğlu, İ., Paralı, L., Malina, O., Novak, P., Kaslik, J., Tucek, J., and Schneeweiss, O., “The effect of Neodymium Substitution on the Structural and Magnetic Properties of Nickel Ferrite”, *Progress in Natural Science: Materials International*, Vol. 2, pp. 215-221, 2015.
  29. Mousavi, S. F., Davar, F., and Loghman-Estarki, M. R., “Controllable Synthesis of ZnO Nanoflowers by the Modified Sol-Gel Method”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 27, No. 12, pp. 12985-12995, 2016.
  30. Meng, Y. Y., Liu, Z. W., Dai, H. C., Yu, H. Y., Zeng, D. C., Shukla, S., and Ramanujan, R. V., “Structure and Magnetic Properties of Mn(Zn)Fe<sub>2-x</sub>RE<sub>x</sub>O<sub>4</sub> Ferrite Nano-Powders Synthesized by Coprecipitation and Refluxing Method”, *Powder Technology*, Vol. 229, pp. 270-275, 2012.
  31. Wu, X., Wen, Ch., Wenwei W., Juan, W., and Qing, W., “Improvement of the Magnetic Moment of NiZn Ferrites Induced by Substitution of Nd<sup>3+</sup> Ions for Fe<sup>3+</sup> Ions”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 453, pp. 246-253, 2018.