

## مقایسه ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات فریت $MnFe_2O_4$ ساخته شده به دو روش تجزیه حرارتی و حلال گرمایی

باقر اصلی بیکی<sup>۱</sup> و پرویز کاملی<sup>۲</sup>

دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز، تبریز  
دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

پست الکترونیکی: b.aslibeiki@tabrizu.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۱۲/۰۹؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۵/۰۹/۱۷)

### چکیده

در این تحقیق به بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات فریت  $MnFe_2O_4$  ساخته شده به دو روش متفاوت پرداخته شده است. در روش اول، نانوذرات فریت منگنز به روش تجزیه حرارتی و با حرارت دادن نیترات‌های فلزی ساخته شدند. و در روش دوم نانوذرات به روش حلال گرمایی با استفاده از تری اتیلن گلیکول (TEG) تهیه شدند. نانوذرات سنتز شده با روش‌های مختلفی مشخصه‌یابی شدند. این روش‌ها شامل اندازه‌گیری الگوی پراش پرتوی ایکس، طیف فرسرخ، تهیه عکس‌های میکروسکوپ الکترونی عبوری و همچنین اندازه‌گیری منحنی‌های پذیرفتاری مغناطیسی در بسامدهای مختلف و پسماند مغناطیسی در دمای ۳۰۰ و ۵ کلوین می‌باشد. نتایج منحنی حلقه پسماند، مغناطش و پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌ها بیانگر نقش مؤثر حلال TEG روی بهبود ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات فریت می‌باشد. این آزمایش‌ها نشان می‌دهد که در دمای ۳۰۰ کلوین، مغناطش اشباع نمونه ساخته شده به روش حلال گرمایی ۴۶ درصد بیشتر از نمونه ساخته شده به روش تجزیه حرارتی است. این اختلاف در دمای ۵ کلوین، به ۶۰ درصد رسید. اندازه‌گیری پذیرفتاری مغناطیسی و منحنی‌های مغناطش در دو مد سردسازی با اعمال میدان (FC) و بدون اعمال میدان (ZFC) نشان داد که نانوذرات ساخته شده به روش حلال گرمایی دارای ویژگی ابرپارامغناطیسی بوده و با کاهش دما به حالت قفل شده می‌روند. در حالی که نمونه ساخته شده به روش تجزیه حرارتی دارای برهم‌کنش‌های قوی بین‌ذره‌ای بوده و در دماهای پایین رفتار شیشه ابراسپینی از خود نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات فریت،  $MnFe_2O_4$ ، پوشش دهی پلیمری، ابرپارامغناطیس، شیشه ابر اسپینی

### ۱. مقدمه

ویژگی‌های مغناطیسی متفاوت و منحصر به فردی نسبت به نمونه‌های مشابه حجمی از خود نشان می‌دهند. همین امر منجر به مطالعه گسترده روی ویژگی‌های این نانوذرات و همچنین کاربرد آنها در انتقال دهنده‌های دارویی، صافی‌های صوتی،

نانوذرات فریت‌های اسپینلی با فرمول شیمیایی عمومی  $AB_2O_4$  که در آن B عنصر آهن و A یک یا ترکیبی از عناصر دو ظرفیتی مانند منگنز، آهن، نیکل، کبالت، مس، روی و یا منیزیم است

۳۵۰ درجه سانتی‌گراد پخت داده شد (نمونه S۱). نمونه S۲ به روش حلال گرمایی و حل کردن نیترات‌های فلزی همراه با اسید سیتریک در مقدار معینی از تری اتیلن گلیکول (TEG) و حرارت دادن محلول در دمای ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت به دست آمد.

## ۲.۲. مشخصه‌یابی و اندازه‌گیری‌ها

برای مطالعه و تعیین ساختار بلوری نانوذرات، از دستگاه پراش پرتوی ایکس ساخت شرکت فیلیپس، استفاده شد. با استفاده از روش ریتولد، داده‌های تجربی حاصل از اندازه‌گیری الگوی پراش پرتوی ایکس مورد برازش قرار گرفت و ثابت شبکه و حجم یاخته یک محاسبه گردید. توزیع اندازه و اندازه متوسط نانوذرات با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تعیین گردید. برای انجام آزمایش‌های بیناب سنجی فرسرخ از دستگاه FTIR ساخت شرکت Jasco مدل ۶۸۰Plus در دمای اتاق و عدد موج  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  استفاده شد. میزان ناخالصی‌های ناشی از مواد اولیه که ممکن است بعد از فرآیند پخت هنوز در نمونه‌ها موجود باشند، به ویژه برای نمونه ساخته شده به روش حلال گرمایی، از دستگاه آنالیز حرارتی ساخت شرکت BAHAR مدل STA۵۰۳ در اتمسفر هوا و نرخ ثابت ۱۰ درجه بر دقیقه از ۲۵ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شد. در ادامه به منظور مطالعه ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها، منحنی پسماند مغناطیسی در دماهای ۳۰۰ و ۵ کلوین، با استفاده از دستگاه مغناطش سنج نمونه ارتعاشی (VSM) با بیشینه میدان اعمالی  $\pm 22\text{ kOe}$  و دستگاه تداخل کوانتومی ابررسانا (SQUID) با بیشینه میدان  $\pm 55\text{ kOe}$  اندازه‌گیری شد. منحنی مغناطش بر حسب دما به دو طریق اندازه‌گیری شد. در روش اول ابتدا نمونه در غیاب میدان سرد شد و سپس با اعمال میدان خارجی منحنی مغناطش حین گرم کردن نمونه اندازه‌گیری شد (منحنی ZFC). در روش دوم نمونه تحت یک میدان خارجی سرد شد و منحنی مغناطش اندازه‌گیری شد (منحنی FC). برای بررسی رفتار دینامیکی ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها، پذیرفتاری مغناطیسی متناوب (AC) نمونه‌ها در بسامدهای

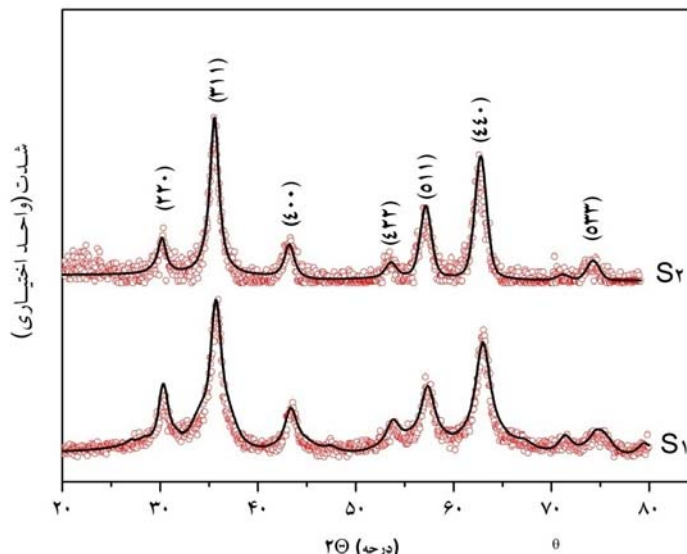
هدهای مغناطیسی، حافظه‌های مغناطیسی و... شده است [۱-۷]. در یک نگاه ساده می‌توان دریافت که مهمترین ویژگی یک نانوذره مغناطیسی مقدار مغناطش و پاسخ آن ذره به میدان اعمالی خارجی می‌باشد. تحقیقات نشان می‌دهند که در بیشتر موارد، مقدار عددی مغناطش نانوذرات کمتر از مقدار نمونه حجمی مشابه خود است. حضور لایه بی‌نظم اسپینی در پوسته ذرات و همچنین تغییر توزیع یون‌های فلزی در جایگاه‌های ساختار اسپینلی از جمله عوامل مؤثر در کاهش گشتاور مغناطیسی نانوذره به شمار می‌آیند. یکی از راه‌های کاهش بی‌نظمی اسپینی سطحی، پوشش دادن سطح نانوذره با مولکول‌های آلی و پلیمرها می‌باشد که به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸-۱۰]. پوشش‌های غیرمغناطیسی اثرات متعددی روی ویژگی‌های ساختاری و مهمتر از آن، روی ویژگی‌های مغناطیسی دستگاه نانوذرات می‌گذارند. تغییر قدرت و نوع برهم‌کنش‌های بین‌ذره‌ای و نظم اسپینی، تغییر مقدار عددی مغناطش اشباع و همچنین پذیرفتاری مغناطیسی و پاسخ دستگاه به میدان‌های متناوب خارجی که در زمینه کاربرد نانوذرات در گرما درمانی سلول‌های سرطانی اهمیت ویژه‌ای دارند، از جمله این موارد به شمار می‌آیند [۸ و ۱۰].

بر پایه مباحث فوق، در این تحقیق نانوذرات فریت اسپینلی  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  به دو روش متفاوت تهیه شدند. در روش اول نانوذرات بدون پوشش پلیمری ساخته شدند و در روش دوم از تری اتیلن گلیکول (TEG) جهت پوشش‌دهی نانوذرات استفاده شد. با انجام آزمایش‌های مختلف، تأثیر TEG روی ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها به طور دقیق مورد مطالعه قرار گرفت.

## ۲. آزمایش

### ۲.۱. مواد اولیه و روش سنتز نمونه‌ها

نانوذرات فریت  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  با دو روش تجزیه گرمایی و حلال گرمایی ساخته شدند. در روش تجزیه گرمایی ابتدا مواد اولیه با خلوص بالا، شامل: نیترات منگنز، نیترات آهن و اسید سیتریک به ترتیب با نسبت مولی ۱، ۲ و ۳ توزین شدند. مواد توزین شده پس از مخلوط کردن، به مدت ۱ ساعت در دمای



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) منحنی پراش پرتوی ایکس نمونه‌ها. دایره‌های توخالی، داده‌های تجربی هستند. خطوط نتایج به دست آمده از تحلیل ریتولد را نشان می‌دهند.

جدول ۱. ثابت شبکه ( $a$ ) و حجم یاخته یکه ( $V$ ) به دست آمده از رابطه (۱) و تحلیل ریتولد. اندازه متوسط بلورکها  $\langle D \rangle_{XRD}$  و اندازه متوسط ذرات  $\langle D \rangle_{TEM}$  و انحراف معیار آن  $\sigma_D$ .

S2	S1	کمیت
۸,۳۶(±۰,۰۲)	۸,۳۴(±۰,۰۳)	رابطه (۱) ( $\text{\AA}$ )
۸,۳۷	۸,۳۴	روش ریتولد ( $\text{\AA}$ )
۵۸۴,۲۷(±۴)	۵۸۰,۰۹(±۶)	رابطه (۱) ( $\text{\AA}^3$ )
۵۸۷,۱۳	۵۷۹,۹۹	(Rietveld) روش ریتولد ( $\text{\AA}^3$ )
۶,۷(±۰,۲)	۵,۶(±۰,۵)	$\langle D \rangle_{XRD}$ (nm)
۷,۲(±۱,۰)	۴,۶(±۰,۵)	$\langle D \rangle_{TEM} \pm \sigma_D$ (nm)

فضایی  $Fd\bar{3}m$  می‌باشند و قله اضافی که نشان‌دهنده ناخالصی باشد وجود ندارد و نانوذرات فریت  $MnFe_2O_4$  خالص با استفاده از هر دو روش ساخته شده است.

جدول ۱ ثابت شبکه ( $a$ ) و حجم یاخته یکه ( $V$ ) به دست آمده از روش ریتولد را نشان می‌دهد. ثابت شبکه و حجم یاخته یکه ساختار اسپینلی مکعبی نمونه‌ها، با استفاده از روابط زیر نیز محاسبه شدند:

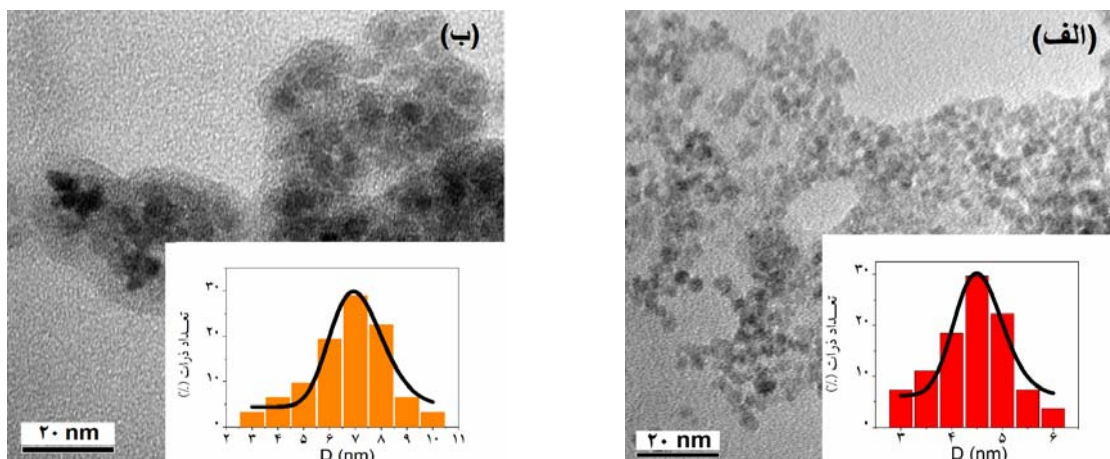
$$a = d(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}, \quad V = a^3 \quad (1)$$

در این رابطه، ( $h, k, l$ ) شاخص‌های میلر صفحات پراش،  $d$  فاصله صفحات و  $a$  ثابت شبکه است. برای حصول نتایج قابل اطمینان و کاهش خطای حاصل از محاسبات، از رابطه فوق

۱۰۰۰، ۶۶۶، ۳۳۳، ۱۱۱ و ۳۳ هرگز در میدان ۱۰ Oe با استفاده از دستگاه پذیرفتاری سنج مدل ۷۰۰۰ ساخت شرکت Lake-Shore اندازه‌گیری شد.

### ۳. نتایج و بحث

الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. در این شکل دایره‌های توخالی قرمز رنگ نتایج تجربی را نشان می‌دهد و منحنی مشکی نشان‌دهنده الگوی محاسبه شده بر پایه روش ریتولد می‌باشند. با توجه به همخوانی خوب میان داده‌های تجربی و الگوی حاصل از روش ریتولد می‌توان نتیجه گرفت که هر دو نمونه دارای ساختار اسپینلی مکعبی با گروه



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات فریت منگنز سنتز شده به روش تجزیه حرارتی (الف) و حلال گرمایی (ب). داخل شکل‌ها منحنی توزیع اندازه ذرات را نشان می‌دهد که با تابع لگاریتمی نرمال برازش شده است.

با توجه به جدول ۱ ملاحظه می‌شود که بلورک‌های نمونه سنتز شده به روش حلال گرمایی کمی بزرگتر از نمونه سنتز شده به روش تجزیه حرارتی هستند. با توجه به این که دمای سنتز نمونه S۱ بالاتر از دمای انتخاب شده در روش حلال گرمایی برای نمونه S۲ است، انتظار می‌رفت که اندازه بلورک‌های نمونه S۱ بزرگتر باشد. به نظر می‌رسد استفاده از یک محیط مایع (پلیمر) داغ در روش حلال گرمایی، بستری مناسبی برای تشکیل پیوندها و رشد بلورک‌ها ایجاد کرده است. برای بررسی صحت این موضوع، از نمونه‌ها تصاویر TEM تهیه شد. شکل ۲ تصاویر TEM نمونه‌ها را نشان می‌دهد. اندازه متوسط ذرات  $\langle D \rangle$  و انحراف معیار  $\sigma_D$  با استفاده از یک تابع توزیع لگاریتمی نرمال و روابط زیر به دست آمد [۱۳ و ۱۴]:

$$f(D) = (1/\sqrt{2\pi}\sigma_D) \exp[-\ln^2(D/D_0)/2\sigma^2] \quad (3)$$

$$\langle D \rangle = D_0 \exp(\sigma^2/2) \quad (4)$$

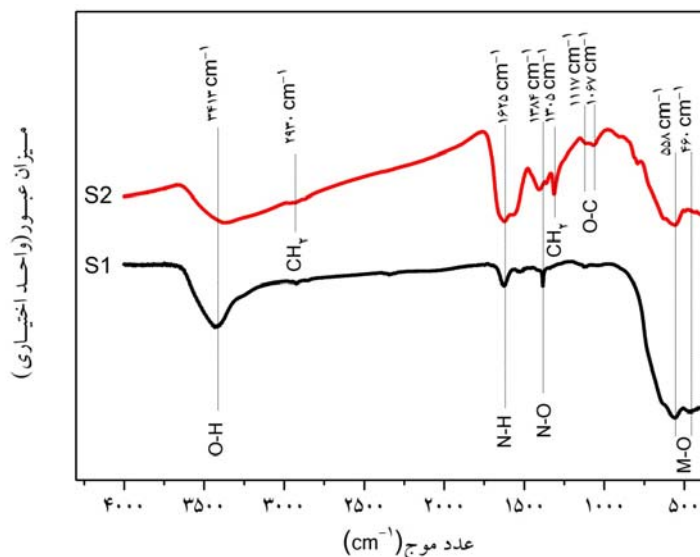
$$\sigma_D = \langle D \rangle [\exp(\sigma^2) - 1]^{1/2} \quad (5)$$

نمودار داخل هر شکل منحنی برازش شده تابع توزیع اندازه ذرات را نشان می‌دهد. با توجه به این نمودارها اندازه متوسط ذرات محاسبه گردید (جدول ۱). مقادیر به دست آمده برای اندازه ذرات در تطابق خوبی با مقدار به دست آمده برای بلورک‌ها از رابطه شرر می‌باشد. در شکل ۲ (ب) پوشش پلیمری TEG روی نانوذرات به وضوح دیده می‌شود. همان

برای قله‌های (۴۰۰)، (۵۱۱) و (۴۴۰) استفاده شد و از نتایج به دست آمده میانگین گیری به عمل آمد. همان گونه که از جدول ۱ ملاحظه می‌شود، تطابق خوبی بین داده‌های به دست آمده از روش ریتولد و معادله (۱) وجود دارد. با این حال مقادیر به دست آمده برای ثابت شبکه و حجم یاخته یک‌ه برای هر دو نمونه کمتر از مقدار گزارش شده برای نمونه حجمی فریت منگنز ( $a = 3.71 \text{ \AA}$ ) می‌باشد. کاهش ثابت شبکه می‌تواند به دلیل تغییر در توزیع کاتیون‌ها در ساختار اسپینلی و همچنین اثرات سطحی نانوذرات باشد [۱۱، ۱۲]. علاوه بر تغییر در توزیع کاتیون‌ها، ناکاملی‌های ساختاری و نواقص اکسیژن می‌تواند منجر به خمیدگی پیوندهای اکسیژن-فلز شده و ثابت شبکه را تغییر دهد. این نتایج در تطابق خوبی با مقدار گزارش شده توسط یانگ و همکارانش ( $a = 3.74 \text{ \AA}$ ) برای نانوذرات فریت منگنز می‌باشد [۱۱]. برای تخمین اندازه ذرات، با استفاده از رابطه شرر اندازه متوسط بلورک‌های نمونه‌ها محاسبه گردید:

$$D_{\text{XRD}} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

در این رابطه  $\langle D \rangle_{\text{XRD}}$  میانگین اندازه بلورک‌ها،  $K$  ثابت شرر (۰.۹)،  $\lambda$  طول موج پرتوی ایکس ( $1.5406 \text{ \AA}$ )،  $\beta$  پهنای قله‌ها در نصف بیشینه شدت قله و  $\theta$  زاویه براگ مربوط به پراش پرتو می‌باشد. اعداد به دست آمده در جدول ۱ نشان داده شده است.



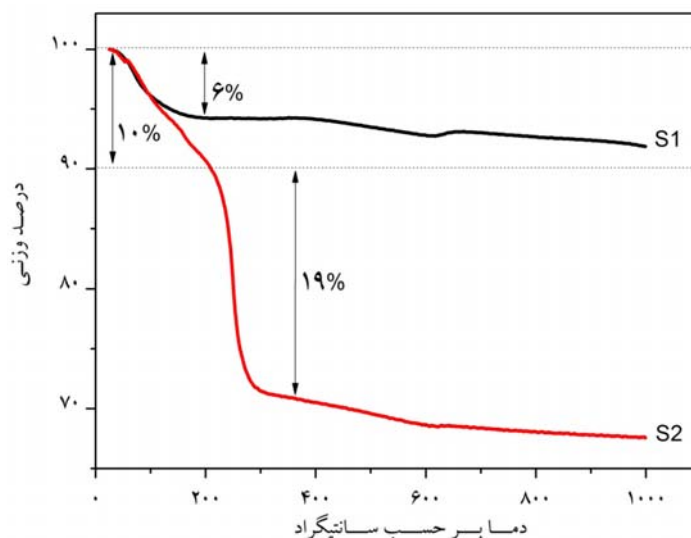
شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طیف FTIR نمونه‌ها. مکان قله‌ها و نوع پیوند مربوط به هر قله در شکل نشان داده شده است.

خالص<sup>۳</sup> سیگنال مهم مربوط به پیوندهای  $CH_2$  در بسامدهای  $1250\text{ cm}^{-1}$ ،  $1352\text{ cm}^{-1}$  و  $1460\text{ cm}^{-1}$  وجود دارد [۸]. در حالی که طیف مربوط به نانوذرات شدت‌های متفاوتی در این نواحی از خود نشان می‌دهند. علاوه بر این پیوندها، دو قله مهم در زیر  $1000\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود که مربوط به ساختار فریت‌های اسپینلی است. قله واقع در  $460\text{ cm}^{-1}$  مربوط به نوسان پیوندهای اکسیژن-فلز در محل هشت وجهی و قله واقع در  $558\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده پیوندهای اکسیژن-فلز در جایگاه‌های چهار وجهی ساختار اسپینلی مکعبی است [۱۷] و [۱۸]. با استفاده از این طیف و منحنی‌های پراش پرتوی ایکس، اطمینان حاصل شد که هر دو نمونه خالص بوده و فاز ثانویه بلوری در آنها وجود ندارد.

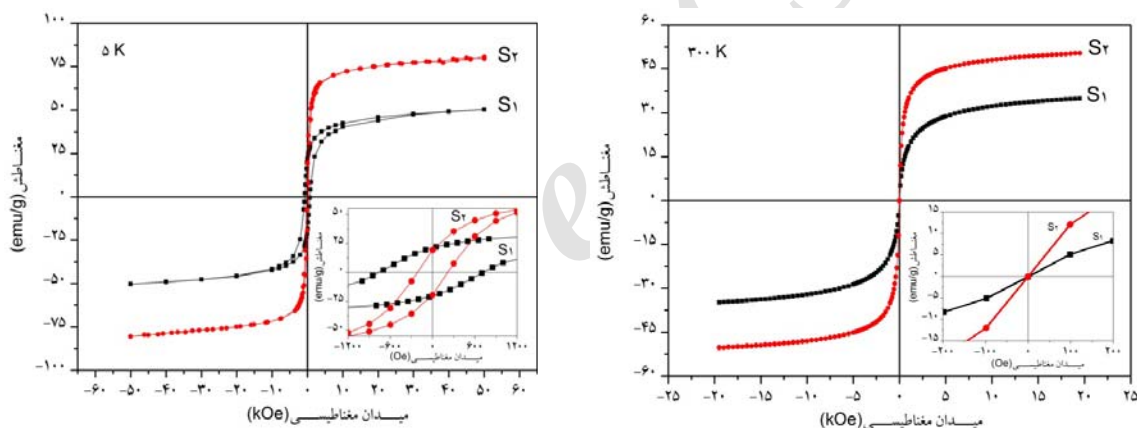
از آنجایی که بیشتر کمیت‌های مغناطیسی به درصد ماده مغناطیسی (فریت) در هر نمونه وابسته است، میزان ناخالصی‌های غیرمغناطیسی با استفاده از آنالیز TG برآورد شد. شکل ۴ منحنی TG نمونه‌ها را نشان می‌دهد. در هر دو نمونه یک افت وزنی در بازه ۲۵ تا ۲۰۰ درجه مشاهده می‌شود. این افت مربوط به خروج آب از پودرها است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در نمونه S1 افت وزنی مربوط به خروج آب برابر ۶ درصد و در نمونه S2 حدود ۱۰ درصد است. بالاتر از

طور که گفته شد پوشش‌های آلی، ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات از جمله مقدار مغناطش و قدرت برهم‌کنش‌های بین‌ذره‌ای را تحت تأثیر قرار می‌دهند.

شکل ۳ طیف FTIR نمونه‌ها را نشان می‌دهد. در این طیف‌ها، قله پهن واقع در  $3413\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای کششی گروه‌های هیدروکسیل (O-H) و مولکول‌های آب جذب شده در نمونه‌ها است [۱۵]. قله واقع در  $1625\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای N-H و پیوند جذبی واقع در  $1384\text{ cm}^{-1}$  به دلیل حضور  $NO_3^-$  در ترکیبات است. علاوه بر این، در طیف مربوط به نمونه S2 قله‌های مربوط به پیوندهای C-H واقع در  $2930\text{ cm}^{-1}$  و  $2930\text{ cm}^{-1}$  و همچنین پیوندهای O-C واقع در  $1115\text{ cm}^{-1}$  و  $1065\text{ cm}^{-1}$  بیانگر حضور پیوندهای آلی مربوط به مولکول‌های TEG می‌باشند. جابه‌جایی مکان قله‌های مربوط به پیوندهای O-C به سمت بسامدهای پایین‌تر نسبت به TEG خالص ( $1117\text{ cm}^{-1}$  و  $1067\text{ cm}^{-1}$ ) بیانگر این مطلب است که مولکول‌های TEG با اتم‌های فلزی روی سطح نانوذرات فریت منگنز تشکیل پیوند داده‌اند [۸] و [۱۶]. بررسی سیگنال‌های مربوط به پیوندهای  $CH_2$  نمونه S2 با طیف مربوط به TEG خالص تأیید دیگری بر وجود چنین برهم‌کنش‌هایی میان نانوذرات فریت و مولکول‌های TEG است. در ترکیب TEG



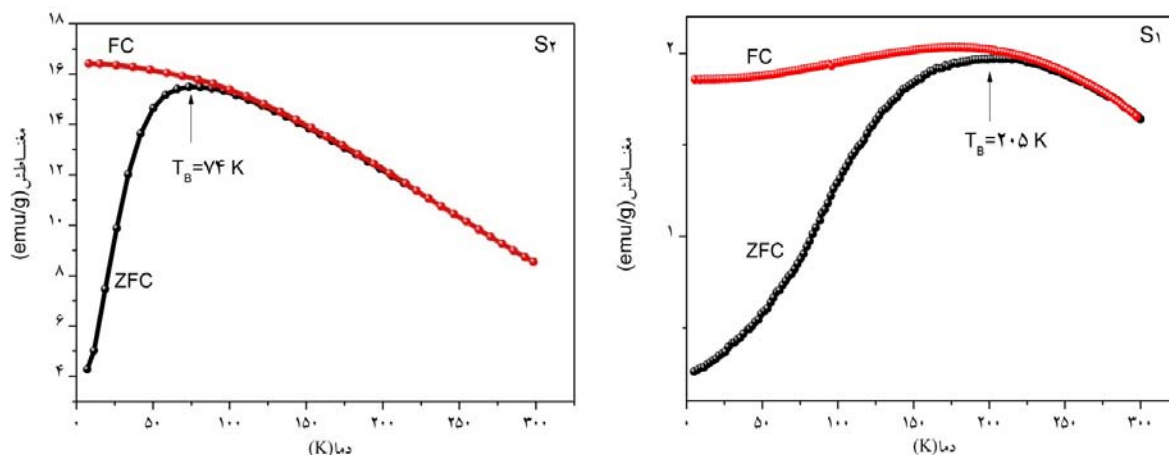
شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) منحنی TG نمونه‌ها در بازه دمایی ۲۵ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد. افت‌های مهم وزنی نمونه‌ها در این شکل به وضوح دیده می‌شود.



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) منحنی پسماند مغناطیسی نمونه‌ها در دماهای ۵ و ۳۰۰ کلوین.

است و هر دو منحنی بیانگر رفتار ابرپارامغناطیسی نانوذرات در دمای اتاق هستند. علاوه بر این، مغناطش اشباع نمونه S1 و S2 به ترتیب برابر با ۳۵ emu/g و ۵۱ emu/g می‌باشد. که این اعداد کمتر از مقدار گزارش شده برای نمونه حجمی فریت منگنز (۸۰ emu/g) هستند [۱۹]. از اندازه نانوذرات، نحوه توزیع کاتیون‌ها، بی‌نظمی‌های اسپینی در پوسته ذرات و برانگیختگی موج‌های اسپینی در هسته ذرات از جمله عوامل تغییر مغناطش به شمار می‌آیند [۲۰-۲۴]. در اغلب موارد بی‌نظمی اسپینی پوسته نانوذرات و نسبت سطح به حجم

۲۰۰ درجه، وزن نمونه S1 تقریباً ثابت می‌ماند اما نمونه S2 افت وزنی قابل ملاحظه ۱۹ درصدی در بازه دمایی ۲۰۰ تا ۳۰۰ درجه نشان می‌دهد. این افت مربوط به تجزیه تری اتیلن گلیکول و خروج آن از نمونه می‌باشد. از داده‌های به دست آمده از این آزمایش جهت بهنجارش داده‌های مربوط به کمیت‌های مغناطیسی استفاده شد. منحنی پسماند مغناطیسی نمونه‌ها در دمای ۳۰۰ کلوین (دمای اتاق) در شکل ۵ نشان داده شده است. همان طور که از این شکل ملاحظه می‌شود، میدان وادارندگی در این دما صفر



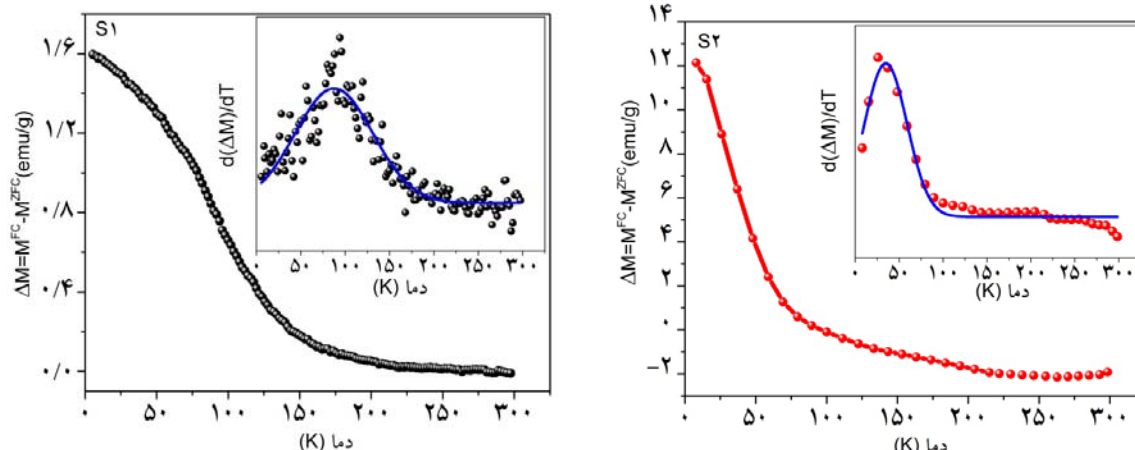
شکل ۶. (رنگی در نسخه الکترونیکی) منحنی‌های مغناطش بر حسب دما در دو مد FC و ZFC.

همچنین نحوه و مقدار پاسخ دستگاه به میدان اعمالی خارجی هستند. برای هر دو نمونه، در منحنی ZFC مغناطش یک قله در  $T_{max}$  دیده می‌شود. از آنجایی که نانوذرات بزرگتر دمای قفل‌شدگی بالاتری دارند [۲۶] و با توجه به این که میانگین اندازه نانوذرات نمونه S2 (حدود ۲ نانومتر در قطر) از نمونه S1 بزرگتر است، انتظار می‌رود که دمای  $T_{max}$  این نمونه نیز بالاتر از نمونه S1 باشد. با این حال همان طور که در شکل ۶ ملاحظه می‌شود، دمای قله منحنی ZFC برای نمونه S1 برابر ۲۰۵ کلوین و برای نمونه S2 برابر ۷۴ کلوین است. قله مشاهده شده در منحنی ZFC دمای قفل‌شدگی کل دستگاه نانوذرات نیست بلکه با دمای قفل‌شدگی به صورت  $T_{max} = \beta \langle T_B \rangle$  رابطه دارد که در آن مقدار  $\beta$  بین ۱-۲٫۵ گزارش شده است [۲۷]. هر چه توزیع اندازه ذرات باریک‌تر باشد منحنی ZFC تیزتر خواهد بود و مقدار  $\beta$  به عدد ۱ نزدیک‌تر می‌شود. برای تعیین ضریب  $\beta$  و میانگین دمای قفل‌شدگی  $\langle T_B \rangle$  ابتدا منحنی  $\Delta M = M^{FC} - M^{ZFC}$  بر حسب دما رسم شد (شکل ۷). هر چه این منحنی تیزتر باشد مقدار  $\beta$  کوچکتر است توزیع دمای قفل‌شدگی نانوذرات باریک‌تر خواهد بود [۲۸، ۲۹]. با مشتق‌گیری از منحنی  $\Delta M$  نسبت به دما، توزیع دماهای قفل‌شدگی به دست می‌آید [۲۹] که در داخل شکل ۷ برای هر دو نمونه نشان داده شده است. نتایج این منحنی‌ها نشان می‌دهد که نمونه S1 توزیع پهن‌تری نسبت به نمونه S2 دارد. با استفاده از نتایج حاصل از برازش داده‌های

به عنوان مهمترین عامل در تغییر مغناطش اشباع معرفی می‌گردند [۲۲-۲۴]. مغناطش اشباع نمونه پوشش داده شده با TEG حدود ۴۶ درصد بیشتر از نمونه بدون پوشش است. منحنی پسماند نمونه‌ها در دمای ۵ کلوین رفتار مشابهی نشان می‌دهد. در این دما اختلاف میان مغناطش اشباع دو نمونه به ۶۰ درصد رسید.

در نمونه‌های سنتز شده، اندازه ذرات بسیار کوچک جدول ۱ می‌باشد و اثرات سطحی به طور قابل ملاحظه‌ای ویژگی‌های نانوذرات را تحت تأثیر قرار می‌دهند. ناکاملی‌های ساختاری در پوسته ذرات که ناشی از شکستگی پیوندهای اکسیژن-فلز هستند منجر به ایجاد یک لایه بی‌نظم اسپینی در سطح نانوذرات می‌شوند [۲۳ و ۲۵]. در دماهای بالا، این لایه از نظر مغناطیسی خاصیت پارامغناطیسی داشته و به میدان‌های خارجی پاسخ کمی می‌دهد. هر چه اندازه ذرات کوچکتر باشد، نسبت سطح به حجم بیشتر است و لایه پارامغناطیسی نقش مؤثرتری روی ویژگی‌های نانوذرات ایفا می‌کند. این طور به نظر می‌رسد که مولکول‌های TEG نواقص اکسیژن و ناکاملی‌های ساختاری در سطح نانوذرات نمونه S2 را جبران کرده و نظم اسپینی آنها را افزایش داده‌اند [۸].

شکل ۶ منحنی مغناطش نمونه‌ها بر حسب دما را در مدهای FC و ZFC نشان می‌دهد. این منحنی‌ها حاوی اطلاعات زیادی درباره توزیع دمای قفل‌شدگی، قدرت و نوع برهم‌کنش‌ها و



شکل ۷. (رنگی در نسخه الکترونیکی) منحنی  $\Delta M = M^{FC} - M^{ZFC}$  بر حسب دما. داخل شکل‌ها توزیع دماهای قفل‌شدگی نمونه‌ها را نشان می‌دهد که با یک تابع گاوسی برازش شده است.

اوپر پارامغناطیسی به دماهای بالاتری نیاز خواهد بود. از این رو با توجه به نتایج اندازه‌گیری‌های FC و ZFC مغناطش حدس زده شد که نانوذرات نمونه S1 دارای برهم‌کنش‌های قوی‌تری نسبت به نانوذرات نمونه S2 باشند. یکی از روش‌های مرسوم بررسی قدرت برهم‌کنش‌های بین‌ذره‌ای، مطالعه رفتار دینامیکی مغناطش و اندازه‌گیری پذیرفتاری مغناطیسی است [۳۲-۳۴]. از این رو برای بررسی نوع و قدرت برهم‌کنش‌ها، منحنی پذیرفتاری مغناطیسی در بسامدهای مختلف اندازه‌گیری شد. در شکل ۸ نتایج به دست آمده از این اندازه‌گیری‌ها نشان داده شده است.

برای توصیف رفتار مغناطیسی ذرات دارای برهم‌کنش، از دو مدل وگل-فالچر و توان دینامیکی بحرانی استفاده می‌شود. این دو مدل با روابط زیر ارائه می‌شوند [۳۱ و ۳۵]:  
مدل وگل-فالچر

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B(T_B - T_0)}\right), \quad (6)$$

مدل توان دینامیکی بحرانی

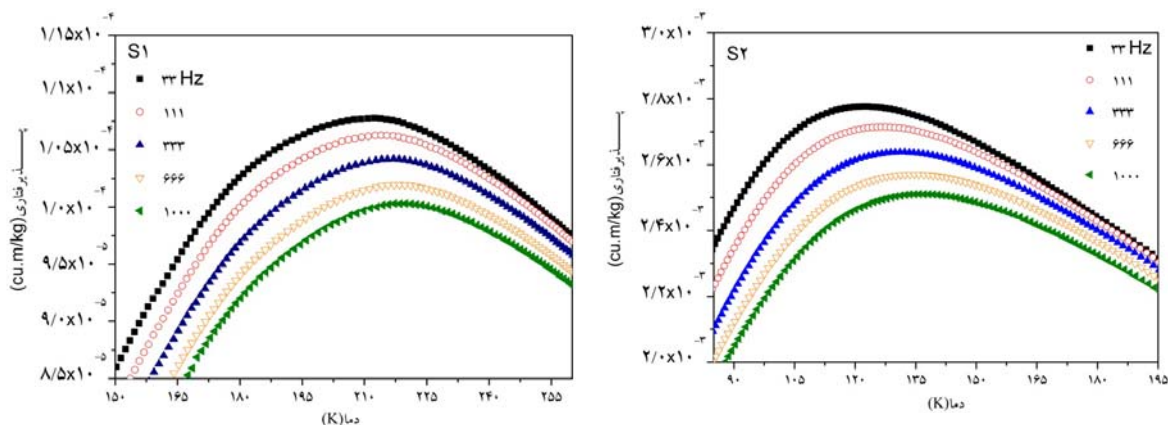
$$\tau = \tau_0 \left(\frac{T_B}{T_g} - 1\right)^{-zV} \quad (7)$$

در مدل وگل-فالچر کمیت  $\tau_0$  برای یک دستگاه شامل نانوذرات ابرپارامغناطیس در محدوده  $10^9$  تا  $10^{11}$  ثانیه گزارش شده است و  $\tau = 1/2\pi f$  زمان واهلس مربوط به بسامد اعمالی  $f$

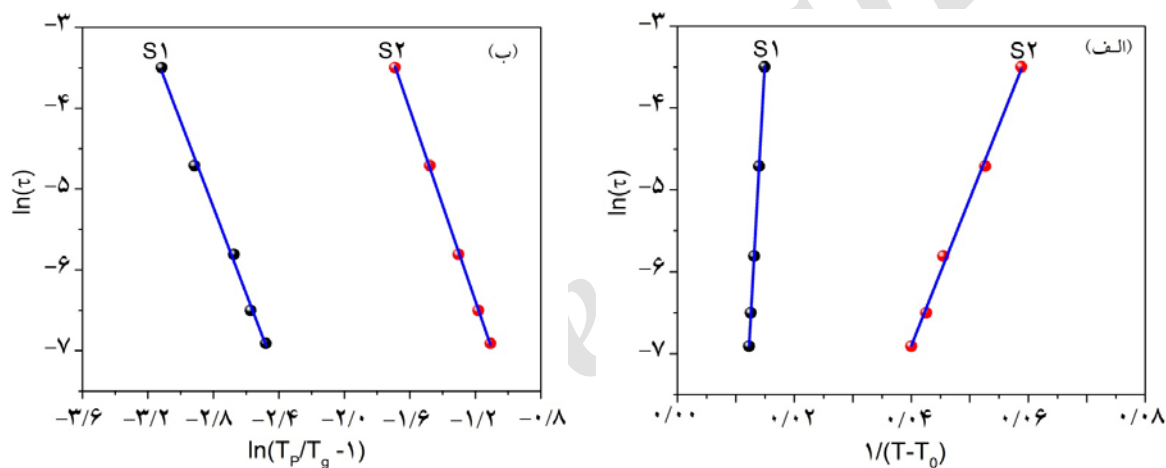
تجربی با یک تابع گاوسی، دمای  $\langle T_B \rangle$  برای نمونه‌های S1 و S2 به ترتیب برابر ۸۷ و ۳۵ کلوین به دست آمد. و از روی آن، ضریب  $\beta$  برای دو نمونه S1 و S2 به ترتیب برابر  $2/36$  و  $2/11$  محاسبه گردید.

نتایج حاصل از بررسی منحنی توزیع دمای قفل شده حاکی از این مطلب است که بایستی نانوذرات نمونه S1 دارای توزیع اندازه ذرات پهن‌تری نسبت به نمونه S2 باشد. در حالی که با توجه به عکس‌های TEM و مقایسه  $\sigma_D$  دو نمونه، ملاحظه کردیم که نمونه S1 دارای توزیع اندازه باریک‌تری نسبت به نمونه S2 است. یکی از دلایل تناقض‌های به وجود آمده، می‌تواند تفاوت در قدرت برهم‌کنش‌های بین‌ذره‌ای در دو نمونه باشد. برهم‌کنش‌های بین‌ذره‌ای از عوامل مؤثر در دمای قفل‌شدگی ذرات است. تجربه نشان داده که هر چه برهم‌کنش‌های بین‌ذره‌ای قوی‌تر باشند، دمای قفل‌شدگی نیز بیشتر خواهد بود [۳۰ و ۳۱]. این مسئله با توجه به ارتباط مستقیم سد انرژی میان حالات تعادلی مغناطش و قدرت برهم‌کنش‌های مغناطیسی قابل توجیه است. هر چه برهم‌کنش‌ها قوی‌تر باشند، سد انرژی افزایش می‌یابد و امکان چرخش ابراسپین نانوذره با افت و خیزهای گرمایی کاهش می‌یابد لذا گشتاور مغناطیسی ذره در حالت قفل شده قرار می‌گیرد. و برای خارج شدن از حالت قفل شده و پیدا کردن ویژگی





شکل ۸. (رنگی در نسخه الکترونیکی) منحنی‌های پذیرفتاری مغناطیسی متناوب نمونه‌ها بر حسب دما در بسامدهای مختلف. تغییر مکان دمای قله با بسامد کاملاً مشهود است.



شکل ۹. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نتایج حاصل از برازش داده‌های تجربی با مدل و گل-فالچر (الف) و توان دینامیکی بحرانی (ب).

فالچر و توان دینامیکی بحرانی در شکل ۹ و جدول ۲ نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهند که نانوذرات نمونه S1 قدرت برهم‌کنشی بالایی دارند اما این برهم‌کنش‌ها کوتاه‌برد و بی‌نظم هستند به طوری که منجر به ایجاد فاز بی‌نظم شیشه‌اسپینی در این نمونه می‌شوند. از طرف دیگر حضور لایه پلیمری در سطح نانوذرات نمونه S2 باعث افزایش فاصله متوسط این ذرات شده و قدرت برهم‌کنش میان آنها را کاهش می‌دهد. از این رو نانوذرات این نمونه دارای ویژگی ابرپارامغناطیسی با برهم‌کنش ضعیف هستند و نتایج حاصل از رفتار وابسته به بسامد این نمونه به خوبی با مدل و گل-فالچر توصیف می‌شود.

می‌باشد. در این مدل کمیت  $T_0$  معیاری از قدرت برهم‌کنش‌های بین‌ذره‌ای است به طوری که اگر مقدار آن صفر به دست آید بیانگر غیربرهم‌کنشی بودن نانوذرات است [۳۶ و ۳۷]. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، دما ( $T$ )، سد انرژی وابسته به اندازه ذرات ( $E_a = KV$ ) و ثابت ناهمسانگردی آنها ( $K$ ) عوامل مؤثر در زمان واهلش می‌باشند. در مدل توان دینامیکی بحرانی که برای دستگاه‌های شیشه‌اسپینی به کار می‌رود، مقدار دمای قفل‌شدگی در بسامد صفر و توان  $ZU$  معیاری از قدرت برهم‌کنش بوده و مقدار نوعی آن در محدوده ۱۲-۴ گزارش شده است [۲۱ و ۳۵-۳۹].

نتایج حاصل از برازش داده‌های تجربی با مدل های و گل-

جدول ۲. کمیت‌های به دست آمده از برازش داده‌های تجربی با مدل های وگل - فالچر و توان دینامیکی بحرانی.

مدل استفاده شده	کمیت	S1	S2
مستقل از مدل	C	۰,۰۲۵	۰,۰۷۳
وگل - فالچر	$\tau_c(s)$	$۸,۳ \times 10^{-7}$	$۱,۵ \times 10^{-10}$
	$E_a/k_B(K)$	۱۷۹	۱۲۸۳
	$T_c(K)$	۱۹۵	۵۵
توان دینامیکی بحرانی	$\tau_c(s)$	$۱,۸ \times 10^{-9}$	$۱,۴ \times 10^{-6}$
	Z0	۵,۳	۵,۹
	$T_g(K)$	۲۰۳	۱۰۳

قوی و رفتار شیشه ابراسپینی قرار دارد و نمونه S2 جزء نانوذرات با برهم‌کنش ضعیف به شمار می‌آید.

#### ۴. نتیجه گیری

نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که انتخاب روش ساخت و پوشش‌دهی ذرات با پلیمرهای آلی تأثیر مهمی روی ویژگی‌های نانوذرات مغناطیسی می‌گذارد. مغناطش و پذیرفتاری مغناطیسی نانوذرات پوشش داده شده با TEG بزرگ‌تر از نمونه‌های بدون پوشش است به طوری که این افزایش را نمی‌توان تنها به اندازه ذرات نسبت داد. نقش مولکول‌های TEG در کاهش بی‌نظمی اسپینی سطحی در پوسته و همچنین بهبود ساختار اسپینی مغزه می‌تواند از جمله عوامل مؤثر در افزایش پاسخ نانوذرات به میدان‌های مغناطیسی خارجی باشد. پوشش پلیمری در روش حلال گرمایی باعث افزایش فاصله بین ذرات شده و قدرت برهم‌کنش‌ها را کاهش می‌دهد. این در حالی است که نانوذرات سنتز شده به روش تجزیه حرارتی بهم چسبیده بوده و برهم‌کنش‌های قوی بین آنها حاکم است. این برهم‌کنش‌ها کاتوره‌ای بوده و نظم بلندبرد ندارند و در دماهای پایین حضور آنها منجر به گذار به فاز شیشه اسپینی در این نمونه می‌شود.

#### قدردانی

نویسندگان از زحمات بی دریغ پروفیسور هادی سلامتی از

برای طبقه‌بندی نانوذرات مغناطیسی بر حسب قدرت برهم‌کنش‌های مغناطیسی میان آنها، معمولاً از ضریب مفید C طبق رابطه زیر استفاده می‌شود [۴۰ و ۴۱]:

$$C = \frac{\Delta T_B}{T_B \Delta(\log f)} \quad (۸)$$

در این رابطه  $\Delta T_B$  اختلاف میان دمای قفل‌شدگی در بسامد ۳۳ و ۱۰۰۰ هرتز است.  $\Delta(\log f)$  نیز مربوط به اختلاف لگاریتم بسامدهای ۳۳ و ۱۰۰۰ هرتز می‌باشد. ضریب  $T_B$  نیز مقدار میانگین دماهای قفل‌شدگی/یخ‌زدگی دستگاه در بسامدهای مختلف اندازه‌گیری (۳۳-۱۰۰۰ هرتز) است. در واقع ضریب C تغییرات نسبی دمای قفل‌شدگی دستگاه بر حسب تغییرات بسامد اعمالی را نشان می‌دهد. مقدار نوعی این ضریب تا حد زیادی محدوده قدرت برهم‌کنش میان نانوذرات را تعیین می‌کند. دورمن و همکارانش نشان دادند که به طور کلی سه محدوده برای ضریب C وجود دارد [۴۰ و ۴۱]. طبق این گزارش، برای نانوذرات مغناطیسی غیر برهم‌کنشی مقادیر  $C < ۰,۱۳$  و برای نانوذرات مغناطیسی با برهم‌کنش میانی و ضعیف مقادیر  $۰,۱۳ < C < ۰,۰۵$  می‌باشد. در نانوذراتی که دارای برهم‌کنش قوی هستند به طوری که این برهم‌کنش‌ها منجر به حالات بی‌نظم شیشه اسپینی می‌شوند، مقادیر  $۰,۰۵ < C < ۰,۰۰۵$  قابل انتظار است. مقادیر محاسبه شده برای ضریب C دو نمونه در جدول ۲ نتایج حاصل از مدل‌های وگل - فالچر و توان دینامیکی بحرانی را تأیید می‌کند. همان‌طور که ملاحظه می‌شود نمونه S1 در محدوده برهم‌کنش‌های

پروفسور الیزابتا آگوستینلی از انیستیتو ساختار مواد مرکز مطالعات ملی ایتالیا بابت کمک در اندازه‌گیری‌های مغناطیسی کمال تشکر را دارد.

دانشگاه صنعتی اصفهان و دکتر محمدحسین احسانی از دانشگاه سمنان در به ثمر نشستن این تحقیق صمیمانه سپاس‌گذاری می‌کند. همچنین از دکتر گاسپاره واروارو، دکتر داویده پدیس و

### مراجع

1. B R Saunders and M L Turner, *Adv. Colloids. Interface Sci.* **138** (2008) 1.
2. Y Zhou, M Eck, and M Kruger, *Energy Environ. Sci.* **3** (2010) 1851.
3. N C Greenham, in: C Brabec, V Dyakonov, U Scherf (Eds.), "Organic Photovoltaics"; *Materials Device Physics and Manufacturing Technologies*, Wiley-VCH, Weinheim (2008).
4. V Thangadurai, P Kopp, *J. Power Sources* **168** (2007) 2.
5. T Tuken, B Yazici, and M Erbil, *Material Chemistry and Physics* **99** (2006) 459.
6. M S White, D C Olson, S E Shaheen, N Kopidakis, and D S Ginley, *Applied Physics Letters* **89** (2006) 143517.
7. F Zhang, X Xu, W Tang, J Zhang, Z Zhuo, J Wang, J Wang, Z Xu, and Y Wang, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95** (2011) 1785.
8. W Cai, X Gong, and Y Cao, *J. Solar Energy Materials and Solar Cells* **94** (2010) 114.
9. S K Hau, H L Yip, and A K Y Jen, *Polymer Reviews* **50** (2010) 474.
10. Y Sun, J H Seo, C J Takacs, J Seifert, and A J Heeger, *J. Advanced Materials* **23** (2011) 1679.
11. J Nelson, *Mater. Today* **14**, 10 (2011) 462.
12. Y W Heo, D P Norton, L C Tien, Y Kwon, B S Kang, F Ren, S J Pearton, and J R LaRoche, *Materials Science and Engineering R: Reports* **47** (2004) 1.
13. J W Kang, Y J Kang, S Jung, M Song, D G Kim, C SuKim, and S H Kim, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **103** (2012) 76.
14. D C Lim, W H Shim, K D Kim, H O Seo, J H Lim, Y Jeong, Y D Kim, and K H Lee, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95** (2011) 3036.
15. J Huang, Z Yin, and Q Zheng, *Energy & Environmental Science* **4** (2011) 3861.
16. M A Ibrahim, H Y Wei, M H Tsai, K C Ho, J J Shyue, and C W Chu, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **108** (2013) 156.
17. T Y Chu, S W Tsang, J Zhou, P G Verly, J Lu, S Beaupré, M Leclerc, and Y Tao, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **96** (2012) 155.
18. F C Krebs, J Fyenbo, and M Jorgensen, *J. Materials Chemistry* **20** (2010) 8994.
19. R Søndergaard, M Helgesen, M Jørgensen, and F C Krebs, *J. Advanced Energy Materials* **1** (2011) 68.
20. F C Krebs, S A Gevorgyan, and J Alstru, *J. Materials Chemistry* **19** (2009) 5442.
21. F C Krebs, T D Nielsen, J Fyenbo, M Wadstrom, and M S Pedersen, *Energy & Environmental Science* **3** (2010) 512.
22. R R Søndergaard, M Hösel, and F C Krebs, *J. Polymer Science Part B: Polymer Physics* **51** (2013) 16.
23. R Thitima, C Patcharee, S Takashi, and Y Susumu, *Solid State Electronics* **53** (2009) 176.
24. Y Hames, Z Alpaslan, A Kösemen, S E San, and Y Yerli, *J. Solar Energy* **84** (2010) 426.
25. M Wang, Y Li, H Huang, E D Peterson, W Nie, W Zhou, W Zeng, W Huang, G Fang, N Sun, X Zhao, and D L Carroll, *J. Applied Physics Letters* **98** (2011) 103305.
26. Z Hu, J Zhang, Y Liu, Z Hao, X Zhang, and Y Zhao, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95** (2011) 2126.
27. K Takanezawa, K Tajima, and K Hashimoto, *J. Applied Physics Letters* (2008) 63308.
28. C Y Chou, J S Huang, C H Wu, C Y Lee, and C F Lin, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93** (2009) 1608.
29. J S Huang, C Y Chou, and C F Lin, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94** (2010) 182.
30. J Ajuria, I Etxebarria, E Azaceta, R Tena-Zaera, N Fernandez-Montcada, E Palomares, and R Pacios, *J. Physical Chemistry Chemical Physics* **13** (2011) 20871.
31. Y M Sung, F C Hsu, C T Chen, W F Su, and Y F Chen, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **98** (2012) 103.