



# مطالعه ساخت و اثر جانشانی منگنز بر خواص ساختاری و مغناطیسی

## نانوذرات $Mn_xFe_{0.7-x}Zn_{0.3}Fe_2O_4$

ربابه بارانی فر<sup>۱</sup> | محمد نیایی فر<sup>۲\*</sup>

۱. گروه فیزیک، پردیس علوم تحقیقات خوزستان، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، خوزستان

۲. گروه فیزیک، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، خوزستان

### ۱ مقدمه

در سال های اخیر، نانوذرات مغناطیسی به علت کاربردهای بیوتکنولوژی و زیست پزشکی آنها بسیار مورد مطالعه قرار گرفته اند. در این میان، فریت ها مواد مغناطیسی مهمی هستند که به دلیل پایداری شیمیایی و همچنین مقاومت الکتریکی بالا، توجه بسیاری را به خود جلب کرده اند [۲، ۱]. فرمول کلی فریتها به صورت  $MFe_2O_4$  است که M یک یا چند یون دو ظرفیتی مانند آهن، منگنز، روی و کبالت می باشد [۳]. یکی از انواع جالب فریتها، مگنتیت است که به دلیل دارا بودن خاصیت ابرپارامغناطیسی در مقیاس نانو و تطبیق پذیری بیولوژیکی کاربردهای پزشکی گسترده ای نسبت به سایر نانوذرات مغناطیسی دارند که برخی از آنها عبارتند از: درمان سرطان به روش هایپرترمی<sup>۱</sup>، تصویربرداری تشدید مغناطیسی (MRI)<sup>۲</sup>، جدا سازی سلول و دارورسانی هدفمند [۵، ۴]. مگنتیت با فرمول  $(Fe^{3+})_A[Fe^{3+}Fe^{2+}]O_4$  معرفی می شود. به جای یون  $Fe^{2+}$ ، می توان یون های دو ظرفیتی مانند  $Mn^{2+}$ ،  $Zn^{2+}$ ،  $Co^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  را به صورت جزئی یا کلی جایگزین کرد [۶]. تأثیر جانشانی یون های منگنز و روی بر خواص ساختاری و مغناطیسی مگنتیت توسط بسیاری از محققین مورد بررسی قرار گرفته است. لیو و همکارانش<sup>۳</sup> با استفاده از روش تجزیه حرارتی نانوذرات مگنتیت جانشانی شده با روی و منگنز را تهیه نمودند و خواص ساختاری و مغناطیسی آنها را مورد بررسی قرار دادند. آنها گزارش دادند که مغناطش اشباع نمونه ها با ناخالصی روی و منگنز افزایش یافته است [۷].

### چکیده

در این پژوهش، نانوذرات  $Mn_xFe_{0.7-x}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ ، به روش هم رسوبی تهیه شدند. در این ترکیب مقدار x از ۰ تا ۰/۷ می باشد. ویژگی های ساختاری و مغناطیسی پودرهای سنتز شده، به وسیله پراش سنج پرتو ایکس (XRD)، طیف سنج فرو سرخ دور (Far-FTIR)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج پراش پرتو ایکس نشان می دهد که تمام نمونه های تهیه شده دارای ساختار اسپینلی تک فاز هستند. میانگین اندازه بلورکها با استفاده از رابطه شرر در محدوده ۱۲ تا ۷ نانومتر تخمین زده شدند. در نتایج طیف سنجی فرو سرخ دور، دو باند فرکانسی  $\nu_1$  و  $\nu_2$  در محدوده  $300\text{ cm}^{-1}$  تا  $600\text{ cm}^{-1}$  وجود دارند که حضور برهمکنش کاتیون-آنیون را در جایگاه های هشت وجهی و چهاروجهی نشان می دهند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری توزیع یکنواخت اندازه ذرات را نشان می دهند. همچنین نتایج مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی نشان می دهد که با افزایش ناخالصی منگنز، مغناطش اشباع برای تمام نمونه ها کاهش می یابد.

**واژگان کلیدی:** فریت آهن- روی، نانوذرات مغناطیسی، پراش پرتو ایکس، هم رسوبی، مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی.

\* Liu et al.

<sup>۱</sup> Hyperthermia.

<sup>۲</sup> Magnetic Resonance Imaging.

نمونه‌ها در گستره  $700-200 \text{ cm}^{-1}$  در دمای اتاق و توسط دستگاه PERKIN-ELMER مدل SPECTRUM 400 بدست آمدند. منحنی‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌ها توسط دستگاه مغناطیس سنج نمونه لرزشی (VSM) مدل VSM 7400 Lake Shore، مورد بررسی قرار گرفتند.

## روش آزمایش

### تهیه‌ی نانوذرات $\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.7-x}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به روش هم‌رسوبی

برای ساخت نانوذرات فریت آهن-روی-منگنز با فرمول شیمیایی  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.7-x}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، ابتدا محلولی از نمک کلرایدهای Fe(II)، Fe(III)، Mn و Zn تهیه شد سپس محلول بدست آمده به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شد تا محلولی همگن حاصل گردید. آنگاه محلول هیدروکسید سدیم به عنوان عامل رسوب به محلول اضافه شد تا pH آن ۱۲ شود. سپس محلول به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه هم‌زده شد تا واکنش کامل گردید. در نهایت رسوب حاصل، به وسیله‌ی یک آهنربای بسیار قوی جداسازی شد و چندین بار با اتانول و آب مقطر شستشو داده شد. سپس رسوب تولید شده در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت خلأ خشک شد.

## ۳ نتایج و بحث

### ۳-۱ بررسی الگوهای XRD

الگوهای پراش پرتو ایکس نانوذرات  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.7-x}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  با مقادیر جانشانی (۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶، ۰/۷) در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. تحلیل پراش پرتو ایکس تشکیل ساختار اسپینلی تک فاز را تأیید می‌کند. قله‌های (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰) و (۵۳۳) مربوط به فاز اسپینلی نمونه‌ها هستند که توسط کارت استاندارد (JPCDS ۰۰-۰۰۱-۱۱۱۱) علامت گذاری شده‌اند [۱۶]. میانگین اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه‌ی دبای شر

عمیق‌یاب و همکارانش نانوذرات  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  را با روش هم‌رسوبی تهیه نمودند. در گزارشات آنها بیان شده است که با افزایش جانشانی منگنز مغناطش اشباع و دمای کوری تمام نمونه‌ها کاهش یافته است [۸]. رفتار مغناطیسی نانوذرات مگنتیت جانشانی شده با منگنز توسط ساراوانان و همکارانش<sup>۴</sup> نیز مورد مطالعه قرار گرفت. با بررسی خواص مغناطیسی این نانوذرات گزارش دادند که این نانوذرات دارای رفتار ابرپارامغناطیسی بوده و مغناطش اشباع تا ۱۲ درصد از جانشانی منگنز افزایش سپس کاهش یافته است [۹]. گستره وسیع کاربرد فریت‌ها با اندازه ذرات کوچک منجر به گسترش روش‌های متعددی برای تهیه آنها شده است، برخی از این روش‌ها عبارت‌اند از: میکروامولسیون [۱۰]، هیدروترمال [۱۱]، سل-ژل [۱۲]، تجزیه حرارتی [۸]، احتراقی [۱۳] و هم‌رسوبی [۹، ۷]. در بین این روش‌ها، روش هم‌رسوبی با داشتن امتیازاتی مانند ساخت نانوذراتی با توزیع اندازه بسیار کوچک و عدم نیاز به مرحله کلسینه کردن، همچنین ساده و ارزان بودن آن، از میان سایر روش‌های متداول برای ساخت نانوذرات، مناسب‌تر است [۱۵، ۱۴]. در این مقاله، نانوذرات  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.7-x}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  با مقادیر جانشانی (۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶، ۰/۷) (x=۰، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶، ۰/۷) به روش هم‌رسوبی تهیه شدند و اثر جانشانی منگنز بر خواص ساختاری و مغناطیسی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲ بخش تجربی

### مواد و تجهیزات

در این پژوهش از کلراید آهن (II) (۹۹٪)، کلراید آهن (III) (۹۹٪)، کلراید روی (۹۸٪)، کلراید منگنز (۹۹٪)، هیدروکسید سدیم (۹۹٪) و اتانول (۹۶٪) که همگی محصول شرکت مرک بودند، استفاده گردید.

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها توسط دستگاه (XRD) مدل X' Pert Pro MPD محصول شرکت PANalytical بدست آمد. با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل CM120 ساخت شرکت Philips، مورفولوژی و اندازه ذرات مورد بررسی قرار گرفتند. الگوهای (Far-FTIR)

<sup>۴</sup>Saravanan et al.

بر غلظت مولکولی سطح بلور اثر می گذارد و پس از آن رشد بلور را تحت تأثیر قرار می دهد [۱۷].

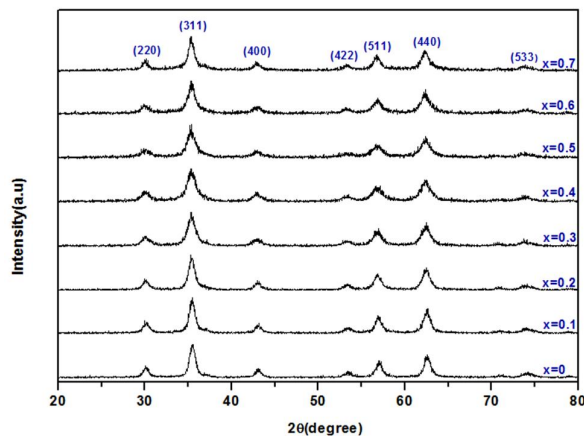
آنتالپی تشکیل مگنتیت ( $\Delta H = - 1115 / \text{KJ.mol}^{-1}$ )، فریت روی ( $\Delta H = - 1168 / \text{KJ.mol}^{-1}$ ) و فریت منگنز ( $\Delta H = - 1236 / \text{KJ.mol}^{-1}$ ) است [۱۸]. بنابراین تشکیل فریت منگنز نسبت به مگنتیت و فریت روی گرماتر است. در نتیجه با جانشانی منگنز گرمای بیشتری آزاد می شود و غلظت مولکولی در سطح بلور کاهش می یابد و باعث کاهش اندازه بلورکها خواهد شد [۱۷]. شکل ۲ تغییرات ثابت شبکه نمونه ها را با جانشانی های مختلف منگنز را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، ثابت شبکه با افزایش غلظت منگنز تا  $x=0/5$  افزایش سپس برای نمونه های  $x=0/6$ ،  $x=0/7$  کاهش می یابد. علت افزایش در ثابت شبکه را می توان به دلیل بزرگتر بودن شعاع یونی  $\text{Mn}^{2+}$  ( $0/80 \text{ \AA}$ ) نسبت به  $\text{Fe}^{2+}$  ( $0/74 \text{ \AA}$ )، دانست [۹]. همچنین تغییرات در ثابت شبکه را می توان به تأثیر اندازه ذرات بر ثابت شبکه دانست که توسط پاشا ایوب و همکاران<sup>۵</sup> مورد بحث قرار گرفت. آنها نشان دادند برای مواد یونی- کووالانسی مانند  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  کاهش اندازه ذرات منجر به افزایش در ثابت شبکه می شود. در این گزارش وابستگی ثابت شبکه به اندازه ذرات، به اوربیتال های الکترونی جفت نشده در سطح، نسبت داده شده است [۱۹].

### ۲-۳ بررسی طیف های Far-FTIR

قله های تشکیل شده در طیف Far-FTIR نمونه ها در شکل ۳ نشان داده شده اند. همانطور که مشخص است دو باند فرکانسی  $\nu_1$ ،  $\nu_2$  در گستره  $300-450 \text{ cm}^{-1}$  و  $500-800 \text{ cm}^{-1}$  وجود دارند. این باندها برای همه فریت های اسپینلی مشخصه مشترکی هستند و تشکیل ساختار اسپینلی تک فاز را تأیید می کنند [۲۰، ۲۱، ۲۲].

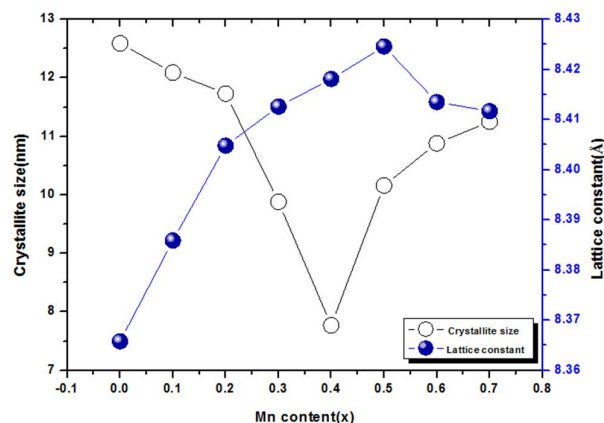
باند جذب  $\nu_1$  مربوط به مد ارتعاشی کششی اکسیژن- فلز در جایگاه چهاروجهی و باند جذب  $\nu_2$  مربوط به ارتعاشات اکسیژن- فلز در جایگاه های هشت وجهی می باشد [۲۰، ۲۱]. تغییرات عدد

در گستره  $7-12$  نانومتر تخمین زده شدند. میانگین اندازه بلورکها در جدول ۱ آورده شده اند.



شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات فریت  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.7-x}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0/1, 0/2, 0/3, 0/4, 0/5, 0/6, 0/7$ )

همانطور که در شکل ۲ مشاهده می شود، با افزایش جانشانی منگنز تا  $x=0/4$ ، میانگین اندازه بلورکها کاهش یافته است.



شکل ۲. تغییرات اندازه بلورکها و ثابت شبکه نانوذرات  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.7-x}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0/1, 0/2, 0/3, 0/4, 0/5, 0/6, 0/7$ )

کاهش اندازه بلورکها را می توان به آنتالپی تشکیل نمونه ها نسبت داد. یکی از پارامترهای مهم برای رشد بلور غلظت مولکولی ذرات کوچک روی سطح ریز بلورک، در طی فرآیند رشد است. به دلیل آزاد سازی گرمای نهان در سطح، معمولاً دمای سطحی بالاتر از دمای محلول است؛ بنابراین دمای سطح

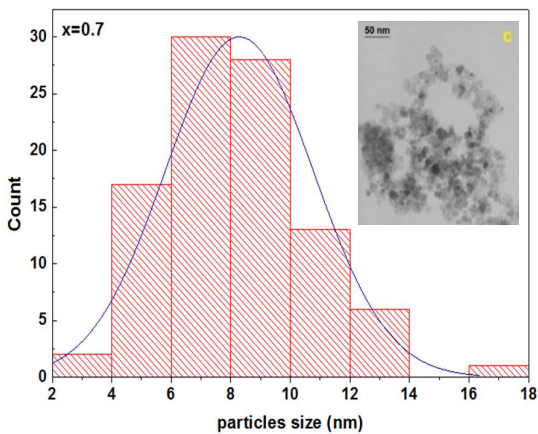
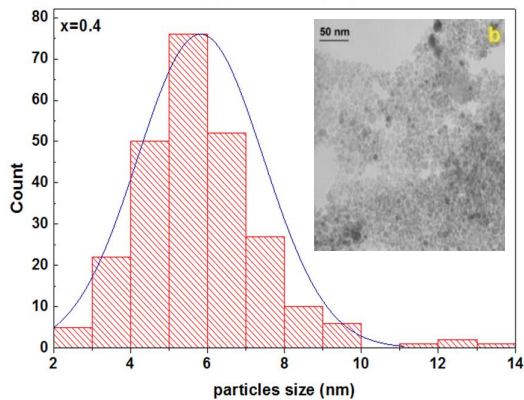
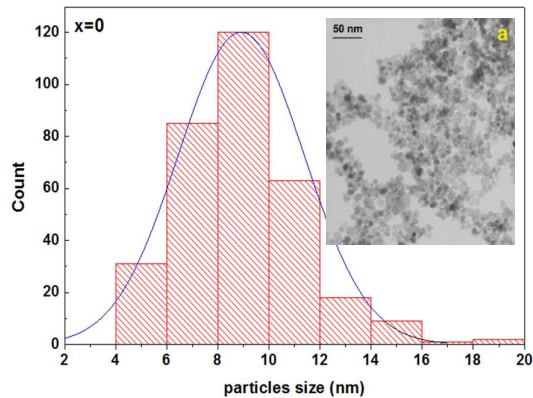
<sup>۵</sup> P. Ayuub et al.

می‌دهد که می‌تواند دلیل تغییر مشاهده شده در موقعیت باند  $\nu_2$  و  $\nu_1$  باشد [۲۳].

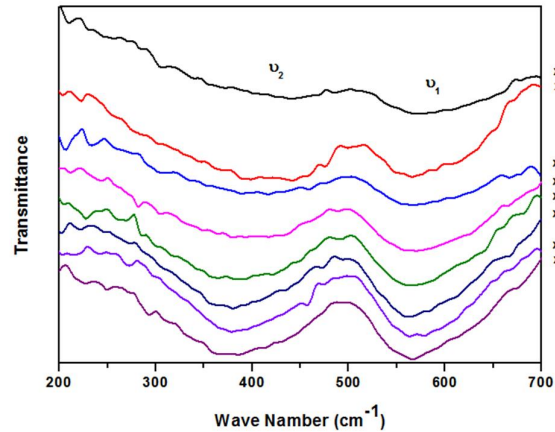
موج جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی در جدول ۱ آورده شده است.

### ۳-۳ بررسی تصاویر TEM

شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه‌های ۰، ۰/۴ و ۰/۷ را در بزرگنمایی ۵۰ نانومتر، به همراه نمودارهای هیستوگرام توزیع اندازه ی ذرات آنها را نشان می‌دهد.



شکل ۴. تصاویر TEM و هیستوگرام توزیع اندازه نانوذرات  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.7-x}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (a)  $x=0$  (b)  $x=0.4$  (c)  $x=0.7$



شکل ۳. طیف فروسرخ دور نانوذرات فریت  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.7-x}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$ )

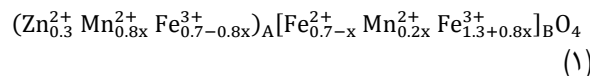
جدول ۱. مقادیر اندازه بلورکها (D)، ثابت شبکه (a) و تغییرات عدد موج جایگاه‌های چهاروجهی ( $\nu_1$ ) و هشت‌وجهی ( $\nu_2$ ) نانوذرات  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.7-x}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$ )

(x)	D(nm)	a(Å)	$\nu_1$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_2$ (cm <sup>-1</sup> )
0	۱۲/۵	۸/۳۶۵	۵۶۶	۳۸۶
۰/۱	۱۲	۸/۳۸۵	۵۶۴	۳۷۸
۰/۲	۱۱/۷	۸/۴۰۴	۵۶۰	۳۸۰
۰/۳	۹/۸	۸/۴۱۲	۵۶۶	۳۹۲
۰/۴	۷/۷	۸/۴۱۸	۵۷۰	۳۹۴
۰/۵	۱۰/۱	۸/۴۲۴	۵۶۸	۴۱۸
۰/۶	۱۰/۸	۸/۴۱۳	۵۶۶	۴۴۲
۰/۷	۱۱/۲	۸/۴۱۱	۵۷۴	۴۴۴

موقعیت‌های مختلف دو باند  $\nu_1$  و  $\nu_2$  می‌تواند به دلیل تفاوت در طول پیوند  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$  در جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی باشد [۲۲، ۲۱]. با جان شانی  $\text{Mn}^{2+}$  موقعیت دو باند  $\nu_1$  و  $\nu_2$  به سمت اعداد موج بالاتر جابه‌جا می‌شوند. یون‌های  $\text{Mn}^{2+}$  تمایل دارند در جایگاه‌های چهاروجهی جایگزین یون‌های  $\text{Fe}^{3+}$  شوند و چون  $\text{Mn}^{2+}$  شعاع یونی بزرگتری نسبت به  $\text{Fe}^{3+}$  دارند، ارتعاشات کششی ( $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ ) را تحت تأثیر قرار



یون‌های آهن در هر دو جایگاه قرار می‌گیرند [۲۴] و از طرفی با توجه به اینکه فریت روی دارای ساختار نرمال است یون‌های  $Zn^{2+}$  در جایگاه چهاروجهی قرار می‌گیرند [۲۵] و فریت منگنز ساختار اسپینلی جزئی معکوس دارد که در آن حدود ۲۰ درصد از یون‌های منگنز جایگاه‌های هشت‌وجهی را اشغال می‌کنند [۹]؛ بنابراین توزیع کاتیونی فریت  $Mn_xFe_{0.7-x}Zn_{0.3}Fe_2O_4$  را می‌توان به صورت زیر تخمین زد.



گشتاور مغناطیسی یون‌های  $Mn^{2+}$ ،  $Zn^{2+}$ ،  $Fe^{2+}$ ،  $Fe^{3+}$  و  $Mn^{2+}$  به ترتیب ۵، ۴، ۰ و ۵ مگنتون بوه‌ر می‌باشد. همچنین براساس تئوری نیل گشتاور خالص شبکه از اختلاف بین گشتاورهای مغناطیسی زیر شبکه‌های A و B بدست می‌آید. در نتیجه انتظار می‌رود با جانشانی یون‌های  $Mn^{2+}$  ( $5\mu_B$ ) به جای یون‌های  $Fe^{2+}$  ( $4\mu_B$ ) در نانوذرات  $Mn_xFe_{0.7-x}Zn_{0.3}Fe_2O_4$  مغناطش کل افزایش یابد. اما نتایج مغناطش اشباع که در جدول ۳ نشان داده شده اند با نتایج حاصل از نظریه نیل همخوانی ندارد. بنابراین کاهش مغناطش اشباع را می‌توان براساس مدل یافت کیتل شرح داد. زاویه یافت- کیتل برای تمامی نمونه با استفاده از رابطه ۲ محاسبه شد.

$$n_B = M_B \cos \alpha_{Y-K} - M_A \quad (2)$$

که  $M_A$  و  $M_B$  مغناطش جایگاه‌های A و B،  $n_B$  گشتاور مغناطیسی تجربی بر حسب ( $\mu_B$ ) است که با استفاده از رابطه ۳ محاسبه شد.

$$n_B = M \times M_S / N_A \times \mu_B \quad (3)$$

که M وزن مولکولی نمونه،  $M_S$  مغناطش اشباع،  $N_A$  عدد آووگادرو و  $\mu_B$  مگنتون بوه‌ر می‌باشد [۲۴، ۲۶]. مقادیر محاسبه شده زاویه یافت- کیتل و گشتاور مغناطیسی تجربی ( $n_B$ ) در جدول ۳ نشان داده شده‌اند.

با توجه به شکل ۶ مشاهده می‌کنیم که افزایش مقدار منگنز باعث افزایش زاویه یافت - کیتل ( $\alpha_{Y-K}$ ) شده است که این امر موجب موجب تضعیف برهمکنش ابرتبادلی A-B بین

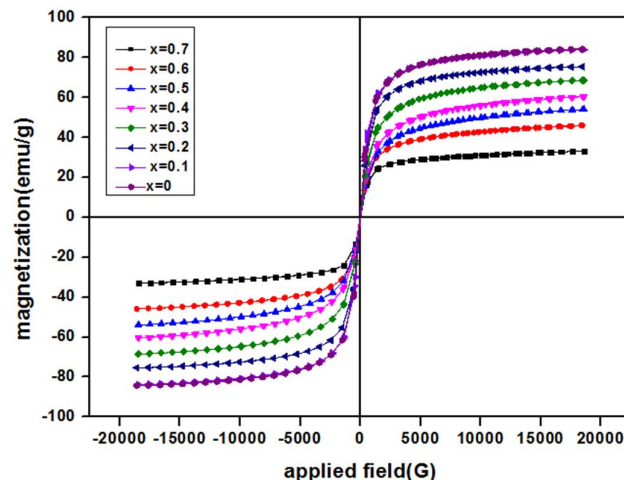
برای تمام نمونه‌ها، ذرات تقریباً کروی شکل و توزیع اندازه‌ی ذرات نسبتاً یکنواخت است. با افزایش جانشانی منگنز شکل کروی ذرات حفظ می‌شود ولی سایز آنها تغییر می‌کند. میانگین اندازه ذرات با استفاده از آنالیز TEM در جدول ۲ نشان داده شده‌اند.

جدول ۲. میانگین اندازه ذرات بدست آمده از آنالیز (TEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذرات  $Mn_xFe_{0.7-x}Zn_{0.3}Fe_2O_4$

(x)	DTEM (nm)	DXRD (nm)
۰	۱۱/۴	۱۲/۵
۰/۴	۶/۰	۷/۷
۰/۷	۱۰/۹	۱۱/۲

### ۳-۴ بررسی بررسی خواص مغناطیسی

به منظور بررسی اثر جانشانی منگنز بر خواص مغناطیسی نانوذرات  $Mn_xFe_{0.7-x}Zn_{0.3}Fe_2O_4$  چرخه پسماند دمای اتاق تمامی نمونه‌ها مورد بررسی قرار داده شد (شکل ۵). مقادیر مغناطش اشباع در جدول ۳ آورده شده‌اند، مشاهده می‌شود که مقدار مغناطش اشباع برای تمام نمونه‌ها کاهش می‌یابد.



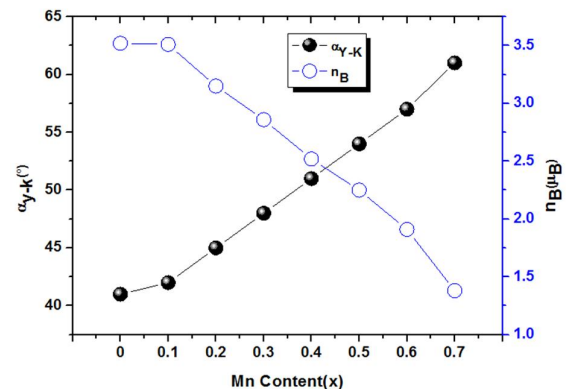
شکل ۵. منحنی پسماند مغناطیسی نانوذرات  $Mn_xFe_{0.7-x}Zn_{0.3}Fe_2O_4$  (x=۰، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶، ۰/۷).

کاهش مغناطش اشباع با افزایش جانشانی منگنز را می‌توان براساس توزیع کاتیونی و برهمکنش ابرتبادلی بین جایگاه‌های چهاروجهی (A) و هشت‌وجهی (B) توضیح داد [۲۴]. به منظور تخمین توزیع کاتیونی، از پیش فرض، تمایل قرارگیری یون‌ها در جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی استفاده گردیده است.

## نتیجه گیری

در این پژوهش نانوذرات  $Mn_xFe_{0.7-(0 \leq x \leq 0.7)}$  در این پژوهش نانوذرات  $xZn_{0.3}Fe_2O_4$  به روش هم‌رسوبی ساخته شدند. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس، نشان می‌دهد که تمام نمونه‌ها دارای ساختار اسپینلی تک فاز هستند. در نتایج طیف‌سنجی فروسرخ دور دو باند جذب در محدوده  $300\text{ cm}^{-1}$  تا  $600\text{ cm}^{-1}$  وجود دارد که مربوط به جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی در ساختار فریت می‌باشد. با افزایش جانشانی منگنز، مغناطش اشباع تمام نمونه‌ها کاهش می‌یابد که علت آن به وجود آمدن کج‌شدگی اسپین می‌باشد.

گشتاورهای مغناطیسی جایگاه‌های A و B و قوی‌تر شدن برهمکنش B-B می‌شود.



شکل ۶. تغییرات زاویه یافت-کیتل ( $\alpha_{\gamma-K}$ ) و گشتاور مغناطیسی تجربی

( $n_B$ ) نانوذرات  $Mn_xFe_{0.7-x}Zn_{0.3}Fe_2O_4$

این اتفاق منجر به کج‌شدگی اسپین در زیر شبکه هشت‌وجهی می‌شود و تمایل اسپین‌ها را برای آرایش مثلثی در جایگاه B نشان می‌دهد که باعث می‌شود گشتاور مغناطیسی کاهش یابد و باعث کاهش در مقدار مغناطش اشباع شود [۲۴، ۲۶].

جدول ۳. مقادیر ( $M_s$ )، گشتاور مغناطیسی تجربی ( $n_B$ ) و زاویه

یافت-کیتل  $Mn_xFe_{0.7-x}Zn_{0.3}Fe_2O_4$  ( $\alpha_{\gamma-K}$ )

(x)	$M_s$ (emu/g)	$n_B$ ( $\mu_B$ )	$\alpha_{\gamma-K}$ ( $^\circ$ )
۰	۸۴/۲۷۵	۳/۵۲	۴۱
۰/۱	۸۳/۸۶۴	۳/۵۱	۴۲
۰/۲	۷۵/۳۹۴	۳/۱۵	۴۵
۰/۳	۶۸/۵۲۸	۲/۸۶	۴۸
۰/۴	۶۰/۴۳۱	۲/۵۲	۵۱
۰/۵	۵۳/۹۶۵	۲/۲۵	۵۴
۰/۶	۴۵/۹۰۶	۱/۹۱	۵۷
۰/۷	۳۳/۰۴۹	۱/۳۸	۶۱

## مراجع

- [1] H. Shokrollahi, K. Janghorban, "Influence of additives on the magnetic properties, microstructure and densification of Mn-Zn soft ferrites," *Materials Science and Engineering: B*, vol.141, pp.91-107, 2007.
- [2] H. Shokrollahi, "Magnetic properties and densification of Manganese-Zinc soft ferrites ( $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ) doped with low melting point oxides," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol.320, pp.463-474, 2008.
- [3] B. D. Cullity, C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, John Wiley & sons, New Jersey, 2009.
- [4] Q. A. Pankurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, "Application of magnetic nanoparticles in biomedicine," *Journal of Applied Physics*, vol.36, pp.167-181, 2003.
- [5] C. Sun, J. S. H. Lee, M. Zhang, "Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery," *Journal of Advanced Delivery Reviews*, vol.60, pp.1252-1262, 2008.
- [6] L. C. A. Oliveira, J.D. Fabris, R.R.V.A. Rios, R.M. Mussel, R. M. Lago, " $Fe_{3-x}Mn_xO_4$  catalysts: phase transitions and carbon monoxide oxidation," *Journal of Appl. Catal. A*, vol. 259, pp. 253-259, 2004.
- [7] K.X. Liu, F. Lan, W. Jiang, X.B. Zeng, "Controllable preparation of ternary superparamagnetic nanoparticles dual-doped with Mn and Zn elements," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol.12, pp.8437-8442, 2012.
- [8] A. Amighian, E. Karimzadeh, M. Mozaffari, "The effect of  $Mn^{2+}$  substitution on magnetic properties of  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  nanoparticles prepared by co-precipitation method," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol.332, pp.175-162, 2013.
- [9] P. Saravanan, S. Alam, D. Kandpal, G.N. Mathur., "Effect of substitution of Mn ion on magnetic properties of  $Fe_3O_4$  nanocrystallites," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 21, pp. 1135-1137, 2002.
- [10] Y. Li, R. Jiang, T. Liu, H. Lv, X. Zhang, "Single-microemulsion-based solvothermal synthesis of magnetite micro flowers," *Ceram. Int.*, vol.40, pp.4791-4795, 2014.
- [11] X. Zhang, J. Wan, K. Chen, S. Wang, "Controlled synthesis of spherical and cubic magnetite nanocrystal clusters," *Journal of Cryst. Growth*, vol.372, pp.170-174, 2013.
- [12] S. Singhal, R. Sharma, T. Namgyal, S. Jauhar, S. Bhukal, J. Kaur, "Structural, electrical and magnetic properties of  $Co_{0.5}Zn_{0.5}Al_xFe_{2-x}O_4$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  and  $1.0$ ) prepared via sol-gel route," *Journal of Ceram. Int.* vol.38, pp.2773-2778, 2012.
- [13] H. Mohseni, H. Shokrollahi, I. Sharifi, K. Gheisari, "Magnetic and structural studies of the Mn-doped Mg - Zn ferrite nanoparticles synthesized by the glycine nitrate process," *J. Magn. Mater.*, vol.324, pp.3741-3747, 2012.
- [14] K. Maaz, S. Karim, A. Mashiatullah, J. Liu, M.D. Hou, Y.M. Sun, J.L. Duan, H.J. Yao, D. Mo, Y.F. Chen, "Structural analysis of nickel cobalt ferrite nanoparticles prepared by coprecipitation route," *Journal of Physical B*, vol.404, pp.3947-3951, 2009.
- [15] Z. Jiao, X. Geng, M. Wu, Y. Jiang, B. Zhao, "Preparation of  $CoFe_2O_4$  nanoparticles by spraying co-precipitation and structure

characterization, Colloids Surf., A., vol.31, pp.313-314, 2008.

[16] M. Mozaffari, Y. Hadadian, A. Aftabi, M. Oveysi Moakhar, "The effect of Cobalt substitution on magnetic hardening of Magnetite," Journal of Magnetism and Magnetic Materials., vol.354, pp.119-124, 2014.

[17] M. Niyafar, S. Nazari, "Magnetic and structural studies of  $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ", 18th International Conference on Advances and Trends in Engineering Materials and their Applications, Toronto, Canada, pp.203-212, 2014.

[18] V. A. Kurepin, D. A. Kulik, M. Hiltbold, "Thermodynamic Modelling of Fe- Cr- Ni Spinel Formation at the Light- Water Reactor Conditions", National Academy of Science, 2002.

[19] P. Ayyub, V. R. Palkar, S. Chattopadhyay, M. Multani, "Effect of crystal size reduction on lattice symmetry and cooperative properties", Journal of Phys Rev B., vol.51, pp.6135-6138, 1994.

[20] R. D. Waldron, "Infrared spectra of ferrites," Physical Review., vol.99, pp.1727-1735, 1995.

[21] K. A. Mohammad, A. D. Al-Rawas, A. M. Gismelseed, A. Sellai, H. M. Widatallah, A. Yosif, M. E. Elzain, M. Shongwe, "Infrared and structural studies of  $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ferrites", Journal of Physical B., vol.407, pp.795-804, 2012.

[22] H. M. Zaki, H. A. Dawoud, "Fer-infrared spectra for copper-zinc mixed ferrites", Journal of Physics B., vol.405, pp.4476-4479, 2010.

[23] A. M. El-Sayed, "Influence of Zinc content on some properties of Ni-Zn

ferrites", Ceramics International., vol.28, pp.363-367, 2002.

[24] M. H. R. Khan, A. K. M. Akther Hossain, "Reentrant spin glass behavior and large initial permeability of  $Co_{0.5-x}Mn_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ ," J. Magnetism and Magnetic Materials., vol.324, pp.550-558, 2012.

[25] M. A. Hakim, M. Manjurul Hague, M. Huq, P. Nordblad, "Spin- glass- like ordering in the spinel  $ZnFe_2O_4$  ferrite," Journal of Physical B., vol.706, pp.51-78, 2011.

[26] M. I. Hafiz. Abdallah, T. Moyo, "Superparamagnetic behavior of  $Mn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$  Spinel nanoferrites", Journal of Magnetism and Magnetic Materials., vol.361, pp. 170-174, 2014





# Study of Fabrication and the Effect of Mn Substitution on Structural and Magnetic Properties of $Mn_xFe_{0.7-x}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ Nanoparticles

R. Baranifar<sup>1,2</sup>, M. Niyafar<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Khuzestan Science and Research Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran.

<sup>2</sup>Department of Physics, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

## Abstract

In this researcher, the  $Mn_xFe_{0.7-x}Zn_{0.3}Fe_2O_4$  ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation method. In these compositions the value of x varies from 0 to 0.7. Structural and magnetic properties of synthesized powder were characterized by X-ray diffraction (XRD), Far-Infrared spectroscopy (Far-FTIR), Transmission Electron Microscopy (TEM) and vibration sample magnetometer (VSM). The XRD results show that all of the samples have single phase spinel structure. The average crystallite size estimated of about 12 to 7 nm, using Scherrer's formula. The Far-FTIR measurements show, two frequency bonds within the rang 300 to 600  $cm^{-1}$  indicate the presence of cation-anion interactions in the octahedral and tetrahedral sites, respectively. Also Transmission Electron Microscope images show particles size uniform distribution. The VSM results show that the saturation magnetization for all the samples decrease by increasing the manganese content.

## Keywords

Fe-Zn ferrite, Magnetic nanoparticles, Co-precipitation, X-ray diffraction, Vibration sample magnetometer.