

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

۱۲۹۸۷۵



دانشگاه اصفهان

دانشکده علوم

گروه فیزیک

## پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی فیزیک گرایش ماده چگال

تهیه‌ی مکانوشیمیایی پودرهای نانومتری فریت نیکل-روی جانشانی شده با مس و بررسی ویژگی‌های مغناطیسی آنها

استاد راهنما:

دکتر جمشید عمیقیان

گروه فیزیک  
شعبه مازک

۱۳۸۸/۱۰/۲۷

پژوهشگر:

اعظم پرنده

تیر ماه ۱۳۸۷

۱۲۹۸۷۵

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات  
و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه  
متعلق به دانشگاه اصفهان است.

شورای نگارش پایان نامه  
در حالت شکر است  
تخصصیات تکمیلی دانشگاه اصفهان



دانشگاه اصفهان

دانشکده علوم

گروه فیزیک

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی فیزیک گرایش ماده چگال خانم اعظم پرنده  
تحت عنوان

تهیه‌ی مکانوشیمیایی پودرهای نانومتری فریت نیکل-روی جانشانی شده با مس و بررسی  
ویژگی‌های مغناطیسی آن‌ها

در تاریخ ۱۳۸۷/۴/۲۴ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه عالی به تصویب نهایی رسید.

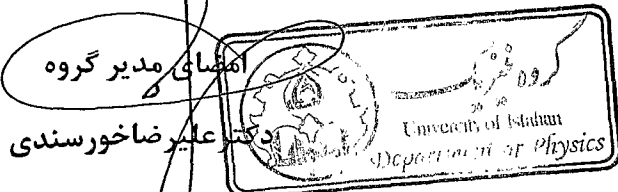
امضا  
عصب

۱- استاد راهنمای پایان‌نامه دکتر جمشید عمیقیان با مرتبه‌ی علمی استاد

۲- استاد داور داخل گروه دکتر مرتضی مظفری با مرتبه‌ی علمی استادیار

۳- استاد داور خارج از گروه دکتر فتح‌الله کریمزاده با مرتبه‌ی علمی دانشیار

امضا  
نیر



سپاس خدای را که هر چه دارم از لطف اوست.

لازم می دانم از کسانی که در کلیه ی مراحل تحصیلی و در این کار پژوهشی مرا یاری نموده اند و به گونه ای در به ثمر رساندن این مهم سهمیه بوده اند قدردانی کنم. از استاد ارجمندم، جناب آقای دکتر عمیقیان که در طول مراحل این تحقیق از راهنمایی های ارزنده شان استفاده کردم تشکر می نمایم.

از جناب آقای دکتر مرتضی مظفری و جناب آقای دکتر فتح الله کریم زاده که زحمت مطالعه و داوری این پایان نامه را تقبل نمودند سپاسگزارم.

امید است این پایان، آغازی باشد بر تلاش های علمی و تحقیقاتی آینده ام.

اعظم پرنده

تیر ماه ۸۷

تقديم به:

پدر و مادر عزيزم

## چکیده

ویژگی های مطلوب الکتریکی و مغناطیسی فریت های نیکل-روی سبب شده این مواد کاربرد فراوانی در صنعت و تکنولوژی داشته باشند.

در این پژوهش پودرهای نانومتری فریت های نیکل-روی جانشانی شده با مس با فرمول عمومی  $Ni_{0.5-x}Zn_{0.5}Cu_xFe_2O_4$  به ازای جانشانی های  $(x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4)$  از طریق فرآیند مکانوشیمیایی همراه با عملیات حرارتی مناسب تهیه شدند.

فاز کامل نانوفریت های اسپینل پس از ۲۰ ساعت آسیاب کاری پر انرژی SPEX و ۱ ساعت پخت در دمای مناسب  $650^\circ C$  به دست آمد.

اندازه ی بلورک های نمونه ها با استفاده از فرمول شرر (با در نظر گرفتن تصحیحات لازم) در گستره ی نانومتری به دست آمد.

نتایج اندازه گیری های مغناطیسی نمونه ها حاکی از بیشینه شدن مقدار مغناطش اشباعی به ازای جانشانی  $x = 0.2$  و کاهش نیروی وادارندگی و دمای کوری با افزایش جانشانی مس است.

به منظور بررسی تأثیر اندازه ی ذرات بر خواص مغناطیسی نمونه ها، نمونه ی کپه ای  $Ni_{0.2}Zn_{0.5}Cu_{0.3}Fe_2O_4$  با روش متداول سرامیکی، پس از ۱ ساعت پخت مخلوط پودری مواد اولیه در دمای  $950^\circ C$  تهیه شد. نتایج حاکی از افزایش مغناطش اشباعی و دمای کوری و کاهش نیروی وادارندگی نمونه ی کپه ای نسبت به نمونه ی نانومتری است. در این پژوهش نانو پودرهای فریت  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  و  $Ni_{0.1}Zn_{0.5}Cu_{0.4}Fe_2O_4$  تنها با استفاده از فرآیند آسیاب کاری و بدون هیچ گونه عملیات حرارتی به ترتیب پس از ۳۸ و ۲۰ ساعت آسیاب کاری به دست آمدند. نتایج حاکی از تأثیر مس در کاهش کمیته ی زمان آسیاب کاری برای تهیه ی فاز فریت است. افزایش فاز فریت با افزایش میزان جانشانی مس در نمونه های ۲۰ ساعت آسیاب کاری شده نیز تأییدی است بر این مطلب که نتیجه ای مهم در راستای تشکیل فاز چنین فریت هایی است.

نتایج اندازه گیری های مغناطیسی حاکی از وجود همزمان نانو ذرات ابرپارامغناطیس و فری مغناطیس در نمونه ی  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  تهیه شده با فرآیند آسیاب کاری است. نیروی وادارندگی و دمای کوری این نمونه نسبت به نمونه ی تهیه شده با فرآیند مکانوشیمیایی که همراه با عملیات حرارتی بود، افزایش یافت.

تغییرات ویژگی های مغناطیسی نمونه ها با توجه به اندازه ی ذرات و تأثیر روش ساخت بر خواص و توزیع کاتیونی نمونه ها توجیه شد.

**کلید واژه ها:** نانوفریت، فریت های نیکل-روی جانشانی شده، فرآیند مکانوشیمیایی، مغناطش اشباعی، دمای کوری، نیروی وادارندگی.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: نانو فریت‌ها
۱	مقدمه.....
۲	۱-۱ فریت‌ها.....
۲	۲-۱ ساختار فریت‌ها.....
۳	۳-۱ فریت‌های اسپینل.....
۴	۴-۱ توزیع کاتیونی فریت‌های اسپینل.....
۴	۵-۱ منشأ نظم مغناطیسی فریت‌ها.....
۶	۶-۱ توانایی نگهداری پسماند مغناطیسی در فریت‌های اسپینل.....
۷	۷-۱ نظریه‌ی میدان مولکولی فریت‌های اسپینل.....
۹	۸-۱ تغییر ویژگی‌های مغناطیسی فریت‌ها در ابعاد نانو.....
۹	۱-۸-۱ تغییر مغناطش اشباعی.....
۱۰	۲-۸-۱ تغییر نیروی وادارندگی.....
۱۱	۹-۱ روش‌های تهیه‌ی نانو فریت‌ها.....

## فصل دوم: فرآیند مکانوشیمیایی و تأثیر آن بر ساختار و میکروساختار نانوفریت‌ها

۱۳	مقدمه.....
۱۴	۱-۲ فرآیند مکانوشیمیایی.....
۱۵	۱-۱-۲ موادخام.....
۱۵	۲-۱-۲ عملیات آسیاب‌کاری.....
۱۵	۱-۲-۱-۲ فعال‌سازی مکانیکی.....
۱۶	۱-۲-۱-۲ تئوری‌های فرآیند مکانوشیمیایی.....
۱۸	۳-۲-۱-۲ وسایل مورد استفاده برای فعال‌سازی مکانیکی.....
۱۸	۴-۲-۱-۲ متغیرهای فرآیند آسیاب‌کاری.....
۱۸	الف) نوع آسیاب.....



عنوان	صفحه
ب) ظروف آسیاب.....	۱۹
پ) سرعت آسیاب کاری.....	۱۹
ت) زمان آسیاب کاری.....	۲۰
ث) محیط آسیاب کاری.....	۲۰
ج) نسبت وزنی گلوله به پودر.....	۲۱
چ) مقدار پرشدن مخزن آسیاب.....	۲۲
ح) اتمسفر آسیاب کاری.....	۲۲
خ) عوامل کنترل کننده‌ی فرآیند.....	۲۳
د) دمای آسیاب کاری.....	۲۴
۳-۱-۲ عملیات حرارتی.....	۲۴
۲-۲ تغییرات ساختار و ریزساختار نانوفریت‌ها طی فرآیند طی فرآیند آسیاب کاری و عملیات حرارتی.....	۲۵
۱-۲-۲ تأثیر فرآیند آسیاب کاری بر پارامترهای ساختاری و ریزساختاری نانوفریت‌ها.....	۲۶
۱-۱-۲-۲ تغییرات اندازه‌ی بلورک‌ها و تنش‌های شبکه‌ای فازهای مختلف.....	۲۶
۲-۱-۲-۲ تغییرات مقدار فازهای مختلف.....	۲۷
۳-۱-۲-۲ تغییرات پارامترهای شبکه‌ای فازهای مختلف.....	۲۷
۲-۲-۲ تأثیر عملیات حرارتی بر پارامترهای ساختاری و ریزساختاری نانوفریت‌ها.....	۲۸

### فصل سوم: مروری بر فریت‌های نیکل-روی و جانشانی‌های آن‌ها

مقدمه.....	۲۹
۱-۳ فریت‌های اسپینلی مخلوط روی.....	۳۰
۲-۳ فریت‌های مخلوط نیکل-روی.....	۳۱
۱-۲-۳ فریت نیکل.....	۳۱
۲-۲-۳ فریت روی.....	۳۱
۳-۲-۳ فریت‌های نیکل-روی.....	۳۲
۳-۳ ویژگی‌های مغناطیسی فریت‌های نیکل-روی.....	۳۲

عنوان	صفحه
۴-۳ کاربردهای فریت‌های نیکل-روی.....	۳۳
۵-۳ جانمایی کاتیون‌های فریت‌های نیکل-روی.....	۳۳
۱-۵-۳ جانمایی کاتیون‌های سه ظرفیتی آهن $Fe^{3+}$ در فریت‌های نیکل-روی.....	۳۴
۱-۱-۵-۳ جانمایی کاتیون‌های $Fe^{3+}$ توسط کاتیون‌های کروم $Cr^{3+}$ .....	۳۴
۲-۱-۵-۳ جانمایی کاتیون‌های $Fe^{3+}$ توسط کاتیون‌های $Y^{3+}$ ، $Gd^{3+}$ و یا $Eu^{3+}$ .....	۳۵
۲-۵-۳ جانمایی کاتیون‌های دو ظرفیتی نیکل $Ni^{2+}$ و روی $Zn^{2+}$ در فریت‌های نیکل-روی.....	۳۶
۱-۲-۵-۳ جانمایی کاتیون‌های $Ni^{2+}$ و $Zn^{2+}$ توسط کاتیون‌های $Co^{2+}$ ، $Cu^{2+}$ و $Mg^{2+}$ .....	۳۶
۲-۲-۵-۳ جانمایی کاتیون‌های $Ni^{2+}$ و $Zn^{2+}$ توسط کاتیون‌های $Be^{2+}$ و $Cu^{2+}$ .....	۳۷
۶-۳ جانمایی انجام‌شده در این پایان‌نامه.....	۳۹
۱-۶-۳ ویژگی‌های مغناطیسی فریت‌های نیکل-روی-مس ( $Ni_{0.5-x}Zn_{0.5}Cu_xFe_2O_4$ ).....	۳۹
۲-۶-۳ تأثیر مس بر خواص فیزیکی فریت‌های نیکل-روی.....	۳۹

### فصل چهارم: فرآیندهای آزمایشی

مقدمه.....	۴۱
۱-۴ وسایل و تجهیزات.....	۴۱
۱-۱-۴ وسایل و تجهیزات استفاده‌شده جهت تهیه نمونه‌ها.....	۴۲
۱-۱-۱-۴ ترازوی دیجیتالی.....	۴۲
۲-۱-۱-۴ هاون دستی.....	۴۲
۳-۱-۱-۴ آسیاب گلوله‌ای پرانرژی اسپکس.....	۴۲
۴-۱-۱-۴ کوره الکتریکی.....	۴۳
۵-۱-۱-۴ پرس هیدرولیکی.....	۴۳
۶-۱-۱-۴ قالب.....	۴۳
۲-۱-۴ دستگاه‌ها و تجهیزات استفاده‌شده جهت اندازه‌گیری‌ها.....	۴۳
۱-۲-۱-۴ دستگاه پراش پرتو $X$ .....	۴۴
۲-۲-۱-۴ روش اندازه‌گیری توسط دستگاه پراش پرتو $X$ .....	۴۴

عنوان	صفحه
۳-۲-۱-۴ پرمیامتر.....	۴۶
۴-۲-۱-۴ روش اندازه گیری پارامترهای مغناطیسی توسط دستگاه پرمیامتر.....	۴۶
۵-۲-۱-۴ دستگاه LCR سنج.....	۴۷
۶-۲-۱-۴ روش اندازه گیری دمای کوری با LCR سنج.....	۴۷
۷-۲-۱-۴ دستگاه STA (TGA - DTA).....	۴۸
۸-۲-۱-۴ روش اندازه گیری دمای تشکیل فاز فریت توسط دستگاه STA.....	۴۸
۲-۴ مواد خام.....	۴۸
۳-۴ تهیه ی پودرهای نانومتری فریت های نیکل-روی جانشانی شده با مس از طریق فرآیند مکانوشیمیایی.....	۴۹
۴-۴ تهیه ی پودرهای نمونه ی کپه ای نیکل-روی جانشانی شده با مس از طریق روش متداول سرامیکی.....	۵۱

## فصل پنجم: نتایج و بحث

مقدمه.....	۵۲
۱-۵ نتایج حاصل از فرآیند مکانوشیمیایی.....	۵۳
۱-۱-۵ نتایج الگوهای XRD ی نمونه های $M_4$ و $M_0$ .....	۵۳
۲-۱-۵ نتایج آزمایش های (TGA - DTA) جهت تعیین دمای پخت برای تهیه ی نمونه های $MH_0 - MH_4$ .....	۵۵
۳-۱-۵ نتایج الگوهای XRD ی نمونه های $MH_0 - MH_4$ .....	۵۷
۴-۱-۵ تأثیر مس بر روند تشکیل محصول در فرآیند مکانوشیمیایی.....	۵۹
۵-۱-۵ نتایج اندازه گیری های مغناطیسی نمونه های $MH_0 - MH_4$ .....	۵۹
۱-۵-۱-۵ نتایج مربوط به منحنی های $B - H$ نمونه های $MH_0 - MH_4$ .....	۵۹
۲-۵-۱-۵ نتایج مربوط به اندازه گیری دماهای کوری نمونه های $MH_0 - MH_4$ .....	۶۲
۶-۱-۵ نتایج مربوط به اندازه گیری های مغناطیسی نمونه ی $M_0$ و مقایسه ی آنها با نتایج مربوط به نمونه ی $MH_0$ .....	۶۴
۱-۶-۱-۵ نتایج مربوط به منحنی $B - H$ نمونه ی $M_0$ .....	۶۴
۲-۶-۱-۵ نتایج مربوط به دمای کوری نمونه ی $M_0$ .....	۶۶
۲-۵ نتایج حاصل از روش متداول سرامیکی.....	۶۶

عنوان	صفحه
۱-۲-۵ نتایج حاصل از الگوی $XRD$ .....	۶۶
۲-۲-۵ نتایج اندازه‌گیری‌های مغناطیسی نمونه‌ی $C_3$ و مقایسه‌ی آن‌ها با نتایج مربوط به نمونه‌ی $MH_3$ .....	۶۷
۱-۲-۲-۵ نتایج مربوط به منحنی $B - H$ نمونه‌ی $C_3$ .....	۶۷
۲-۲-۲-۵ نتایج مربوط به دمای کوری نمونه‌ی $C_3$ .....	۶۸
نتایج کلی.....	۶۹
پیشنهادات.....	۷۰
منابع و مأخذ.....	۷۱

## فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱ یاخته‌ی قراردادی فریت اسپینل و جایگاه‌های چهاروجهی و هشت وجهی.....	۳
شکل ۲-۱ بر هم کنش‌های تبادلی مستقیم، تبادلی غیر مستقیم و ابرتبادلی.....	۵
شکل ۳-۱ نمایی از بر هم کنش‌های ابرتبادلی.....	۶
شکل ۴-۱ ضخامت $t$ مربوط به لایه‌ی مرده، برای یک ذره‌ی کروی به قطر $D$ .....	۱۰
شکل ۵-۱ منحنی شماتیک تغییرات نیروی وادارندگی با قطر ذرات.....	۱۱
شکل ۱-۲ مدل ماگما-پلازما برای تنش‌های ضربه‌ای وارده بر ذرات.....	۱۶
شکل ۲-۲ دیاگرام عام برای واکنش‌های مکانوشیمیایی.....	۱۷
شکل ۱-۳ تغییرات گشتاور مغناطیسی با افزایش جانشانی روی.....	۳۰
شکل ۲-۳ تغییرات مغناطش اشباعی، میدان‌های وادارندگی (در دمای اتاق) و دمای کوری نمونه‌های فریتی نیکل-روی بدون جانشانی و جانشانی‌شده توسط کاتیون‌های خاکی کمیاب.....	۳۶
شکل ۳-۳ وابستگی مغناطش اشباعی نمونه‌ها به مقدار جانشانی $x$ در فریت $(Ni_{0.3}Zn_{0.7})_{1-x}Me_xFe_2O_4$ هنگامی که $Me = Be$ یا $Cu$ و برای فریت $Ni_{1-y}Zn_yFe_2O_4$ اگر $x = 0$ .....	۳۸
شکل ۴-۳ وابستگی دمایی پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌ها برای مقادیر مختلف جانشانی $x$ در فریت $(Ni_{0.3}Zn_{0.7})_{1-x}Me_xFe_2O_4$ .....	۳۸
شکل ۱-۵ الگوهای $XRD$ ی مربوط به محصول الف) ۱۰ ساعت، ب) ۱۵ ساعت و ج) ۲۰ ساعت آسیاب‌کاری در تهیه‌ی نمونه‌ی $M_0$ .....	۵۳
شکل ۲-۵ الگوهای $XRD$ ی مربوط به محصول الف) ۲۴ ساعت، ب) ۲۸ ساعت و ج) ۳۲ ساعت د) ۳۸ ساعت آسیاب‌کاری در تهیه‌ی نمونه‌ی $M_0$ .....	۵۴
شکل ۳-۵ الگوهای $XRD$ ی مربوط به محصول الف) ۳۸ ساعت و ب) ۲۰ ساعت آسیاب‌کاری به ترتیب در تهیه‌ی نمونه‌های $M_0$ و $M_4$ .....	۵۴
شکل ۴-۵ منحنی‌های الف) $TGA$ و ب) $DTA$ مربوط به محصول ۲۰ ساعت آسیاب‌کاری‌شده در تهیه‌ی نمونه‌ی $MH_0$ .....	۵۶
شکل ۵-۵ الگوهای $XRD$ محصول ۲۰ ساعت آسیاب‌کاری شده مخلوط پودرهای مواد اولیه در تهیه‌ی نمونه‌های فریتی الف) $MH_0$ ، ب) $MH_1$ ، ج) $MH_2$ ، د) $MH_3$ ، ر) $MH_4$ .....	۵۷

- شکل ۵-۶ الگوهای  $XRD$  ی مخلوط پودرهای مواد اولیه پس از ۲۰ ساعت آسیاب کاری همراه با پخت در دمای  $650^{\circ}C$  به مدت ۱ ساعت در تهیهی نمونه‌های فریتی الف)  $MH_0$ ، ب)  $MH_1$ ، ج)  $MH_2$ ، د)  $MH_3$ ، ر)  $MH_4$ ..... ۵۸
- شکل ۵-۷ نمودار تغییرات ثابت شبکه‌ی نمونه‌های فریتی  $MH_0 - MH_4$  بر حسب میزان جانشانی مس..... ۵۸
- شکل ۵-۸ منحنی  $B - H$  مربوط به نمونه‌ی  $MH_0$ ..... ۶۰
- شکل ۵-۹ منحنی  $B - H$  مربوط به نمونه‌ی  $MH_1$ ..... ۶۰
- شکل ۵-۱۰ منحنی  $B - H$  مربوط به نمونه‌ی  $MH_2$ ..... ۶۰
- شکل ۵-۱۱ منحنی  $B - H$  مربوط به نمونه‌ی  $MH_3$ ..... ۶۱
- شکل ۵-۱۲ منحنی  $B - H$  مربوط به نمونه‌ی  $MH_4$ ..... ۶۱
- شکل ۵-۱۳ نمودارهای تغییرات القابیدگی بر حسب دما مربوط به نمونه‌های الف)  $MH_0$ ، ب)  $MH_1$ ، ج)  $MH_2$ ، د)  $MH_3$ ، ر)  $MH_4$ ..... ۶۳
- شکل ۵-۱۴ منحنی  $B - H$  مربوط به نمونه‌ی  $M_0$ ..... ۶۴
- شکل ۵-۱۵ نمودار تغییرات القابیدگی بر حسب دمای مربوط به نمونه‌ی  $M_0$ ..... ۶۶
- شکل ۵-۱۶ الگوی  $XRD$  ی نمونه‌ی کپه‌ای  $C_3$  پس از ۱ ساعت پخت مخلوط پودری مواد اولیه در دمای  $950^{\circ}C$ ..... ۶۷
- شکل ۵-۱۷ منحنی  $B - H$  مربوط به نمونه‌ی  $C_3$ ..... ۶۷
- شکل ۵-۱۸ نمودار تغییرات القابیدگی بر حسب دمای مربوط به نمونه‌ی  $C_3$ ..... ۶۸

## فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۳۲.....	جدول ۱-۳ توزیع یونی در فریت‌های روی، نیکل و نیکل-روی
۳۵.....	جدول ۲-۳ نتایج اندازه گیری های مغناطیسی نمونه‌های $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{2-x}Cr_xO_4$ به ازای $(x = 0, 0.1)$
۵۰.....	جدول ۳-۳ اطلاعات حاصل از منحنی‌های پسماند نمونه‌های تک‌فاز شده و پخته‌شده در دمای $500^\circ C$
۳۷.....	به مدت یک ساعت
۵۱.....	جدول ۱-۴ معرفی کد شناسایی نمونه‌های تهیه شده
۵۹.....	جدول ۱-۵ داده‌های مربوط به محاسبه‌ی میانگین اندازه‌ی بلورک های نمونه‌های $MH_0 - MH_4$
۵۹.....	جدول ۲-۵ داده‌های مربوط به ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌های $MH_0 - MH_4$
۶۲.....	جدول ۳-۵ داده‌های مربوط به دمای کوری نمونه‌های $MH_0 - MH_4$
۶۵.....	جدول ۴-۵ داده‌های مربوط به ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌های $MH_0$ و $M_0$
۶۸.....	جدول ۵-۵ داده‌های مربوط به ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌های $MH_3$ و $C_3$

## فصل اول

### نانو فریت‌ها

#### مقدمه

ده‌ها سال است که فریت‌ها از جنبه‌های گوناگون دانش و فناوری بررسی شده‌اند. این دسته از مواد به دلیل داشتن ویژگی‌های الکتریکی و مغناطیسی مناسب، به طور گسترده در صنعت و تکنولوژی به کار می‌روند [۱]. اهمیت و کاربرد فریت‌ها از یک طرف و پیشرفت شگرف فن آوری نانو (نانو تکنولوژی) در سال‌های اخیر، سبب شده تا امروزه پژوهش‌های فراوانی بر تهیه و تولید نانوفریت‌های با ویژگی‌های جدیدتر و مطلوب‌تر انجام شود.

می‌توان گفت نانو، دنیایی است با ابعادی در محدوده  $10^{-9}$  متر. با کشف پدیده‌ها و فرآیندهای جالب در این مقیاس و ساخت ابزارهای تجربی جدید و دقیق و نیز انجام شبیه‌سازی‌ها، پیشرفت‌های وسیعی در تولید نانو ذره‌ها، مواد نانوساختار و نانو ابزارها صورت گرفته است، که نانوفریت‌ها از این امر مستثنی نیستند. در واقع با ساخت مواد در مقیاس نانو، می‌توان به ویژگی‌هایی دست یافت که با ویژگی‌های حالت حجیم این مواد بسیار متفاوت است. با تولید ساختارهایی در مقیاس نانو امکان کنترل ویژگی‌های ذاتی مواد از جمله دمای ذوب، ویژگی‌های مغناطیسی و ... به وجود می‌آید [۲ و ۳].



## ۱-۱ فریت‌ها

فریت‌ها دسته‌ی مهمی از مواد فری مغناطیس می‌باشند که زیر یک دمای خاص به نام دمای کوری<sup>۱</sup> دارای مغناطش ذاتی<sup>۲</sup> هستند و بالای این دما به مواد پارامغناطیس تبدیل می‌شوند [۴]. از نقطه نظر مقاومت الکتریکی، فریت‌ها برخلاف مواد فرو مغناطیس فلزی و آلیاژهای آن‌ها، دارای مقاومت الکتریکی بزرگی هستند و به همین جهت در میدان‌های متغیر با زمان، نسبت به مواد فرو مغناطیس فلزی، تلفات انرژی ناشی از جریان‌های گردابی در آن‌ها ناچیز می‌باشد. تلفات مزبور متناسب با مجذور فرکانس میدان است. لذا اهمیت کوچک بودن این جریان‌ها در فرکانس‌های بالا برای محدود نگاه داشتن تلفات مشخص می‌گردد [۵]. این خواص و دیگر خواص الکتریکی و مغناطیسی مطلوب این دسته از مواد سبب کاربرد فراوان آن‌ها در صنعت و تکنولوژی شده است.

## ۲-۱ ساختار فریت‌ها

فریت‌های مغناطیسی با توجه به ساختاری بلوری آن‌ها به سه دسته تقسیم می‌شوند:

**گارنت‌ها:** این دسته از فریت‌ها دارای فرمول عمومی  $3M_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$  می‌باشند و به گارنت مغناطیسی یا فریت‌های مایکروویو نیز شهرت دارند. یون‌های فلزی  $M$  در این ترکیب، در مقایسه با دو ساختار دیگر سه ظرفیتی هستند. در گارنت‌های مغناطیسی،  $M^{3+}$  به طور معمول ایتیم  $Y^{3+}$  یا یکی از یون‌های خاکی کمیاب نظیر  $Gd^{3+}$  می‌باشد [۶].

**فریت‌های شش‌گوشی:** این دسته از فریت‌ها دارای فرمول عمومی  $MO \cdot 6Fe_2O_3$  می‌باشند که در آن‌ها  $M$  نماینده‌ی کاتیون‌های دو ظرفیتی عناصر قلیایی خاکی از قبیل  $Pb^{2+}$ ،  $Sr^{2+}$  و  $Br^{2+}$  و یا ترکیبی از آن‌هاست [۷].

**فریت‌های اسپینل<sup>۳</sup> (مکعبی):** از آنجایی که فریت به کار رفته در این پژوهش، جزء این دسته از فریت‌هاست، در بخش‌های بعدی به طور مفصل به معرفی آن‌ها می‌پردازیم.

<sup>1</sup> Curie Temperature

<sup>2</sup> Spontaneous Magnetization

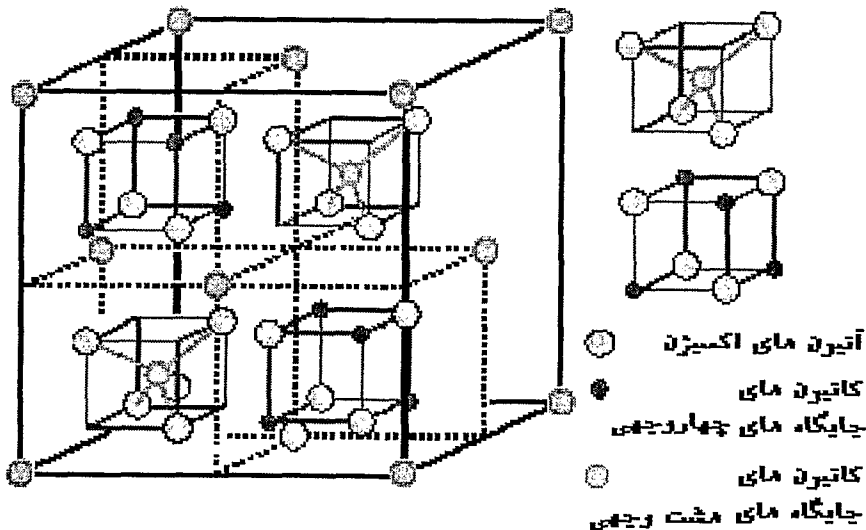
<sup>3</sup> Spinel Ferrites

### ۳-۱ فریت‌های اسپینل

این دسته از فریت‌ها به دلیل هم ساختار بودن با ماده‌ی معدنی اسپینل با فرمول  $MgAl_2O_4$  که اولین بار توسط براگک و نیشیکاوا به دست آمده، اسپینل نام گرفته‌اند [۸].

کوچک‌ترین یاخته‌ی شبکه‌ی اسپینلی دارای تقارن مکعبی و شامل هشت مولکول  $MO \cdot Fe_2O_3$  یا  $MFe_2O_4$  است، که  $M$  نماینده‌ی یک یون دو ظرفیتی مثل  $Co^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Li^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}$  و یا در بیشتر مواقع ترکیبی از این یون‌ها است.

یون‌های نسبتاً بزرگ اکسیژن در این مواد تشکیل یک شبکه‌ی  $fcc$  می‌دهند، در حالی که کاتیون‌های فلزی مکان‌های بین‌نشین<sup>۴</sup> را اشغال می‌کنند. در این ساختار تنگ پکیده دو نوع جایگاه وجود دارد، که عبارتند از جایگاه‌های چهار وجهی<sup>۵</sup>  $A$  و هشت وجهی<sup>۶</sup>  $B$  که به ترتیب با ۴ و ۶ یون اکسیژن احاطه شده‌اند (شکل ۱-۱). در یاخته‌ی قراردادی مکعبی مذکور، ۶۴ جایگاه چهار وجهی و ۳۲ جایگاه هشت وجهی وجود دارد که به دلیل حفظ تعادل بار الکتریکی شبکه، به ترتیب تنها با ۸ و ۱۶ یون فلزی اشغال می‌شوند. از این ۲۴ یون، ۸ یون عدد کاتیون دو ظرفیتی و ۱۶ عدد، کاتیون سه ظرفیتی هستند [۹].



شکل ۱-۱ یاخته‌ی قراردادی فریت اسپینل و جایگاه‌های چهار وجهی و هشت وجهی

<sup>4</sup> Interstitial Positions

<sup>5</sup> Tetrahedral Sites

<sup>6</sup> Octahedral Sites

### ۴-۱ توزیع کاتیونی فریت‌های اسپینل

برخی از عواملی که در توزیع کاتیون‌های فلزی در جایگاه‌های  $A$  و  $B$  تأثیر دارند، عبارتند از الف) شعاع یونی، ب) پیکر بندی الکترونی و ج) انرژی الکتروستاتیکی (تأثیر این عوامل در مرجع [۱۰] آمده است). این عوامل سبب می‌شوند بعضی کاتیون‌ها تمایل بیشتری برای اشغال کردن یکی از جایگاه‌های  $A$  و  $B$  داشته باشند. ساختارهایی که در آن‌ها هشت کاتیون دو ظرفیتی در هشت جایگاه چهاروجهی و شانزده کاتیون سه ظرفیتی آهن در شانزده جایگاه هشت وجهی جای می‌گیرند را اسپینل عادی<sup>۷</sup> گویند.

ساختارهایی که در آن‌ها هشت کاتیون دو ظرفیتی در هشت جایگاه از شانزده جایگاه هشت وجهی قرار بگیرند و شانزده کاتیون سه ظرفیتی آهن بین جایگاه‌های باقی مانده  $A$  و  $B$  به طور یکسان توزیع شوند را اسپینل وارون<sup>۸</sup> گویند. با در نظر گرفتن فرم کلی زیر:



چنانچه  $\lambda = 1$  باشد اسپینل وارون است و چنانچه  $\lambda = 0$  باشد اسپینل عادی است. در اکثر موارد حالت میانی  $(0 < \lambda < 1)$  اتفاق می‌افتد. در این دسته از فریت‌ها، کاتیون‌های دو و سه ظرفیتی هم در جایگاه‌های چهار وجهی و هم در جایگاه‌های هشت وجهی قرار دارند.

البته تجربه نشان داده که چگونگی توزیع کاتیونی در جایگاه‌های چهار وجهی و هشت وجهی به شرایط و روش تهیه ی فریت نیز بستگی دارد [۱۱].

### ۵-۱ منشأ نظم مغناطیسی فریت‌ها

همان‌طور که گفته شد فریت‌ها، دسته‌ای مهم از مواد فری مغناطیس هستند. مواد فری مغناطیس در حضور میدان مغناطیس خارجی، گشتاور مغناطیسی قابل توجهی از خود نشان می‌دهند و با حذف میدان باز هم دارای یک گشتاور مغناطیسی خواهند بود. برهم‌کنش‌های یون‌های مغناطیسی در این مواد سبب ایجاد برهم‌کنش‌های دو قطبی-دو قطبی<sup>۹</sup>، تبادل<sup>۱۰</sup> و ابر تبادل<sup>۱۱</sup> می‌شوند. این برهم‌کنش‌ها به اندازه‌ای قوی هستند که می‌توانند سبب ایجاد همسویی متقابل در گشتاورهای مغناطیسی شوند. هنگامی که فرآیندهایی نظیر انرژی ارتعاشی

<sup>7</sup> Normal Spinel

<sup>8</sup> Inverse Spinel

<sup>9</sup> Dipole-Dipole Interaction

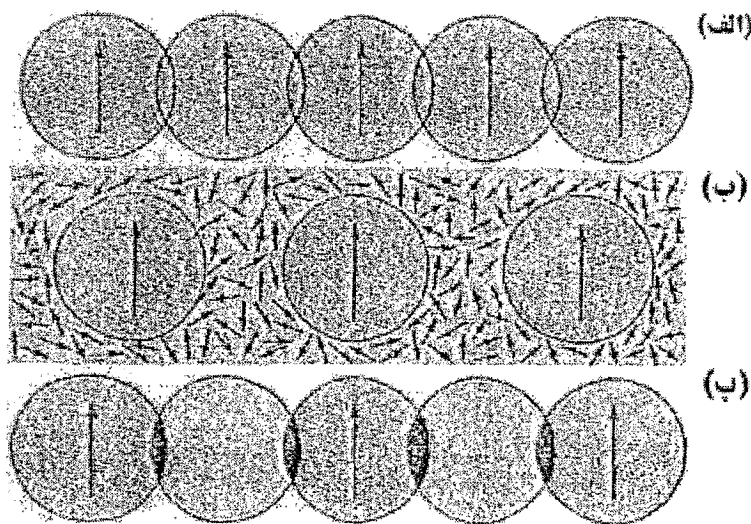
<sup>10</sup> Exchange Interaction

<sup>11</sup> Superexchange Interaction

گرمایی بزرگ‌تر از انرژی برهم کنش‌های مذکور شود، این برهم کنش‌ها از بین رفته و منجر به تضعیف نظم مغناطیسی این مواد می‌شود [۱۲].

برهم کنش‌های دو قطبی-دو قطبی: آشکارترین برهم کنش یون‌های مغناطیسی، تأثیر میدان مغناطیسی یک دو قطبی بر دو قطبی همسایه اش است. نکته‌ای که باید به آن توجه داشت این است که این برهم کنش‌ها، جز در دماهای بسیار پایین، خیلی ضعیف هستند و می‌توان از آن‌ها صرف‌نظر کرد [۱۳].

برهم کنش‌های تبادلی و ابرتبادلی: بسته به چگونگی همپوشانی توزیع بار دو یون مغناطیسی همسایه، برهم کنش این یون‌ها را تبادلی مستقیم، تبادلی غیر مستقیم و یا ابرتبادلی گویند (شکل ۱-۲). اگر همپوشانی توزیع بارهای دو یون مغناطیسی مجاور، به طور مستقیم و بدون واسطه صورت گیرد این برهم کنش را برهم کنش تبادلی مستقیم گویند. اگر برهم کنش از طریق الکترون‌های رسانش صورت گیرد، برهم کنش را تبادلی غیرمستقیم و اگر برهم کنش از طریق یک یون غیر مغناطیسی صورت گیرد، برهم کنش را ابرتبادلی گویند [۱۴].



شکل ۱-۲ برهم کنش‌های تبادلی مستقیم، تبادلی غیر مستقیم و ابرتبادلی (به ترتیب از بالا به پایین) [۱۴].

برهم کنش‌های ابرتبادلی منشأ نظم فری مغناطیسی هستند. در فریت‌ها برهم کنش‌های ابرتبادلی بین کاتیون‌های مغناطیسی به واسطه ی الکترون‌های آنیون‌های غیر مغناطیسی اکسیژن ما بین آن‌ها صورت می‌گیرد [۱۵].