

مروری بر نانوذرات فریت‌های سنتز شده به روش عملیات گرمایی

محمود ناصری^{۱*} | احسان نادری^۱ | الیاس سایون^۲

۱. گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر
 ۲. گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه پوترا، مالزی

چکیده

در این پژوهش نانوذرات فریت منیزیم، مس و کادمیم با استفاده از روش عملیات گرمایی در حضور پلی‌ونیل‌الکل (PVA) سنتز شدند. مشخصات ساختاری نمونه‌ها توسط پراش پرتو ایکس (XRD) تعیین گردید که نتایج حضور فازهای بلوری را در تمام نانوفریت‌ها تایید نمودند. با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) اندازه نانوذرات فریت منیزیم، مس و کادمیم به ترتیب ۵ الی ۸، ۱۰ الی ۳۳ و ۴۷ الی ۱۳۸ نانومتر بدست آمد. طیف‌سنج مادون قرمز (FT-IR) وجود گروه عاملی فلز اکسید را در همه‌ی دماها تایید کرد، همچنین طیف‌سنج (FT-IR) نشان داد که در دماهای بالاتر از ۷۷۳ درجه کلوین، مدهای مربوط به ترکیب‌های آلی حذف شدند. خواص مغناطیسی نانوذرات مانند مغناطش اشباع (M_s) و واداردنگی مغناطیسی (H_c) توسط دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) در دمای اتاق بررسی شد که نشان دادند، نانوذرات فریت کادمیم و فریت مس رفتار فرومغناطیس و نانوذرات فریت منیزیم، رفتار سوپراپارامغناطیس داشتند. دستگاه تشدید مغناطیسی الکترون (EPR) وجود الکترون‌های جفت‌نشده برای همه‌ی نانوفریت‌ها را نشان داد، همچنین با استفاده از EPR عرض قله-دره (ΔH_{pp})، میدان مغناطیسی تشدید (H_r) و ضریب g اندازه‌گیری شد.

واژگان کلیدی: عملیات گرمایی، پلی‌ونیل‌الکل، فرومغناطیس، سوپراپارامغناطیس، الکترون‌های جفت‌نشده.

۱ مقدمه

صنعت مغناطیس یکی از شاخه‌های بسیار مهم در عرصه‌های مختلف علمی و صنعتی، زیست محیطی و پزشکی می‌باشد که با نفوذ فناوری نانو دستخوش تغییرات بسیاری شده است. با وجود پژوهش‌های صورت گرفته‌ی فراوان و پیشرفت‌های بسیار بزرگ در زمینه‌ی نانوذرات مغناطیسی، این شاخه از علم هنوز دارای قابلیت‌های بسیاری برای توسعه و پیشرفت بیشتر می‌باشد. به دلیل جذابیت و اهمیت کاربردی نانوذرات، تاکنون پژوهشگران زیادی به تحقیق و مطالعه بر روی نانوذرات و ویژگی‌های گوناگون آن‌ها پرداخته‌اند. نانوذرات مغناطیسی به عنوان گروهی از مواد نانو مقیاس، انقلاب عظیمی را در روش‌های تشخیص و درمان در دانش پزشکی ایجاد کرده‌اند. علاوه بر تشخیص پزشکی، در داروسازی هدفمند، در ابزارها و وسایل الکترونیکی در ذخیره سازی اطلاعات در حافظه‌ها و از این قبیل کاربرد دارند [۱]. در میان مواد مغناطیسی، فریت‌ها از اهمیت زیادی برخوردارند. فریت‌ها موادی با رفتار فری مغناطیس هستند که جزء اصلی آن‌ها اکسید آهن است. این دسته از مواد به دلیل داشتن خاصیت مغناطیسی منحصربه‌فرد، نظیر پذیرفتاری مغناطیسی بالا و درعین حال مقاومت الکتریکی بالا کاربرد گسترده‌ای در زمینه صنایع الکترونیک، مخابرات، کامپیوتر و غیره دارند. مهمترین و بیشترین فریت‌ها مربوط به فریت‌های با ساختار اسپینل می‌باشند. فریت‌های با ساختار اسپینل، دارای یک شبکه از یون‌های فلزی مثبت (M^{+2} و Fe^{+3}) و یون‌های منفی اکسید (O^{+2}) در ساختار خود هستند که از فرمول عمومی AB_2O_4 تبعیت می‌کنند، در این رابطه A و B به ترتیب، یون‌های فلزی دو ظرفیتی و سه ظرفیتی می‌باشند. توزیع کاتیون‌ها در ساختار اسپینل به دو صورت عادی و وارون می‌باشند. جانشین کردن

نیترات فلز (Fe:M=۲:۱) به محلول آبی اضافه شد و به مدت ۲ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. محلول حاصل در یک ظرف شیشه‌ای ریخته شد و سپس در آن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۵۳ درجه کلوین به منظور خشک شدن قرار گرفت. سپس نمونه‌ها را به صورت پودر درآورده شد و پودر حاصل به منظور کلسینه شدن و شکل‌گیری نانوبلور به طور جداگانه در دماهای مختلفی (۶۷۳، ۸۲۳، ۷۷۳، ۷۲۳، ۸۷۳ و ۹۷۳ درجه کلوین) برای سه ساعت در کوره قرار گرفت.

۳ نتایج و بحث

بررسی نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس (XRD)

استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس اطلاعاتی راجع به فازهای بلوری، اندازه‌ی بلورها، تعیین پارامترهای شبکه بلوری، اندازه‌ی متوسط ذرات، وجود ناخالصی در نمونه را در اختیارمان قرار می‌دهد. نانوذرات فریت‌های ساخته شده به روش عملیات گرمایی توسط الگوی پراش پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت. قله‌های بدست آمده از شکل‌های (۱)، (۲) و (۳) مربوط به الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات فریت منیزیم، مس و کادمیم می‌باشد که به ترتیب با الگوهای استاندارد (Tetragonal, $a=0.8384$)، (Cubic, $ICCD=01-1114$)، (Tetragonal, $ICCD=34-0425$) و (Tetragonal, $ICDD=001-1087$) مطابقت داشتند. برخی از بازتاب‌های پراش اشعه ایکس صفحاتی بودند که مربوط به فازهای ساختارهای سه نانو فریت بودند که با شاخص‌های میلر بر روی شکل‌ها نشان داده شده اند. فازهای ناخالص $\alpha-Fe_2O_3$ و MgO در نانوذرات فریت منیزیم، $\alpha-Fe_2O_3$ و CuO در نانوذرات فریت مس و $\alpha-Fe_2O_3$ و CdO در نانوذرات فریت کادمیم مشهود است [۸-۱۰]. شدت ناخالصی‌ها با افزایش دمای کلسینه رو به افزایش است. وجود فاز ناخالصی $\alpha-Fe_2O_3$ در همه‌ی دماها حاکی از آن است که یون Fe^{3+} از جایگاه B به جایگاه A انتقال داده شده است [۱۸]. همچنین در دماهای بالاتر، بعلاً تغییر مقدار اکسیژن موجود در ماده، اکسیدهای ناخالص MO (شامل CuO ، MgO و CdO) تشکیل می‌شود. با استفاده از این تفسیر می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش دمای کلسینه، شدت فاز MO در ساختار شبکه نیز افزایش پیدا می‌کند [۱۳]. با استفاده از پراش پرتو ایکس پارامتر ثابت شبکه (a) برحسب نانومتر برای نانوذرات فریت منیزیم از ۰/۸۳۱۱ تا ۰/۸۳۸۴، برای نانوذرات فریت مس از ۰/۵۸۱۸ تا ۰/۵۸۶۵ و برای نانوذرات فریت کادمیم از ۰/۸۶۸۵ تا ۰/۸۶۷۷ بدست آمدند.

یون‌های مختلف در محل‌های شبکه‌ای فریت‌ها می‌تواند سبب تغییر مغناطش کل شود. در چنین شرایطی نحوه‌ی چیدمان یون‌ها و به عبارت دیگر ساختار بلوری، نقش مهمی در برهم‌کنش مغناطیسی و خواص مغناطیسی ماده خواهد داشت [۲]. تا کنون به دلیل اهمیت فریت‌ها، این مواد به روش‌های گوناگونی از جمله سل-ژل [۳]، سونوشیمی [۴]، روش مایکروویو [۵]، روش شیمیایی [۶] سنتز شده‌اند که هر یک از این روش‌ها مزیت و معایبی دارند. در این پژوهش، مروری بر یک روش جدید به نام عملیات گرمایی خواهیم داشت که بر روی سه نانوفریت منیزیم، مس و کادمیم که دارای سه ساختار مغناطیسی متفاوت می‌باشند، انجام گرفته است [۸-۱۰].

۲ بخش تجربی

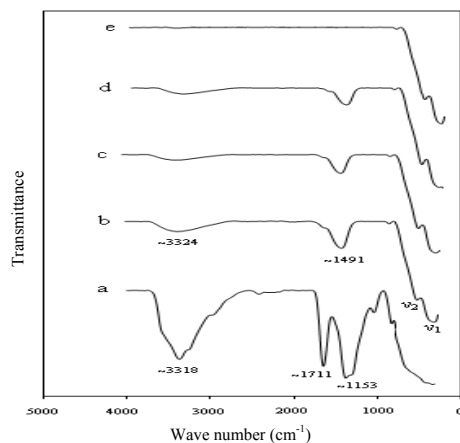
مواد و تجهیزات

در این پژوهش از آب مقطر به عنوان حلال و همچنین از پلی‌ونیل‌الکل (PVA) به عنوان ماده‌ای جهت جلوگیری از کلوخه شدن ذرات و عاملی برای پایداری ذرات استفاده شد. نیترات آهن $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ، نیترات کادمیم $Cd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، نیترات منیزیم $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، نیترات مس $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ با درصد خلوص بالای ۹۹ درصد از شرکت Sigma Aldrich خریداری و مورد استفاده قرار گرفت. ساختار نانوذرات فریت منیزیم، مس و کادمیم با استفاده از پراش اشعه ایکس با طول موج $\lambda=1.54$ آنگستروم مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها توسط دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی با مدل Lake Shore 4700 در دمای اتاق و با ماکزیمم میدان مغناطیسی ۱۲۰۰ KA/m اندازه‌گیری شد. طیف FT-IR نانوذرات فریت با استفاده از دستگاه (Perkin Elmer model 1650) ثبت شد. ساختار ریز این نانوذرات با استفاده از تصاویر FESEM با مدل JEOL JSM-6701F مورد بررسی قرار گرفت و همچنین تشدید الکترون‌های پارامغناطیس (EPR) توسط JEOL JES-FA200EPR (JEOL, Tokyo, Japan) در دمای اتاق مورد استفاده قرار گرفت.

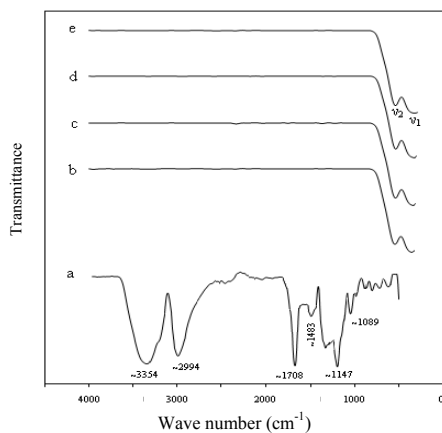
روش آزمایش

ابتدا یک محلول آبی با حل ۳/۵ گرم PVA در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر در دمای ۳۶۳ درجه کلوین روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. با گذشت زمان ۰/۲ میلی مول نیترات آهن و ۰/۱ میلی مول

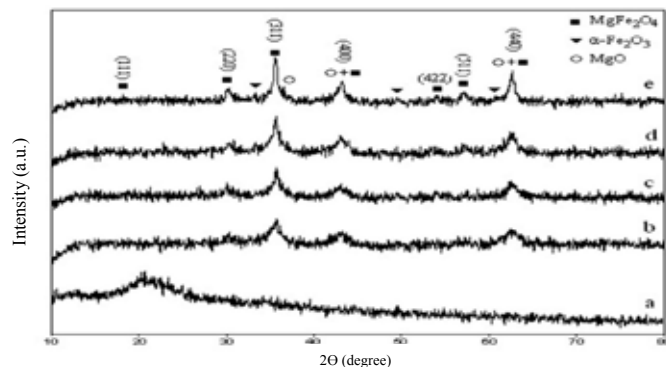
مربوط به مد ارتعاشی پیوند $M-O$ ($M=Mg, Cu, Cd$) و $Fe-O$ محدود به 300 تا 600 cm^{-1} دیده می‌شود. قله وارون جذبی در 1491 cm^{-1} مربوط به CH_2 ، قله وارون جذبی 1600 تا 1700 cm^{-1} مربوط مد ارتعاشی $C=O$ ، قله وارون جذبی مربوط به مد ارتعاشی $O-H$ در محدوده 3300 تا 3400 cm^{-1} و قله وارون جذبی 1244 cm^{-1} مربوط به پیوند $C-H$ می‌باشد. با افزایش دمای کلسینه و رسیدن به دمای 773 درجه کلین رفته رفته قله وارون جذبی $O-H$ حذف می‌شود [۱۲، ۱۱]. در تمامی این ساختارها دو جذب اصلی 17 و 27 در محدوده 280 تا 600 cm^{-1} دیده می‌شود که مربوط به مدهای ارتعاشی $M_{octa} \leftrightarrow O$ و $M_{tetra} \leftrightarrow O$ می‌باشند. اختلاف موجود میان مقادیر 17 و 27 ناشی از کوتاه‌تر بودن طول پیوند یون فلز با اکسیژن در جایگاه اکتاهدرال نسبت به طول پیوند یون فلز با اکسیژن در جایگاه تتراهدرال می‌باشد [۷، ۱۴].



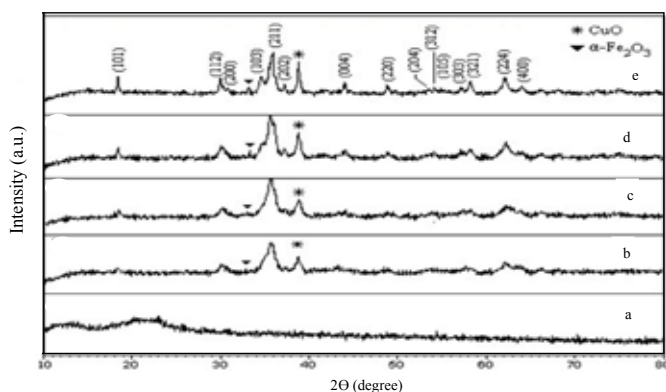
شکل ۴ طیف FT-IR نانوذرات فریت منیزیم در دماهای 973 (d)، 873 (c)، 773 (b)، 673 (a)



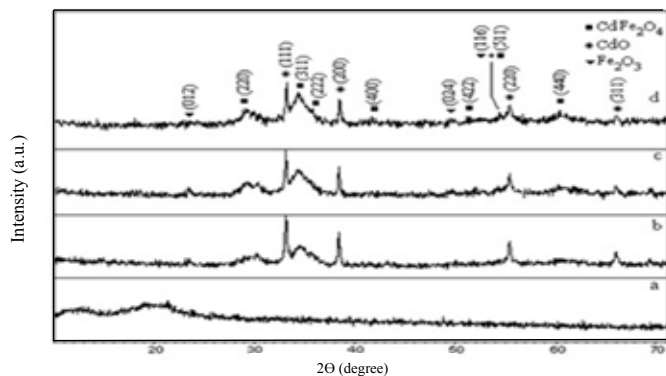
شکل ۵ طیف FT-IR نانوذرات فریت مس در دماهای 823 (d)، 773 (c)، 723 (b)، 673 (a)



شکل ۱ پراش پرتو ایکس برای نانوذرات فریت منیزیم در دماهای (a) درغیاب دمای کلسینه، (b) 673 ، (c) 773 ، (d) 873 ، (e) 973

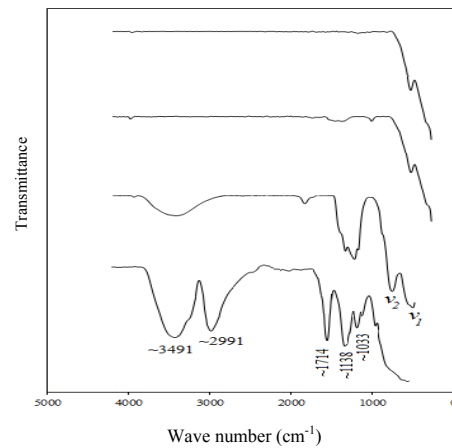
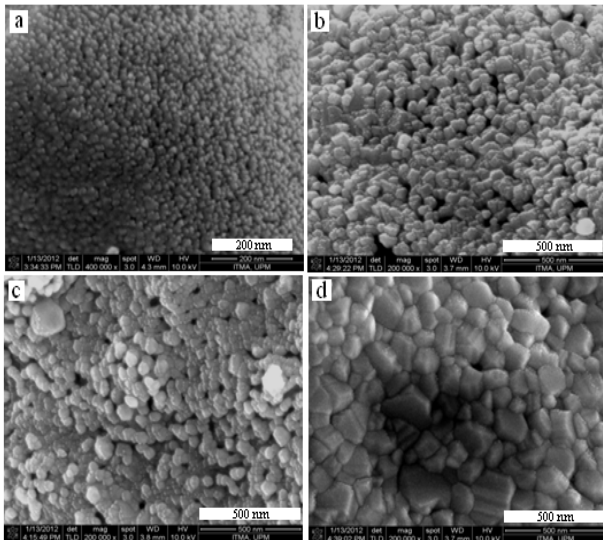


شکل ۲ پراش پرتو ایکس برای نانوذرات فریت مس در دماهای (a) درغیاب دمای کلسینه، (b) 673 ، (c) 723 ، (d) 773 ، (e) 823



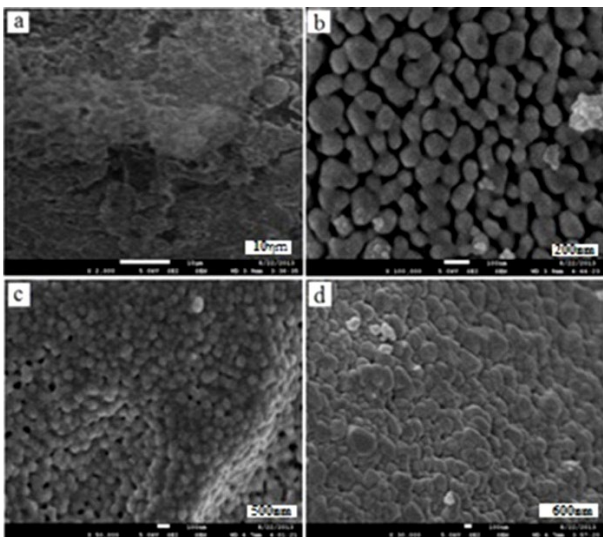
شکل ۳ پراش پرتو ایکس برای نانوذرات فریت کادمیم (a) در غیاب دمای کلسینه، (b) 673 ، (c) 723 ، (d) 773

تعیین مدهای ارتعاشی با طیف سنج مادون قرمز (FT-IR)
 شکل‌های (۴)، (۵) و (۶) طیف مادون قرمز (FT-IR) را در دماهای کلسینه مختلف به منظور شناسای گروه‌های عاملی و مدهای ارتعاشی موجود در ساختار نانوذرات در محدوده‌ی عدد موجی 200 تا 1400 cm^{-1} نشان می‌دهد. قله‌های وارون جذبی اصلی



شکل ۶ طیف FT-IR برای نانوذرات فریت کادمیم (b) ۶۷۳، (c) ۷۲۳، (d) ۷۷۳

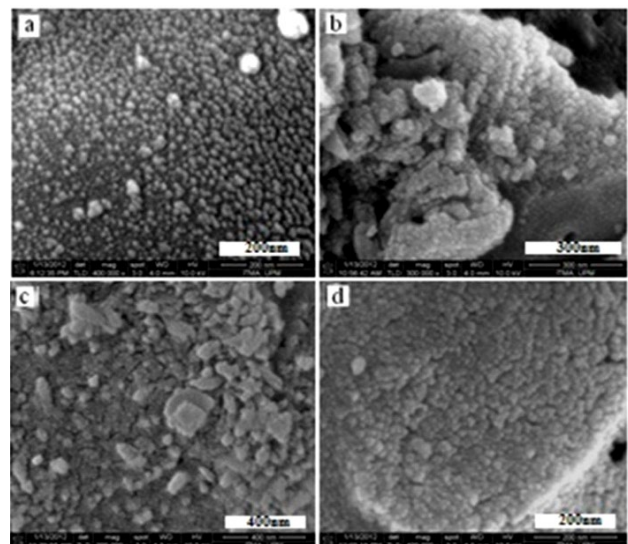
شکل ۸ تصاویر FESEM نانوذرات فریت مس در دماهای (a) ۶۷۳، (b) ۷۲۳، (c) ۷۷۳، (d) ۸۲۳



شکل ۹ تصاویر FESEM نانوذرات فریت کادمیم (a) در غیاب دمای کلسینه، (b) ۶۷۳، (c) ۷۲۳، (d) ۷۷۳

ریخت‌شناسی و تعیین اندازه‌ی نانوذرات توسط FESEM

شکل‌های (۷)، (۸) و (۹) مربوط به تصاویر FESEM فریت منیزیم، مس و کادمیم که در دماهای مختلف کلسینه شده‌اند، می‌باشد. با توجه به تصاویر، با افزایش دمای کلسینه ذرات بهم می‌چسبند و اصطلاحاً کلوخه می‌شوند. در نتیجه می‌توان دریافت که با افزایش دما، انرژی ذرات بیشتر شده و ذرات ناپایدار می‌شوند. در نتیجه برای اینکه سطح انرژی ذرات کاهش یابد، ذرات تمایل بیشتری برای بهم چسبیدن دارند [۱۵]. اندازه این نانوذرات در جدول (۱) باهم مقایسه شده است.



شکل ۷ تصاویر FESEM نانوذرات فریت منیزیم در دماهای (a) ۶۷۳، (b) ۷۷۳، (c) ۸۷۳، (d) ۹۷۳

جدول ۱ مقایسه مقادیر نانوذرات فریت منیزیم، مس و کادمیم

$\Delta H_{pp}(A/m)$	g-value	$H_i (A/m)$	$H_c (A/m)$	$(M_s(A.m^2/g))$	میانگین اندازه ذره FESEM (nm)	دمای کلسینه (°K)	$MgFe_2O_4$
--	--	--	--	۱/۳	۹	۶۷۳	$MgFe_2O_4$
۶۰۰	۲/۱۲۳۵	۲۴۴۰	--	۳/۷۷	۱۱	۷۷۳	$MgFe_2O_4$
۵۵۲۰	۲/۱۲۶۲	۲۴۳۲۰	--	۶/۴۲	۱۴	۸۷۳	$MgFe_2O_4$
۵۰۴۰	۲/۱۲۸۸	۲۴۱۶۰	--	۱۱/۷۴	۱۵	۹۷۳	$MgFe_2O_4$
۸۹۶۸۰	--	۱۹۲۰۰۰	۳۱۲۸۰	۹/۵۴	۱۰	۶۷۳	$CuFe_2O_4$
۱۷۸۳۲۰	۲/۱۲۸۷	۱۷۱۶۰۰	۳۴۱۶۰	۴۱/۲۸	۱۳	۷۲۳	$CuFe_2O_4$
۹۸۴۰۰	۲/۲۵۴۶	۱۶۱۲۰۰	۴۸۳۲۰	۹۱/۳۳	۱۶	۷۷۳	$CuFe_2O_4$
۹۸۴۰۰	۲/۳۱۲	۱۵۵۶۰۰	۸۰۸۰۰	۱۲/۰۴۰۵	۳۳	۸۲۳	$CuFe_2O_4$
۴۷۶۸۰	۱/۹۹۳۷	۲۵۸۸۰۰	۱۲۲۴۰	۳۲/۴۳	۴۷	۶۷۳	$CdFe_2O_4$
۶۳۹۲۰	۲/۰۱۰۴	۲۵۰۴۰۰	۱۱۲۸۰	۲۲/۹۲	۶۸	۷۲۳	$CdFe_2O_4$
۱۱۵۴۴۰	۲/۰۳۱۵	۲۳۰۴۰۰	۱۰۸۸۰	۱۲/۱۵	۱۳۸	۷۷۳	$CdFe_2O_4$

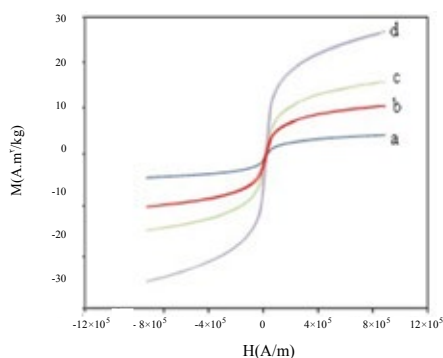
جهت میدان اعمالی می‌شود. در نتیجه مغناطش اشباع برای ذراتی با اندازه‌ی بزرگتر، افزایش و برای ذراتی با اندازه‌ی کوچکتر، کاهش می‌یابد. بزرگترین مغناطش اشباع نانوذرات فریت منیزیم $11/478 A.m^2/kg$ بود که در حدود ۶۵ درصد کوچکتر از مقدار مغناطش اشباع $33/4 A.m^2/kg$ در حالت توده‌ای است [۱۹]. در حقیقت بی‌نظمی موجود در سطح نانوذرات ناشی از برهم‌کنش یون‌های فلزی انتقالی با اتم‌های اکسیژن در شبکه اسپینلی می‌باشد که آن می‌تواند گشتاور مغناطیسی خالص نانوذرات را کاهش دهد [۱۸]. وجود ناخالصی $\alpha-Fe_2O_3$ و MgO نیز ممکن است مانعی بین برهم‌کنش گشتاورهای مغناطیسی شود و ویژگی‌های مغناطیسی ساختار را کاهش دهد [۸]. شکل (۱۱) حلقه پسماند

نانوذرات فریت مس در دماهای ۶۷۳، ۷۲۳ و ۷۷۳ و ۸۲۳ درجه کلوین را نشان می‌دهد. همه‌ی نانوذرات فریت مس، رفتار فرومغناطیس را از خود نشان دادند. جدول (۱) نشان می‌دهد که با افزایش دما از ۶۷۳ به ۸۲۳ درجه کلوین مغناطش اشباع این نانوذرات از ۹/۴۵ به $21/63 A.m^2/kg$ افزایش می‌یابد که این افزایش، می‌تواند ناشی از توزیع مجدد کاتیون‌ها باشد. فریت مس دارای یک ساختار اسپینل وارون است که در این ساختار یون‌های Fe^{3+} هر دو جایگاه A و B را اشغال کرده‌اند و یون‌های Cu^{2+} تنها در جایگاه B قرار دارند. شرایط گرمایی باعث می‌شود که تعدادی از یون‌های Cu^{2+} از جایگاه B به جایگاه A منتقل شوند و همچنین تعداد مشابه‌ای از یون‌های Fe^{3+} از جایگاه A به جایگاه B انتقال یابند. در نتیجه یون‌های Cu^{2+} در جایگاه A افزایش می‌یابند و ساختار فریت مس از اسپینل وارون به اسپینل ترکیبی تغییر ساختار می‌دهد [۲]. بنابراین برهم‌کنش یون‌های داخلی $-Fe^{3+}$ و Fe^{3+} در دو جایگاه مختلف شبکه افزایش می‌یابد و این می‌تواند باعث افزایش مغناطش اشباع نانوذرات فریت مس شود. به این ترتیب برهم‌کنش گشتاور یون‌ها در جایگاه A-B بیشتر از A-A و B-B می‌شود. بررسی‌ها نشان داد که مقادیر مغناطش اشباع (M_s) با افزایش اندازه نانوذرات و افزایش دما، افزایش یافت. برای نانوذرات فریت مس بزرگترین مغناطش اشباع طبق جدول (۱) $21/63 A.m^2/kg$ بود که در حدود ۳۵ درصد کوچکتر از مقدار مغناطش اشباع در حالت توده‌ای $33/4 A.m^2/kg$ است که

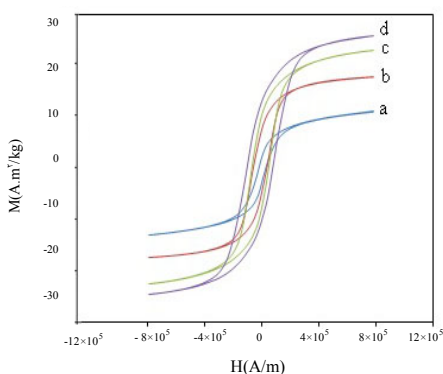
بررسی خواص مغناطیسی نانوفریت‌های منیزیم، مس

و کادمیم

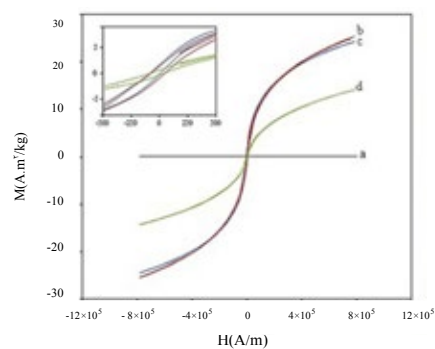
شکل (۱۰) حلقه پسماند نانو ذرات فریت منیزیم سنتز شده در دماهای ۶۷۳، ۷۷۳، ۸۷۳ و ۹۷۳ درجه کلوین را نشان می‌دهد. همه‌ی نانوذرات فریت منیزیم کلسینه شده، رفتار سوپرپارامغناطیس را از خود نشان دادند. بررسی‌ها نشان داد که با افزایش دما، مغناطش اشباع افزایش می‌یابد که این افزایش، می‌تواند ناشی از توزیع مجدد کاتیون‌ها باشد. توزیع مجدد کاتیون‌ها خود، ناشی از گرما و روش عملیات گرمایی صورت گرفته می‌باشد [۲۱، ۲۳، ۲۴]. شرایط گرمایی باعث می‌شود که بعضی از یون‌های Fe^{3+} از جایگاه B به جایگاه A و همچنین تعداد مشابه‌ای از یون‌های Mg^{2+} از جایگاه A به جایگاه B انتقال یابند. به این ترتیب یون‌های Fe^{3+} در جایگاه A و یون‌های Mg^{2+} در جایگاه B انباشته می‌شوند که باعث ایجاد یک حالت ترکیبی جدید در آن می‌شود. به این ترتیب برهم‌کنش گشتاور یون‌ها در جایگاه مختلف A-B بیشتر از A-A و B-B می‌شود و این می‌تواند باعث افزایش مغناطش اشباع در این نانوذرات شود [۲۲، ۸]. بررسی‌ها نشان داد که مقادیر مغناطش-اشباع (M_s) با افزایش اندازه نانوذرات، افزایش یافت. به نظر می‌رسد که سطح خارجی این نانوذرات از گشتاورهای بی‌نظمی تشکیل شده که مانع از هم‌جهت شدن گشتاورهای داخلی این نانوذرات با



شکل ۱۰ ◀◀ حلقه پسماند نانوذرات فریت منیزیم در دماهای ۶۷۳ (a)، ۷۷۳ (b)، ۷۷۳ (c)، ۸۷۳ (d) ۹۷۳



شکل ۱۱ ◀◀ حلقه پسماند نانوذرات فریت مس در دماهای ۶۷۳ (a)، ۷۷۳ (b)، ۷۷۳ (c)، ۸۲۳ (d)



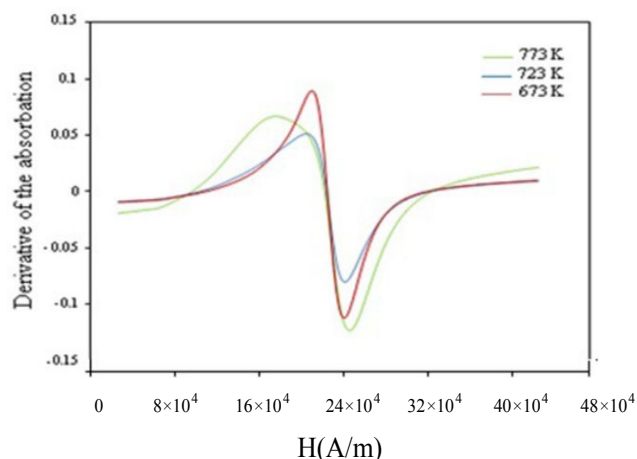
شکل ۱۲ ◀◀ حلقه پسماند نانوذرات فریت کادمیم در دماهای (a) درغیاب دمای کلسینه (b) ۶۷۳ (c)، ۷۷۳ (d) ۷۷۳

مقارن نشان می‌دهد. عرض قله-دره این سیگنال (ΔH_{pp})، میدان مغناطیسی تشدید (H_r) و ضریب g ، سه پارامتر مهم در توصیف تشدید مغناطیسی (EPR) می‌باشد که اطلاعات سودمندی درباره‌ی نحوه‌ی برهم‌کنش گشتاورهای مغناطیسی در اختیار ما قرار می‌دهد. مقادیر مختلف (ΔH_{pp}) و ضریب g در جدول (۱) نشان داده شده است. برای هر سه نانوفریت سنتز شده منیزیم، مس و کادمیم با افزایش دمای کلسینه و افزایش اندازه

این ممکن است ناشی از وجود لایه مغناطیسی غیرفعال و یا لایه‌ای با گشتاور مغناطیسی‌های بی‌نظم باشد. وجود ناخالصی گشتاورهای مغناطیسی شود و ویژگی‌های مغناطیسی ساختار را کاهش دهد [۹، ۲۴]. در شکل (۱۲) نمودار پسماند نانوذرات فریت کادمیم در دماهای مختلف کلسینه، نشان داده شده است. نانوذرات سنتز شده به روش عملیات گرمایی در دماهای ۶۷۳، ۷۲۳ و ۷۷۳ درجه کلون رفتار فرومغناطیس از خود نشان دادند. همانطور که جدول (۱) نشان می‌دهد مقادیر وادارندگی مغناطیسی (H_c) در این دماها به ترتیب ۱۲۲۴۰، ۱۱۲۸۰ و ۱۰۸۸۰ می‌باشد. در نتیجه با افزایش دمای کلسینه، مقادیر وادارندگی مغناطیسی برای نانوفریت کادمیم رو به کاهش است. مقادیر وادارندگی مغناطیسی (H_c) به ساختار حوزه‌ها، اندازه بحرانی و نیز ناهمسانگردی بلور بستگی دارد [۲۳]. باتوجه به جدول (۱) مقادیر مغناطش اشباع با افزایش دما از ۶۷۳ به ۷۲۳ درجه کلون از ۲۳/۳۴ به ۱۲/۱۵ $A.m^2/kg$ کاهش می‌یابد. توزیع مجدد کاتیون‌ها یکی از مهمترین پارامترهایی است که می‌تواند ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات فریت کادمیم را نسبت به حالت توده‌ای تغییر دهد. در حالت توده‌ای فریت کادمیم، یک ساختار اسپینل عادی دارد که در آن Cd^{2+} در جایگاه A و Fe^{3+} در جایگاه B قرار دارد [۱۶]. توزیع مجدد کاتیون‌ها که ناشی از عملیات گرمایی است، سبب تغییر ساختار فریت کادمیم از اسپینل عادی به اسپینل ترکیبی می‌شود. این توزیع مجدد کاتیون‌ها باعث می‌شود که برهم‌کنش گشتاورهای یون‌های قرار گرفته در جایگاه‌های مختلف شبکه تغییر کند. در این حالت برهم‌کنش بین گشتاورهای یون‌های واقع در جایگاه مختلف شبکه در ساختار اسپینل A-B، بسیار بیشتر از B-B و A-A خواهد بود و هر چقدر ذرات کوچکتر باشند مقدار این برهم‌کنش گشتاورهای یون‌های A-B بیشتر می‌شود. در نتیجه مغناطش اشباع با کوچک شدن اندازه‌ی ذره، افزایش می‌یابد [۱۰، ۱۷].

بررسی تشدید مغناطیسی (EPR) نانوذرات فریت

شکل (۱۳) طیف EPR را در دماهای ۷۷۳، ۸۷۳ و ۹۷۳ درجه کلون برای نانوذرات فریت منیزیم، شکل (۱۴) در دماهای ۶۷۳، ۷۲۳، ۷۷۳ و ۸۲۳ درجه کلون برای نانوذرات فریت مس و شکل (۱۵) در دماهای ۶۷۳، ۷۲۳ و ۷۷۳ درجه کلون برای نانوذرات فریت کادمیم به صورت نمودارهای

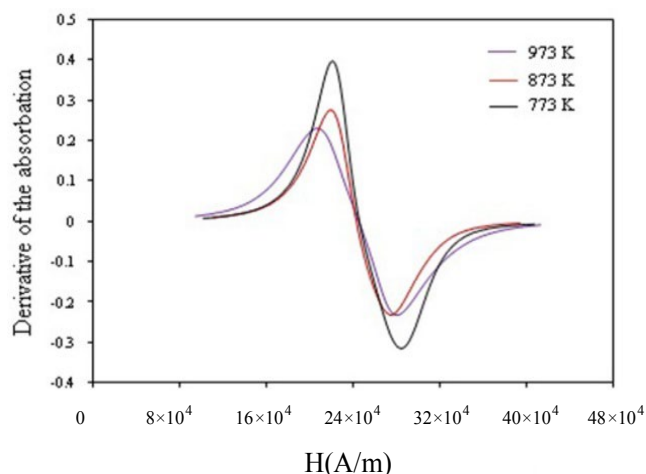


شکل ۱۵ | طیف EPR برای نانوذرات فریت کادمیم

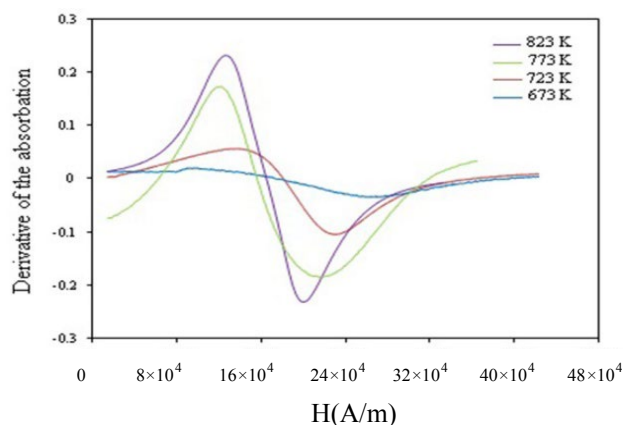
۴ نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوذرات CdFe_2O_4 ، MgFe_2O_4 ، CuFe_2O_4 با استفاده از روش عملیات گرمایی در حضور PVA سنتز شدند. با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس، تشکیل فازهای بلوری تأیید شد. با استفاده از تصاویر FESEM اندازه نانوذرات برای MgFe_2O_4 ۵ تا ۸، برای CuFe_2O_4 ۱۰ تا ۳۳ و برای CdFe_2O_4 ۴۷ تا ۱۳۸ نانومتر بدست آمدند. طیف FT-IR وجود گروه عاملی فلز اکسید را در همه دماها تأیید کرد، همچنین با افزایش دما به 773°K گروه عاملی مواد آلی رفته رفته از ساختار حذف شدند. نتایج دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) نشان داد که نانوذرات CuFe_2O_4 و CdFe_2O_4 رفتار فرومغناطیس و نانوذرات MgFe_2O_4 رفتار سوپراپارامغناطیس دارند. توزیع مجدد کاتیون‌ها، سبب شد که ساختار فریت‌ها به سمت ترکیبی شدن بروند به طوریکه ساختار فریت کادمیم از اسپینل عادی به اسپینل ترکیبی و ساختار فریت مس از اسپینل وارون به اسپینل ترکیبی تغییر یافتند در حالیکه ساختار فریت منیزیم از یک حالت ترکیبی به حالت ترکیبی دیگری گذار می‌یابد. تشدید پارامغناطیسی الکترون (EPR) وجود الکترون‌های جفت نشده را برای CuFe_2O_4 ، MgFe_2O_4 و CdFe_2O_4 نشان داد. همچنین با استفاده از تشدید پارامغناطیسی الکترون (EPR) عرض قله-دره (ΔH_{pp})، میدان مغناطیسی تشدید (H_r) و ضریب g اندازه‌گیری شد. در نهایت باید خاطر نشان کنیم که روش عملیات گرمایی علاوه بر اینکه روشی کم هزینه‌ای می‌باشد، دارای سرعت بالایی بوده و سازگار با محیط زیست نیز می‌باشد که می‌توان سایر فریت‌ها را با این روش تولید نمود.

نانوذرات، فاکتور g نیز افزایش می‌یابد. به طور کلی در فریت‌ها مقادیر (ΔH_{pp}) و ضریب g ناشی از برهم‌کنش دوقطبی-دوقطبی و برهم‌کنش تبدالی بالا می‌باشد [۲۰]. همچنین جدول (۱) نشان می‌دهد که مقادیر میدان مغناطیسی تشدید (H_r) برای فریت منیزیم از 24400 به 24160 A/m، برای فریت مس از 192000 به 155600 A/m و در نهایت برای فریت کادمیم از 258800 به 230400 A/m کاهش می‌یابد. بر طبق معادله $g = h\nu / \beta H_r$ که در آن h ثابت پلانک و ν فرکانس میکروویو و β مگنتون بوهر است، هنگامی که ضریب g افزایش می‌یابد، میدان مغناطیسی تشدید کاهش می‌یابد. اضافه شدن یون‌ها Fe^{3+} به جایگاه A برهم‌کنش فوق تبدالی را افزایش می‌دهد که منجر به افزایش میدان داخلی و در نتیجه کاهش میدان مغناطیسی تشدید می‌شود [۱۰، ۹].



شکل ۱۳ | طیف EPR برای نانوذرات فریت منیزیم



شکل ۱۴ | طیف EPR برای نانوذرات فریت مس

مراجع

- [1] R.C.OHandly, Modern Magnetic Materials. 2000.
- [2] A.Goldman, Modern Ferrite Technology. 2006.
- [3] D.H.Chen, X.R.He, "Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method, Mater" Res. Bull., vol.36, pp.108809-1377, 2001.
- [4] K.V.P.M. Shafi, Y. Koltypin, A. Gedanken, R. Prozorov, J. Balogh, J. Lendvai, "Sonochemical preparation of nanosized amorphous $NiFe_2O_4$ particles" , J. Phys. Chem., vol.101, pp.6409-6414, 1997.
- [5] V.Sankaranarayana, C.Sreekumar, "Precursor synthesis and microwave processing Of nickel ferrite nanoparticles", Curr. Appl. Phys., vol.3, pp.205-208, 2003.
- [6] P.Deb, A. Basumallick, S. Das, "Controlled synthesis of monodispersed superparamagnetic nickel ferrite nanoparticles", Solid State Commun., vol.142, pp.702-705, 2003.
- [7] M.G.Naseri, E.B.Saion, S.Setayeshi, "The effect and roles of PVP on the phase composition, morphology and magnetic property of cobalt ferrite nanoparticles prepared by thermal treatment method", Fibers Polym., vol.13, pp.831-836, 2012.
- [8] M.G.Naseri, H.A.Ahangar, M.H.A.Ara, E.B.Saion, A.H.Shaari, "Super-paramagnetic magnesium ferrite nanoparticles fabricated by a simple, thermal-treatment method" Journal of Magnetism and Magnetic Materials., vol.350, pp. 11280-147, 2014.
- [9] M.G. Naseri, E.B. Saion, H.A. Ahangar, A.H. Shaari, Fabrication, " characterization and magnetic properties of copper ferrite nanoparticles prepared by a simple, thermal-treatment method" Materials Research Bulletin., vol.48, pp.1439-1446, 2014.
- [10] M.Naseri, "Optical and magnetic properties of monophasic cadmium ferrite ($CdFe_2O_4$) nano structure prepared by thermal treatment method", Journal of Magnetism and Magnetic Materials., vol.392, pp.107-113, 2014.
- [11] K.Maaz, A.Mumtaz, S.K.Hasanain, A.Ceylan, "Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) nanoparticles prepared by wetchemical route", J. Magn. Magn. Mater., vol. 308, pp.289-295, 2007.
- [12] A.Sutka, G.Mezinskis, D.Jakovlevs, V.Korsak, "Sol-gel combustion synthesis of $CdFe_2O_4$ ferrite by using various reducing agents", J. Aust. Ceram.Soc., vol.49, pp.10880-140, 2013.
- [13] K.N.Harish, H.S.Bhojya Naik, P.N. Prashanth kumar, R. Viswanath, "Synthesis, enhanced optical and photocatalytic study of Cd-Zn ferrites under sunlight", Catal. Sci. Technol., vol.2, pp.1033-1039, 2013.
- [14] M.G. Naseri, E.B.Saion, H.A.Ahangar, M.Hashim, A.H.Shaari, "Simple preparation and characterization of nickel ferrite nanocrystals by a thermal treatment method", Powder Technology., vol.212, pp.80-88, 2013.
- [15] M.G.Naseri, H.M. Kamari, A.Dehzangi, A. Kamalianfar, E. B. Saion, " Fabrication of an oval chromium iron oxide ($Cr_2Fe_6O_{12}$) nanoparticles by thermal-treatment method ", J. Magn. Mater., vol.389, pp.113-119, 2012.
- [16] J.Z. Msomi, "Structural and magnetic changes induced by high energy ball milling of $CdFe_2O_4$ ", Magn. Magn. Mater., vol.336, pp. 61-65, 2013
- [17] F.S.Li, L.Wang, J.B.Wang, Q.G.Zhou, X.Z. Zhou, "H.P Kunkel, G. Williams, Site preference of Fe in nanoparticles of $ZnFe_2O_4$ ", J. Magn. Magn. Mater., vol. 268, pp.332-339, 2013.
- [18] M.G.Naseri, E.B.Saion, M.Hashim, A.H.Shari, H.A.Ahangar, "Synthesis and characterization of zinc ferrite nanoparticles by a thermal treatment method", Solid State Commun., vol. 151, pp.1031-1035, 2011.

- [19] S.Maensiri,M.Sangmanee,A.Wiengmoon, "Magnesium ferrite ($MgFe_2O_4$) nanostructures fabricated by electrospinning", *Nanoscale Research Letters*,vol.4,pp.221–228, 2009.
- [20] M.G.Naseri,E.B.Saion,H.A.Ahangar, A.H. Shaari,M.Hashim,"Simple synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles by a thermal treatment method",*Journal of Nano materials*.,vol.2010,2010.
- [21] M.G.Naseri,E.B.Saion,H.A.Ahangar,M. Hashim, A.H.Shaari,"Synthesis and characterization of manganese ferrite nanoparticles by thermal treatment method", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*.,vol.323 ,pp.1745–1749, 2011
- [22] Y.Ichianagi, M.Kubota, S.Moritake, Y. Kanazawa,T.Yamada, T.Uehashi, "Magnetic properties of Mg-ferrite nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*.,vol.310, pp.2378–2380,2007.
- [23] M.G.Naseri,M.K.Halimah,A.Dehzangi, A. Kamalianfar, E.B.Saion, B.Y.Majlis, "A comprehensive overview on the structure and comparison of magnetic properties of nano crystalline synthesized by a thermal treatment method", *J. Phys. Chem. Solids* .,vol. 6000,pp. 315–327, 2007.
- [24] M.G. Naseri, R.Ghasemi, "Structure and physical properties of $Fe_6O_8/baFe_6O_{11}$ nanostructure", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*.,vol.406,pp.200–206,201

The Study of Properties of the Ferrite Nanoparticles Synthesized by Thermal Treatment Method

Mahmoud Naseri* | Ehsan Naderi | Elias Saion

1. Department of Physics, Faculty of science, Malayer University, Malayer Iran
2. Department of Physics, Faculty of science, Universiti Putra Malaysia, Malaysia

Abstract

In this research, magnesium ferrite, copper ferrite and cadmium ferrite nanoparticles were synthesized by thermal treatment method by using a solution that contained poly(vinyl alcohol) (PVA). The structural characteristics of the calcined samples were determined by X-ray diffraction (XRD) that the results confirmed the presence of crystal phases in the all ferrite nanoparticles. Field emission scanning electron microscope (FESEM) obtained the particle sizes of the 5 to 8, 10 to 33 and 47 to 138 nm for magnesium ferrite, copper ferrite and cadmium ferrite nanoparticles respectively. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) confirmed the presence of metal oxide bands for the all calcined samples. Moreover, FT-IR spectra showed that the modes which related to organic compounds removed in more than 773 K. Magnetic properties such as saturation magnetization (M_s) and magnetic coercivity (H_c) were obtained at room temperature by using a vibrating sample magnetometer (VSM) which demonstrated cadmium and copper ferrites had ferromagnetic behaviors and magnesium ferrite had superparamagnetic. Electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy showed the existence of unpaired electrons for the all ferrite nanoparticles and measured the peak-to-peak line width (ΔH_{pp}), the resonant magnetic field (H_r) and the g-factor values.

Keywords

Thermal treatment; Poly vinyl alcohol; Ferromagnetic; Superparamagnetic; Unpaired electrons