

## بررسی خواص مغناطیسی نانوذرات فریت با ترکیب $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $x = 0-1$ ) تولید شده به روش مایسل معکوس

ابراهیم قاسمی<sup>۱</sup>، علی قاسمی<sup>۲</sup> و ابراهیم پایمزد<sup>۳\*</sup>

۱- عضو باشگاه پژوهشگران جوان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر مجلسی

۲- استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

۳- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

\*Paimozd@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۸۹/۰۶/۱۱، تاریخ پذیرش: ۸۹/۰۸/۲۵)

### چکیده

در این پژوهش نانوذرات فریت  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  با استفاده از فرآیند مایسل معکوس تهیه شد. الگوی تفرق اشعه X نشان داد که محصول تولیدی تک‌فاز فریت اسپینلی می‌باشد. نتایج به دست آمده از آزمون مغناطیس‌سنج ارتعاشی ثابت کرد که با افزایش مقدار کبالت، مغناطیس اشباع افزایش می‌یابد. ارتباط ترکیب شیمیایی با دمای بلوکه با استفاده از تجهیزات ابررسانایی اسکونید اندازه‌گیری شد. دینامیک مغناطیس نمونه‌ها با اندازه‌گیری پذیرفتاری مغناطیسی AC بر حسب دما در فرکانس‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. مدل‌های نیل-برون و وگل-فولچر برای تشخیص برهمکنش و یا عدم برهمکنش ذرات به کار گرفته شد. نتایج نشان داد که برهمکنش قوی بین ذرات بسیار ریز وجود دارد.

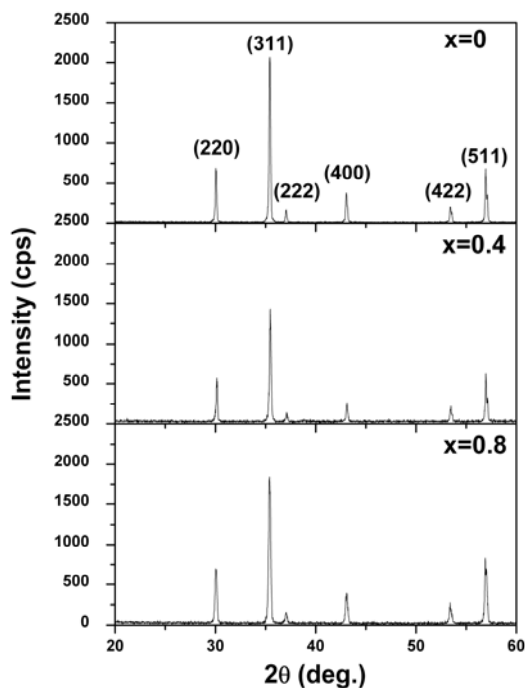
### واژه‌های کلیدی:

فریت، مایسل معکوس، خواص مغناطیسی.

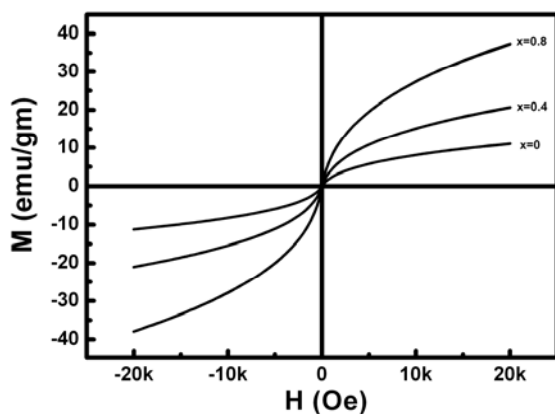
### ۱- مقدمه

دارای ساختار اسپینلی می‌باشد و به دلیل مقاومت الکتریکی بالا، خواص مکانیکی مناسب، نقطه کوری بالا و پایداری در محیط به طور وسیعی در بسیاری از وسایل الکترونیکی استفاده می‌شود. طبق مطالعاتی که انجام گرفت مشخص گردید که اطلاعاتی در مورد تهیه این فریت با روش مایسل معکوس گزارش نشده است. با توجه به این مطالب، نانوذرات فریت  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  با استفاده از تکنیک مایسل معکوس در دمای پایین تهیه شد و

مطالعات زیادی روی تهیه و بررسی خصوصیات مغناطیسی نانوذرات فریت انجام شده است [۱-۵]. رسوب‌گذاری در روش مایسل معکوس، تکنیک بسیار مناسبی برای تهیه نانوذرات با توزیع اندازه یکنواخت در دمای پایین می‌باشد. مقالات متعددی در مورد سنتز فریت نیکل-روی و فریت منگنز-روی با روش مایسل معکوس وجود دارد [۶-۱۰]. فریت  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$



شکل (۱): الگوی پراش پرتو X نانوذرات سنتز شده به روش مایسل معکوس.



شکل (۲): منحنی‌های VSM نمونه‌های فریت تهیه شده.

میدان پسماندزدا و مغناطش باقیمانده برای نمونه‌ها تقریباً صفر است. این نمونه‌ها حتی با اعمال میدان مغناطیسی ۲۰kOe به اشباع نمی‌رسند که این موضوع به علت خصوصیات سوپرپارا مغناطیس بودن ذرات است. مقدار مغناطش اشباع به دست آمده، توسط رابطه  $M = M_s(1 - \alpha/H)$  تعیین شد که  $M_s$  و  $M$  به ترتیب مغناطش و مغناطش اشباع می‌باشند.  $\alpha$  ثابت رابطه و  $H$  میدان اعمالی است. جدول (۱) میزان مغناطش اشباع محاسبه

خصوصیات ساختاری و مغناطیسی آن مورد ارزیابی قرار گرفت.

## ۲- مواد و روش تحقیق

نانوذرات  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  توسط فرآیند مایسل معکوس تولید شد. به این منظور از دو سیستم میکرومولسیون که اولی شامل ترساز AOT/۵M، ایزواکتان و هیدروکسید آمونیم همراه آب و سیستم دوم محلول آبی حاوی نمک‌های فلزی، ترساز AOT/۵M و ایزواکتان استفاده شد. این نانوذرات با استفاده از دستگاه دیفرکتومتر اشعه X فیلیپس با تابش  $\text{Cu } k\alpha$  و مشخصات  $(50\text{ kV}, 30\text{ mA})$  تحت آزمون پراش پرتو X قرار گرفتند. مشخصه‌یابی مورفولوژی و توزیع اندازه ذرات نمونه‌های تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM مدل JEOL ۲۰۱۰ انجام گردید. مغناطیس‌سنج با نمونه ارتعاشی VSM برای بررسی تغییرات مغناطیسی استفاده شد. ارتباط دمایی پذیرفتاری مغناطیسی و مغناطش نانوذرات تحت میدان اعمالی ۱۱۵ Oe توسط پذیرفتارسنج مغناطیسی مدل Lake Shore ۷۰۰۰ و تجهیزات ابررسانایی اسکویید SQUID انجام شد. در این مورد پس از سرد کردن نمونه بدون اعمال میدان (ZFC)، میدان ۱۱۵ Oe اعمال گردید.

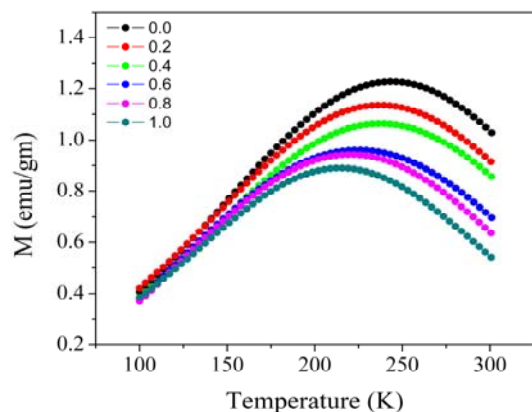
## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- آنالیز ساختاری و مغناطیسی

الگوی پراش پرتو X در شکل (۱) نشان می‌دهد که مس در ساختار کریستالی نمونه‌ها جایگزین کبالت شده و هیچ پیک اضافی مربوط به فاز ثانویه در آن‌ها وجود ندارد. بر اساس نتایج XRD به نظر می‌رسد کاتیون‌های مس می‌توانند نظم مجددی در ساختار اسپینلی فریت ایجاد کنند. توزیع اندازه ذره بر اساس آنالیز تصاویر زمینه روشن نانوذرات، تخمین زده شد. اندازه نانوذرات با محاسبه ۱۰۰ ذره در چندین تصویر به دست آمد. مشخص شد که اندازه ذرات در محدوده ۵-۱۵ nm می‌باشند. شکل (۲) منحنی VSM نانوذرات به دست آمده را نشان می‌دهد.

جدول (۱): تغییرات میدان پسماندزاد مغناطیسی، مغناطش اشباع و محدوده اندازه نانوذرات تهیه شده.

	X=0	X=0/2	X=0/4	X=0/6	X=0/8	X=1
$M_s$ (emu/g)	۱۶	۲۳	۳۳	۳۹	۴۶	۵۱
$H_c$ (Oe)	۰/۰۲	۰/۰۴	۰/۰۳	۰/۰۲	۰/۰۶	۰/۰۵
Particles Size (nm)	۵-۱۰	۷-۱۲	۱۳-۱۷	۱۵-۲۳	۲۰-۲۷	۲۵-۳۰



شکل (۳): منحنی‌های ZFC نمونه‌ها که با تجهیزات SQUID به دست آمده است.

انرژی حرارتی نانوذرات افزایش یافته و گشتاور مغناطیسی هر ذره تابع میدان اعمالی می‌شود. بنابراین مغناطش افزایش می‌یابد. در دماهای بالاتر از  $T_B$ ، انرژی حرارتی بر انرژی ناهمسانگردی غلبه می‌کند و مغناطش هر تک ذره شروع به چرخش پیوسته می‌کند. در نتیجه نانوذرات سوپر پارامغناطیس می‌باشند.

برای مطالعه رفتار دینامیک مغناطیسی، پذیرفتاری مغناطیسی AC نانوذرات فریت تهیه شده بر حسب دما در فرکانس‌های مختلف اندازه‌گیری شد. شکل (۴) وابستگی دمایی قسمت حقیقی و مجازی پذیرفتاری مغناطیسی نمونه  $x=1$  در محدوده فرکانس ۱۰۰۰-۱۱۱ Hz و در میدان مغناطیسی AC با شدت میدان ۱۱۵ Oe را نشان می‌دهد. در شکل (۵) تصویر TEM نمونه  $x=1$  نیز مشخص می‌باشد. محدوده اندازه ذره بر اساس مشاهدات TEM حدود ۱۰-۵ nm است. در شکل (۴)، مقدار موهومی پذیرفتاری مغناطیسی  $\chi''(T)$  یک پیک نزدیک دمای ۲۲۵ K دارد که به فرکانس وابسته بوده و با افزایش فرکانس به دماهای بالاتر منتقل می‌شود. این مقدار ماکزیمم، اثر فرآیند بلوکه

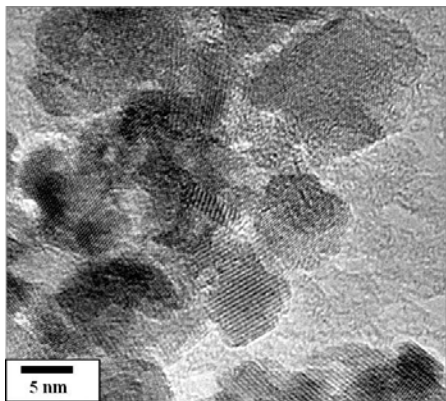
شده را نشان می‌دهد.

کمتز بودن مقدار مغناطش اشباع فریت نانوکریستال تهیه شده به روش مایسل معکوس، مربوط به اثرات سطح ذره است که به ناموازی بودن گشتاور مغناطیسی روی سطح آن منجر می‌شود و می‌تواند با مدل پوسته- هسته برای نانوذرات توضیح داده شود به این صورت که هسته شامل اسپین ردیف شده با نظم فری مغناطیس می‌باشد و اسپین‌های فصل مشترک یا سطح نسبت به اسپین‌های داخل هسته می‌چرخند و موجب کاهش مغناطش اشباع فریت نانوذره می‌شوند. بی‌نظمی در پوسته به سبب بی‌نظمی موضعی ترکیب شیمیایی، تخریب باندهای تبادل شده و تفاوت تقارن موضعی برای اتم‌های نزدیک سطح می‌باشد.

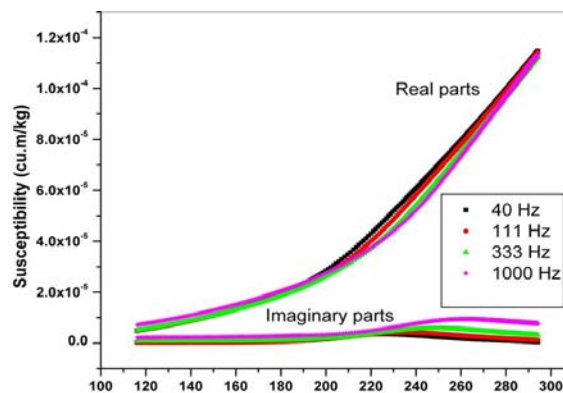
### ۳-۲- برهمکنش یا عدم برهمکنش نانوذرات

شکل (۳) وابستگی دمایی مغناطش به دست آمده با یک میدان اعمالی ۱۱۵ Oe را پس از سرد کردن نمونه بدون اعمال میدان (ZFC)، از دمای ۱۰۰ K تا ۳۰۰ K نشان می‌دهد. یک ماکزیمم در منحنی‌های ZFC برای دمای بلوکه وجود دارد. مشاهده می‌شود که افزایش کبالت، باعث افزایش دمای بلوکه می‌شود.

از آنجایی که دمای بلوکه با اندازه ذره مرتبط است، افزایش دمای بلوکه می‌تواند مربوط به افزایش اندازه ذره باشد. در دمای کمتر از دمای بلوکه، در حالتی که میدان اعمالی وجود نداشته باشد، چون گشتاور مغناطیسی هر ذره در جهت آسان قرار می‌گیرد. هر ذره گشتاور مغناطیسی خاص خود را دارد و ذرات گشتاورهای همدیگر را خنثی می‌کنند و مغناطش بسیار کوچک می‌شود. بنابراین مغناطش کل در ۱۰۰ K کم است. بایستی توجه کرد که میدان اعمال شده ضعیف می‌باشد (۱۱۵ Oe) و توانایی غلبه بر سد ناهمسانگردی را ندارد. با افزایش دما بالاتر از ۱۰۰ K،



شکل (۵): میکروگراف TEM برای نمونه  $x = 1$ .



شکل (۴): تغییرات پذیرفتاری مغناطیسی مؤثر نسبت به تغییر دما.

آزمایش پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌ها با معادله (۲) منطبق است و مشخص شد که ثابت زمانی در گستره  $10^{-1}$  تا  $2/3 \times 10^{-1}$  s تا  $3/8 \times 10^{-9}$  s می‌باشد. توافق بین اطلاعات آزمایشی و مدل وگل- فولچر، وجود برهمکنش قوی بین نانوذرات را تصدیق می‌کند.

#### ۴- نتیجه گیری

نانوذرات تک‌فاز  $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$  به وسیله روش مایسل معکوس تهیه شد. دمای بلوکه شدن، دارای نسبت مستقیم با اندازه ذره می‌باشد. وابستگی دمایی قسمت‌های حقیقی و مجازی پذیرفتاری مغناطیسی مؤثر اندازه گیری شد و همخوانی خوب بین اطلاعات پذیرفتاری مغناطیسی و مدل وگل- فولچر حضور برهمکنش قوی بین نانوذرات را تأیید نمود.

#### ۵- مراجع

- [1] A. Ghasemi, V. Šepelák, X. X. Liu, A. Morisako, J. Appl. Phys. Vol. 107, pp. 09A734-09A737, 2010.
- [2] A. Ghasemi, V. Šepelák, X. X. Liu, A. Morisako, J. Appl. Phys. Vol. 107, pp. 09A743-09A746, 2010.
- [3] A. Ghasemi, V. Šepelák, X. Liu, A. Morisako, IEEE Trans. Magn. Vol. 45, pp. 2456-2460, 2009.
- [4] A. Ghasemi, X. Liu, A. Morisako, IEEE Trans. Magn. Vol. 45, pp. 4420-4424, 2009.
- [5] A. Ghasemi, A. Morisako, J. Magn. Magn. Mater. Vol. 320, pp. 1167-1172, 2008.
- [6] S. Thakur, S. C. Latyal, M. Singh, J. Magn. Magn. Mater. Vol. 321, pp. 1-7, 2009.

شدن / میخکوب شدن<sup>۲</sup> سیستم سوپر پارامغناطیس / اسپین گلس<sup>۳</sup> (پراکنده شدن بسیار بی نظم اسپین‌ها) می‌باشد [۱۱-۱۵]. رفتار برهمکنش یا عدم برهمکنش ذرات توسط مدل‌های نیل- برون<sup>۴</sup> (مدل عدم برهمکنش) و وگل- فولچر<sup>۵</sup> (قانون برهمکنش) ارزیابی شد. در مدل نیل- برون، دمای بلوکه اندازه گیری شده، با فرکانس به صورت زیر مرتبط می‌باشد:

$$\ln(1/2\pi\nu) = \ln\tau_0 + K\nu/kT_B \quad (1)$$

$T_B$  به وسیله بیشترین مقدار قسمت موهومی پذیرفتاری مغناطیسی به دست می‌آید [۱۶]. ثابت زمانی که از تطابق معادله (۱) با نتایج به دست آمد، در محدوده  $10^{-23}$  تا  $10^{-21}$  s می‌باشد. این مقادیر فیزیکی نمی‌باشند و چندین برابر کمتر از مقادیر مشخص شده برای نانوذرات سوپر پارامغناطیس است ( $10^{-11}$  تا  $10^{-8}$  s) [۱۱]. این موضوع نشان می‌دهد که مدل نیل- برون برای تشریح رفتار دینامیکی این سیستم مناسب نمی‌باشد. در این حالت انحراف از مدل می‌تواند با حضور برهمکنش‌های قوی توضیح داده شود. برهمکنش بین نانوذرات روی دمای بلوکه شدن اثر گذاشته و با افزایش شدت برهمکنش، دمای بلوکه شدن یا  $T_B$  به دماهای بالاتر می‌رود. در حالتی که نانوذرات با یکدیگر برهمکنش‌های مغناطیسی دارند، طبق قانون وگل- فولچر فرکانس تابعی از  $T_B$  می‌باشد:

$$\ln(1/2\pi\nu) = \ln\tau_0 + E_a/k(T - T_0) \quad (2)$$

$E_a$  سد انرژی،  $T_0$  دمای مؤثر که وجود برهمکنش بین نانوذرات را آشکار می‌کند و  $T$  دمای فرآیند را نشان می‌دهد. اطلاعات

- [15] S. Vasseur, E. Duguet, J. Portier, G. Goglio, S. Mornet, E. Hadová, K. Knížek, M. Maryško, P. Veverka, E. Pollert, J. Magn. Mater. Vol. 302, pp. 315-320, 2006.
- [16] G. F. Goya, T. S. Berquó, F. C. Fonseca and M. P. Morales, J. Appl. Phys. Vol. 94, pp. 3520-3529, 2003.
- [7] V. Uskokovic, M. Drogenik, I. Ban, J. Magn. Mater. Vol. 284, pp. 294-302, 2004.
- [8] M. D. Shultz, M. J. Allsbrook, E. E. Carpenter, J. Appl. Phys. Vol. 101, pp. 518-521, 2007.
- [9] S. A. Morrison, C. L. Cahill, E. E. Carpenrer, S. Calvin, R. Swaminathan, M. E. McHenry, V. G. Harris, J. Appl. Phys. Vol. 95, pp. 6392-6396, 2004.
- [10] S. A. Morrison, C. L. Cahill, E. E. Carpenrer, S. Calvin, V. G. Harris, J. Appl. Phys. Vol. 93, pp. 7489-7492, 2003.
- [11] J. L. Dormann, D. Fiorani, D. Tronc, J. Magn. Mater. Vol. 202, pp. 251-267, 1999.
- [12] P. E. Jönsson, Adv. Chem. Phys. Vol. 128, pp. 191-248, 2004.
- [13] M. Suzuki, S. I. Fullem and I. S. Suzuki, Phys. Rev. Vol. B 79, pp. 024418-024425, 2009.
- [14] D. Parker, V. Dupuis, F. Ladieu, J. P. Bouchaud, E. Dubois, R. Perzynski, E. Vincent, Phys. Rev. Vol. B77, pp. 104428-104437, 2008.

## ۶- پی نوشت

- 1- Vibration Sample Magnetometer
- 2- Blocking / Freezing Process
- 3- Superparamagnetic / Spin Glass Systems
- 4- Néel – Brown
- 5- Vogel – Fulcher