

بررسی مقایسه‌ای تحولات فازی و خواص مغناطیسی نانو ذرات سیستم Co/ α -Fe₂O₃ سنتز شده به روش آلیاژسازی مکانیکی با نسبت‌های مولی متفاوت

هدی گلپایگانی^۱، علی بیت‌الهی^۲، محمد نیایی فر^۳
۱- کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران
۲- استاد، دانشگاه علم و صنعت ایران
۳- دانشجوی دکتری، دانشگاه علم و صنعت ایران
hoda799@yahoo.com

چکیده

در این پژوهش براساس نتایج طیف پراش اشعه ایکس و اسپکتروسکوپی مازباور، فاز فریت کبالت نانو بلوری پس از ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی مخلوط پودرهای خالص اکسید آهن و فلز کبالت با نسبت مولی کبالت به هماتیت ۱:۲ و ۱:۶، تشکیل شد. سپس نمونه‌های سنتز شده به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۵۰۰°C به منظور تنش‌زدایی تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. تاثیر عملیات حرارتی بر تحولات فازی و خواص مغناطیسی نانو پودرهای سنتز شده بررسی شد. نتایج پراش اشعه ایکس نمونه عملیات حرارتی شده نشانگر افزایش کریستالیزاسیون و مقدار فاز فریت کبالت و افزایش اندازه ذرات بود. مغناطش ماکزیمم (در میدان ۱۷kOe) و نیروی پسماندزاد مغناطیسی برای نمونه عملیات حرارتی شده با نسبت مولی ۱:۶ به ۳emu/g و ۱/۵kOe و برای نمونه عملیات حرارتی شده با نسبت مولی ۱:۲ به ۳۰emu/g و ۱/۰۷kOe افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی:

فریت کبالت، فعال‌سازی مکانیکی، خواص مغناطیسی.

۱- مقدمه

مطلوب از جایگاه ویژه‌ای برخوردار می‌باشد [۱]. روش آلیاژسازی مکانیکی یک روش آسان و مناسب جهت سنتز ترکیبات، آلیاژها و کامپوزیت‌ها می‌باشد. به‌طور کلی به سبب تغییر شکل پلاستیک شدید ذرات پودر حین آلیاژسازی مکانیکی، بلورها به شدت کرنش‌دار می‌شوند که این امر باعث ایجاد تنش‌های باقیمانده در پودر سنتز شده می‌گردد. عملیات

فریت‌های مغناطیسی به دلیل کاربردهای گسترده در سیالات مغناطیسی، نوارهای ضبط مغناطیسی، سنسورهای گازی و تشخیص بیماری‌ها مورد توجه گسترده محققین قرار گرفته‌اند. فریت کبالت به دلیل دارا بودن خواص مغناطیسی بسیار خوب از جمله نیروی پسماندزاد مغناطیسی بالا همراه با آهن ربایش

مغناطش سنج لرزشی (VSM) استفاده شد و خواص مغناطیسی در دمای اتاق اندازه گیری شد.

۳- نتایج و بحث

داده‌های XRD:

شکل (الف) الگوی پراش اشعه ایکس پودرهای آسیا شده با نسبت مولی ۱:۲ را نشان می‌دهد که مؤید حضور فاز CoFe_2O_4 به عنوان فاز غالب موجود در سیستم می‌باشد. البته پیک‌های مربوط به فازهای $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، FeO ، CoO ، Co و Fe نیز در کنار این فاز مشاهده گردید. اندازه متوسط کریستالیت‌های فاز CoFe_2O_4 و Fe_2O_3 با استفاده از رابطه ویلیامسون- هال محاسبه گردید و به ترتیب حدود ۳ و ۵ نانومتر به دست آمد و مقدار کرنش ایجاد شده در این نمونه در اثر کار مکانیکی، 0.0257% به دست آمد.

شکل (ب) الگوی پراش اشعه ایکس پودرهای آسیا شده با نسبت مولی ۱:۶ را نشان می‌دهد. نتایج طیف XRD پودرهای آسیا شده حاکی از تشکیل فاز CoFe_2O_4 به همراه $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ باقی مانده بود. به علاوه مقادیر بسیار اندکی از فازهایی نظیر FeO ، CoO ، Co و Fe نیز مشاهده گردید. براساس رابطه ویلیامسون- هال اندازه متوسط کریستالیت‌های فاز CoFe_2O_4 و $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ برای این نمونه به ترتیب حدود ۸ و ۹ نانومتر و مقدار کرنش ایجاد شده در این نمونه در اثر کار مکانیکی، 0.042% به دست آمد. تشکیل فاز فریت کبالت در حین آلیاژسازی مکانیکی را می‌توان اینگونه توجیه کرد که فاز فلزی کبالت احتمالاً در مرحله اول اکسید شده و اکسید با توجه به حضور مسیرهای زیاد نفوذ، وارد واکنش با فاز $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و یا Fe_3O_4 شده و این نهایتاً منجر به تشکیل فاز فریت کبالت گردیده است. شکل‌گیری فازهای FeO و CoO و هم چنین حضور فازهای آهن و کبالت فلزی در این نمونه احتمالاً می‌تواند سهمی ناشی از احیای مکانیکی- شیمیایی اتفاق افتاده طی فعال‌سازی مکانیکی و سهمی ناشی از ورود ناخالصی‌ها بوده باشد [۲]. پهن‌شدگی پیک‌ها که در نمونه‌های آسیا شده مشاهده می‌گردد ناشی از

حرارتی پودرهای سنتز شده به این روش باعث تنش‌زدایی و دستیابی به خواص مناسب‌تر می‌گردد. هدف از این تحقیق بررسی اثر عملیات حرارتی بر روی تحولات فازی و خواص مغناطیسی ترکیبات تشکیل شده از آلیاژسازی مکانیکی پودرهای کبالت و هماتیت با نسبت مولی ۱:۶ و ۱:۲ است.

۲- روش تحقیق

مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق شامل پودرهای Fe_2O_3 - و Co با درصد خلوص بیش از ۹۹/۹ از شرکت Merck بودند که با نسبت مولی ۱:۶ و $\text{Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3=1:2$ به همراه گلوله‌هایی به قطر ۱۰ میلی‌متر در یک سیلندر به قطر ۵۰ میلی‌متر و ارتفاع ۶۳ میلی‌متر مورد عملیات آلیاژسازی مکانیکی قرار گرفتند. جنس گلوله‌ها و بدنه سیلندر محفظه آسیا، فولاد زنگ‌نزن سخت شده می‌باشد. همچنین نسبت گلوله به پودر، معادل ۱۰ به ۱ بود. آلیاژسازی مکانیکی در یک آسیای پر انرژی لرزشی مدل Spex8000 به مدت زمان ۳۰ ساعت انجام گردید. پودرهای فعال‌سازی شده، در دمای 500°C به مدت ۳۰ دقیقه جهت تنش‌زدایی پیش‌گرم شدند. به منظور بررسی تحولات فازی و خواص مغناطیسی، پودرهای سنتز شده مورد آنالیز XRD، مازباور و VSM قرار گرفتند. برای شناسایی ترکیب فازی پودرها از دو دستگاه پراش اشعه ایکس مدل Philips PW 3710 با استفاده از پرتو $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ با طول موج 1.788 \AA انگستروم و دستگاه مدل 3003TT-Seifert با پرتو $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ با طول موج 1.540 \AA انگستروم استفاده گردید. به منظور محاسبه اندازه متوسط کریستالیت‌های نمونه‌های سنتز شده، از معادله شرر و روش ویلیامسون- هال با استفاده از انتخاب قوی‌ترین تشعشع و در نظر گرفتن قوی‌ترین پیک در نصف ارتفاع استفاده شد. بررسی‌های مازباور در دمای اتاق با استفاده از دستگاه مدل Wissel با انتخاب منبع $\text{Co}(\text{Rh})$ انجام گردید. ایزومر شیف (IS)، نسبت به αFe در دمای اتاق گزارش شده است. برای اندازه‌گیری خواص مغناطیسی نمونه‌های پودری سنتز شده از دستگاه

جدول (۱): نتایج آنالیز مازباور نمونه آسیا و عملیات حرارتی شده با نسبت مولی $\text{Co} / \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 1:2$.

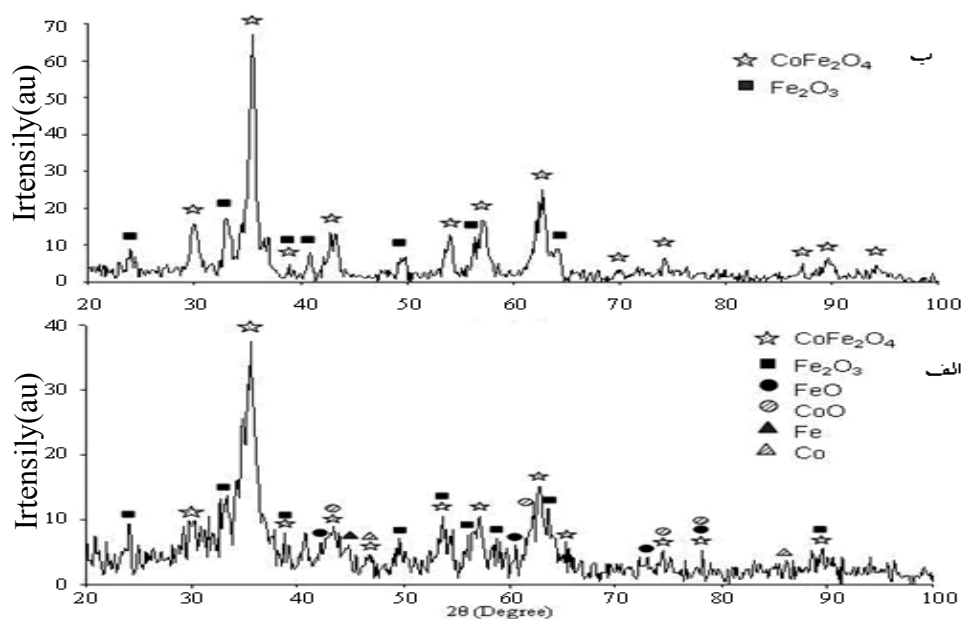
	Phases	MHF (kOe)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	WV (mm/s)	I (%)
نمونه آسیا شده با نسبت مولی ۱:۲ به مدت ۳۰ ساعت	CoFe ₂ O ₄	۵۰۱	۰/۳۷	۰/۱۴	۰/۶۱	۱۳
	Fe ₃ O ₄ (A site)	۴۷۰	۰/۲۸	۰/۲۸	۱/۲۷	۲۱/۷
	Fe ₃ O ₄ (B site)	۴۴۱	۰/۳۳	۰/۱۲	۱/۶۳	۲۸/۳
	Fe	۳۲۷	۰/۰۰	۰/۰۱	۱/۰۵	۱۰/۹
	Superparamagnetic/Wüstite	۰	۰/۳۱	۲/۱۵	۲/۸۲	۲۶/۱
نمونه عملیات حرارتی شده	CoFe ₂ O ₄	۵۰۵	۰/۳۵	۰/۰	۰/۴۹	۲۷
	Fe ₃ O ₄ (A site)	۴۸۳	۰/۲۹	۰/۲۸	۰/۹۷	۲۹
	Fe ₃ O ₄ (B site)	۴۷۳	۰/۳۲	۰/۰۱	۰/۸	۳۸
	Superparamagnetic/Wüstite	۰	۰/۴۴	۲/۹۷	۲/۶	۸

جدول (۲): نتایج آنالیز مازباور نمونه‌های آسیا شده و عملیات حرارتی شده با نسبت مولی $\text{Co} / \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 1:6$.

	Phases	MHF (kOe)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	WV (mm/s)	I (%)
نمونه آسیا شده با نسبت مولی ۱:۶	α -Fe ₂ O ₃	۵۱۳	۰/۴۰	۰/۲۱	۰/۴۵	۸۲/۸
	CoFe ₂ O ₄	۴۸۵	۰/۳۸	۰/۰۲	۰/۳۹	۱۶/۲
نمونه عملیات حرارتی شده	α -Fe ₂ O ₃	۵۱۶	۰/۳۹	۰/۲۰	۰/۳۸	۸۱/۵
	CoFe ₂ O ₄	۴۹۰	۰/۳۷	۰/۰۸	۰/۳۸	۱۸/۵

داده در نسبت مولی ۱:۲ نسبت به ۱:۶ بوده باشد. شکل (۱-ب) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه عملیات حرارتی شده با نسبت مولی ۱:۲ را نشان می‌دهد. فازهای شناسایی شده در این نمونه شامل $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CoFe₂O₄ بودند. اندازه کریستالیت‌ها و شدت پیک‌ها افزایش یافته و پیک‌ها تیزتر شده‌اند. می‌توان نتیجه گرفت که در اثر عملیات حرارتی درجه بلورینگی فازهای تشکیل شده افزایش یافته باشد. به علاوه این فرایند منجر به کاهش تنش‌های ناشی از کار مکانیکی از ۰/۲۵۷- به ۰/۰۲۷- گردید. براساس رابطه ویلیامسون-هال اندازه متوسط کریستالیت‌های فاز $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و CoFe₂O₄ برای نمونه عملیات حرارتی شده به ترتیب حدود ۱۲ و ۱۰ نانومتر به دست آمد که در مقایسه با نمونه آسیا شده افزایش یافته‌اند. با توجه به اینکه فاز FeO در دماهای بالاتر از ۲۵۰°C به Fe₃O₄ تبدیل شود [۴]

کاهش اندازه دانه، افزایش غلظت نقائص، بهم ریختگی نظم ساختاری، تشکیل محلول‌های جامد و تا حدی تشکیل فاز آمورف می‌باشد [۳]. مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس پودرهای آسیا شده با نسبت مولی ۱:۶ و ۱:۲ نشانگر این مطلب است که پیک‌های مربوط به فاز $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در نسبت مولی ۱:۶ دارای شدت بیشتری نسبت به نسبت مولی ۱:۲ هستند که این موضوع با توجه به مقدار بیشتر $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ اولیه در نسبت مولی ۱:۶ قابل پیش‌بینی بود. همچنین اندازه ذرات به دست آمده در نسبت مولی ۱:۲ به طور مشخص کوچکتر از نسبت مولی ۱:۶ بود. با در نظر گرفتن یکسان بودن شرایط آزمایش و حجم محفظه برای هردو سری، اندازه ذرات کوچکتر حاصل شده در نسبت مولی ۱:۲ احتمالاً می‌تواند ناشی از تفاوت در تحولات و واکنش‌های رخ



شکل (۱): الگوی پراش اشعه ایکس (الف) پودرهای آسیا شده با نسبت مولی $\text{Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 1:2$

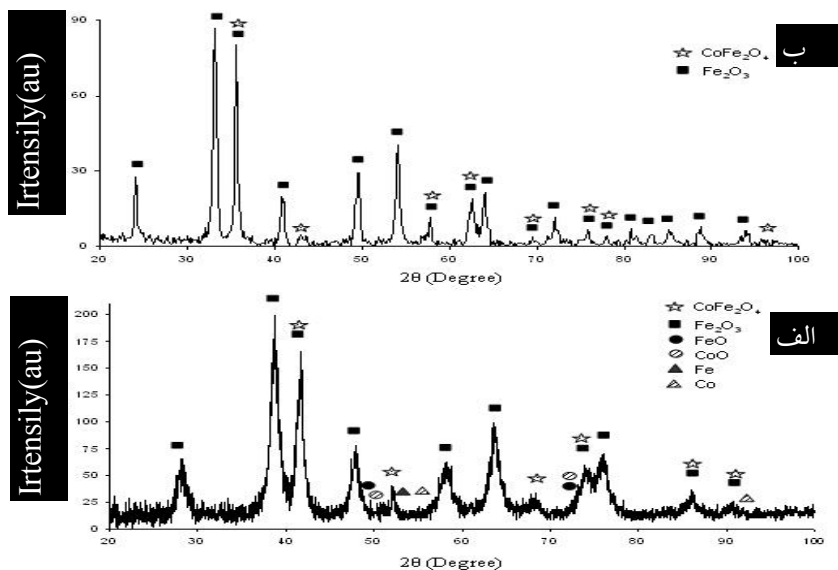
به مدت ۳۰ ساعت، (ب) عملیات حرارتی شده در دمای 500°C

به مدت ۳۰ دقیقه با استفاده از پرتو $\text{CuK}\alpha$.

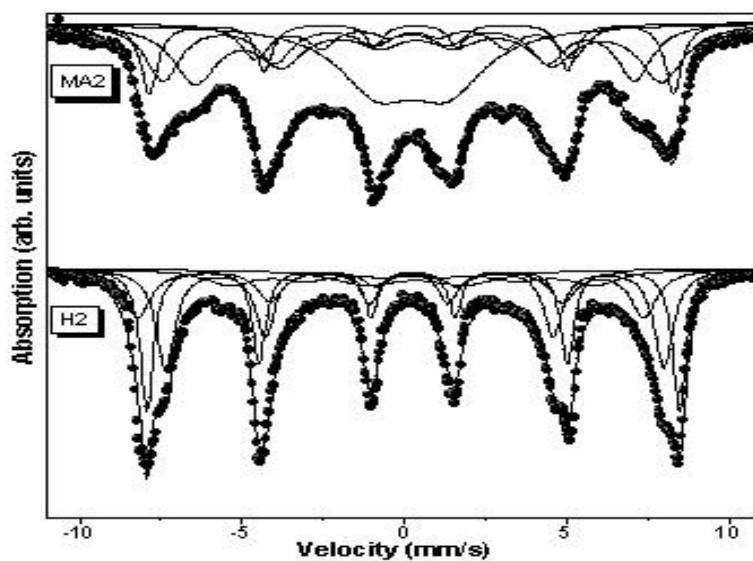
نتایج آنالیز مازباور:

جدول (۱) اطلاعات به دست آمده از این آنالیز را ارائه می‌کند به طوری که MHF میدان مغناطیسی فوق ظریف، IS نشان دهنده ایزومرشیفت، QS شکافت کوادروپل، I نشان دهنده درصد فاز تشکیل شده و WV پهنای پیک به دست آمده می‌باشند. طیف مازباور این نمونه متشکل از زیرطیف‌های شش تایی فریت کبالت، مگنتیت، $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$ و یک زیر طیف دوتایی بود. پهن‌شدگی طیف‌های به دست آمده، ناشی از بی‌نظمی ساختاری در نانو ذرات و تغییر مکان کاتیون‌ها در شبکه کریستالی و بروز پدیده‌هایی مانند بی‌نظمی اسپینی و چرخش اسپین‌ها است [۵]. زیر طیف دوتایی با توجه به پهن‌شدگی کلیه زیر طیف‌های شش تایی، به فاز سوپرپارامغناطیس ذرات بسیار ریز موجود در این نمونه و همچنین حضور احتمالی فاز Fe_{1-x}O نسبت داده شد. طیف مازباور نمونه عملیات حرارتی شده با نسبت مولی ۱:۲ متشکل از زیرطیف‌های شش تایی فریت کبالت، دو زیر طیف

عدم حضور این فاز در نمونه‌های عملیات حرارتی شده توجیه می‌شود. عدم حضور فازهایی نظیر Fe، Co و CoO می‌تواند به دلیل اکسیداسیون و شرکت این فازها در تشکیل و افزایش درصد فاز فریت کبالت بوده باشد. با توجه به شکل (۲-ب) فازهای شناسایی شده در نمونه عملیات حرارتی شده با نسبت مولی ۱:۶ شامل $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و CoFe_2O_4 بود. براساس رابطه ویلیامسون-هال اندازه متوسط کریستالیت‌های فاز CoFe_2O_4 و $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به ترتیب حدود ۱۹ و ۱۷ نانومتر به دست آمد که در مقایسه با نمونه آسیا شده افزایش یافته‌اند. همان‌طور که مشخص است در این نمونه نیز در اثر عملیات حرارتی درجه بلورینگی فازهای تشکیل شده افزایش یافته است. به علاوه این فرایند منجر به کاهش تنش‌های ناشی از کار مکانیکی از 0.042 - در نمونه آسیا شده به 0.011 - در نمونه عملیات حرارتی شده گردید. شکل (۳) نمودار به دست آمده از آنالیز مازباور نمونه‌های آسیا شده و عملیات حرارتی شده با نسبت مولی ۱:۲ را نشان می‌دهد.



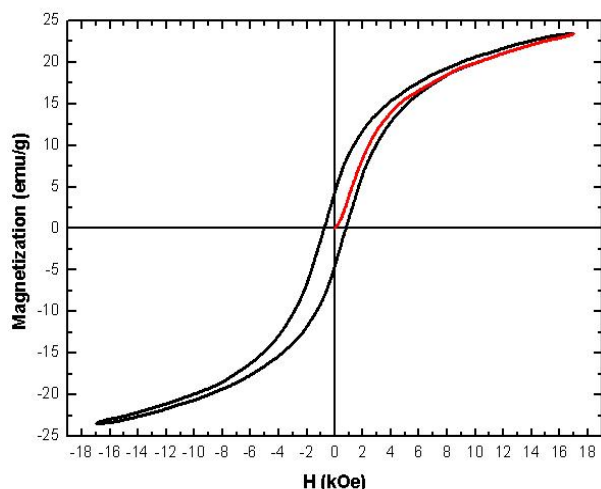
شکل (۲): الگوی پراش اشعه ایکس (الف) پودرهای آسیا شده با نسبت مولی $\text{Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 1:6$ به مدت ۳۰ ساعت با استفاده از پرتو $\text{Co}_{K\alpha}$ ، (ب) عملیات حرارتی شده در دمای 500°C به مدت ۳۰ دقیقه با استفاده از پرتو $\text{Cu}_{K\alpha}$.



شکل (۳): نمودار به دست آمده از آنالیز مازباور (MA2) نمونه آسیا شده با نسبت مولی $\text{Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 1:2$ به مدت ۳۰ ساعت، (H2) عملیات حرارتی شده در دمای 500°C به مدت ۳۰ دقیقه.

به ۲۷٪ افزایش یافته است که مشابه با نتایج XRD می‌باشد. بهنای طیف‌ها در این نمونه کاهش یافته و شدت آنها افزایش یافته است که نشانگر افزایش نظم ساختاری و درجه کریستالیزاسیون فازها و افزایش اندازه ذرات در نمونه عملیات حرارتی شده در مقایسه با نمونه آسیا شده است که تطبیق مناسبی با نتایج XRD دارد.

این نمونه و همچنین حضور احتمالی فاز Fe_{1-x}O نسبت داده شد. طیف مازباور نمونه عملیات حرارتی شده با نسبت مولی ۱:۲ متشکل از زیرطیف‌های شش تایی فریت کبالت، دو زیر طیف مربوط به مکان‌های A و B فاز مگنتیت و یک زیر طیف دوتایی با شدت بسیار کم می‌باشد. مقدار فاز فریت کبالت از حدود ۱۳٪

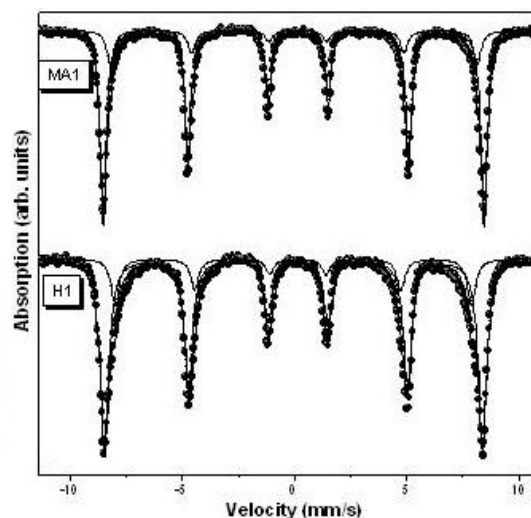


شکل (۵): نمودار هیستریزس نمونه‌های آسیا شده با نسبت مولی $\alpha=1:2$ در دمای اتاق.

عدم مشاهده فازهای FeO و Fe مشاهده شده در طیف مازباور می‌تواند ناشی از مقادیر بسیار کم این فازها و یا اکسید شدن آنها در فاصله زمانی بین سنتز و آنالیز مازباور در این نمونه باشد. طیف مازباور نمونه پیش گرم شده متشکل از زیرطیف‌های شش تایی فریت کبالت و هماتیت بود. مقدار فاز فریت کبالت از حدود ۱۶٪ در نمونه آسیا شده به ۱۸٪ در نمونه پیش گرم شده افزایش یافته‌است. تغییر در مقادیر ایزومر شیفت و میدان‌های فوق ریز مغناطیسی فازها در نمونه پیش گرم شده نسبت به نمونه آسیا شده احتمالاً ناشی از تغییر در اشغال مواضع اتمی کاتیون‌ها در اثر عملیات حرارتی می‌باشد. در نهایت تطابق بسیار دقیقی بین نتایج آنالیز مازباور و XRD مشاهده شد.

داده‌های مغناطیسی:

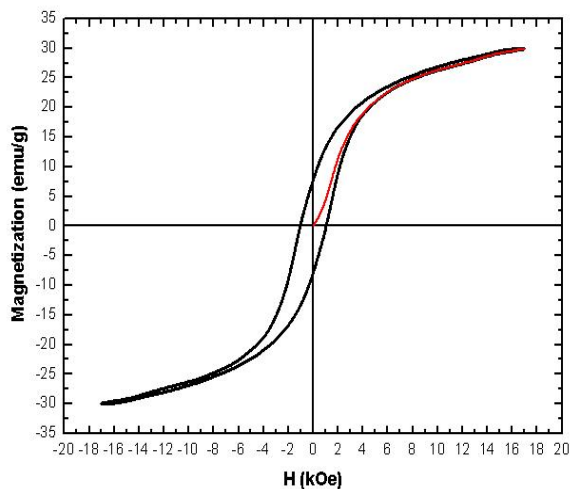
نمودار هیستریزس نمونه آسیا شده با نسبت مولی ۱:۲ در دمای اتاق در شکل (۵) نشان داده شده‌است. با توجه به نمودار هیستریزس این نمونه، مقادیر مغناطش ماکزیمم اندازه‌گیری شده (در میدان ۱۷kOe)، نیروی پسماند زدای مغناطیسی و مغناطش پسماند برابر به ترتیب ۲۴emu/g، ۰.۷۵kOe و ۴/۵emu/g بود. مغناطش به‌دست آمده در این نمونه کمتر از مغناطش اشباع



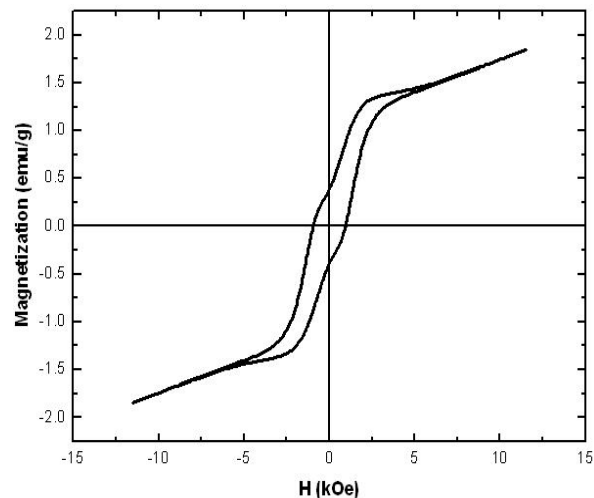
شکل (۴): نمودار به‌دست آمده از آنالیز مازباور (MA1) نمونه آسیا شده با نسبت مولی $\text{Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3=1:6$ به مدت ۳۰ ساعت، (H1) عملیات حرارتی شده در دمای 500°C به مدت ۳۰ دقیقه.

کاهش شدت طیف دوتایی مربوط به فاز وستیت/ سوپرپارامغناطیس از ۲۶٪ در نمونه آسیا شده به ۸٪ در نمونه عملیات حرارتی شده نیز نشانگر افزایش اندازه ذرات در اثر عملیات حرارتی می‌باشد. پیک‌های فریت کبالت و مگنتیت در طیف XRD بسیار نزدیک به هم هستند و از طرفی پهن‌شدگی پیک‌ها که در نانو ذرات فعال‌سازی شده دیده می‌شود باعث سختی بیشتر تشخیص دقیق فازها در طیف XRD این مواد می‌شود. در صورتی که تکنیک مازباور بخوبی قادر به تفکیک این فازها می‌باشد و همان‌طور که قابل مشاهده است فاز مگنتیت علاوه بر فازهای فریت کبالت و آهن در طیف مازباور به‌طور واضح دیده شد.

شکل (۴) نمودار به‌دست آمده از آنالیز مازباور نمونه آسیا شده با نسبت مولی ۱:۶ را نشان می‌دهد. جدول (۲) اطلاعات به‌دست آمده از این آنالیز را ارائه می‌کند. طیف مازباور نمونه آسیا شده متشکل از زیرطیف‌های شش تایی فریت کبالت و هماتیت بود. مقدار تقریبی به‌دست آمده برای فریت کبالت (حدود ۱۶٪) و هماتیت (حدود ۸۲٪) بود.



شکل (۷): نمودار هیستریزس نمونه عملیات حرارتی شده با نسبت مولی ۱:۲ در دمای 500°C به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق.



شکل (۶): نمودار هیستریزس نمونه‌های آسیا شده با نسبت مولی $\text{Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 1:6$ در دمای اتاق.

نظر گرفته شود. با توجه به نتایج آنالیز مازباور، حدود ۱۳٪ فاز فریت کبالت، ۵۰٪ مگنتیت، ۱۰٪ آهن و ۲۶٪ فاز FeO سوپرپارامغناطیس در این نمونه وجود داشت (جدول (۱)). با توجه به اندازه ذرات این نمونه و اینکه نمونه در میدان‌های اعمال شده هنوز به اشباع نرسیده‌است و نیز با توجه به نتایج مازباور، احتمالاً سهمی از ذرات با خاصیت سوپرپارامغناطیس در نمونه وجود دارند که باعث کاهش مغناطش و H_c ماده می‌شوند. با توجه به دیگر فازهای موجود در این نمونه که در مقایسه با فریت کبالت H_c بسیار کمتری دارند و مقدار کم فریت کبالت تشکیل شده، مقدار H_c حاصل شده منطقی بنظر می‌رسد. نمودار هیستریزس نمونه آسیا شده با نسبت مولی ۱:۶ در دمای اتاق در شکل (۶) نشان داده شده‌است. با توجه به نمودار هیستریزس این نمونه، مقادیر مغناطش ماکزیمم اندازه‌گیری شده در میدان $11/5\text{kOe}$ ، نیروی پسماند زدای مغناطیسی و مغناطش پسماند به ترتیب برابر $1/85\text{emu/g}$ ، $0/95\text{kOe}$ و $0/35\text{emu/g}$ بود. با توجه به فازهای تشکیل شده (جدول (۲))، که حدود ۱۶٪ فریت کبالت و ۸۳٪ هماتیت است مقدار مغناطش بسیار کم به دست آمده‌است. به اشباع نرسیده‌است. همچنین تاثیر چیدمان مجدد کاتیون‌ها در فریت کبالت تشکیل شده نیز باید در نظر گرفته شود.

فریت کبالت در حالت بالک (حدود 80emu/g) است [۶]. پدیده کاهش مغناطش اشباع با کاهش اندازه ذرات، در سیستم‌های فریتی نانو ساختار زیادی دیده شده‌است. فریت کبالت دارای ساختار اسپینل معکوس است به طوری که اتم‌های اکسیژن یک شبکه FCC را به وجود می‌آورند که نصف یون‌های Fe^{3+} مکان‌های تتراهدرال را اشغال کرده و نصف دیگر به همراه یون‌های Co^{2+} در مکان‌های اکتاهدرال قرار می‌گیرند [۱]. ممان مغناطیسی خالص از توزیع یون‌های فلزی در این مکان‌ها محاسبه می‌شود که در ذرات خیلی ریز به دلیل نسبت سطح به حجم بالا کاهش می‌یابد زیرا تقارن، تعداد، نوع و فاصله همسایگان اتم در سطح می‌تواند با بالک متفاوت باشد. به علاوه مکان‌های اشغال کاتیون‌ها در فریت کبالت نانو سایز می‌تواند با بالک متفاوت باشد که بی‌نظمی القا شده توسط کار مکانیکی نیز به این امر کمک می‌کند [۳]. از طرفی پدیده‌هایی مانند بی‌نظمی اسپین‌ها و چرخش اسپین‌ها باعث می‌شود که رفتار نانو ذرات کاملاً متفاوت با حالت بالک باشد. البته تنش باقیمانده در پودرهای آسیا شده نیز باعث کاهش مغناطش می‌گردد. به علاوه حضور فازهای دیگر در نمونه آسیا شده و تک فاز نبودن فاز فریت کبالت نیز در مغناطش و کوئرسیویته به دست آمده باید در

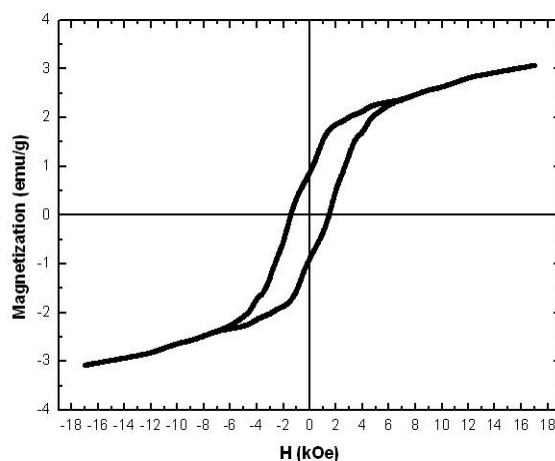
بلورینگی، افزایش مقدار فاز فریت کبالت با انیزوتروپی مغناطوس کریستالی بالاتر از فازهای دیگر و افزایش اندازه ذرات تک سامان در نمونه‌های عملیات حرارتی شده باشد.

۴- نتیجه‌گیری

۱- براساس نتایج الگوی پراش اشعه ایکس و اسپکتروسکوپی مازباور، فاز فریت کبالت پس از ۳۰ ساعت آلیاژ سازی مکانیکی پودرهای هماتیت و فلز کبالت با نسبت مولی ۱:۶ و ۱:۲، تشکیل شد. در اثر عملیات حرارتی پودرهای سنتز شده در دمای 500°C به مدت ۳۰ دقیقه، مقادیر مغناطش افزایش یافتند که ناشی از افزایش مقدار فاز فریت کبالت، افزایش اندازه ذرات تک سامان به ازای کاهش ذرات سوپرپارامغناطیس و چیدمان مجدد کاتیون‌ها در اثر عملیات حرارتی می‌باشد. افزایش قابل ملاحظه نیروی پسماند زدای مغناطیسی در نمونه‌های عملیات حرارتی شده به دلیل افزایش درجه بلورینگی، افزایش مقدار فاز فریت کبالت با انیزوتروپی مغناطوس کریستالی بالاتر از فازهای دیگر و افزایش اندازه ذرات در اثر عملیات حرارتی می‌باشد.

۵- مراجع

- [1] Thang, G.Rijnders, D.H.A.Blank, "Spinel cobalt P.D. ferrite by complexometric synthesis", *Magnetism and Magnetic Materials*, 295, 251-256 2005.
- [2] M.Zdujic, Č.Jovalekić, Lj.Karanović, M.Mitrić, D.Poleti, D.Skala, "Mechanochemical treatment of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ powder in air atmosphere", *Materials Science and Engineering*, A245, 109-117 1998.
- [3] V.Šepelák, K.Tkacova, "Mechanically induced structural disordering in spinel ferrites", *Acta Montanistica Slovaca*, 3, 266-272 1997.
- [4] Ding, W.F.Miao, E.Pirault, R.Street, P.G.McCormick, "Structural evolution of $\text{Fe}^{+}\text{Fe}_2\text{O}_3$ during mechanical milling", *Magnetism and magnetic materialy*, 177-181, 933-934 1998.
- [5] M.Rajendran, R.C.Pullar, A.K.Bhattacharya, D.Das, S.N.Chintalapudi, C.K.Majumdar, "Magnetic properties of nanocrystalline CoFe_2O_4 powders prepared at room temperature: variation with crystallite size", *Magnetism and Magnetic Materials*, 232, 71-83 2001.
- [6] R.Sani, A.Beitollahi, Yu.V.Maksimov, I.P.Suzdalev, "Synthesis, phase formation study and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanopowder prepared by mechanical milling", *Materials Science-Materials*, 42, 2126-2131 2007.



شکل (۸): نمودار هیستریزس نمونه عملیات حرارتی شده با نسبت مولی ۱:۶ در دمای 500°C به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق.

در شکل (۷) منحنی M-H در دمای اتاق برای نمونه عملیات حرارتی شده با نسبت مولی ۱:۲ نشان داده شده است. مقادیر مغناطش ماکزیمم اندازه‌گیری شده در میدان 17kOe ، نیروی پسماند زدای مغناطیسی و مغناطش پسماند به ترتیب معادل 3.0emu/g ، $1/0.7\text{kOe}$ و $7/8\text{emu/g}$ بودند. در شکل (۸) منحنی M-H در دمای اتاق برای نمونه عملیات حرارتی شده با نسبت مولی ۱:۶ نشان داده شده است. مقادیر مغناطش ماکزیمم اندازه‌گیری شده در میدان 17kOe ، نیروی پسماند زدای مغناطیسی و مغناطش پسماند برای این نمونه به ترتیب معادل 3emu/g ، $1/5\text{kOe}$ و $0/8\text{emu/g}$ بودند. همان‌طور که مشاهده می‌شود مغناطش اشباع نمونه‌های عملیات حرارتی شده نسبت به نمونه‌های آسیا شده افزایش یافته است که با توجه به نتایج آنالیز XRD و مازباور، احتمالاً می‌تواند بدلیل کاهش فاز آمورف، کاهش تنش باقیمانده و افزایش مقدار فاز فری مغناطیس فریت کبالت در این نمونه‌ها باشد. هم چنین افزایش اندازه ذرات معمولاً همراه با کاهش سطح مخصوص و افزایش درجه بلورینگی بوده و از آنجا باعث افزایش نظم ساختاری می‌گردد. در نتیجه افزایش جزئی ممان‌های مغناطیسی و مغناطش اشباع در نمونه‌های عملیات حرارتی شده قابل درک است. H_c به دست آمده در نمونه‌های عملیات حرارتی شده در مقایسه با نمونه‌های آسیا شده افزایش یافته است که می‌تواند به دلیل افزایش درجه