

## تأثير عمليات حرارتی و اتمسفر بر خواص مغناطیسی شیشه سرامیک فریت نیکل نانو ساختار

امیر مهدی مولوی، سید محمد میرکازمی\* و علی بیت‌اللهی  
دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۰/۱۲/۱۴ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۱/۰۷/۲۹)

چکیده -

(XRD) X  
Na<sub>2</sub>O -NiO -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -SiO<sub>2</sub>  
°C

XRD  
°C °C

واژگان کلیدی :

## The Effects of Heat Treatment and Atmosphere on Magnetic Properties of Nano-Structured Nickel Ferrite Glass-Ceramic

A. M. Molavi, S. M. Mirkazemi and A. Beitollahi

1. School of Material Science and Engineering, Iran University of Science and Technology

**Abstract:** The effects of temperature, time and atmosphere on microstructure and magnetic properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> glass-ceramic were investigated utilizing differential thermal analysis, X-ray diffraction, vibrating sample magnetometer and scanning electron microscope techniques. Various compositions were studied in the Na<sub>2</sub>O-NiO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system to obtain amorphous phase. The sample heat-treated in graphite bed at 510°C for 1 hr showed higher magnetization than the one heat-treated in the air under the same condition. XRD analysis showed the presence of nickel ferrite and some non-magnetic phases such as sodium borate and silicate phases in the heat treated samples. The maximum magnetization of samples reduced by increasing the holding time from 1hr to 3 hr at 510°C. Increment of temperature to 700°C increased the amount of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and maximum magnetization.

**Keywords:** Nickel ferrite, Glass-ceramic, Nanostructure, Magnetic properties

\* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: mirkazemi@iust.ac.ir

فریت نیکل نانوسایز به روش‌های مختلفی از جمله واکنش حالت جامد، سل-ژل، هم‌رسوبی، هیدروترمال، آلیاژسازی مکانیکی و شیشه‌سرامیک سنتز شده است [۹-۵]. کوماتسو<sup>۲</sup> نشان داد که در هنگام تبلور فاز فریت نیکل از درون شیشه، فاصله  $Fe^{3+}-O^{2-}$  و اعوجاج مکان‌های یون  $Fe^{3+}$  کاهش می‌یابد، میان‌کنش‌های فوق تبادلی<sup>۳</sup> بین  $T_c$  و  $T_g$  شروع به آغاز می‌کنند و میدان مغناطیسی داخلی با افزایش اندازه ذرات  $NiFe_2O_4$  افزایش می‌یابد [۱۰].

مزیت روش شیشه‌سرامیک این است که اختلاط اولیه یون‌ها در مقیاس اتمی بوده و بنابراین در این روش قابلیت کنترل اندازه ذرات فاز مغناطیسی تشکیل شده از طریق برنامه عملیات حرارتی دقیق و مناسب وجود دارد. از طرف دیگر اختلاط اولیه یون‌ها در مقیاس اتمی بوده بنابراین جوانه‌زنی و رشد یکنواخت ذرات در زمینه شیشه در دمای پایین خواهد بود که نتیجه آن اندازه کوچک هر یک از بلورهای تشکیل شده و توزیع باریکی از اندازه ذرات است [۱۱-۱۳]. مزیت دیگر، امکان و سهولت جایگزینی یون‌های متفاوت به تعداد مورد نیاز به جای یون‌های آهن، به منظور تنظیم خواص مغناطیسی است [۱۳ و ۱۴].

هدف از انجام این پژوهش بررسی پارامترهای اتمسفر، دما و زمان بر میزان تبلور فاز فریت نیکل نانو اندازه و بررسی خواص مغناطیسی حاصل از آن است.

## ۲- مواد و روش تحقیق

برای تأمین اکسیدهای  $SiO_2$ ،  $B_2O_3$ ،  $Fe_2O_3$ ،  $NiO$  و  $Na_2O$  از مواد اولیه  $SiO_2$  (سیلیس سبتران با خلوص  $>98\%$ ) و  $H_3BO_3$ ،  $Fe_2O_3$ ،  $NiO$  و  $Na_2CO_3$  (محصولات MERCK با خلوص  $>99.5\%$ ) استفاده شد. بچه‌ای مواد اولیه در بوتله آلومینایی در محدوده دمایی  $1450-1270^\circ C$  و زمان نگهداری ۱۵ دقیقه در کوره الکتریکی در اتمسفر هوا ذوب شدند. سپس مذاب‌ها بین غلطک‌های فولادی چرخان ریخته و کوئچ شدند. با انجام این فرایند پولک‌هایی با ضخامت تقریبی  $5\mu m$  حاصل شد. برای بررسی

فریت‌ها یکی از گروه‌های بسیار پرکاربرد اکسیدهای مغناطیسی‌اند زیرا از خود خواص مغناطیسی، الکتریکی و اپتیکی جالبی نشان می‌دهند. خصوصیات هم‌چون مقاومت به خوردگی، مقاومت الکتریکی بسیار بالا و خواص مغناطیسی بسیار خوب در فرکانس‌های بالا، باعث شده تا فریت‌ها به صورت گسترده‌ای در زمینه‌های گوناگون تکنولوژیکی از قبیل بیولوژی، الکترونیک، تکنولوژی ذخیره اطلاعات با دانسیته بالا، ساخت فرسویال‌ها، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (MRI) و سرد سازی مغناطیسی استفاده شوند [۱ و ۲].

فریت نیکل ( $NiFe_2O_4$ ) یک ماده نرم مغناطیس با میدان پسماندزدا و میزان اشباع مغناطیسی کم و مقاومت الکتریکی بالاست که این خصوصیات این ماده را برای کاربردهای مغناطیسی و مغناطی‌اپتیکی مناسب می‌سازد [۱]. بسته به ریزساختار نمونه، این ماده می‌تواند از خود رفتار فری مغناطیس یا سوپراپارامغناطیس نشان دهد که رفتار فری مغناطیس آن مربوط به نمونه‌های با اندازه ذرات بیشتر از  $15nm$  و رفتار سوپراپارامغناطیس آن برای نمونه‌های با اندازه ذرات کمتر از  $15-10nm$  رخ می‌دهد. این ماده دارای ساختار اسپینل معکوس است، اما هنگامی که اندازه ذرات آن کاهش یابد و در محدوده مواد نانومتری قرار گیرد ساختار آن به اسپینل مخلوط تغییر می‌یابد [۳]. با تحقیقات انجام شده بر روی خواص مغناطیسی نانو ذرات امروزه کاملاً مشخص شده که با کاهش اندازه ذرات، آهنربایی این مواد کاهش می‌یابد [۱]. آهنربایی کمتر نانو ذرات  $NiFe_2O_4$  در مقایسه با بالک این ماده به بی‌نظمی اسپین سطحی<sup>۱</sup> ربط داده شده است. بی‌نظمی اسپینی عمده‌تاً به دلیل عدد همسایگی کمتر اتم‌های سطح و همچنین به دلیل باندهای تبادلی شکسته است [۴]. علاوه بر این بی‌نظمی اسپین سطحی می‌تواند در نتیجه لایه‌های با ناهمسان‌گردی زیاد در سطح و یا فقدان نظم برد بلند در لایه سطحی باشد. این تأثیرات در مورد فریت‌ها به دلیل میان‌کنش‌های تبادلاتی (از طریق یون‌های اکسیژن در شبکه فریت) می‌تواند شدیدتر باشد [۱].

جدول ۱- درصد مولی اکسیدهای مورد استفاده در ترکیبات مختلف برای تهیه شیشه پایه

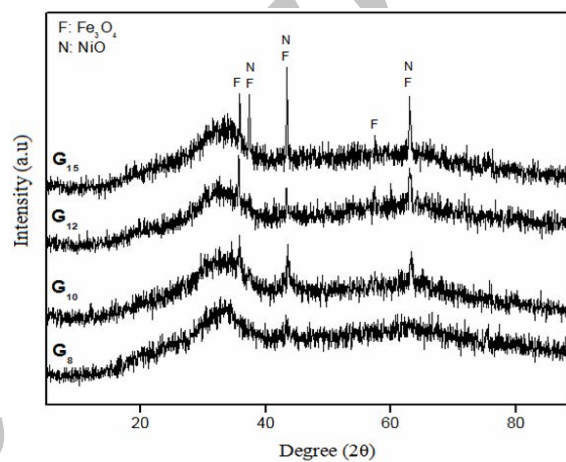
	ترکیب شیمیایی (% مولی)				
	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
G <sub>15</sub>	۳۰	۱۵	۱۵	۲۰	۲۰
G <sub>12</sub>	۳۶	۱۲	۱۲	۲۰	۲۰
G <sub>10</sub>	۴۰	۱۰	۱۰	۲۰	۲۰
G <sub>8</sub>	۴۴	۸	۸	۲۰	۲۰

مقادیر بیشینه آهنربایش (M) و میدان پسماندزدا (H<sub>c</sub>) توسط مغناطومتر نمونه مرتعش (مغناطیس دقیق کویر- MDK6) اندازه گیری شد. برای بررسی ریزساختار از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (Tescan// vega-xnu) استفاده شد. برای آماده سازی نمونه های SEM، پولکها در HF ۵٪ به مدت ۱۵ ثانیه اچ شدند.

### ۳- یافته ها و بحث

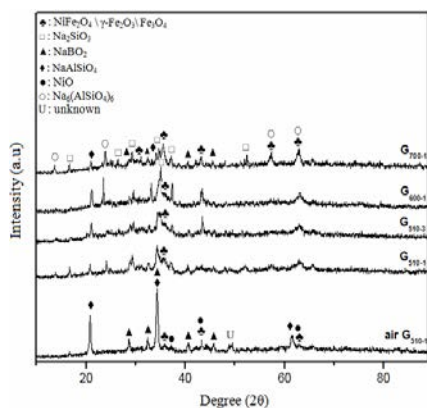
با توجه به اینکه هدف این پژوهش سنتز شیشه سرامیک فریت نیکل و بررسی پارامترهای اتمسفر، دما و زمان عملیات حرارتی بر تبلور فاز فریتی و خواص مغناطیسی آن است، بنابراین در گام اول این پژوهش سعی شد تا با استفاده از ترکیبی مناسب، شیشه ای حاوی اکسیدهای تشکیل دهنده فریت نیکل (NiO و Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) تهیه شود. از آنجایی که فریت نیکل دارای فرمول NiO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> است، نسبت مولی اکسید آهن و اکسید نیکل ۱:۱ در نظر گرفته شد. علاوه بر اکسیدهای آهن و نیکل از اکسیدهای SiO<sub>2</sub> و B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به عنوان اکسیدهای شیشه ساز و از Na<sub>2</sub>O به عنوان اکسید دگرگون ساز ساختار شیشه استفاده شد. در جدول (۱) در صد مولی اکسیدهای استفاده شده در ترکیبات مختلف آورده شده است. همچنین تحلیل XRD این ترکیبات در شکل (۱) نشان داده شده است. همان گونه که در تحلیل XRD مشاهده می شود در ترکیب G<sub>15</sub> در هنگام سرد شدن فازهای NiO و Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> متبلور شده اند. در این سیستم بین اکسیدهای شیشه ساز SiO<sub>2</sub>، B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و اکسیدهای واسطه<sup>۵</sup> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و NiO رقابت بر سر گرفتن اکسیژن وجود دارد [۱۵]. با توجه به این که قدرت میدان کاتیونی آهن و نیکل کمتر از سیلیسیم و بور است [۱۶] به نظر می رسد بخشی از یون های آهن و نیکل نمی توانند با کسب عدد همسایگی لازم در ساختار شیشه پایدار شوند و بنابراین در هنگام سرد شدن شروع به تبلور می کنند.

در شیشه های G<sub>8</sub>، G<sub>10</sub>، G<sub>12</sub> سعی شد تا با تأمین اکسیژن کاتیون های شیشه ساز از طریق افزایش میزان Na<sub>2</sub>O به ازای



شکل ۱- الگوی XRD ترکیبات با درصد های مختلف اکسید آهن و اکسید نیکل برای تهیه شیشه پایه

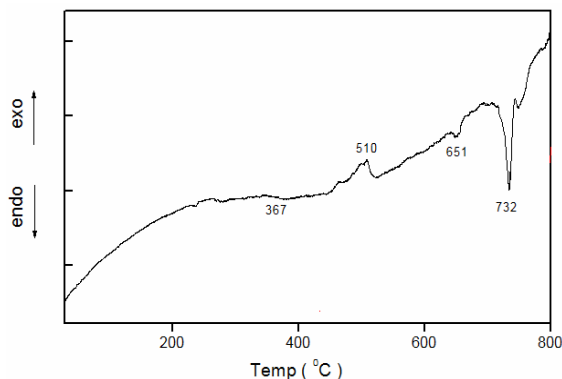
آمرف بودن نمونه ها از تحلیل پراش اشعه X (XRD) استفاده شد (PHILIPS-PW1800). تحلیل حرارتی افتراقی (DTA) (Rheometric Scientific - SPA1500) برای تعیین دماهای عملیات حرارتی مورد استفاده قرار گرفت. نمونه ها در اتمسفر آرگون و با سرعت ۱۰°C /min حرارت داده شدند و از آلومینا به عنوان نمونه مرجع استفاده شد. سپس نمونه ها بر طبق نتایج DTA در دماها و زمان های مختلف عملیات حرارتی شدند. برای بررسی اثر اتمسفر، نمونه های شیشه در بستر گرافیتی و در اتمسفر هوا عملیات حرارتی شدند. برای تعیین فازهای تبلور یافته در مرحله عملیات حرارتی از تحلیل XRD استفاده شد.



شکل ۳- الگوی XRD برای شیشه‌های عملیات حرارتی شده در شرایط متفاوتی از اتمسفر، دما و زمان رشد

عملیات حرارتی شده در بستر گرافیتی با کدهای  $G_{T-t}$  کدگذاری شدند که  $T$  و  $t$  به ترتیب نشان‌دهنده دمای رشد و زمان نگهداری در دمای رشد هستند. برای نمونه عملیات حرارتی شده در اتمسفر هوا نیز کد  $air-G_{T-t}$  استفاده شد.

شکل (۳) الگوی XRD نمونه‌های عملیات حرارتی شده را نشان می‌دهد. برای نمونه‌های عملیات حرارتی شده در بستر گرافیتی و اتمسفر هوا در دمای  $510^\circ\text{C}$  به مدت یک ساعت ( $air-G_{510-1}$ )، فازهای  $NiO$ ،  $NiFe_2O_4$ ،  $NaBO_2$ ،  $NaAlSiO_4$ ، شناسایی شده‌اند. الگوی XRD برای فازهای فریت نیکل، مگنتیت ( $Fe_3O_4$ ) و ماگمیت ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) تقریباً به‌طور کامل بر روی یکدیگر منطبق‌اند و تفکیک این فازها توسط XRD دشواری است. راه قطعی تشخیص این فازها استفاده از اسپکتروسکوپی مازباور است. با توجه به اینکه در مواد اولیه از اکسید آلومینیم استفاده نشده، احتمالاً اکسید آلومینیم موجود از طریق خوردگی بوته وارد مذاب شیشه شده است. تحلیل XRF حضور عنصر Al را به میزان  $1/55\%$  وزنی در شیشه تأیید کرد که این مقدار تقریباً معادل  $4/42\%$  مولی در بیج اولیه است. برای مقایسه میزان فاز مغناطیسی متبلور شده، قوی‌ترین قله فریت نیکل بر روی تمامی نمونه‌ها مشخص شده است. با مقایسه شدت قله‌های فازهای مغناطیسی متبلور شده در دو اتمسفر، می‌توان گفت حضور اکسیژن در اتمسفر عملیات حرارتی باعث



شکل ۲- تحلیل حرارتی افتراقی برای شیشه پایه

جدول ۲- نتایج تحلیل حرارتی افتراقی برای شیشه پایه.

$T_g$	$T_d$	$T_N$	$T_C$
۳۵۵	۳۷۹	۳۶۷	۵۱۰

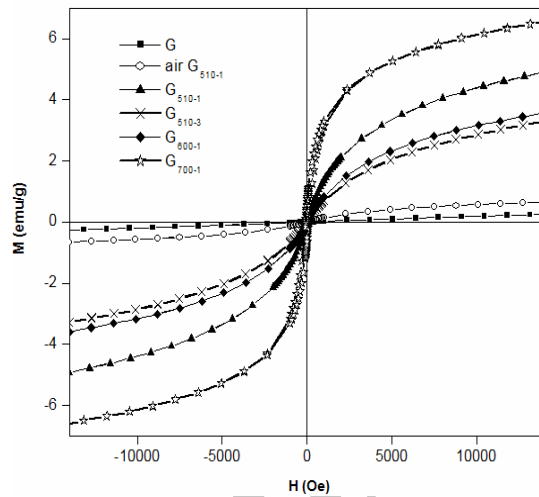
کاهش  $NiO$  و  $Fe_2O_3$  از تبلور جلوگیری شود. شکل (۱) نشان می‌دهد که این روند باعث کاهش تبلور شیشه شده است تا نهایتاً شیشه  $G_8$  عاری از هر گونه فاز بلوری (در حد دقت XRD) به دست آمد. بنابراین شیشه  $G_8$  با ترکیب  $20\% SiO_2$  -  $44\% Na_2O$  -  $8\% NiO$  -  $8\% Fe_2O_3$  -  $20\% B_2O_3$  به عنوان شیشه پایه در نظر گرفته شد و از این پس با علامت G نشان داده می‌شود. در شکل (۲) تحلیل DTA نمونه شیشه پایه در اتمسفر آرگون نشان داده شده است. دماهای انتقال به شیشه ( $T_g$ )، دمای نرم‌شوندگی دیلاتومتری ( $T_d$ )، دمای جوانه‌زنی ( $T_N$ ) و دمای رشد ( $T_C$ ) نیز در جدول (۲) آورده شده است. با استفاده از رابطه  $T_N = \frac{T_g + T_d}{2}$ ، دمای جوانه‌زنی  $367^\circ\text{C}$  به دست آمد. قله گرمازا در حوالی  $510^\circ\text{C}$  نیز به عنوان دمای رشد انتخاب شد. در شکل دو قله گرماگیر در دماهای  $651^\circ\text{C}$  و  $732^\circ\text{C}$  مشاهده می‌شود که احتمالاً به دلیل ذوب شیشه و یا ذوب برخی از فازهای متبلور شده در دماهای پایین‌تر است.

طبق نتایج DTA عملیات حرارتی نمونه‌ها در دماها و زمان‌های مختلف انجام شد. زمان نگهداری در دمای جوانه‌زنی ۱ ساعت و در دمای رشد  $t$  ساعت انتخاب شد. نمونه‌های

نگهداری در دمای رشد یا افزایش دمای عملیات حرارتی میزان فاز فریتی متبلور شده افزایش یابد. تحلیل XRD برای نمونه‌های  $G_{510-3}$  و  $G_{600-1}$  نشان می‌دهد که شدت فاز فریت نیکل تغییر چندانی نکرده و حتی شاید کاهش یافته باشد. به نظر می‌رسد افزایش زمان نگهداری در دمای رشد و افزایش دمای تبلور نمونه‌ها تا این مرحله، تنها منجر به افزایش میزان فازهای غیر مغناطیسی در نمونه می‌شود و تأثیری بر بهبود تبلور  $NiFe_2O_4$  ندارد. اما افزایش دما تا  $700^\circ C$  نشان می‌دهد که در این دما تبلور فریت نیکل به مراتب بهتر صورت گرفته و قله مشخصه این فاز کاملاً واضح و مشخص شده است. در این نمونه علاوه بر فاز  $NiFe_2O_4$  حضور فازهای  $Na_2SiO_3$ ،  $NaBO_2$ ،  $Na_6(AlSiO_4)_6$  و  $NaAlSiO_4$  نیز مشاهده می‌شود.

شکل (۴) منحنی آهنربایش بر حسب میدان نمونه‌های شیشه‌سرامیک سنتز شده را نشان می‌دهد، همچنین برای مقایسه، منحنی نمونه شیشه پایه نیز در این شکل آورده شده است. مقادیر آهنربایش ( $M$ ) در میدان  $15000$  Oe و میدان پسماندزدا ( $H_C$ ) هر یک از نمونه‌ها نیز در جدول (۳) ارائه شده است. میزان آهنربایش اشباع برای تک‌تبلور فریت نیکل در دمای اتاق  $50$  emu/g است [۲۰]. با انجام محاسبات و تبدیل درصد مولی به درصد وزنی و با فرض اینکه تمامی اکسید آهن و اکسید نیکل به  $NiFe_2O_4$  تبدیل شوند، بیشترین مقدار فریت نیکلی که در ترکیب به کار رفته در شیشه حاضر می‌تواند متبلور شود،  $26\%$  وزنی است. بنابراین بیشترین میزان آهنربایشی که در نتیجه تبلور  $NiFe_2O_4$  می‌توان برای این شیشه انتظار داشت،  $13$  emu/g خواهد بود. همچنین هنگامی که ذرات در ابعاد نانومتری قرار می‌گیرند، آهنربایش آن‌ها کاهش می‌یابد. آهنربایش اشباع برای پودر فریت نیکل با اندازه  $15$  nm،  $15$  emu/g [۳۲] گزارش شده است [۵].

با توجه به شکل، نمودار آهنربایش بر حسب میدان برای شیشه پایه خطی است که نشان دهنده پارامغناطیس بودن آن است. برای نمونه  $air$   $G_{510-1}$  میزان آهنربایش نسبت به نمونه شیشه افزایش یافته و همچنین نمودار تقریباً از حالت خطی



شکل ۴- منحنی VSM برای نمونه شیشه پایه و شیشه‌سرامیک‌های سنتز شده در شرایط متفاوت اتمسفر، دما و زمان تبلور.

جدول ۳- مقادیر آهنربایش و میدان پسماندزدا برای نمونه شیشه پایه و شیشه‌سرامیک‌های سنتز شده.

نمونه	M (emu/g)	$H_C$ (Oe)
G	۰/۳	-
Air $G_{510-1}$	۰/۷	-
$G_{510-1}$	۴/۹	۱
$G_{510-3}$	۳/۳	۵
$G_{600-1}$	۳/۶	۲
$G_{700-1}$	۶/۶	۶۵

کاهش میزان تبلور فاز مغناطیسی شده است. در سنتز لایه نازک فریت نیکل به کاهش آهنربایش در اثر افزایش فشار جزئی اکسیژن اشاره شده [۱۷]، همچنین در پژوهش‌های صورت گرفته در مورد سنتز شیشه‌سرامیک مگنتیتی [۱۸] و فریت منگنز [۱۹] بیان شده که اتمسفر اکسیدی اثر نامطلوبی بر میزان تبلور فاز فریتی دارد. در تحقیق حاضر به نظر می‌رسد مقدار بیشتری از اکسید آهن به صورت آمرف در زمینه شیشه باقی مانده است. در گام‌های بعدی تلاش شد تا با افزایش زمان

خارج شده و به صورت منحنی درآمده است. این تغییرات به واسطه‌ی تبلور فاز مغناطیسی در نمونه است. مقایسه‌ی نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دما و زمان مشابه اما اتمسفر متفاوت نشان می‌دهد که آهنربایش از  $0.7 \text{ emu/g}$  برای نمونه  $G_{510-1}$  به  $4/9 \text{ emu/g}$  برای نمونه  $G_{510-1}$  افزایش یافته است. نتایج VSM در تطابق با نتایج XRD نشان می‌دهد که تبلور فاز مغناطیسی در اتمسفر احیایی به مراتب بهتر از اتمسفر اکسیدی صورت پذیرفته است. برای نمونه  $G_{510-1}$  مقدار میدان پسماندزدا  $1 \text{ Oe}$  محاسبه شد. همچنین با توجه به شکل (۴)، این نمونه از نظر مغناطیسی به اشباع نرسیده و منحنی آن دارای شیب تندی حتی در میدان  $15000 \text{ Oe}$  است. با توجه به اینکه از مشخصه‌های مواد سوپرپارامغناطیس عدم وجود حلقه هیستریزس و عدم به اشباع رسیدن در میدان‌های بالاست، به نظر می‌رسد که نمونه  $G_{510-1}$  سوپرپارامغناطیس باشد. البته اثبات قطعی این موضوع نیاز به انجام آزمایش اسپکتروسکوپی مازباور دارد. افزایش زمان و دمای تبلور به ترتیب برای نمونه‌های  $G_{510-1}$  و  $G_{600-1}$  باعث کاهش میزان آهنربایش این نمونه‌ها نسبت به نمونه  $G_{510-1}$  شد. پیشتر مشاهده شد که میزان فازهای غیر مغناطیسی در الگوی XRD این نمونه‌ها افزایش یافته بودند. احتمالاً دلیل کاهش آهنربایش در این نمونه‌ها نسبت به نمونه  $G_{510-1}$ ، به‌خاطر همین افزایش فازهای غیرمغناطیسی است.

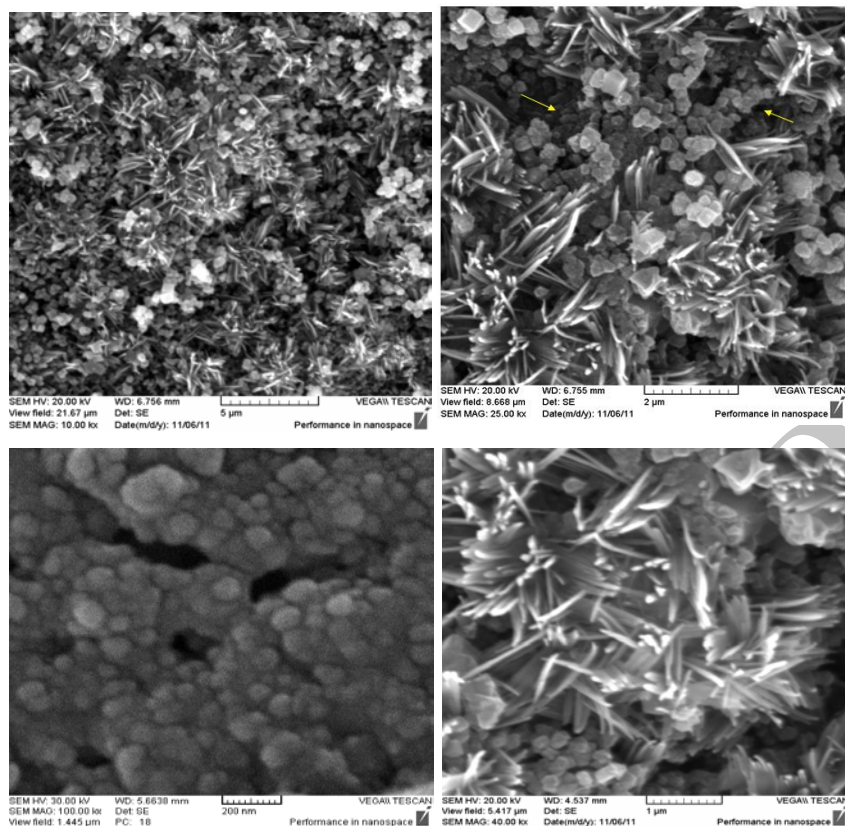
افزایش دمای تبلور تا  $700^\circ \text{C}$  باعث افزایش میزان آهنربایش تا حد  $6/6 \text{ emu/g}$  شد که در میان تمامی نمونه‌ها دارای بیشترین میزان آهنربایش است. این نتایج در تطابق با تحلیل XRD مبنی بر تبلور بیشتر فاز فریت نیکل در نمونه  $G_{700-1}$  نسبت به سایر نمونه‌هاست. همچنین پهنای حلقه هیستریزس افزایش یافت و میدان پسماندزدا به  $65 \text{ Oe}$  رسید. دلیل این موضوع احتمالاً افزایش اندازه ذرات فاز مغناطیسی است. در این نمونه نیز مشاهده می‌شود که منحنی آهنربایش بر حسب میدان به اشباع نرسیده است. عدم وجود اشباع آهنربایش در نانوذرات فریتی (حتی در میدان‌های قوی) توسط مدل «هسته-پوسته» که در آن یک ساختار فری مغناطیس کاملاً منظم

در ناحیه داخلی ذره توسط یک لایه سطحی از اسپین‌های نامنظم منجمد احاطه شده است، توضیح داده می‌شود [۲۱]. وجود قله پهن در الگوی XRD و عدم به اشباع رسیدن آهنربایش در منحنی VSM می‌تواند احتمالاً دلایلی مبنی بر نانوسایز بودن ذرات  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  در نمونه  $G_{700-1}$  باشند.

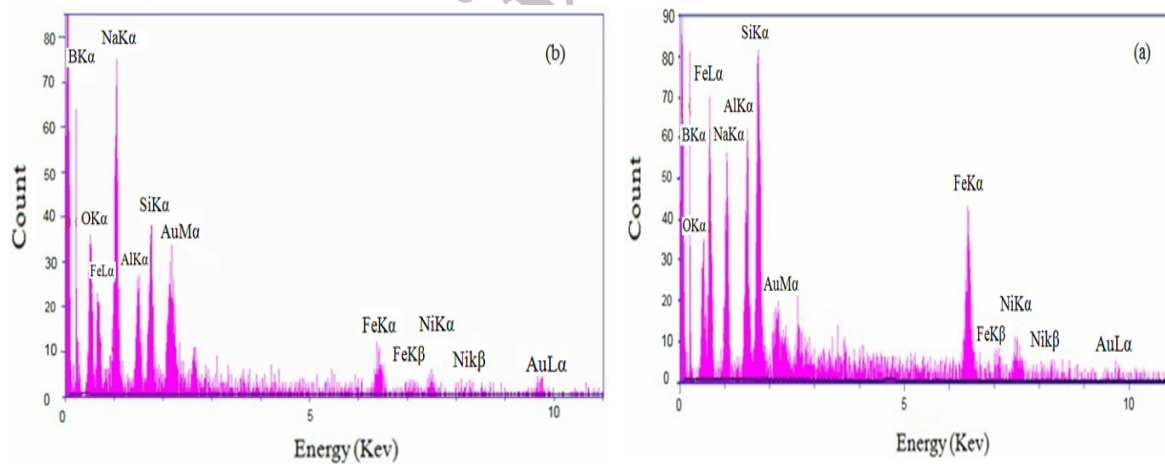
پیش از این اشاره شد که در اثر تبلور فاز فریت نیکل، بیشترین میزان آهنربایشی که برای این سیستم می‌توان در نظر گرفت  $13 \text{ emu/g}$  است. میزان آهنربایش به دست آمده برای نمونه  $G_{700-1}$  در میدان اعمالی  $15 \text{ KOe}$ ،  $6/6 \text{ emu/g}$  است. کوچکتر بودن میزان آهنربایش نسبت به عدد مورد انتظار می‌تواند به دلیل عدم تبلور کامل فریت نیکل و همین‌طور نانوسایز بودن ذرات مغناطیسی متبلور شده باشد.

در شکل (۵) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نمونه  $G_{700-1}$  نشان داده شده است. دو نوع مورفولوژی مکعبی و میله‌ای در این تصاویر مشاهده می‌شود که در تمامی نمونه پراکنده شده‌اند. همان‌گونه که در بخش‌های قبلی اشاره شد، تحلیل XRD وجود فازهای  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ،  $\text{NaBO}_2$ ،  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ،  $\text{NaAlSiO}_4$  و  $\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6$  را در این نمونه نشان داد. شکل (۶) طیف EDS را به ترتیب برای بلورهای مکعبی و میله‌ای نشان می‌دهد. با مقایسه این دو طیف می‌توان گفت میزان عناصر  $\text{Fe}$ ،  $\text{Ni}$  و  $\text{Al}$  در بلورهای مکعبی به مراتب بیشتر از بلورهای میله‌ای شکل است و بنابراین می‌توان احتمال داد که مورفولوژی مکعبی مربوط به فازهای  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ،  $\text{NaAlSiO}_4$  و  $\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6$  و بلورهای میله‌ای شکل مربوط به فازهای  $\text{NaBO}_2$  و  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  باشند.

با توجه به شکل (۵) بلورهای مکعبی از نظر اندازه به دو دسته ریز و درشت قابل تفکیک‌اند. بلورهای ریز تر دارای ابعاد  $100 \text{ nm}$  (در شکل با فلش نشان داده شده‌اند) و بلورهای درشت‌تر دارای ابعاد  $200 \text{ nm}$  و بالاتر هستند. تشخیص اینکه ذرات فاز فریت نیکل مربوط به کدامیک از این دو دسته است کار دشواری است اما شاید با توجه به پهن بودن قله‌های  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  در تحلیل XRD و عدم به اشباع رسیدن



شکل ۵- تصاویر SEM برای نمونه G700-1 در بزرگنمایی های مختلف.



شکل ۶- آنالیز EDS مربوط به بلورهای مکعبی و (b) بلورهای میله‌ای.

#### ۴- نتیجه گیری

منحنی VSM بتوان گفت که اندازه ذرات فریت نیکل در

محدوده ۱۰۰ nm قرار می گیرند

شیشه با ترکیب  $20\% \text{SiO}_2 - 20\% \text{B}_2\text{O}_3 - 8\% \text{Fe}_2\text{O}_3 - 8\% \text{NiO}$

مغناطیسی و افت خواص مغناطیسی شد. افزایش بیشتر دما تا  $700^{\circ}\text{C}$  موجب افزایش تبلور فاز فریتی شد که در نتیجه‌ی آن آهنربایش و میدان پسماندزدا افزایش یافت. آزمایشات نشان داد که تبلور فاز مغناطیسی از درون شیشه به شدت به اتمسفر، دما و زمان عملیات حرارتی وابسته است.

$\text{Na}_2\text{O}$  - ۴۴ (٪ مولی) سنتز شد. با توجه به نتایج VSM و XRD، فاز فریت نیکل در بستر گرافیت به مراتب بیشتر از اتمسفر هوا تبلور یافت. همچنین در اتمسفر احیایی افزایش زمان نگه داری در دمای رشد از ۱ ساعت به ۳ ساعت و افزایش دمای تبلور تا  $600^{\circ}\text{C}$  باعث افزایش فازهای غیر

## واژه‌نامه

1. surface spin disorder
2. Komatsu
3. super exchange interaction

4. network former oxide
5. intermediate oxide

## مراجع

1. Jacob, J., and Khadar, M., "Investigation of Mixed Spinel Structure of Nanostructured Nickel Ferrite," *J. Appl. Phys.*, Vol. 107, pp. 114310-1, 2010.
2. Wu, Y., Shi, C., and Yang, W., "Fabrication and Magnetic Properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanorods," *Rare Metals*, Vol. 29, pp. 385-389, 2010.
3. Brook, R. J., and Kingery, W. D., "Nickel Ferrite Thin Films: Microstructures and Magnetic Properties," *J. Appl. Phys.*, Vol. 38, pp. 3589, 1967.
4. Kodama, R. H., Berkowitz, A. E., McNiff, E. J., and Foner, S., "Surface Spin Disorder in Ferrite Nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, Vol. 81, pp. 5552-5557, 1997.
5. Ceylan, A., Hasanain, S. K., and Ismat Shah, S., "Experimental Observations of Field-Dependent Activation of Core and Surface Spins in Ni-Ferrite Nanoparticles," *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 20, pp. 195208, 2008.
6. Li, L., Li, G., Smith, R. L., and Inomata, H., "Microstructural Evolution and Magnetic Properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals Dispersed in Amorphous Silica," *Chem. Mater.*, Vol. 12, pp. 3705-3714, 2000.
7. Shi, Y., and Ding, J., "Strong Unidirectional Anisotropy in Mechanically Alloyed Spinel Ferrites," *J. Appl. Phys.*, Vol. 90, pp. 4078-4084, 2001.
8. Wang, L., "Prepare Highly Crystalline NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles with Improved Magnetic Properties," *Materials Science and Engineering B*, Vol. 127, pp. 81-84, 2006.
9. Maaz, K., Mumtaz, A., Hasanain, S. K., and Bertino, M. F., "Temperature Dependent Coercivity and Magnetization of Nickel Ferrite Nanoparticles," *Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 322, pp. 2199-2202, 2010.
10. Komatsu, T., and Soga, N., "Mossbauer Study of the NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Precipitation Process from a Silicate Glass," *J. Appl. Phys.*, Vol. 51, pp. 601-606, 1980.
11. Rathenau, G. W., "Saturation and Magnetization of Hexagonal Iron Oxide Compounds," *Review of Modern physics*, Vol. 25, p. 297, 1953.
12. Sixtus, K. J., "Recent Advances in the Field of Permanent Magnets," *con. Magnetism and Magnetic Materials*, p. 142, 1955.
13. Shirk, B. T., and Bussem, W. R., "Magnetic Properties of Barium Ferrite Formed by Crystallization of a Glass," *J. Am. Cer. Soc.*, Vol. 53, 1970.
14. Tsuzuki, A., Ani, K., Watari, K., Kawakami, S., and Tori, Y., "Preparation of Aluminium, Gallium and Indium Substituted BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Powders by Glass-Ceramic Method," *J. mater. Sci.*, Vol. 15, pp. 893-895, 1992.
۱۵. مارقوسیان، و.، شیشه: ساختار خواص و کاربرد، انتشارات دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ۱۳۸۱.
16. Volf, M. B., *Chemical Approach to Glass*, Elsevier Science Ltd, 1984.
17. Anjum, S., Jaffari, G. H., Rumaiz, A. K., Rafique, M. S., and Shah, S. I., "Role of Vacancies in Transport and Magnetic Properties of Nickel Ferrite Thin Films," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 43, pp. 265001(7), 2010.
۱۸. امیر احمدی، ز.، "بررسی اثر اکسیداسیون و احیا، نوه و مقدار جوانه‌زا بر ریزساختار و خواص مغناطیسی شیشه-سرامیک‌های مگنتیتی نانوساختار"، رساله کارشناسی



ارشد مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران،

۱۳۸۷.

19. Smith, D. R., and Cooper, R. F., "Dynamic Oxidation of a Fe<sup>2+</sup>- Bearing Calcium Magnesium-Aluminosilicate Glass: the Effect of Molecular Structure on Chemical Diffusion and Reaction Morphology," *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 278, pp. 145-163, 2000.

20. Cullity, B. D., and Graham, C. D., *Introduction to Magnetic Materials*, John Wiley & Sons inc, 2009.

21. Rechenberg, H. R., Sousa, E. C., Depeyrot, J., Sousa, M. H., Aquino, R., Tourinho, F. A., and Perzynski, R., "Surface Spin Disorder in Nickel Ferrite Nanomagnets Studied by In-field Mössbauer Spectroscopy," *Hyperfine Interact.*, Vol. 184, pp. 9-14, 2008.

Archive of SID