





شماره پایان نامه : ۹۳۱۴۹۲۰۳

دانشگاه شهید چمران اهواز

دانشکده علوم

گروه فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک حالت جامد تجربی

عنوان:

ساخت و بررسی خواص مغناطیسی و ساختاری نانوذرات هگزا فیریت سرب

نگارنده:

زهرا عراقی رستمی

استاد راهنما:

دکتر سید ابراهیم موسوی قهفرخی

استاد مشاور:

دکتر ایرج کاظمی نژاد

تیر ماه ۹۳

## چکیده

نام خانوادگی: عراقی رستمی	نام: زهرا	شماره دانشجویی: ۹۰۱۴۹۰۱
عنوان پایان‌نامه: ساخت و بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی نانوذرات هگزافریت سرب به روش سل-ژل		
استاد راهنما: دکتر سید ابراهیم موسوی قهفرخی		استاد مشاور: دکتر ایرج کاظمی نژاد
درجه تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: فیزیک	گرایش: حالت جامد تجربی
دانشگاه: شهید چمران اهواز	دانشکده: علوم پایه	گروه: فیزیک
تاریخ فارغ التحصیلی: تیر ماه ۱۳۹۳		
کلید واژه‌ها: هگزافریت سرب، نانوذرات مغناطیسی، سل-ژل، دمای پخت، زمان پخت، pH، نسبت مولی، ریخت شناسی، مغناطش اشباع، میدان وادارندگی.		
<p>فریت‌های هگزائگونال نوع M با فرمول عمومی <math>MFe_{12}O_{19}</math> که در آن <math>M=(Ba,Sr,Pb)</math> می‌باشد، جزء مواد مغناطیسی دائمی هستند. این فریت‌ها به دلیل خواص جالب از قبیل مغناطش اشباع، ناهمسانگردی تک محوری و وادارندگی مغناطیسی بالا بسیار مورد توجه می‌باشند. هگزافریت سرب به دلیل داشتن دمای بلوری شدن پایین‌تر نسبت به دو نمونه‌ی مشابه خود، بسیار مورد توجه واقع شده است. در این پایان‌نامه، پس از ساخت نانوذرات هگزافریت سرب (<math>PbFe_{12}O_{19}</math>) به روش سل-ژل تأثیر دما، زمان، pH و نسبت مولی آهن به سرب بر خواص ساختاری، ریخت‌شناسی و مغناطیسی نانوذرات <math>PbFe_{12}O_{19}</math> مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی اثر pH و نسبت مولی آهن به سرب بر خواص نانوذرات <math>PbFe_{12}O_{19}</math>، نمونه‌هایی با ۸، ۷، ۶، ۵، ۳ pH و نسبت‌های مولی ۱۴ و ۱۲، ۱۱، ۱۰، ۸ <math>Fe/Pb=</math> تهیه گردید. خواص ساختاری، ریخت‌شناسی و مغناطیسی نانوذرات <math>PbFe_{12}O_{19}</math> توسط توزین حرارتی (TG/DTA)، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، تصاویر (SEM)، طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، مورد بررسی قرار گرفت. همچنین پارامترهای مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده به وسیله‌ی مغناطو-سنج نمونه ارتعاشی (VSM) و LCR متر در دمای اتاق اندازه‌گیری شد. نتایج نشان می‌دهند که بهترین دما و زمان پخت برای تهیه‌ی نانوذرات <math>PbFe_{12}O_{19}</math> دمای <math>800^{\circ}C</math> به مدت ۳ ساعت می‌باشد.</p>		

یکی از حوزه‌هایی که فنآوری نانو اثر فراوانی بر پیشرفت آن داشته است، مغناطیس و مواد مغناطیسی می‌باشد. با ورود نانوفنآوری به علم و صنعت مغناطیس، بهبود زیادی در کیفیت این دسته از مواد ایجاد شده است. صنایع پزشکی و بیولوژی یکی از زمینه‌های بزرگ برای استفاده از نانومغناطیس‌ها هستند که در آن‌ها نانوفنآوری و زیست‌فنآوری با هم تلاقی پیدا می‌کنند. علاوه بر این موارد، نانومغناطیس‌ها در صنایع نظامی، رایانه، برق و خودرو نیز کاربرد دارند. در بسیاری از کاربردهایی که ذکر گردید، محصولات نانومغناطیس وارد بازار شده‌اند. متأسفانه در کشور ما به علت ضعف ارتباط با صنعت و عدم آشنایی تولیدکننده‌ها با فنآوری نانو، تولید نانومغناطیس‌ها در سطح گسترده مورد توجه قرار نگرفته است. امروزه بیشترین استفاده از نانومغناطیس‌ها به تولید نانوپودرهای مغناطیسی مربوط می‌شود. البته در کنار این پودرها، قطعه‌های مغناطیسی نیز مورد استفاده هستند، از آن‌جا که با کاهش ابعاد ذرات پودر، کیفیت قطعه‌های مغناطیسی هم بهبود می‌یابد، لذا بیشتر بر روی پودرها تکیه می‌شود. ساخت پودرهای مغناطیسی در ابعاد نانو، انقلابی عظیم در صنعت مغناطیس ایجاد نموده است. نانوذرات مغناطیسی به ویژه هگزاferیت‌ها به دلیل خواص ویژه خود از قبیل مغناطش اشباع بالا، پسماند مغناطیسی، ناهمسانگردی تک محوری و وادارندگی مغناطیسی بالا بسیار مورد توجه می‌باشند. امروزه این دسته از فریت‌ها به عنوان آهنرباهای دائمی، دستگاه‌های فرکانس‌های بالا، ارتباطات بی‌سیم در فرکانس‌های میکروموجی، بخش‌های الکترونیکی، ضبط صوت‌های مغناطیسی و موتورهای dc مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از بین سه فریت هگزاferیت نوع M هگزاferیت سرب خیلی کمتر از دو نوع دیگر مورد بررسی قرار گرفته است. اخیراً این نوع فریت ( $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) مورد توجه زیادی قرار گرفته، چرا که نسبت به دو نمونه مشابه خود دارای دمای بلوری شدن پایین‌تری می‌باشد. این ویژگی موجب شد که در این پایان‌نامه به ساخت و بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی این ترکیب پرداخته شود. در راستای این اهداف، فصل اول شامل مقدمه‌ای بر فنآوری نانو و خواص مغناطیسی نانوذرات مغناطیسی می‌باشد. فصل دوم، به معرفی انواع فریت‌های مغناطیسی پرداخته شده است. در فصل سوم به کارهای انجام شده قبلی، روش به کار گرفته شده جهت ساخت نانوذرات  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ ، فعالیت‌های آزمایشی انجام شده و همچنین معرفی روش‌ها و دستگاه‌هایی که برای بررسی نتایج این پروژه مورد استفاده قرار گرفته‌اند، پرداخته شده است. در فصل چهارم به بررسی و تحلیل نتایج حاصل از فعالیت‌های آزمایشگاهی انجام گرفته و ارائه پیشنهادهایی جهت پروژه‌های آینده پرداخته شده است.

## فهرست مطالب

فصل اول- مقدمه‌ای بر فنآوری نانو و خواص مغناطیسی.....	۱
۱-۱ تاریخچه‌ی فنآوری نانو.....	۲
۲-۱ تعریف فنآوری نانو.....	۳
۳-۱ تعریف نانوذرات.....	۴
۴-۱ روش‌های کلی در تهیه‌ی نانوذرات.....	۵
۱-۴-۱ روش بالا به پایین.....	۶
۲-۴-۱ روش پایین به بالا.....	۶
۵-۱ مقدمه‌ای بر مغناطیس و مواد مغناطیسی.....	۶
۱-۵-۱ تاریخچه‌ی مغناطیس.....	۶
۲-۵-۱ چگالی شار میدان مغناطیسی و مغناطش.....	۷
۳-۵-۱ پذیرفتاری ( $\chi$ ) و نفوذپذیری مغناطیسی ( $\mu$ ).....	۹
۴-۵-۱ حلقه‌ی پسماند مغناطیسی.....	۱۰
۶-۱ انواع مواد مغناطیسی.....	۱۱
۱-۶-۱ دیامغناطیس.....	۱۱
۲-۶-۱ پارامغناطیس.....	۱۲
۳-۶-۱ فرومغناطیس.....	۱۴
۴-۶-۱ پادفرومغناطیس.....	۱۵
۵-۶-۱ فری مغناطیس.....	۱۵
۷-۱ ناهمسانگردی.....	۱۶
۱-۷-۱ ناهمسانگردی شکل.....	۱۷
۲-۷-۱ ناهمسانگردی مغناطوبلورین.....	۱۷
۳-۷-۱ ناهمسانگردی تک‌محوری.....	۱۹

۱۹	۸-۱ خاصیت مغناطیسی مواد در ابعاد نانو
۲۱	<b>فصل دوم- معرفی فریت‌های مغناطیسی</b>
۲۲	۱-۲ فریت‌ها
۲۲	۲-۲ انواع فریت‌ها
۲۳	۳-۲ ساختار بلورین فریت‌ها
۲۴	۴-۲ فریت‌های مکعبی
۲۷	۱-۴-۲ فریت‌های اسپینلی مستقیم
۲۷	۲-۴-۲ فریت‌های اسپینلی معکوس
۲۸	۳-۴-۲ فریت‌های اسپینلی جزئی معکوس یا مخلوط
۲۹	۵-۲ فریت‌های هگزاگونالی
۳۱	۱-۵-۲ فریت‌های هگزاگونالی نوع M
۳۹	۲-۵-۲ فریت‌های هگزاگونالی نوع W
۴۰	۳-۵-۲ فریت‌های هگزاگونالی نوع X
۴۱	۴-۵-۲ فریت‌های هگزاگونالی نوع Y
۴۲	۵-۵-۲ فریت‌های هگزاگونالی نوع Z
۴۴	۶-۵-۲ فریت‌های هگزاگونالی نوع U
۴۴	۷-۵-۲ فریت‌های هگزاگونالی دیگر
۴۴	۸-۵-۲ کاربردهایی از فریت‌های هگزاگونال
۴۵	۶-۲ گارنت‌ها
۴۸	<b>فصل سوم- ساخت نانوذرات هگزا فریت سرب (<math>PbFe_{12}O_{19}</math>)</b>
۴۹	۱-۳ اهداف تحقیق
۴۹	۲-۳ مقدمه
۴۹	۱-۲-۳ سنتز احتراقی در دمای پایین
۵۰	۲-۲-۳ روش ژل سیتراتی
۵۰	۳-۲-۳ روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی

۵۱	..... ۴-۲-۳ روش‌های آبی-حرارتی و حلالی-حرارتی
۵۱	..... ۵-۲-۳ میکرو و نانوامولسیون
۵۲	..... ۳-۳ سل- ژل
۵۳	..... ۱-۳-۳ انواع ژل‌ها
۵۴	..... ۲-۳-۳ انواع فرآیند سل- ژل
۵۴	..... ۳-۳-۳ عوامل مؤثر بر فرآیند
۵۵	..... ۴-۳-۳: مزایا و معایب روش سل- ژل
۵۵	..... ۴-۳ کارهای انجام شده قبلی
۵۹	..... ۵-۳ فعالیتهای آزمایشگاهی انجام گرفته
۵۹	..... ۱-۵-۳ ساخت نانوذرات هگزافریت سرب تک فاز $PbFe_{12}O_{19}$ به روش سل- ژل
۶۱	..... ۶-۳ روش‌های متداول مشخصه‌یابی و آنالیز محصولات نانو
۶۲	..... ۱-۶-۳ آنالیز فازی و شاخصه‌های ساختاری نمونه‌ها
۶۳	..... ۲-۶-۳ بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌ها
۶۳	..... ۳-۶-۳ اسپکتروفتومتری مادون قرمز-تبدیل فوریه (FT-IR)
۶۴	..... ۴-۶-۳ بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌ها
۶۴	..... ۵-۶-۳ بررسی برخی از خواص مغناطیسی از جمله نفوذپذیری مغناطیسی ( $\mu$ ) و ضریب القای مغناطیسی
۶۶	..... سیم‌پیچ (L)
۶۶	..... ۱-۵-۶-۳ معرفی دستگاه LCR متر
۶۷	..... ۲-۵-۶-۳ اندازه‌گیری خواص نمونه‌ها با استفاده از دستگاه LCR متر
۶۷	..... ۱-۲-۵-۶-۳ نفوذپذیری مغناطیسی ( $\mu$ )
۶۷	..... ۳-۵-۶-۳ آماده‌سازی نمونه برای آنالیز LCR متر
۶۹	..... فصل چهارم - بررسی و تحلیل نتایج اندازه‌گیری‌های انجام شده
۷۰	..... ۱-۴ مقدمه
۷۰	..... ۲-۴ بررسی نتایج حاصل از آنالیز توزین حرارتی (TG/DTA)
۷۱	..... ۳-۴ بررسی اثر دمای پخت بر خواص ساختاری نانوذرات $PbFe_{12}O_{19}$

۷۲	..... FT-IR نتایج حاصل از طیف
۷۵	..... (XRD) نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس
۸۰	..... نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای نمونه‌های تهیه شده در دماهای پخت متفاوت
۸۳	..... (VSM) نتایج حاصل از مغناطوسنج نمونه ارتعاشی
۸۸	..... (۵-۳-۴) نتایج حاصل از بررسی خواص مغناطیسی با استفاده از دستگاه LCR متر
۹۱	..... (۴-۴) بررسی اثر زمان پخت بر خواص ساختاری و ریزساختاری نانوذرات $PbFe_{12}O_{19}$
۹۱	..... (۱-۴-۴) نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)
۹۵	..... (۲-۴-۴) نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای نمونه‌های تهیه شده در زمان‌های پخت متفاوت
۹۸	..... (۳-۴-۴) بررسی نتایج FT-IR نمونه‌ها
۹۹	..... (۴-۴-۴) نتایج حاصل از مغناطوسنج نمونه ارتعاشی (VSM)
۱۰۳	..... (۵-۴-۴) نتایج حاصل از بررسی خواص مغناطیسی با استفاده از دستگاه LCR متر
۱۰۶	..... (۵-۴) بررسی اثر pH بر خواص ساختاری و ریزساختاری نانوذرات $PbFe_{12}O_{19}$
۱۰۶	..... (۱-۵-۴) نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)
۱۰۸	..... (۲-۵-۴) نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۱۱۳	..... (۳-۵-۴) نتایج حاصل از مغناطوسنج نمونه ارتعاشی (VSM)
۱۱۶	..... (۴-۵-۴) نتایج حاصل از بررسی خواص مغناطیسی با استفاده از دستگاه LCR متر
۱۱۹	..... (۶-۴) بررسی تأثیر نسبت مولی آهن به سرب بر خواص ساختاری و ریزساختاری نانوذرات $PbFe_{12}O_{19}$
۱۱۹	..... (۱-۶-۴) نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)
۱۲۲	..... (۲-۶-۴) نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای نمونه‌های تهیه شده در نسبت‌های مولی مختلف
۱۲۴	..... (۳-۶-۴) نتایج حاصل از مغناطوسنج نمونه ارتعاشی (VSM)
۱۲۹	..... (۴-۶-۴) نتایج حاصل از بررسی خواص مغناطیسی با استفاده از دستگاه LCR متر

## فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۱۱	شکل ۱-۱: حلقه پسماند مواد فرو و یا فری مغناطیس
۱۲	شکل ۲-۱: منحنی تغییرات پذیرفتاری مغناطیسی بر حسب دما مواد دیامغناطیس
۱۳	شکل ۳-۱: منحنی تغییرات پذیرفتاری مغناطیسی بر حسب دما مواد پارامغناطیس
۱۷	شکل ۴-۱: منحنی تغییرات ثابت ناهمسانگردی شکل بر حسب نسبت $\frac{c}{a}$
۲۰	شکل ۵-۱: منحنی وادارندگی مغناطیسی بر حسب اندازه ذرات
۲۳	شکل ۱-۲: نحوه چینش لایه‌ها در ساختار fcc
۲۵	شکل ۲-۲: نمایی از جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی در ساختار فریت مکعبی
۲۵	شکل ۳-۲: نمایی از یک ساختار اسپینلی
۳۳	شکل ۴-۲: ساختار بلوری هگزا فریت باریم
۳۵	شکل ۵-۲: نمایی از جایگاه‌های بلوری متفاوت در سلول واحد هگزا فریت نوع M
۳۶	شکل ۶-۲: نمایی از بلوک‌های ساختمانی که در این شکل الف) بلوک S، ب) بلوک R و ج) بلوک T..
۳۸	شکل ۷-۲: ساختار بلوری سلول واحد فریت هگزاگونالی نوع M
۳۸	شکل ۸-۲: نمایی دو بعدی از چگونگی بلوک‌های ساختمانی S و R در فریت هگزاگونال نوع M
۴۰	شکل ۹-۲: ساختمان بلوری فریت هگزاگونال نوع W
۴۲	شکل ۱۰-۲: ساختمان بلوری فریت هگزاگونال نوع Y
۴۳	شکل ۱۱-۲: ساختمان بلوری فریت هگزاگونال نوع Z
۴۵	شکل ۱۲-۲: گروهی از کاربردهای فریت‌های هگزاگونال
۴۷	شکل ۱۳-۲: ساختار بلوری گارنت و نمایی از جایگاه‌های مختلف در این ساختار
۶۴	شکل ۱-۳: نمایی شماتیک از نحوه کار دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز
۶۵	شکل ۲-۳: نمایی از دستگاه مغناطوسنج نمونه ارتعاشی
۷۱	شکل ۱-۴: منحنی TG/DTA پودر اولیه
۷۲	شکل ۲-۴: طیف FT-IR ژل خشک
۷۲	شکل ۳-۴: طیف FT-IR نانوذرات $PbFe_{12}O_{19}$ در دمای $600^{\circ}C$
۷۳	شکل ۴-۴: طیف FT-IR نانوذرات $PbFe_{12}O_{19}$ در دمای $700^{\circ}C$
۷۳	شکل ۵-۴: طیف FT-IR نانوذرات $PbFe_{12}O_{19}$ در دمای $800^{\circ}C$
۷۳	شکل ۶-۴: طیف FT-IR نانوذرات $PbFe_{12}O_{19}$ در دمای $850^{\circ}C$

- شکل ۴-۷: طیف FT-IR نانوذرات  $PbFe_{12}O_{19}$  در دمای  $1000^{\circ}C$  ..... ۷۴
- شکل ۴-۸: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های پخت شده در دماهای (الف):  $700^{\circ}C$ ، (ب):  $750^{\circ}C$  ..... ۷۶
- شکل ۴-۹: نمودار حجم سلول واحد نانوذرات  $PbFe_{12}O_{19}$  بر حسب دمای پخت ..... ۸۰
- شکل ۴-۱۰: نمودار متوسط اندازه ریزبلورک‌های نانوذرات  $PbFe_{12}O_{19}$  بر حسب دمای پخت ..... ۸۰
- شکل ۴-۱۱: تصویر SEM نانوذرات  $PbFe_{12}O_{19}$  در دمای  $700^{\circ}C$  با زمان پخت ۲ ساعت ..... ۸۱
- شکل ۴-۱۲: تصویر SEM نانوذرات  $PbFe_{12}O_{19}$  در دمای  $750^{\circ}C$  با زمان پخت ۲ ساعت ..... ۸۱
- شکل ۴-۱۳: تصویر SEM نانوذرات  $PbFe_{12}O_{19}$  در دمای  $800^{\circ}C$  با زمان پخت ۲ ساعت ..... ۸۲
- شکل ۴-۱۴: تصویر SEM نانوذرات  $PbFe_{12}O_{19}$  در دمای  $850^{\circ}C$  با زمان پخت ۲ ساعت ..... ۸۲
- شکل ۴-۱۵: تصویر SEM نانوذرات  $PbFe_{12}O_{19}$  در دمای  $900^{\circ}C$  با زمان پخت ۲ ساعت ..... ۸۳
- شکل ۴-۱۶: (الف): منحنی پسماند مغناطیسی نانوذرات  $PbFe_{12}O_{19}$  و (ب): منحنی مغناطش بر حسب میدان خارجی به ازای دماهای پخت مختلف ..... ۸۴
- شکل ۴-۱۷: منحنی پذیرفتاری مغناطیسی نانوذرات  $PbFe_{12}O_{19}$  با دماهای پخت مختلف ..... ۸۸
- شکل ۴-۱۸: نمودار ضریب القای سیم‌پیچ بر حسب فرکانس برای نانوذرات  $PbFe_{12}O_{19}$  با دماهای پخت مختلف ..... ۹۰
- شکل ۴-۱۹: نمودار نفوذپذیری مغناطیسی بر حسب فرکانس برای نانوذرات  $PbFe_{12}O_{19}$  با دماهای پخت مختلف ..... ۹۱
- شکل ۴-۲۰: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های پخت شده در دمای  $800^{\circ}C$  با زمان‌های پخت (الف): ۲، (ب):  $2/5$  و (ج): ۳ ساعت و هم چنین در دمای  $850^{\circ}C$  با زمان‌های پخت (د): ۱، (ه):  $1/5$  و (و): ۲ ساعت ..... ۹۳
- شکل ۴-۲۱: تصویر SEM نانوذرات  $PbFe_{12}O_{19}$  در دمای  $800^{\circ}C$  با زمان پخت ۲ ساعت ..... ۹۵
- شکل ۴-۲۲: تصویر SEM نانوذرات  $PbFe_{12}O_{19}$  در دمای  $800^{\circ}C$  با زمان پخت  $2/5$  ساعت ..... ۹۶
- شکل ۴-۲۳: تصویر SEM نانوذرات  $PbFe_{12}O_{19}$  در دمای  $800^{\circ}C$  با زمان پخت ۳ ساعت ..... ۹۶
- شکل ۴-۲۴: تصویر SEM نانوذرات  $PbFe_{12}O_{19}$  در دمای  $850^{\circ}C$  با زمان پخت ۱ ساعت ..... ۹۷
- شکل ۴-۲۵: تصویر SEM نانوذرات  $PbFe_{12}O_{19}$  در دمای  $850^{\circ}C$  با زمان پخت  $1/5$  ساعت ..... ۹۷
- شکل ۴-۲۶: تصویر SEM نانوذرات  $PbFe_{12}O_{19}$  در دمای  $850^{\circ}C$  با زمان پخت ۲ ساعت ..... ۹۸
- شکل ۴-۲۷: طیف FT-IR نانوذرات  $PbFe_{12}O_{19}$  در دمای  $850^{\circ}C$  با زمان پخت ۱ ساعت ..... ۹۹
- شکل ۴-۲۸: طیف FT-IR نانوذرات  $PbFe_{12}O_{19}$  در دمای  $800^{\circ}C$  با زمان پخت ۳ ساعت ..... ۹۹
- شکل ۴-۲۹: (الف): منحنی پسماند مغناطیسی نانوذرات  $PbFe_{12}O_{19}$  و (ب): منحنی مغناطش بر حسب میدان خارجی در دمای  $800^{\circ}C$  با زمان‌های پخت مختلف ..... ۱۰۰
- شکل ۴-۳۰: (الف): منحنی پسماند مغناطیسی نانوذرات  $PbFe_{12}O_{19}$  و (ب): منحنی مغناطش بر حسب

- ..... میدان خارجی در دمای  $850^{\circ}\text{C}$  با زمان‌های پخت مختلف
- ۱۰۳ شکل ۴-۳۱: منحنی پذیرفتاری مغناطیسی نانوذرات  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  در دما و زمان‌های پخت مختلف .....
- شکل ۴-۳۲: نمودار ضریب القای سیم‌پیچ بر حسب فرکانس برای نانوذرات  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  با دما و زمان-  
 های پخت مختلف .....
- ۱۰۵ شکل ۴-۳۳: نمودار نفوذپذیری مغناطیسی بر حسب فرکانس برای نانوذرات  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  با دما و زمان-  
 های پخت مختلف .....
- ۱۰۵ شکل ۴-۳۴: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در pH های مختلف (الف): ۱، ۸، (ب): ۳، (ج): ۵، (د):  
 ۶، (ه): ۷ و (و): ۸ در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت .....
- ۱۰۷ شکل ۴-۳۵: تصویر SEM نانوذرات  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  با  $\text{pH}=1/8$  .....
- ۱۱۰ شکل ۴-۳۶: تصویر SEM نانوذرات  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  با  $\text{pH}=3$  .....
- ۱۱۱ شکل ۴-۳۷: تصویر SEM نانوذرات  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  با  $\text{pH}=5$  .....
- ۱۱۱ شکل ۴-۳۸: تصویر SEM نانوذرات  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  با  $\text{pH}=6$  .....
- ۱۱۲ شکل ۴-۳۹: تصویر SEM نانوذرات  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  با  $\text{pH}=7$  .....
- ۱۱۲ شکل ۴-۴۰: تصویر SEM نانوذرات  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  با  $\text{pH}=8$  .....
- ۱۱۳ شکل ۴-۴۱: منحنی پسماند مغناطیسی نانوذرات  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  و (ب): منحنی مغناطش بر حسب  
 میدان خارجی در pH های مختلف .....
- ۱۱۴ شکل ۴-۴۲: منحنی پذیرفتاری مغناطیسی نانوذرات  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  با pH های مختلف .....
- ۱۱۶ شکل ۴-۴۳: نمودار ضریب القای سیم‌پیچ بر حسب فرکانس برای نانوذرات  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  با pH های  
 مختلف .....
- ۱۱۸ شکل ۴-۴۴: نمودار نفوذپذیری مغناطیسی بر حسب فرکانس برای نانوذرات  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  با مقادیر pH  
 مختلف .....
- ۱۱۸ شکل ۴-۴۵: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های پخت شده با نسبت‌های مولی مختلف در دمای  $800^{\circ}\text{C}$   
 به مدت ۳ ساعت .....
- ۱۲۰ شکل ۴-۴۶: تصویر SEM نانوذرات  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  و زمان پخت ۳ ساعت با نسبت  
 مولی ۸ .....
- ۱۲۲ شکل ۴-۴۷: تصویر SEM نانوذرات  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  و زمان پخت ۳ ساعت با نسبت  
 مولی ۱۰ .....
- ۱۲۳ شکل ۴-۴۸: تصویر SEM نانوذرات  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  و زمان پخت ۳ ساعت با نسبت  
 مولی ۱۲ .....
- ۱۲۳ شکل ۴-۴۹: تصویر SEM نانوذرات  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  و زمان ۳ ساعت با نسبت مولی ۱۴ ..
- ۱۲۴ شکل ۴-۵۰: (الف): منحنی پسماند مغناطیسی نانوذرات  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  و (ب): منحنی مغناطش بر حسب

- ..... میدان خارجی با نسبت‌های مولی مختلف
- ۱۲۸ شکل ۴-۵۱: منحنی پذیرفتاری مغناطیسی نانوذرات  $PbFe_{12}O_{19}$  با نسبت‌های مولی مختلف .....
- شکل ۴-۵۲: نمودار نفوذپذیری مغناطیسی بر حسب فرکانس برای نانوذرات  $PbFe_{12}O_{19}$  با نسبت‌های
- ۱۳۰ ..... مولی مختلف
- شکل ۴-۵۳: نمودار ضریب القای سیم‌پیچ بر حسب فرکانس برای نانوذرات  $PbFe_{12}O_{19}$  با نسبت‌های
- ۱۳۰ ..... مولی مختلف

## فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۱۸	جدول ۱-۱: مقادیر کسینوس‌های جهت برای راستاهای متفاوتی از ساختار مکعبی .....
۲۶	جدول ۱-۲: معرفی جایگاه‌های کاتیون‌ها در ساختارهای مکعبی .....
۳۰	جدول ۲-۲: انواع فریت‌های هگزاگونال .....
۳۲	جدول ۳-۲: مقایسه بعضی از ویژگی‌های هگزا فریت‌های نوع M .....
۳۵	جدول ۴-۲: معرفی جایگاه‌های $Fe^{3+}$ در ساختار هگزاگونال نوع M .....
۳۷	جدول ۵-۲: نحوه قرارگیری اسپین‌ها در بلوک‌های ساختمانی S, R و T .....
۵۵	جدول ۱-۳: مزایا و معایب روش سل - ژل .....
۵۶	جدول ۲-۳: معرفی کارهای انجام شده قبلی .....
۶۰	جدول ۳-۳: جرم مواد اولیه برای تولید ۵ گرم $PbFe_{12}O_{19}$ .....
۷۹	جدول ۱-۴: پارامترهای شبکه هگزاگونال (a, c)، نسبت $c/a$ ، حجم سلول واحد ( $V_{cell}$ )، درصد فازهای موجود در نمونه و اندازه بلورک‌ها (D) و نانو ذرات $PbFe_{12}O_{19}$ در دماهای پخت مختلف .....
۸۵	جدول ۲-۴: خواص مغناطیسی نانو ذرات $PbFe_{12}O_{19}$ با دماهای پخت مختلف .....
۸۹	جدول ۳-۴: خواص دی‌الکتریک نانو ذرات $PbFe_{12}O_{19}$ ( $\epsilon'$ ، $\epsilon''$ ( $\frac{\Omega}{H(Hz)}$ )، $\sigma_{ac}(\Omega-m)^{-1}$ و $L(mH)$ و $\mu(\frac{H}{m})$ ) با دماهای مختلف در محدوده فرکانس ۱ تا ۲۰۰kHz) .....
۹۴	جدول ۴-۴: پارامترهای شبکه هگزاگونال (a, c)، نسبت $c/a$ ، حجم سلول واحد ( $V_{cell}$ )، درصد فازهای موجود در نمونه و اندازه نانوبلورک‌های (D) نانو ذرات $PbFe_{12}O_{19}$ در دما و زمان‌های پخت مختلف .....
۱۰۲	جدول ۵-۴: خواص مغناطیسی نانو ذرات $PbFe_{12}O_{19}$ در دما و زمان‌های پخت مختلف .....
۱۰۴	جدول ۶-۴: خواص مغناطیسی نانو ذرات $PbFe_{12}O_{19}$ ( $L(mH)$ و $\mu(\frac{H}{m})$ ) با دما و زمان‌های پخت مختلف در محدوده فرکانس ۱ تا ۲۰۰kHz) .....
۱۰۸	جدول ۷-۴: پارامترهای شبکه هگزاگونال (a, c)، نسبت $c/a$ ، حجم سلول واحد ( $V_{cell}$ )، درصد فازهای موجود در نمونه و اندازه نانوبلورک‌های (D) و متوسط اندازه ذرات $PbFe_{12}O_{19}$ در pHهای مختلف ..
۱۱۵	جدول ۸-۴: خواص مغناطیسی نانو ذرات $PbFe_{12}O_{19}$ با pHهای مختلف تهیه شده دمای $800^{\circ}C$ به - مدت ۳ ساعت .....
۱۱۷	جدول ۹-۴: خواص مغناطیسی نانو ذرات $PbFe_{12}O_{19}$ ( $L(mH)$ و $\mu(\frac{H}{m})$ ) با pHهای مختلف در محدوده فرکانس ۱ تا ۲۰۰kHz) .....
۱۲۱	جدول ۱۰-۴: پارامترهای شبکه هگزاگونال (a, c)، نسبت $c/a$ ، حجم سلول واحد ( $V_{cell}$ )، درصد فازهای موجود در نمونه و اندازه نانوبلورک‌های (D) نانو ذرات $PbFe_{12}O_{19}$ با نسبت‌های مولی مختلف .....

- ۱۲۶ ..... جدول ۴-۱۱: خواص مغناطیسی نانوذرات  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  با نسبت‌های مولی مختلف
- جدول ۴-۱۲: خواص مغناطیسی نانوذرات  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $L(\text{mH})$  و  $\mu(\frac{\text{H}}{\text{m}})$ ) با نسبت‌های مولی مختلف
- ۱۲۹ ..... در محدوده فرکانس ۱ تا  $200\text{kHz}$ .....

# **فصل اول**

**مقدمه‌ای بر فناوری نانو**

**و خواص مغناطیسی**

## ۱-۱ تاریخچه‌ی فنآوری نانو<sup>۱</sup>

بشر از همان ابتدای تاریخ به مقیاس‌های خیلی بزرگ و خیلی کوچک در طبیعت توجه داشته است که این توجه بیشتر در محدوده‌ی نیازهای روزمره‌اش بوده است. با رشد جمعیت و محدود شدن منابع انرژی توجه به منابع جدید زیاد شده و با رشد دانش بشری توجه به مقیاس‌های بسیار کوچک افزایش یافته است [۱]. مشخص نیست که برای اولین بار چه زمانی بشر از موادی با اندازه‌ی نانو استفاده کرده است. مشهور است که در قرن چهارم پس از میلاد شیشه سازان رومی شیشه‌هایی حاوی فلزاتی با اندازه‌ی نانو را می‌ساختند. یک محصول مصنوع از این دوره جام لیکورگوس نام دارد که در موزه بریتانیا در لندن قرار دارد. این جام که منقوش به تصویر مرگ پادشاه لیکورگوس است، از شیشه‌ی آهکی کربنات سدیم ساخته و حاوی نانوذرات طلا و نقره می‌باشد. وقتی منبع نور در داخل این جام قرار گیرد، رنگ جام از سبز به قرمز پررنگ تغییر می‌کند. تنوع فوق‌العاده‌ی رنگ‌های زیبا در پنجره‌های کلیساهای جامع قرون وسطی، به دلیل وجود نانوذرات فلزی در این شیشه‌ها بوده است [۲]. در واقع آن‌ها از این خاصیت که ذرات با اندازه‌های متفاوت طول موج‌های نوری متفاوتی را پراکنده می‌کنند و رنگ‌های متنوعی را به شیشه می‌دهند، استفاده می‌کردند [۳].

اولین نظریه‌ای که در زمینه‌ی فنآوری نانو ارائه شده است متعلق به ریچارد فاینمن<sup>۱</sup> فیزیکدان آمریکایی می‌باشد. نظریه پر هیاهوی وی در سال ۱۹۵۹ میلادی مربوط به کوچک نمودن بیست و نه جلد کتاب دایره المعارف بریتانیا و جا دادن آن در فضایی به اندازه‌ی نوک سوزن بود. او فضای نوک سوزن را بهتر از هر شخص دیگری می‌شناخت، چرا که خود فیزیکدان ذرات بنیادی بود. نظریه‌ی دیگر وی در مورد روبات‌های شناور بود که قادر به حرکت در رگ و خون انسان و انجام عمل‌های جراحی و درمان بیماری‌ها بودند. او با نوشتن کتاب‌های زیادی توانست در سال ۱۹۶۰ جایزه نوبل فیزیک را به خود اختصاص دهد [۱]. وی در همان سال سخنرانی را تحت عنوان فضای زیادی در ژرفا وجود دارد را در نشست انجمن فیزیک آمریکا ارائه داد که بسیاری از فرضیاتی را که فاینمن در آن کنفرانس بیان نمود به واقعیت تبدیل شده است [۲]. نظریات فاینمن

<sup>۱</sup> nano technology

زمینه فعالیت را برای بسیاری از دانشمندان از جمله اریک درکسلر<sup>۳</sup> فراهم نمود. دکتر درکسلر در سال ۱۹۸۰ با نوشتن کتابی با عنوان "ماشین تولید" شهرت زیادی را کسب نمود و به‌عنوان پدر علم فناوری نانو مشهور شد. او اولین شخصی بود که در سال ۱۹۹۱ دکترای فناوری نانو را از دانشگاه MIT آمریکا دریافت نمود و در سال ۱۹۹۶ مؤسسه‌ی فورسایت<sup>۱</sup> فناوری نانو آمریکا را تأسیس کرد که در حال حاضر یکی از مؤسسه‌های به‌نام در تحقیقات فناوری نانو می‌باشد [۱].

## ۲-۱ تعریف فناوری نانو

در طول چند سال گذشته کلمه‌ای کوچک اما با استعداد و پتانسیل بزرگ خود را به سرعت در ذهن و خاطر جهانیان جا کرده است، این کلمه نانو می‌باشد. زمانی که نیل آرمسترانگ<sup>۲</sup> روی ماه قدم گذاشت، آن را گامی کوچک برای یک انسان اما جهتی عظیم برای بشریت خواند. نانو می‌تواند جهش بزرگ دیگری برای بشر باشد، اما گامی به‌آن اندازه کوچک که باعث می‌شود نیل آرمسترانگ به منظومه شمسی بنگرد [۴]. نانو از لغت یونانی Nanos به معنی کوچک مشتق شده است. نانو به معنی یک میلیاردم هر چیز است. همه جانداران از سلول‌های ریزی تشکیل شده‌اند که خود از واحدهایی در حد چند نانومتر مثل پروتئین‌ها، لیپیدها، اسید نوکلئیک‌ها، چربی‌ها و غیره تشکیل شده‌اند [۱]. یک نانومتر (که به اختصار آن را با ۱nm نشان می‌دهیم) برابر با  $\frac{1}{1,000,000,000}$  متر است. برای درک مقیاس نانو می‌توان به این موارد اشاره نمود: قطر موی سر انسان ۵۰۰۰۰ نانومتر، قطر یک سلول باکتریایی چند صد نانومتر است. چیزهای قابل دید برای انسان با چشم غیر مسلح می‌توانند حداقل ۱۰۰۰۰ نانومتر پهنا داشته باشند. در ساده‌ترین حالت، دانش نانو عبارت است از مطالعه اصول بنیادین مولکول‌ها و ساختارهایی با حداقل ابعاد بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر [۴]. یک تعریف محدود از نانو ساختارها می‌تواند این گونه باشد که ساختارهای شامل حداقل دو بعد کمتر از ۱۰۰ نانومتر را نانو ساختار گویند. اما تعریف گسترده شامل یک بعد کمتر از ۱۰۰ نانومتر و یک بعد کمتر از ۱ میکرون می‌باشد [۵].

<sup>1</sup> Foresight

<sup>2</sup> Neel armstrang

<sup>3</sup> Eric Drexler

مقیاس نانو منحصر به فرد است، چرا که در آن ویژگی‌های آشنای روزمره مواد هم‌چون رسانندگی، سختی یا نقطه ذوب، با خصوصیات شگفت‌انگیز و خارق‌العاده دنیای اتمی و مولکولی مواجه می‌شوند. در مقیاس نانو بنیادی‌ترین خصوصیات مواد و ماشین‌ها طوری به‌اندازه‌شان وابسته است که در هیچ مقیاس دیگری نیست. برای مثال، یک سیم در مقیاس نانو یا یک قطعه‌ی مداری لزوماً از قانون اهم، معادله‌ی قدیمی و با ارزشی که اساس الکترونیک مدرن است، پیروی نمی‌کند. قانون اهم در اصل به مفهوم الکترون‌هایی وابسته است که مانند آب یک رودخانه در سیم جریان می‌یابند، که اگر سیم تنها به‌اندازه یک اتم پهنا داشته باشد دیگر غیر ممکن است و الکترون‌ها می‌بایست یک به یک از آن عبور کنند. این جفت‌شدگی اندازه با بنیادی‌ترین ویژگی‌های شیمیایی، الکترونیکی و فیزیکی مواد، کلید اصلی دانش نانو است [۴]. از این جهت این فناوری امکان دست‌کاری و آرایش دوباره اتم‌ها را در اختیار انسان قرار داده است تا آن‌ها بتوانند با تغییر در چیدمان اتم‌ها علاوه بر امکان تولید مواد جدید با خواص دلخواه موادی با ساختار ساده و ارزان تولید نمایند [۱].

### ۱-۳ تعریف نانوذرات

نانوذرات می‌توانند با تجمع اتم‌های منفرد و یا تقسیم مواد حجیم ساخته شوند. آنچه که نانوذرات را بسیار قابل توجه می‌کند و به‌آن‌ها خواص منحصر به فردی می‌دهد، این است که اندازه آن‌ها از طول‌های بحرانی که ویژگی اختصاصی بسیاری از پدیده‌های فیزیکی‌اند، کوچک‌تر است. به‌طور کلی، می‌توان خواص فیزیکی مواد را به کمک بعضی از این طول‌های بحرانی هم چون طول پراکندگی مشخص کرد. مثلاً رسانایی الکتریکی به وسیله‌ی مسافتی که الکترون‌ها بین برخوردهایشان با اتم‌های مرتعش یا ناخالصی‌های یک جامد طی می‌کنند، تعیین می‌شود. این مسافت، مسیر آزاد میانگین یا طول پراکندگی نامیده می‌شود. اگر اندازه ذرات از این طول‌های مشخصه کمتر باشد، ممکن است فیزیک یا شیمی جدیدی پدیدار شود. بنابراین یک تعریف مفید برای نانوذره به این صورت می‌باشد: تجمعی از اتم‌ها با اندازه‌ای بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر که به صورت جزئی از یک ماده حجیم به‌نظر برسند.

حال این جا سؤالی مطرح می‌شود که چرا خواص مواد با کاهش اندازه ذرات دستخوش تغییر است؟

اگر فرض کنیم مکعبی از طلا که هر وجه آن حدود یک متر است را دارا باشیم، حال اگر این مکعب تخیلی را از نیمه طول، عرض و ارتفاعش برش دهیم، هشت مکعب به وجود می‌آید که وجه هر مکعب ۵۰ سانتی‌متر خواهد بود، دیده می‌شود که هنوز هر کدام از مکعب‌ها طلا، زرد و درخشان هستند که هر کدام کماکان سخت بوده و فلزی رسانا با همان نقطه ذوب می‌باشند. حال اگر قطعه قطعه کردن مکعب‌ها را همین‌طور ادامه دهیم و کوچک کردن اندازه را از متر به سانتی-متر و از سانتی‌متر به میلی‌متر و از میلی‌متر به میکرون ادامه دهیم در می‌یابیم که خصوصیات طلا هنوز تغییری نکرده است و تمامی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی قطعات بدون تغییر مانده است. ولی وقتی که به مقیاس نانو می‌رسیم همه چیز تغییر می‌کند که شامل رنگ، نقطه ذوب و مابقی خصوصیات دیگر طلا می‌باشد. که این به دلیل تغییر در فعل و انفعالات اتم‌های تشکیل دهنده طلا می‌باشد [۴]. در واقع قوانین فیزیک کلاسیک در ابعاد نانو جای خود را به قوانین فیزیک کوانتوم می‌دهند از این جهت دیده می‌شود که مواد، در مقیاس نانو از خود خصوصیات جدیدی را نشان می‌دهند [۱]. می‌توان این گونه بیان نمود که در موارد کلاسیک، تعداد اتم‌ها و مولکول‌های سطحی تا حدی با تعداد ذرات توده مواد مقایسه می‌شود. این نسبت در نانو ذرات، لایه‌های نازک و مواد نانو تکنیکی، معکوس می‌شود. بنابراین خواص نانو ساختارها تا حد زیادی وابسته به مولکول‌های منفرد، مولکول‌های روی سطح یا فصل مشترک می‌باشد تا این که به خواص توده ماده بستگی داشته باشد [۵]. پس به طور کلی می‌توان بیان نمود که وقتی اندازه ذرات کوچک می‌شود تعداد اتم‌های سطحی افزایش می‌یابد پس انرژی اتم‌ها در سطح با انرژی آن‌ها در مواد حجیم بسیار متفاوت خواهد شد از این جهت خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی مواد با ابعاد نانو بسیار تغییر خواهد نمود [۶].

#### ۱-۴ روش‌های کلی در تهیه نانو ذرات

تکنیک‌های فیزیک و جنبه‌های شیمیایی، بر ساخت و استفاده و تولید ساختارهای نانو مؤثر می‌باشند.

### ۱-۴-۱. روش بالا به پایین<sup>۱</sup>

این روش از یک ساختار بزرگ شروع می‌کند و به کوچک‌تر نمودن آن ادامه می‌دهد تا این که اندازه‌هایی با مقیاس نانو تهیه می‌شوند.

### ۱-۴-۲. روش پایین به بالا<sup>۲</sup>

در واقع این روش برعکس روش قبل کار را از اتم‌هایی منفرد شروع می‌کند و با گردآوری آن‌ها در کنار هم یک نانوساختار را پدید می‌آورد. یعنی از اتم‌ها و مولکول‌ها برای ساخت ساختارهای مولکولی استفاده می‌شود و گستره ابعاد در این روش از ساختارهای ابرمولکولی تا نانومتری می‌باشد. این روش مؤثر از اصول اولیه شیمی می‌باشد و در آن ارتباط و تنظیم خوبی بین استحکام پیوندهای شیمیایی و جهت‌گیری ترجیحی پیوندها برقرار است [۴، ۵].

## ۱-۵- مقدمه‌ای بر مغناطیس و مواد مغناطیسی

### ۱-۵-۱ تاریخچه مغناطیس

داستان مغناطیس با ماده‌ای معدنی به نام مگنتیت<sup>۳</sup> ( $Fe_3O_4$ ) آغاز شد. این اولین ماده مغناطیسی بود که بشر کشف کرد، ولی خاصیت مهم این ماده یعنی ویژگی جذب آهن آن، از ۲۵۰۰ سال گذشته کشف شده است. در دوران باستان، بیشترین مقدار این ماده در ناحیه‌ای به نام ماگنزیای<sup>۴</sup> (ترکیه کنونی) یافت می‌شد، ولی امروزه به طور وسیعی کشف این ماده در تمامی جهان گسترش پیدا کرده است. کلمه‌ی مگنتیت از یک لغت یونانی مشتق گرفته است و گفته شده است که این کلمه نام بخشی در یونان بوده است. مردم آن زمان فهمیده بودند که اگر یک قطعه آهن با مگنتیت مالش داده شود، خاصیت آهنربایی پیدا می‌کند. علاوه بر این بشر کشف کرد اگر یک قطعه مگنتیت با شکل خاصی بر روی آب شناور گذاشته شود، آن‌قدر می‌چرخد تا این که به صورت تقریبی در جهت شمال و جنوب قرار می‌گیرد. بدین وسیله بود که قطب نماهای دریایی و یا قطب نماهای

<sup>1</sup> top-down

<sup>2</sup> bottom-up

<sup>3</sup> Magnetite

<sup>4</sup> magnesia