

## بررسی تجربی و نظری خواص فیزیکی نانوجاذب فریتی اسپینلی با جایگزینی کاتیون‌های سه ظرفیتی

مرضیه پریشانی<sup>۱</sup>، اکبر چراغی<sup>۲</sup>، معصومه بهشتی<sup>۱</sup> و رسول ملک فر<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> گروه فیزیک اتمی و مولکولی، بخش فیزیک، دانشگاه تربیت مدرس، تهران صندوق پستی ۱۷۵-۱۴۱۱۵

<sup>۲</sup> دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید ستاری، تهران

چکیده - در این تحقیق دو ساختار اسپینلی فریت نیکل ( $NiFe_2O_4$ ) و اکسید نیکل منگنز ( $NiMn_2O_4$ ) به دلیل تغییر در کاتیون‌های سه ظرفیتی در ساختار آنها مورد بررسی قرار گرفته‌اند. دو ماده مورد نظر را به ترتیب به دو روش متفاوت سل-ژل و حالت جامد به دست آوردیم. سپس به منظور مشخصه یابی ساختاری و خواص آنها را مورد مطالعه و تحلیل‌های  $FTIR$ ،  $XRD$  و  $FESEM$  و دستگاه تحلیل گر شبکه ( $Network Analyzer$ ) قرار دادیم. در نهایت و در جهت بررسی توانایی نمونه‌ها در جذب امواج در ناحیه میکروویو از شبیه ساز  $ISO$  که براساس الگوریتم بهینه سازی توده ذرات ( $PSO$ ) در این گروه طراحی شده است، بهره برداری و نتایج گزارش شده است.

کلیدواژه- فریت، اسپینلی، میکروویو، فریت نیکل، اکسید نیکل منگنز

## Experimental and Theoretical Investigation of Physical Properties of Spinel Nano Ferrites Absorber by Changing Trivalent Cation

Marziye Parishani<sup>1</sup>, Akbar Cheraghi<sup>1,2</sup>, Masoumeh Beheshti<sup>1</sup>, and Rasoul Malekfar<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, Faculty of Basic Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran P.O. Box 14115-175, I.R. Iran.

<sup>2</sup> Faculty of Basic Sciences, Shahid Sattari University, Tehran, I.R. Iran.

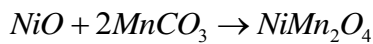
Abstract- In this study, two spinel structures of nickel ferrite ( $NiFe_2O_4$ ) and nickel manganese oxide ( $NiMn_2O_4$ ) were studied due to substituting trivalent cations in their structures. These samples synthesized by sol-gel and solid state method, respectively. In order to characterize their structures and properties, they were analyzed by XRD, FTIR, FESEM and network analyzer (NA). Finally and in order to investigate the ability of the synthesized nano ferrites in absorbing waves in the microwave region, we used Imitation Based Optimization (ISO) which is based on Particle Swarm Optimization (PSO) algorithm and has developed in our group and the results will be reported.

Keywords: Ferrite, Spinel, Microwave, Nickel Ferrite, Nickel Manganese Oxide.

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت [www.opsi.ir](http://www.opsi.ir) قابل دسترسی باشد.

## ۱- مقدمه

اسید مونوهیدرات و اتانول الکل به عنوان حلال استفاده گردید. مقادیر مواد اولیه طوری انتخاب گردید که نسبت مولی Ni:Fe به صورت ۱:۱ و مقدار سیتریک اسید ۰/۰۴۵ مول حاصل گردید. مواد اولیه با مقدار مناسبی الکل ترکیب گردید و بر روی گرم‌کن مغناطیسی و در حالت همزدن در دمای °C ۶۰ قرار گرفت. بعد از گذشت ترکیب حاصله را در حالت ثابت و در دمای °C ۸۰ به منظور تبخیر حلال قرار داده شد. پس از به دست آمدن این ژل، برای به دست آوردن محصول نهایی، آن را در کوره استوانه‌ای برای رسیدن به دمای نهایی °C ۷۵۰ قرار دادیم. از طرفی دیگر به منظور تهیه نانوذرات NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> به روش حالت جامد مواد اولیه را با توجه به معادله استوکیومتری زیر با یکدیگر ترکیب کردیم:



در ابتدا مواد اولیه ترکیب شده را برای رسیدن به دمای نهایی °C ۹۰۰ درون کوره قرار دادیم و هنگامی که به این دما رسید در درون نیتروژن مایع مورد شوک حرارتی قرار دادیم. بعد از تبخیر نیتروژن مایع برای به دست آوردن محصولی نهایی با ذرات ریزتر آن را درون دستگاه آسیاب گلوله‌ای با سرعت چرخش ۲۵۰ دوربردقیقه به مدت سی دقیقه قرار دادیم و پس از این مدت برای رسیدن به محصول نهایی آن را درون کوره برای رسیدن به دمای نهایی °C ۱۲۰۰ قرار دادیم.

## ۲-۱- بحث و بررسی تحلیل‌ها

۱. الگوی پراش اشعه ایکس:

به منظور بررسی ساختار بلوری و تشکیل آن‌ها از الگوی پراش اشعه ایکس آن‌ها بهره بردیم. این الگوها در شکل ۱ نمایش داده شده است. با توجه به اینکه هر دو ترکیب مورد نظر دارای ساختار اسپینلی می باشند، پیک‌های مشخصه آنها دارای مشخصه های میلر یکسانی می باشند و در شکل مشخص گردیده‌اند که به ترتیب دارای مشخصه زاویه ای ۱۸/۴۰، ۳۰/۲۹، ۳۵/۶۸، ۳۷/۲۴، ۴۳/۳۲، ۴۷/۵۶،

جذب تابش الکترومغناطیسی در ناحیه میکروویو دارای اهمیت بسیار بالایی در بسیاری از زمینه‌های فناوری های جدید می باشد. سرعت گسترش انواع متنوعی از ابزارهای الکترونیکی بی سیم نیازمند دانش وسیعی در ارتباط با موادی است که پوشش محافظ اثربخش و کم هزینه‌ای از تابش های های ناخواسته فراهم می کند [۱]. در همین راستا انواعی از مواد جاذب وجود دارد که بسته به آنکه برای چه کاربردهای بسامد های بالا و پایین مورد استفاده قرار می گیرند، از نظر ساختاری و ترکیبات متفاوت می باشند. از میان مواد مختلف جاذب راداری می توان به فریت ها، نانو کامپوزیت های پلیمری و نانولوله های کربنی اشاره کرد [۲].

یکی از انواع فریت‌ها با فرمول کلی AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> که دارای ساختار معمول و طبیعی اسپینلی می باشند، به طوری که در این نوع ساختار اتم‌های A (کاتیون‌های دوظرفیتی) و B (کاتیون‌های سه ظرفیتی) به ترتیب مکان‌های هشت وجهی و چهاروجهی را اشغال می‌کنند و در شبکه‌های بلوری مکعب مرکز وجهی (FCC) که توسط یون‌های O<sup>2-</sup> تشکیل شده است، توزیع می‌گردند [۳، ۴].

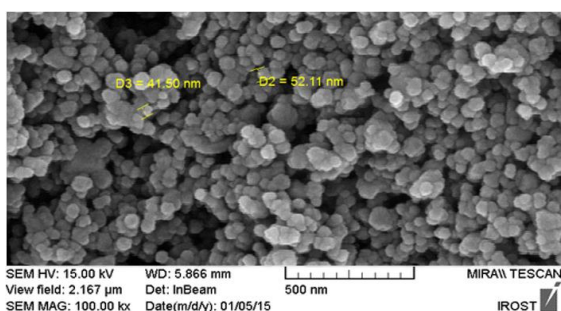
در این تحقیق دو ساختار فریتی NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> به طور مجزا در روش‌های متفاوت در آزمایشگاه تهیه گردیدند و سپس به منظور مشخصه یابی و بررسی ساختاری آن‌ها مورد تحلیل‌های متنوعی همچون پراش اشعه ایکس، طیف سنجی عبوری انتقال فوریه فروسرخ و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی قرار دادیم و در نهایت به منظور بررسی توانایی آن‌ها در جذب میکروویو، طیف تلفات بازتاب حاصل از دستگاه تحلیلگر شبکه آن‌ها را مورد بررسی قرار دادیم.

## ۲-۲ روش آزمایشگاهی

در ابتدا برای تهیه نانوذرات NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> مورد نظر به روش سل-ژل از مواد اولیه کلرید آهن، کلرید نیکل و سیتریک

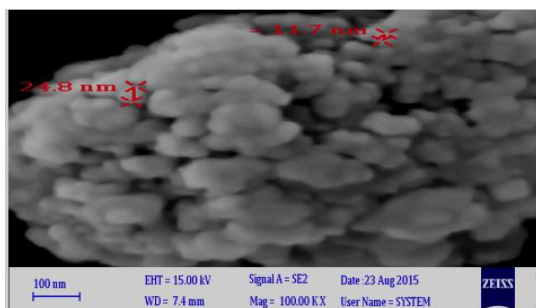
۳. میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی که در شکل‌های ۳ و ۴ نمایش داده شده اند، به منظور بررسی ریخت شناسی، تعیین اندازه ذرات و چگونگی پراکندگی ذرات در میان یکدیگر انجام گرفت.



شکل ۳: تصویر FESEM نانوذرات NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

با توجه به تصاویر FESEM می‌توان اظهار داشت که اندازه میانگین ذرات با توزیع یکنواخت ذرات برای نمونه NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> برابر با ۶/۸ نانومتر و برای NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> برابر با ۱۸/۲ نانومتر می‌باشند.

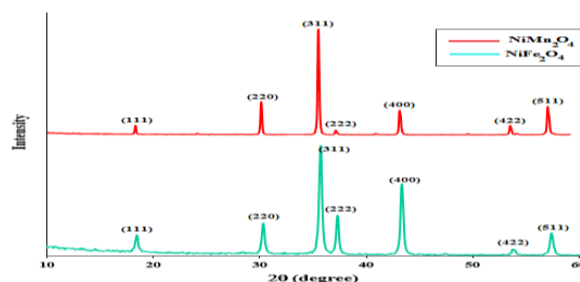


شکل ۴: تصویر FESEM نانوذرات NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

۴. طیف تلفات بازتاب

در بررسی توانایی نمونه‌ها در جذب امواج در ناحیه میکروویو از الگوریتم ISO که براساس الگوریتم بهینه سازی توده ذرات (PSO) در این گروه طراحی شده است، بهره بردیم و با توجه به نمونه‌های مورد نظر سه لایه‌های را شبیه‌سازی کردیم. در جداول ۲ و ۳ نحوه آرایش هر کدام از چندلایه‌ای‌ها نمایش داده شده است.

همچنین با استفاده از رابطه شرر، میانگین اندازه بلورک در نمونه NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> به ترتیب ۷۴ و ۱۴۴ نانومتر حاصل گردید. الگوی پراش اشعه ایکس NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> منطبق بر مرجع خود می‌باشند.



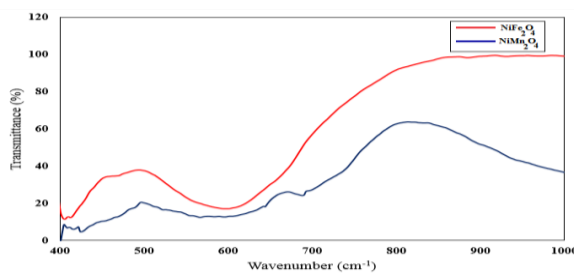
شکل ۱: الگوی پراش اشعه ایکس NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

۲. طیف عبوری انتقال فوریه فروسرخ

به منظور اطمینان از تشکیل پیوندها، طیف سنجی انتقال فوریه فروسرخ را انجام دادیم که طیف‌های ثبت شده در شکل ۲ نشان داده شده اند. با توجه به اینکه فریت‌های اسپینلی دارای چهار پیوند فعال IR می‌باشند که به ترتیب در نواحی  $\nu_1$  ( $630-560 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_2$  ( $525-390 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_3$  ( $380-335 \text{ cm}^{-1}$ ) و  $\nu_4$  ( $300-200 \text{ cm}^{-1}$ ) ظاهر می‌گردند که دو باند در ناحیه فروسرخ دور (Far-IR) می‌باشند و قابل مشاهده نمی‌باشند، در جدول ۱ مکان دو مد مورد نظر برای دو نمونه مقایسه گردیده است [۵].

جدول ۱- مقایسه مکان دو مد فعال FTIR در دو نمونه

مد/نام ماده	$\nu_1 (\text{cm}^{-1})$	$\nu_2 (\text{cm}^{-1})$
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	۵۸۸	۴۰۰
NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	۵۹۲	۴۰۶



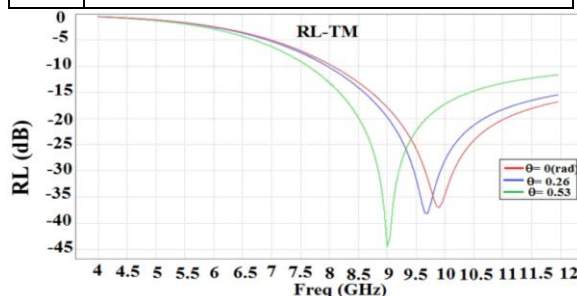
شکل ۲: طیف عبوری FTIR نمونه‌ها

جدول ۲- مشخصات چندلایه ای جاذب ۱

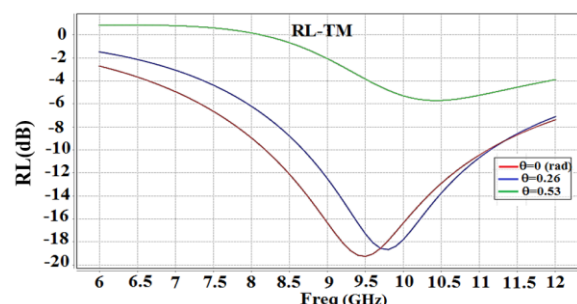
لایه	نام ماده
۲	فریت نیکل + گرافیت (۰.۶٪) + نانولوله های کربنی (۰.۶٪)
۱	اپوکسی رزین + نانولوله های کربنی (۰.۹٪)
۰	اپوکسی رزین + نانولوله های کربنی (۰.۱۶۷٪) + آهن

جدول ۳- مشخصات چندلایه ای جاذب ۲

لایه	نام ماده
۲	اپوکسی رزین + نانولوله های کربنی (۰.۱/۵٪)
۱	فریت نیکل
۰	اکسید نیکل منگنز



شکل ۵- طیف تلفات بازتاب چند لایه ای (۱) برای زوایای فرودی مختلف



شکل ۶- طیف تلفات بازتاب چند لایه ای (۲) برای زوایای فرودی مختلف

ناحیه میکروویو در محدوده (GHz) ۱۲-۴ می باشد.

### ۳- نتیجه گیری

در این پژوهش به منظور بررسی خواص ساختاری و فیزیکی دو نمونه فریت هم خانواده  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  و  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ، آن‌ها را به دوروش متفاوت سنتز کردیم. این دو فریت در کاتیون سه ظرفیتی خود اختلاف دارند. سپس به بررسی و تحلیل طیف‌های حاصل از آن‌ها پرداختیم. الگوهای پراش اشعه ایکس آنها مطابق با الگوی مرجعشان بود و به دلیل ساختار اسپینلی یکسان هر دو ساختار، الگوهای شبیه به یکدیگر از خود نشان دادند. طیف‌های عبوری انتقال فوریه مادون قرمز آن‌ها به درستی مدهای مرتبط با پیوندهای ساختار را نمایش دادند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی یکنواختی توزیع ذرات و اندازه بسیار مناسب ذرات را نشان دادند. در تحلیل نهایی که هدف اصلی این پژوهش بود به بررسی تفاوت میزان توانایی دو نمونه مورد نظرمان در جذب امواج میکروویو با استفاده از شبیه‌سازی ISO پرداختیم.

### مراجع

- [1] F. Wen, F. Zhang, J. Xiang, W. Hu, S. Yuan, Z. Liu, "Microwave absorption properties of multiwalled carbon nanotube/FeNi nanopowders as light-weight microwave absorbers", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 343, pp. 281-285, 2013.
- [2] A. Ghasemi, et al. "Magnetic and Reflection Loss Characteristics of Substituted Barium Ferrite/Functionalized Multiwalled Carbon Nanotube", IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 47, No. 10, pp. 4310-4313, 2011.
- [3] J. M. A. Almeida, C. T. D. Menezes, A. S. de Menezes, R. D. F. Jardim, J. M. Sasaki, "Synthesis and characterization of  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  nanoparticles using gelatin as organic precursor", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 320, No. 14, pp. 304-307, 2008.
- [4] J. A. Aguilar-Garib, F. Sanchez-de-Jesus, A. M. Bolarin-Miro, S. Ham-Hernández, "Synthesis of  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  assisted by high-energy ball milling of NiO-MnO powders", Journal of Ceramic Processing Research, Vol. 12, No. 6, pp. 721-726, 2011.
- [5] M. Srivastava, S. Chaubey, A. K. Ojha, "Investigation on size dependent structural and magnetic behavior of nickel ferrite nanoparticles prepared by sol-gel and hydrothermal methods", Materials Chemistry and Physics, Vol. 118, No. 1, pp. 174-180, 2009.

در شکل‌های ۵ و ۶ منحنی‌های تلفات بازتاب دو چندلایه‌ای مورد نظر نمایش داده شده است. میزان تلفات بازتاب برای چندلایه ای (۱) و (۲) به ترتیب (dB) ۴۵- و ۱۹- می باشد. بر این اساس ترکیب چندلایه‌ای (۱) که دارای فریت نیکل می باشد، دارای میزان جذب مناسبی در