

ORIGINAL ARTICLE

Structural Study of Nano-Ferrites Cobalt Doped with Cadmium and Cadmium-Chromium Using Raman Spectroscopy

Hamzeh Gorbani^{1*}, Mahin Eshraghi², Parviz Kameli³

1 Ph.D., Department of Physics, Payame Noor University, Tehran, Iran.

2 Assistant Professor, Department of Physics, Payame Noor University, Tehran, Iran.

3 Professor, Department of Physics, Isfahan University of Technology (IUT), Isfahan, Iran.

Correspondence

Hamzeh Gorbani

Email: hamzehgorbani@gmail.com

How to cite

Gorbani, H., Eshraghi, M., Kameli, P. (2023). Structural Study of Cobalt Nano-Ferrites Doped with Cadmium and Cadmium-Chromium Using Raman Spectroscopy, *Optoelectronic*, 5(2), 99-106.

ABSTRACT

Ferrites are a class of magnetic ceramics that have been the subject of ongoing research due to their extensive applications in various industries. Scientists have continually strived to optimize their structural, magnetic, and electrical properties, among others. One of the analyses used by researchers for structural characterization is Raman spectroscopy. In this study, cobalt ferrite nanoparticles doped with cadmium and cadmium-chromium were synthesized. X-ray diffraction analysis was performed to confirm the formation of spinel structures and determine structural parameters. Particle sizes ranging from 53 to 59 nanometers and lattice constants between 8.39 to 8.52 angstroms were obtained. Scanning electron microscopy images revealed that the nano-particles' structure consisted of multi-particle clusters composed of spherical nanoparticles. Subsequently, Raman analysis was conducted to not only identify the spinel type of the samples but also investigate variations in the distribution of cations within the spinel lattice. In this analysis, it was observed that, in addition to the five active Raman modes (A_{1g} , E_g , $3T_{2g}$) characteristic of spinel structures, other peaks arising from the mixed characteristics of the spinel structure were also evident in the Raman spectra of the samples.

KEY WORDS

Raman Spectroscopy, Spinel Structure, Cobalt Ferrite, Structural Analysis, Magnetic Nanoparticles.

دوفصلنامه علمی
اپتوالکترونیک

«مقاله پژوهشی»

مطالعه ساختاری نانوفریت‌های کبالت آلایش یافته با کادمیوم و کادمیوم-
کروم به کمک طیف‌سنجی رامانحمزه قربانی^{1*}، مهین اشراقی²، پرویز کاملی³

چکیده

فریت‌ها از جمله سرامیک‌های مغناطیسی هستند که به خاطر کاربرد گسترده آن‌ها در صنایع مختلف، دانشمندان همواره سعی در بهینه‌سازی خواص ساختاری، مغناطیسی، الکتریکی و... آنها داشته‌اند. یکی از آنالیزهایی که دانشمندان به منظور مشخصه‌یابی ساختاری از آن استفاده می‌کنند، طیف‌سنجی رامان است. در این تحقیق، نانوذرات فریت کبالت آلایش یافته با کادمیوم و همچنین کادمیوم-کروم ساخته شد. به منظور تایید تشکیل ساختار اسپینلی و به‌دست آوردن پارامترهای ساختاری، آنالیز پراش پرتو ایکس انجام شد. اندازه ذرات بین 53 تا 59 نانومتر و ثابت شبکه بین 8/39 تا 8/52 آنگستروم به‌دست آمد. عکس‌های حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که ساختار نانوذرات از تجمعات چند ذره‌ای متشکل از ذرات نانومتری کروی شکل تشکیل شده است. سپس آنالیز رامان روی آنها انجام دادیم که علاوه بر تعیین نوع اسپینلی نمونه‌ها، تغییرات توزیع کاتیون‌ها در شبکه اسپینلی بررسی شد. در این آنالیز مشاهده شد که علاوه بر پنج حالت فعال رامان (3T_{2g}, E_g, A_{1g}) که مشخصه ساختار اسپینلی هستند، قله‌های دیگری که از ویژگی‌های ساختار اسپینلی آمیخته هستند نیز در طیف رامان حاصل از نمونه‌ها نمایان است.

واژه‌های کلیدی

طیف‌سنجی رامان، ساختار اسپینلی، فریت کبالت، آنالیز ساختاری، نانوذرات مغناطیسی.

1 دکتری تخصصی، گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران ایران.
2 استادیار، گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران ایران.
3 استاد، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران.

نویسنده مسئول:

حمزه قربانی

رایانامه: hamzehghorbany@gmail.com

استناد به این مقاله:

حمزه قربانی، مهین اشراقی، پرویز کاملی (1402). مطالعه ساختاری نانوفریت‌های کبالت آلایش یافته با کادمیوم و کادمیوم-کروم به کمک طیف‌سنجی رامان. دوفصلنامه علمی اپتوالکترونیک، 5(2)، 99-106.

مقدمه

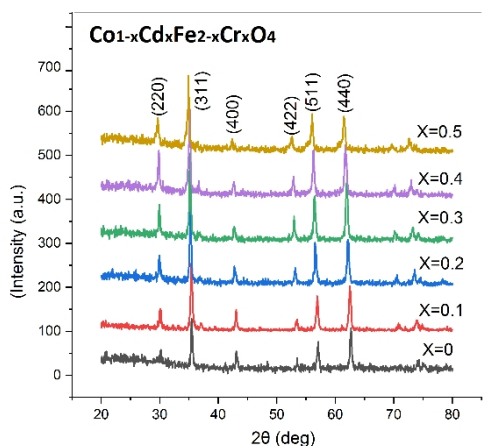
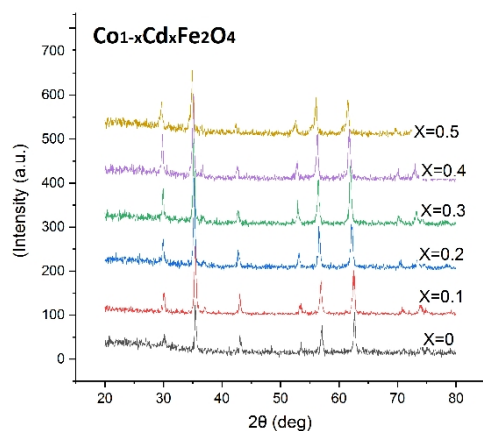
تشکیل ترکیب اطمینان حاصل شود، بلکه میزان تغییرات حاصل در اثر آلاینش‌های انجام شده مشخص شود. به همین منظور محققان ابتدا نمونه‌های ساخته شده را تحت آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) قرار می‌دهند و چنانچه از تشکیل فاز اسپینلی نمونه‌ها و نبود پیک‌های اضافه (ناخالصی) در طیف حاصل از پراش پرتو ایکس اطمینان حاصل شد، نمونه‌های آماده شده تحت سایر آنالیزهای مورد نظر در تحقیق قرار خواهند گرفت. یکی از آنالیزهای ساختاری که نه تنها در تحقیقات نانوذرات مغناطیسی، بلکه در انواع تحقیقات مهندسی مواد، شیمی مواد، فیزیک مواد و... کاربرد بسیار زیادی دارد، آنالیز رامان است. طیف‌سنجی رامان که ابزاری قدرتمند و حساس برای درک ریزساختار مواد تا دامنه اندازه نانومتر است، روش بسیار مهم و پرکاربردی برای شناسایی مولکول‌ها و ارزیابی هندسی ساختار آنها و نیز تعیین پیوندهای شیمیایی مواد است [4]. همچنین به کمک آنالیز رامان امکان تمایز گونه‌های اسپینلی از الگوهای طیف، بدون داشتن هیچ گونه اطلاعات اولیه در مورد ترکیب و منشأ ساختاری وجود دارد. به این دلیل، طیف‌سنجی رامان برای بررسی گونه‌های اسپینل در علم مواد، میراث فرهنگی، کانی‌شناسی، زمین‌شناسی و گوهرشناسی استفاده می‌شود. همچنین این آنالیز می‌تواند نقش مهمی در اختر کانی‌شناسی برای توصیف کانی‌های معدنی و مواد آلی در طی اکتشافات آینده در سیاره‌های دیگر (از جمله مریخ) ایفا کند [5].

ساخت نمونه‌ها

در تحقیق حاضر دو سری نانوذرات فریت کبالت ساخته شد. سری اول، فریت کبالت آلاینش داده شده با کادمیوم با فرمول $(\text{Co}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4, x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)$ و سری دوم فریت کبالت آلاینش داده شده با کادمیوم و کروم با فرمول $(\text{Co}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4, x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)$. برای ساخت نمونه‌ها به روش هیدروترمال از نمک‌های فلزات موجود در ترکیبات، هیدروکسید سدیم و آب دی یونیزه به این شرح استفاده شد: مجموع مقدار کلرید کبالت و کلرید کادمیوم 2 میلی مول در 30 میلی لیتر آب دی یونیزه، مجموع مقدار کلرید آهن و کلرید کروم 4 میلی مول در 30 میلی لیتر آب دی یونیزه. سپس همراه با 50 میلی لیتر محلول نیم مولار هیدروکسید سدیم. ابتدا محلول نمک‌های فلزی را تهیه کرده و سپس در حالی محلول را روی همزن مغناطیسی قرار داده بودیم، محلول هیدروکسید سدیم را قطره قطره به محلول نمک‌های فلزی اضافه کردیم. پس از 1 ساعت قرار دادن ترکیب روی همزن مغناطیسی، پیش ماده حاصل را در اتوکلاو

نانومغناطیس‌ها در سال‌های اخیر پیشرفت‌های تکنولوژیکی و علمی زیادی را تجربه کرده‌اند. یکی از این مواد فریت کبالت است که جزء فریت‌های اسپینلی است. فریت‌های اسپینلی با فرمول عمومی AB_2O_4 که به صورت MFe_2O_4 هستند (M یک کاتیون دو ظرفیتی مانند Fe, Mn, Ni, Mg, Co و غیره است) ساختار مکعبی با دو نوع جایگاه‌های چهاروجهی (A) و جایگاه‌های هشت وجهی (B) دارند. در هر سلول واحد از این ساختار 64 جایگاه چهاروجهی و 32 جایگاه هشت وجهی وجود دارد، اما کاتیون‌ها تنها 8 مکان چهاروجهی و 16 مکان هشت‌وجهی را اشغال می‌کنند. یون‌ها در سلول واحد بر اساس تقارن ساختار بلوری با گروه فضایی $\text{Fd}3\text{m}$ [1] توزیع می‌شوند. اگر تمام کاتیون‌های دو ظرفیتی محل‌های A را اشغال کنند، ساختار حاصل $[\text{M}^{2+}][2\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ یک اسپینل معمولی نامیده می‌شود. اما در توزیع معکوس، $[\text{Fe}^{3+}][\text{Fe}^{3+}\text{M}^{2+}]\text{O}_4$ ، کاتیون‌های دو ظرفیتی جایگاه‌های B را اشغال می‌کنند و یون‌های آهن به طور مساوی بین جایگاه‌های A و B توزیع می‌شوند [1]. چنانچه یون‌های دو ظرفیتی نه کاملاً در جایگاه A و نه کاملاً در جایگاه B قرار گیرند، بلکه در هر دو جایگاه پخش شوند، اسپینل آمیخته یا اسپینل جزئی معکوس را خواهیم داشت.

نانوذرات فریت کبالت به دلیل خواص عملکردی متعددی که دارد (از جمله خواص کاتالیزوری، ابزارهای ضبط مغناطیسی، آهنرباهای دائمی، حسگرها و آشکارسازها و همچنین در زمینه‌های پزشکی مانند تصویربرداری مولکولی، هایپرترمی مغناطیسی و دارورسانی) مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است [1 و 2]. این ماده یک آهنربای سخت با ناهمسانگردی مغناطیسی قابل توجه، پایداری شیمیایی و سختی مکانیکی بالا است و ساختار اسپینل معکوس تقریباً ایده آلی با فرمول $[\text{Fe}^{3+}]\{\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}\}\text{O}_4$ دارد که در آن یون‌های Fe^{3+} و Co^{2+} به ترتیب دارای گشتاورهای اسپینی $5\mu_B$ و $3\mu_B$ هستند که منجر به یک گشتاور مغناطیسی خالص $3\mu_B$ می‌شود [1-3]. ثابت شده است که خواص فریت‌ها را می‌توان با کمک آلاینش یون‌های مختلف در ترکیب آنها تغییر داد. از آنجایی که عناصر مختلف باعث تغییرات منحصر به فرد خود در خواص ساختاری، مغناطیسی و الکتریکی فریت‌ها می‌شوند، محققان سعی کرده‌اند خواص فریت کبالت را به کمک روش‌هایی از جمله افزودن عناصر مختلف در ترکیب آن بهینه کنند [2-3]. پس از سنتز این ماده، نمونه‌های آماده شده تحت آنالیزهای ساختاری، مغناطیسی، الکتریکی و... قرار می‌گیرند تا نه تنها از



شکل 1). طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها

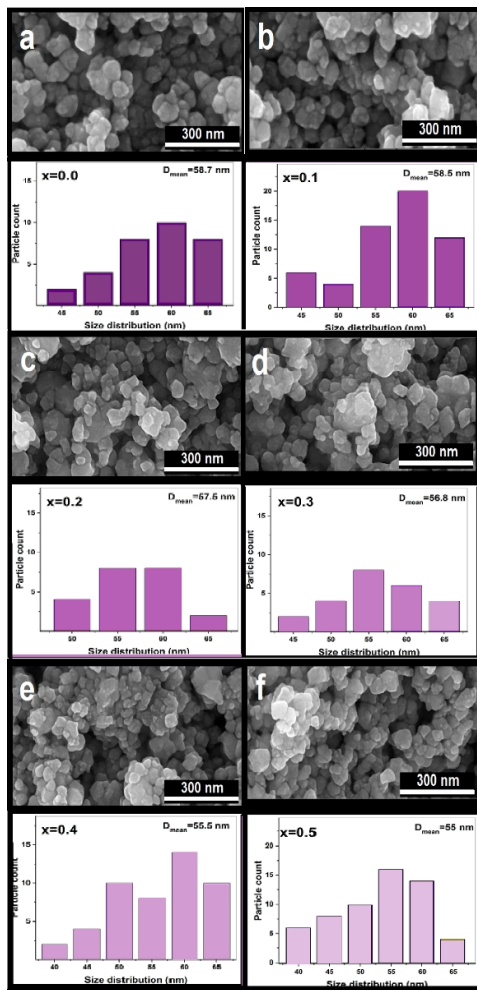
اما دلیل اینکه اندازه ثابت شبکه نمونه‌های آلیش یافته با کادمیوم-کروم نسبت به نمونه‌های آلیش یافته با کادمیوم خیلی تفاوت چندانی ندارد این است که شعاع یونی Cr^{+3} تقریباً برابر با Fe^{+3} است و در این نمونه‌ها افزایش پارامتر شبکه عمدتاً تحت تأثیر جایگزینی کادمیوم است [8]. همچنین کاهش اندازه ذرات همزمان با افزایش آلیش در هر دو سری نمونه‌ها را می‌توان به انرژی پیوندهای یون‌های موجود در ترکیب مربوط دانست. چرا که انرژی پیوند یون‌های اضافه شده $(Cd^{+2}-O^{-2})$ 142 kJ/mol در مقایسه با یون‌های حذف شده $(Co^{+2}-O^{-2})$ 384 kJ/mol کمتر است [9].

اندازه، مورفولوژی و اطلاعات کریستالی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) بررسی شد. تصاویری که توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌ها تهیه شد در شکل 2 (الف و ب) مشاهده می‌شود. تصاویر SEM نشان می‌دهد که ساختار نانوذرات از تجمعات چند ذره‌ای متشکل از ذرات نانومتری کروی شکل تشکیل شده است. این تجمع ممکن است به دلیل برهمکنش‌های مغناطیسی بین نانوذرات و انرژی سطح بالای نانوذرات باشد

ریختیم و داخل کوره گذاشتیم و به مدت دو ساعت در دمای 250 درجه سانتی گراد آن را پخت دادیم. پس از سرد شدن کوره، مواد پخته شده را با آب و اتانول شستشو دادیم و سپس به مدت 3 ساعت آنها را روی هیتر در دمای 70 درجه خشک کردیم تا نمونه‌های پودری به دست آمد. سپس از پودرهای تهیه شده قرص تهیه شد و در کوره در دمای 700 درجه سانتیگراد بازپخت داده شد. نمونه‌های بازپخت داده شده جهت انجام آنالیزهای مورد نظر استفاده شدند.

نتایج

طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌های ساخته شده در شکل 1 نشان داده شده است. پس از تطبیق الگوی به دست آمده از نمونه‌ها با کارت استاندارد فریت کبالت (شماره 03-0864)، مشاهده شد که تمام ویژگی‌های پیک‌های ساختار کریستالی اسپینل در الگوی پراش وجود داشت و بازتاب‌های اساسی از صفحات (220)، (331)، (400)، (422)، (511) و (440) که مشخصه ساختارهای اسپینل مکعبی است، مشاهده شد و نشان داد که ترکیب‌های فریت سنتز شده دارای ساختار اسپینلی مکعبی تک فاز هستند. با کمک رابطه دبی-شرر $D = (K/\lambda \cos\theta)$ می‌توان اندازه ذرات را به دست آورد. در این رابطه K فاکتور شکل و تقریباً برابر با 0.9 ، λ طول موج آند مربوط به دستگاه XRD و تقریباً برابر با $1/5406$ نانومتر، β پهناي قله در نیم ارتفاع قله (برحسب رادیان) و θ مکان قله می‌باشد [6]. اندازه‌های به دست آمده در جدول 1 قابل مشاهده است. همچنین با کمک رابطه $a = d_{hkl} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ اندازه ثابت شبکه را محاسبه کردیم. در این رابطه d فاصله بین صفحات و hkl اندیس‌های میلر هستند [6]. اندازه ثابت شبکه‌های به دست آمده در جدول 1 لیست شده‌اند. چنانچه مشاهده می‌شود با افزایش میزان آلیش اندازه ثابت شبکه نیز افزایش یافته است. با توجه به اندازه شعاع یونی عناصر موجود در ترکیب این اتفاق قابل توجیه است. از جدول شعاع یونی عناصر می‌دانیم که شعاع یونی Cd^{+2} ، Co^{+2} ، Cr^{+3} و Fe^{+3} به ترتیب 70، 95، 62 و 60 پیکومتر هستند [7]. بنابراین واضح است که افزایش مقادیر کادمیوم و کادمیوم-کروم در نمونه‌ها پارامتر شبکه را افزایش می‌دهد زیرا شعاع یون‌هایی که باید جایگزین شوند بزرگ‌تر از شعاع یون‌هایی هستند که قرار است از ترکیب حذف شوند [7] و [8].



شکل 2 ب). تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) از

نمونه‌های $\text{Co}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{-xCr}_4\text{O}_4$

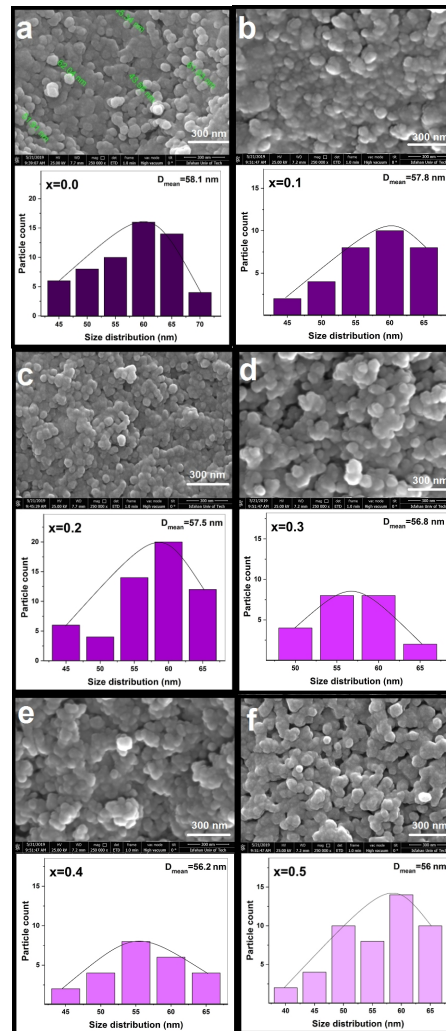
a) $x=0$, b) $x=0.1$, c) $x=0.2$,
d) $x=0.3$, e) $x=0.4$, f) $x=0.5$

جدول 1. اندازه ذرات و ثابت شبکه نمونه‌های ساخته شده

$\text{Co}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$						
	$x=0$	$x=0.1$	$x=0.2$	$x=0.3$	$x=0.4$	$x=0.5$
D(nm)	59	58	58	57	57	56
D _{SEM} (nm)	60	58	57	57	58	56
a (Å)	8.39	8.41	8.45	8.46	8.48	8.52
$\text{Co}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_4\text{O}_4$						
	$x=0$	$x=0.1$	$x=0.2$	$x=0.3$	$x=0.4$	$x=0.5$
D(nm)	59	58	57	56	55	53
D _{SEM} (nm)	59	59	58	57	55	55
a (Å)	8.39	8.41	8.43	8.47	8.49	8.51

با توجه به کاتیون‌های متعددی که ساختار اسپینل می‌تواند میزبان آنها باشد، تعداد طیف‌های بالقوه رامان بسیار زیاد است. برخی پایگاه‌های داده از طیف‌های رامان گونه‌های معدنی ایجاد شده و در دسترس دانشمندان قرار گرفته است که از آن جمله می‌توان به Minerals Raman database [13] و RASMIN [14] اشاره کرد. با این حال، داده‌های این

[10 و 11]. همچنین ممکن است به دلیل ذوب شدن سطح نانوذرات به دلیل دمای بالای اعمال شده برای بازپخت باشد. این یک نتیجه مورد انتظار در فرآیندهای سنتز است که در دماهای بالا انجام می‌شود [12].



شکل 2 الف). تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) از

نمونه‌های $\text{Co}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

a) $x=0$, b) $x=0.1$, c) $x=0.2$,
d) $x=0.3$, e) $x=0.4$, f) $x=0.5$

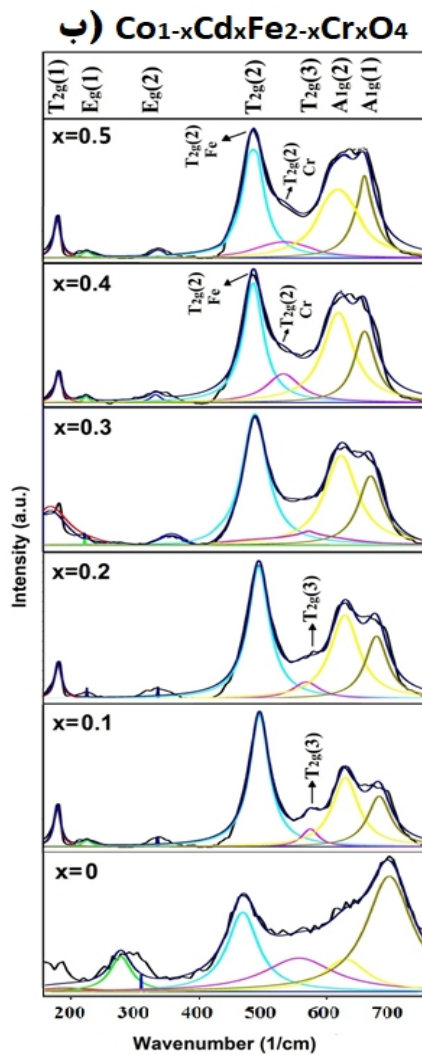
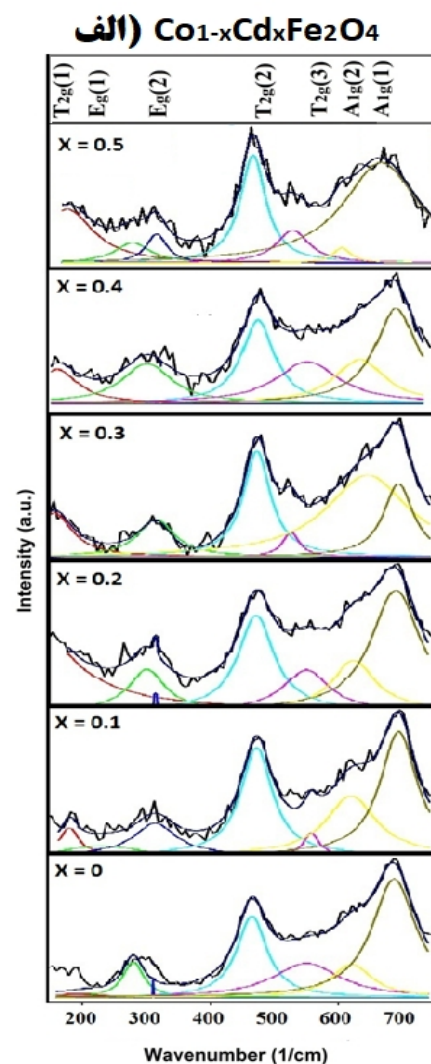
با استفاده از نرم‌افزار ImageJ اندازه میانگینی برای دانه‌ها از روی تصاویر FE-SEM به دست آوردیم که هیستوگرام مربوط به آنها در شکل 2 (الف و ب) مشاهده می‌شود. همچنین نتایج حاصل در جدول 1 لیست شده است. همان طور که مشاهده می‌شود توافق خوبی با داده‌های حاصل از نتایج به دست آمده از رابطه دبی - شرر وجود دارد.

نشان دهنده تغییرات نسبی در غلظت Fe^{+3} و Cd^{+2} در جایگاه‌های A ساختار اسپینل است. همان طور که گفته شد، حرکت خمشی نامتقارن اتم‌های اکسیژن متصل به Fe^{+3} و Cd^{+2} در مکان‌های چهار وجهی، قله‌های $T_{2g}(2)$ و $T_{2g}(3)$ را ایجاد می‌کند. همان طور که در شکل‌های 2 نشان داده شده است، اختلاف شدت بین قله‌های $T_{2g}(2)$ و $T_{2g}(3)$ با افزایش آلاینش کادمیوم تغییر کرده است. وقتی میزان Cd^{+2} افزایش می‌یابد، یون‌های Fe^{+3} بیشتری از جایگاه‌های چهار وجهی وارد جایگاه‌های هشت‌وجهی می‌شوند. این تغییر در غلظت یون‌ها در جایگاه‌های چهاروجهی که منجر به تغییر استحکام و طول پیوند یون‌های فلزی با اکسیژن می‌شود، باعث تغییر در حرکت خمشی نامتقارن اتم‌های اکسیژن متصل به Fe^{+3} و Cd^{+2} در مکان‌های چهار وجهی شده و تغییر در شدت پیک‌های $T_{2g}(2)$ و $T_{2g}(3)$ را در برخواهد داشت [18 و 19]. ارتعاش اتم‌های اکسیژن متصل به یون‌های Fe^{+3} و Cr^{+3} (واقع در مکان‌های هشت‌وجهی (BO_6)) می‌تواند به پیک $T_{2g}(2)$ نسبت داده شود. نکته برجسته در مورد این پیک در شکل 3 ب شدت بالاتر آن در نمونه‌های آلاینش یافته است. این ممکن است با انتقال یون‌های Fe^{+3} از جایگاه‌های چهاروجهی به جایگاه‌های هشت وجهی توضیح داده شود.

جدول 2. مکان قله‌های رامان

$Co_{1-x}Cd_xFe_2O_4$						
	x=0	x=0.1	x=0.2	x=0.3	x=0.4	x=0.5
$T_{2g}(1)$ (cm^{-1})	191	179	153	141	134	128
$E_g(1)$ (cm^{-1})	267	230	248	248	248	236
$E_g(2)$ (cm^{-1})	304	304	298	298	311	304
$T_{2g}(2)$ (cm^{-1})	465	471	465	471	465	458
$T_{2g}(3)$ (cm^{-1})	555	555	549	513	543	519
$A_{1g}(2)$ (cm^{-1})	633	645	639	639	627	627
$A_{1g}(1)$ (cm^{-1})	687	692	692	692	688	669
$Co_{1-x}Cd_xFe_{2-x}Cr_xO_4$						
	x=0	x=0.1	x=0.2	x=0.3	x=0.4	x=0.5
$T_{2g}(1)$ (cm^{-1})	181	179	173	168	156	159
$E_g(1)$ (cm^{-1})	245	239	238	236	238	239
$E_g(2)$ (cm^{-1})	304	312	307	302	301	298
$T_{2g}(2)-Fe$ (cm^{-1})	463	471	465	462	457	456
$T_{2g}(2)-Cr$ (cm^{-1})	-	-	-	521	519	519
$T_{2g}(3)$ (cm^{-1})	569	565	559	553	549	-
$A_{1g}(2)$ (cm^{-1})	639	633	629	624	620	617
$A_{1g}(1)$ (cm^{-1})	695	692	692	689	687	669

پایگاه‌ها، تنها تعدادی از اسپینل‌های ممکن (اغلب رایج‌ترین اسپینل‌ها) را شامل می‌شوند و مطالعه رامان سیستماتیک و مقایسه‌ای بر روی اسپینل‌های مختلف هنوز تکمیل نشده است [5]. با توجه به تحقیقات انجام شده بر روی سیستم‌های اسپینل مکعبی نرمال تک فاز، پنج حالت فعال رامان ($E_g, A_{1g}, 3T_{2g}$) برای چنین سیستم‌هایی شناسایی شده‌اند. پنج قلهٔ مربوط به این پنج حالت‌ها معمولاً در طیف رامان در محدوده $150-750\text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شوند. اما برای سیستم‌های اسپینل معکوس و مختلط، بیش از پنج حالت رامان فعال وجود دارد. این حالت‌های اضافی به دلیل توزیع تصادفی یون‌های فلزی دوظرفیتی و سه ظرفیتی در موقعیت‌های هشت وجهی و چهاروجهی است [15]. جایگزینی (آلاینش) کاتیون‌های فلزی مختلف در ساختار فریت اسپینل باعث توزیع مجدد کاتیون‌ها در ساختار اسپینل می‌شود. توزیع کاتیون‌ها را می‌توان به کمک طیف رامان با تغییر موقعیت و شدت پیک‌ها پیدا کرد [15 و 16]. طیف رامان نمونه‌های $Co_{1-x}Cd_xFe_2O_4$ و $Co_{1-x}Cd_xFe_{2-x}Cr_xO_4$ در شکل 2 آورده شده است. وجود پیک‌های مختلف مربوط به پنج حالت رامان، تشکیل فاز اسپینلی نمونه‌ها را تایید می‌کند. همان طور که در شکل 3 (الف و ب) نشان داده شده است، علاوه بر پنج قله ذکر شده، قله‌های دیگری نیز مشاهده می‌شود. وجود چنین قله‌هایی از ویژگی‌های ساختار اسپینل نوع مخلوط است. با توجه به طیف رامان نمونه‌ها، مکان تمامی قله‌ها در جدول 2 لیست شده است. شدت و موقعیت پیک‌ها به حالت‌های ارتعاشی و تعداد کاتیون‌های موجود در آنها بستگی دارد. در این نمونه‌ها، قله‌های $A_{1g}(1)$ و $A_{1g}(2)$ در $605, 690\text{ cm}^{-1}$ به ترتیب مربوط به پیوندهای $Fe^{+3}-O$ و $Cd^{+2}-O$ در جایگاه‌های A هستند [17 و 18]. قله $T_{2g}(3)$ در 550 cm^{-1} و $T_{2g}(2)$ در 465 cm^{-1} به ترتیب به دلیل حرکت خمشی نامتقارن اکسیژن در $Fe^{+3}-O$ و $Cd^{+2}-O$ در جایگاه‌های A و B هستند. قله‌های E_g در $260, 305\text{ cm}^{-1}$ مربوط به حرکت خمشی متقارن اکسیژن در واحدهای AO_4 است. قله $T_{2g}(1)$ در 190 cm^{-1} مربوط به حرکت واحدهای BO_6 در برابر کاتیون‌های واقع در جایگاه‌های هشت وجهی است [16 و 17 و 19]. قله‌های $A_{1g}(2)$ و $E_g(2)$ حالت‌های مربوط به فریت‌های اسپینل معکوس و مخلوط هستند [1 و 19]. همان طور که در شکل 3 (الف و ب) نشان داده شده است تغییرات شدت در پیک‌های $A_{1g}(1)$ و $A_{1g}(2)$ با افزایش میزان آلاینش Cd مشاهده می‌شود. کاهش شدت پیک $A_{1g}(1)$ مربوط به پیوند FeO_4 و همچنین افزایش شدت پیک $A_{1g}(2)$ مربوط به پیوند CdO_4 .

شکل 3 ب). طیف رامان نمونه‌های $\text{Co}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ شکل 3 الف). طیف رامان نمونه‌های $\text{Co}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

بحث و نتیجه‌گیری

نمونه‌های فریت کبالت آرایش داده شده با کادمیوم و کادمیوم-کروم ساخته شد و با کمک طیف پراش پرتو ایکس نمونه ساختار اسپینلی آنها تایید شد. اندازه ذرات نمونه‌های ساخته شده بین 53 تا 59 نانومتر و ثابت شبکه بین 8/39 تا 8/52 آنگستروم بود. داده‌های طیف‌سنجی رامان از نمونه‌ها ساختار اسپینل مخلوط را برای هر دو سری نمونه‌های آرایش داده شده با کادمیوم و کادمیوم-کروم نشان داد. آرایش Cd^{2+} در ترکیب و قرارگیری در جایگاه‌های چهاروجهی، باعث افزایش مهاجرت یون‌های Fe^{3+} به جایگاه‌های هشت وجهی شده و در نتیجه کاهش شدت قله $\text{T}_{2g}(3)$ را در پی داشت. همچنین با آرایش Cr^{3+} در ترکیب که جایگزین یون‌های Fe^{3+} شده‌اند، به تدریج قله $\text{T}_{2g}(2)\text{-Cr}$ در کنار قله $\text{T}_{2g}(2)\text{-Fe}$ ایجاد شده و همزمان با افزایش میزان آرایش، شدت آن افزایش یافت.

همچنین مشخص است که یون‌های Cr^{3+} جایگزین یون‌های Fe^{3+} می‌شوند، زیرا آنها مکان‌های هشت‌وجهی را به عنوان محل جایگزینی خود در ترکیب ترجیح می‌دهند. به همین دلیل است که همان‌طور که در شکل 3 ب مشاهده می‌شود، قله $\text{T}_{2g}(2)\text{-Cr}$ به دلیل ارتعاش اتم‌های اکسیژن متصل به یون‌های Cr^{3+} در مکان‌های هشت وجهی در کنار قله $\text{T}_{2g}(2)\text{-Fe}$ که به دلیل ارتعاش اتم‌های اکسیژن متصل به یون‌های Fe^{3+} است، ظاهر می‌شود. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش مقادیر Cr^{3+} وارد شده در ترکیب، شدت این پیک افزایش می‌یابد [20-22]. ممکن است به نظر برسد که با افزایش میزان آرایش Cd، قله‌های سری T_{2g} به یک عدد موج کوچک‌تر جابه‌جا می‌شوند. اما با مشاهده تغییرات قله‌های دیگر با آرایش Cd، مشاهده شد که این تغییر فرکانس منظم نیست.

منابع

- [1] Ghorbani, H., M. Eshraghi, AA Sabouri Dodaran, P. Kameli, Stacey Protasowicki, Daryoosh Vashae. "Effect of Yb doping on the structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles", *Materials Research Bulletin* 147: 2022. 111642. (<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111642>)
- [2] N.Somaiah, T.V.Jayaraman, P.A.Joy, D.Das, "Magnetic and magnetoelastic properties of Zn doped cobalt ferrites $\text{CoFe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, \text{ and } 0.3$)", *J. Magn Magn materials* 324-12 (2014). 2286-2291.
- [3] Ghorbani, H., Eshraghi, M., Sabouri, A. A. "Magnetic properties of $\text{Co}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{X}_{0.1}\text{O}_4$ ($\text{X} = \text{Cr}, \text{Yb}$) nanoparticles prepared by hydrothermal method", *Progress in Physics of Applied Materials*, 1(1). 2021. 50-56. (10.22075/PPAM.2021.23974.1011)
- [4] P. Chandramohan, M.P. Srinivasan, S. Velmurugan, S.V. Narasimhan. "Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of CoFe_2O_4 ", *Journal of Solid State Chemistry* 184, 2011. 89-96.
- [5] Veronica D'Ippolito, Giovanni B. Andreozzi, Danilo Bersani, Pier Paolo Lotticib. "Raman fingerprint of chromate, aluminate and ferrite spinels", *Journal of Raman Spectroscopy*, DOI 10.1002/jrs.4764. 2015.
- [6] M.Rahimi, M.Eshraghi, P.Kameli. "Structural and magnetic characterizations of Cd substituted nickel ferrite nanoparticles", *J. Ceramics International*, 2014. 07.033.
- [7] A.B. Kulkarni, S.N. Mathad. "Variation in structural and mechanical properties of Cd doped Co-Zn ferrites", *J. Materials Science for Energy Technologies*, 03.003. 2019.
- [8] M.Kaur, S.Rana, P.S.Tarsikka. "Comparative analysis of cadmium doped magnesium ferrite $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6$) nanoparticles", *J. Ceram. Int*, 38, 2012. 4319-4323.
- [9] M.Sundararajan, L.John Kennedy, Udaya Aruldoss, Sk.Khadeer Pasha, J.Judith Vijaya, Steve Dunn. "Microwave combustion synthesis of zinc substituted nanocrystalline spinel cobaltferrite: Structural and magnetic studies", *J. Materials Science in Semiconductor Processing* 40, 2015. 1-10.
- [10] Ghorbani, H., & Eshraghi, M., "Investigation of chromium doping effect on the structural and magnetic properties of $\text{MnFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ferrite nanoparticles", *Journal of Research on Many-body Systems*. 2016. 6(12). 1-9. (DOI: 10.22055/JRMBS.2016.12437)
- [11] Rahimi, M., Kameli, P., Ranjbar, M., Hajihashemi, H., Salamati, H., "The effect of zinc doping on the structural and magnetic properties of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. *Journal of Materials Science*, 48(7). 2969-2976. 2013.
- [12] Z. Karcıoglu Karakas, R. Boncukcuoglu, I. Hakkı Karakas, M. Ertugrul, "The effects of heat treatment on the synthesis of nickel ferrite (NiFe_2O_4) nanoparticles using the microwave assisted combustion method", *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 374, 298-306. 2015.
- [13] Minerals Raman database. Physics Department, University of Parma, Italy. Available at: <http://www.fis.unipr.it/pheviX/-ramandb.html> (accessed March 2015)
- [14] RASMIN, Raman spectra database of minerals and inorganic materials. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). Japan. Available at: <http://riodb.ibase.aist.go.jp/rasmin/> (accessed March 2015).
- [15] K.B.Modi, P.Y.Raval, S.J.Shah, C.R.Kathad, S.V.Dulera, M.V.Popat, K.B.Zankat, K.G.Saija, T.K.Pathak, N.H.Vasoya, V.K.Lakhani, U.Chandra, P.K.Jha. "Raman and Mossbauer Spectroscopy and X-ray Diffractometry Studies on Quenched Copper-Ferri-Aluminates", *J. Inorg. Chem*, 54: 2015. 1543-1555.
- [16] B.D.Hosterman. "Raman Spectroscopic Study of Solid Solution Spinel Oxides", PhD Thesis University of Nevada. 2011.
- [17] P.Chandramohan, M.P. Srinivasan, S.Velmurugan, S.V.Narasimha. "Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of CoFe_2O_4 ", *J. Solid State Chem*, 184, 2011. 89.
- [18] J. Manjon, I. Tiginyanu, V. Ursaki. "Pressure-Induced Phase Transitions in AB_2X_4 Chalcogenide Compounds", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. 2014.
- [19] Ghorbani, H., Eshraghi, M., Dodaran, A. S.. "Structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles doped with cadmium", *Physica B: Condensed Matter*, 634, 2022. 413816. (<https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.-413816>)
- [20] P. R. Graves, C. Johnston, J. J. Campaniello. "Raman scattering in spinel structure ferrites", *J. Materials Research Bulletin* 23: 1988. 1651-1660.
- [21] H. Ghorbani, M. Eshraghi, A. A. Sabouri Dodaran, P. Kameli, "Study on the effects of cadmium and chromium substitution in hydrothermally-synthesized spinel cobalt ferrite nanoparticles", *Eur. Phys. J. Plus*. 2023 138:822. (<https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-023-04436-w>)
- [22] S.S.More, R.H.Kadam, A.B.Kadam, D.R.Mane, G.K.Bichile. "Structural properties and magnetic interactions in Al^{3+} and Cr^{3+} co-substituted CoFe_2O_4 ferrite", *J. Chem. Struct.* 8: 2010. 41