

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشگاه تفرش

گروه فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

بررسی خواص فیزیکی نانو ذرات مغناطیسی فریت منگنز تولید شده توسط لیزر Nd:YAG در آب

استاد راهنما:

دکتر حمیدرضا دهقانپور

دانشجو:

لاله دلشاد

مهر ۱۳۹۰

تقدیم به:

مادر عزیزم

و

به یاد پدر بزرگوارم

تشر و قدر دانی:

از خداوند مهربانم، خانواده صبورم و استاد گرانقدرم جناب آقای
دکتر دهقان پور سپاسگزارم، که مرا یاری نمودند.

چکیده:

استفاده از لیزر برای تولید نانو ذرات یکی از روش های نوین برای تولید آنها می باشد. در این پروژه نانو ذرات فریت منگنز با استفاده از این روش تولید شده اند. عوامل مختلفی در چگونگی شکل گیری نانو ذرات مؤثرند، که در این راستا، بررسی تأثیر طول موج، نرخ تکرار پالس، انرژی لیزر و ناخالصی هدف را می توان نام برد. نانو ذرات تولید شده در این کار با استفاده از هماهنگی های لیزر Nd:YAG در آب مقطر تولید شده اند و با استفاده از روش های آنالیزی همچون میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) [برای مشاهده اندازه ذرات]، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) [برای مشاهده مورفولوژی ذرات]، میکروسکوپ نیروی مغناطیسی (MFM) [برای مشاهده خاصیت مغناطیسی ذرات]، طیف سنجی پراکندگی اشعه ایکس (EDX) [برای آنالیز عنصری محلول حاصل] و طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) [برای تعیین ساختار محلول حاصل] مورد بررسی قرار گرفته است. ضمناً جهت مشاهده کندگی لیزر بالک فریت منگنز از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شده است. در این تحقیق، نانو ذرات فریت منگنز با روش نوین کندگی لیزر در اندازه حداقل ۲nm را در آب مقطر تولید شده و خواص فیزیکی آن با استفاده از روش های آنالیزی فوق مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاکی از آن است که ترکیب شیمیایی و خواص بلورشناسی نانو ذرات تقریباً با هدف یکسان است.

کلمات کلیدی: فریت منگنز، لیزر Nd:YAG، نانو ذره

پیش گفتار :

روش استفاده از لیزر برای ایجاد کندگی روی ماده هدف و تولید نانو ذرات در محیط های مختلف، امروزه مورد توجه خاصی قرار گرفته است. در این روش با قرار دادن ماده هدف در یک بستر مناسب مثل مایعات و تابش لیزر بر آن فرایند کندگی انجام می پذیرد. عدم نیاز به تجهیزات خلاء و مواد شیمیایی غیر ضروری باعث شده تا این روش، به عنوان یک روش منحصر به فرد در تولید نانو ذرات مطرح گردد. این روش، قابل اجرا برای هدف های جامد بوده و به همین دلیل از لحاظ تحقیقاتی دارای وسعت فراوانی می باشد.

با برخورد پالس لیزر به هدف، فرایندهای مختلفی روی می دهد که از مهمترین آنها می توان از تبخیر، جوشش انفجاری، کندگی پلاسمائی نام برد. غالب بودن هر کدام از این فرایندها بستگی به شرایط محیط و خصوصیات لیزر مورد استفاده دارد. با تابش نور لیزر بر هدف غوطه ور در محیط مایع، فرایند کندگی همراه با ایجاد محیط بخار و میکروپلازما بالای سطح هدف انجام می پذیرد و هسته بندی ذرات در محیط مایع ممکن می گردد. مشخصات نور لیزر که موجب جدا شدن ذرات از سطح ماده هدف می شود، تأثیر تعیین کننده ای بر غلظت و سایر نانو ذرات دارد.

بنابراین با تغییر لیزر مثل طول موج، انرژی و نرخ تکرار پالس می توان نانو ذراتی با شرایط فیزیکی و هندسی متفاوت تولید کرد. باید توجه داشت که فرایند کندگی برای هر ماده جامدی می تواند اتفاق بیفتد به شرط آن که انرژی لیزر روی آن، بیشتر از آستانه کندگی ماده هدف باشد. در این پروژه از همین ویژگی برای تولید نانو ذرات فریت منگنز استفاده شده است.

پیشینه کار :

استفاده از لیزر برای انجام فرایند کندگی^۱ اولین بار در سال ۱۹۶۰ با ساخت لیزر یاقوت صورت گرفت. از آن پس کندگی لیزری در محیط خلأ و گازهای بی اثر توسط گروه های زیادی بررسی شد. اندکی بعد دانشمندان پی بردند که عوامل مشخصه لیزر مثل طول موج، انرژی و پهنای پالس تأثیر مهمی روی ذرات تولید شده دارد. در سال ۱۹۸۷ اولین گزارش در مورد تأثیر پالس لیزر به سطح مشترک جامد - مایع توسط patil و همکارانش به چاپ رسید. آنها با تاباندن پالس لیزر به هدف آهن غوطه ور در محیط آب، موفق به تولید اکسید آهن با فاز ناپایدار شدند.

این روش به روش کندگی لیزر پالسی فاز مایع (LP-PLT) معروف شد. کار این گروه باعث باز شدن درهای جدیدی برای تحقیق روی مواد مختلف به خصوص فلزات شد. روش های جدید تحت عنوان PLA کندگی لیزر پالسی^۲ از هدف جامد در محیط مایع ادامه پیدا کردند.

به دلیل کارایی فراوان این روش در تهیه فیلم جامد نازک^۳، رشد نانو کریستال، پاک سازی سطح^۴ و ساخت قطعات میکروالکترونیکی مورد توجه واقع شد. با توجه به این که کندگی لیزر پالسی به راحتی در یک محفظه خلأ یا پر از گاز

1- Ablation

2- Pulsed laser ablation

3- thin solid film

۴- surface cleaning

انجام می شود، بسیاری از تحقیقات روی PLA هدف جامد در محیط خلأ و گازهای رقیق، یعنی، PLA در فصل مشترک جامد - گاز با کاربردهای مختلف همان طور که در بالا ذکر شد، مورد توجه است. لایه نشانی لیزر پالسی^۵ (PLD) برای تهیه لایه های جامد نازک، سنتز پودرهای بسیار ظریف با روش کندگی لیزری هدف جامد در گاز و پاک سازی سطح، کاربردهائی از PLA در فصل مشترک جامد - گاز می باشند. [۱]

کاربردهای PLA هدف جامد در محیط مایع به زمینه های برهم کنش های بین پالس لیزری و مواد محدود شده است که در مقایسه با PLA در محیط گازی کاربرد کمتری دارد. به خاطر این که مشخصه های برهم کنش بین پالس لیزری و یک هدف جامد در یک مایع محدود کننده خیلی مشکل تر از برهم کنش پالس لیزری و یک هدف جامد در خلأ یا در محیط گاز می باشد. [۲]

کندگی لیزری مایعات در دهه اخیر به دلیل کارائی بالای آن برای کاربردهای تکنولوژی همانند سنتز شیمیایی دما بالا و فرایند لیزری مواد، به ویژه برای کاربردهای پزشکی وقتی پرتو لیزر در داخل بدن انسان برای کندن بافت نرم هدایت می شود، به شدت دنبال شده است. به علاوه کندوسوز لیزری مایعات یک مسیر برای فهم برهم کنش بین لیزر و مواد نرم با ساختارهای پیچیده را ایجاد می کند. تعریف دیگر از کندوسوز لیزری در مایعات، کندوسوز لیزری جامدات در محیط های مایع است، یعنی، کندن لیزری یک هدف جامد در فصل مشترک جامد - مایع. با وجود کاربردهای رایج و نتیجه بخش، کندوسوز لیزری جامدات در مایع محدود کننده در مقایسه با کندوسوز لیزری مایعات، همان طور که در بالا بحث شد، برای تولید ساختار نانو به خوبی مطالعه نشده است. [۱]

روش تولید ساختار نانو ذرات فریت منگنز نسبت به روش های مشابه شیمیایی برای تولید نانو ذرات، برتری های زیادی دارد که برخی از این مزایا در ذیل آمده است:

۱- تولید ساختار نانو ذرات با این روش به صورت تک مرحله ای انجام شده است که نسبت به سایر روش های مشابه برتری دارد.

۲- تولید ساختار نانو ذرات در محلول آبی خالص، برتری این روش نسبت به روش های غیر از لیزری است زیرا نیاز به استفاده از واکنش دهنده های مختلف منتفی می شود.

۳- حذف مواد شیمیایی در فرایند تولید باعث عدم نیاز به مرحله ی خالص سازی شده و بر امتیاز این روش نسبت به روش های شیمیایی می افزاید.

۴- زمان اندک انجام آزمایش

محتوای فصل ها:

در فصل اول به دلیل اهمیت خاصیت مغناطیسی فریت منگنز و نانو ذرات آن به موضوع مغناطیس پرداخته شده است. در فصل دوم به دلیل اهمیت تئوری کندگی لیزر در این آزمایش، به این مبحث توجه نموده ایم. در فصل سوم ابزاری که در بررسی خواص فیزیکی نانو ذرات به کار رفته را بررسی کرده و در فصل چهارم نتایج و به دست آمده، ارائه شده و در مورد آن ها بحث گردیده است.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
چکیده.....	ج
پیش گفتار.....	د

فصل اول : گذری بر مغناطیس

مقدمه	۱
۱-۱ مواد مغناطیسی	۱
۱-۱-۱ گشتاور مغناطیسی یک الکترون متحرک	۲
۲-۱-۱ مغناطش (M) و شار مغناطیسی (B)	۲
۳-۱-۱ پذیرفتاری مغناطیسی χ	۳
۴-۱-۱ حوزه های مغناطیسی	۳
۵-۱-۱ ناهمسانگردی مغناطیسی	۴
۶-۱-۱ حلقه پسماند	۶
۲-۱ بر هم کنش های مغناطیسی	۷
۱-۲-۱ بر هم کنش های دو قطبی - دو قطبی	۸
۲-۲-۱ بر هم کنش تبادلی	۸
۳-۲-۱ بر هم کنش آبر تبادلی	۱۰
۳-۱ تقسیم بندی مواد از دیدگاه مغناطیسی	۱۱
۱-۳-۱ دیا مغناطیس و پارا مغناطیس	۱۱
۲-۳-۱ فرو مغناطیس	۱۳
۳-۳-۱ آنتی فرو مغناطیس	۱۴
۴-۳-۱ فری مغناطیس	۱۵
۴-۱ فریت های مغناطیسی	۱۵
۱-۴-۱ فری مغناطیس یا فرو مغناطیس	۱۶
۲-۴-۱ دسته بندی فریت ها	۱۷
۳-۴-۱ بر هم کنش بین گشتاورهای مغناطیسی در جایگاه های مختلف	۱۸
۴-۴-۱ اسپنیل های بهنجار و معکوس	۲۰
۵-۴-۱ مغناطش اشباع فریت ها	۲۲
۶-۴-۱ کاربرد فریت های مغناطیسی	۲۴

فصل دوم : تئوری کندگی لیزر

مقدمه	۲۵
۱-۲ فرایند تولید نانو ذرات	۲۷
۱-۱-۲ بر هم کنش گرمائی لیزر با هدف	۲۸

۲۸.....	۲-۱-۲ فرایند تبخیر.....
۲۸.....	۳-۱-۲ فرایند جوشش احتراقی و جوشش همگن.....
۲۹.....	۱-۳-۱-۲ هسته زنی از دیدگاه ترمودینامیک.....
۳۰.....	۲-۳-۱-۲ آستانه تابش برای جوشش انفجاری.....
۳۰.....	۳-۳-۱-۲ زمان تأخیری در فرایند جوشش انفجاری.....
۳۱.....	۴-۱-۲ فرایند کندگی پلاسمائی القائی.....
۳۱.....	۵-۱-۲ تأثیر شکل گیری توده پلاسما بالای سطح هدف بر کاهش شدت نور لیزر.....
۳۲.....	۶-۱-۲ موج شوک.....
۳۲.....	۲-۲ نانو مواد.....
۳۲.....	۱-۲-۲ انواع نانو مواد.....
۳۳.....	۲-۲-۲ خواص نانو ذرات.....
۳۳.....	۱-۲-۲-۲ اندازه نانو ذرات.....
۳۴.....	۲-۲-۲-۲ شفافیت نانو ذرات.....
۳۴.....	۳-۲-۲-۲ خواص اپتیکی نانو ذرات.....
۳۴.....	۴-۲-۲-۲ خواص شیمیایی نانو ذرات.....
۳۴.....	۵-۲-۲-۲ خواص الکتریکی نانو ذرات.....
۳۴.....	۶-۲-۲-۲ خواص مغناطیسی نانو ذرات.....
۳۸.....	۳-۲-۲ روش های تولید نانو ذرات.....
۳۸.....	۳-۲ تأثیر نوع فرایند کندگی بر اندازه نانو ذرات.....
۳۸.....	۴-۲ تأثیر محیط بر شکل گیری نانو ذرات.....
۳۸.....	۱-۴-۲ تأثیر محیط بر نرخ کندگی.....
۳۸.....	۱-۱-۴-۲ کندگی هدف جامد در محیط گاز.....
۳۹.....	۲-۱-۴-۲ کندگی هدف جامد در محیط مایع.....
۴۰.....	۲-۴-۲ تأثیر محیط بر توزیع اندازه ذرات.....
۴۰.....	۱-۲-۴-۲ تأثیر انواع گازها و انواع مایعات در شکل گیری نانو ذرات.....
۴۱.....	۵-۲ تأثیر خصوصیات لیزر بر شکل گیری نانو ذرات.....
۴۱.....	۱-۵-۲ تغییر طول پالس لیزری.....
۴۱.....	۲-۵-۲ تغییر شاریدگی لیزر.....
۴۳.....	۳-۵-۲ تغییر طول موج لیزر.....
۴۳.....	۴-۵-۲ نرخ تکرار پالس.....
۴۳.....	۶-۲ تأثیر جنس ماده هدف در فرایند کندگی.....

فصل سوم: سامانه آزمایشگاهی و ابزار و تجهیزات جهت آنالیز محصولات

۴۴.....	مقدمه.....
---------	------------

۴۴	لیزر نئودیمیوم یاگ (Nd: YAG).....
۴۶	میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و میکروسکوپ نیروی مغناطیسی (MFM).....
۴۸	میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....
۵۴	میکروسکوپ عبور الکترونی (TEM).....
۵۳	طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR).....

فصل چهارم : نتایج آزمایش ها

۵۵	مقدمه.....
۵۵	۱-۴ آزمایش میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM).....
۶۱	۲-۴ آزمایش میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، میکروسکوپ نیروی مغناطیسی (MFM).....
۶۲	۳-۴ آزمایش میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....
۶۷	۴-۴ آزمایش طیف سنجی مادون قرمز (FTIR).....
۶۹	فهرست علائم و اختصارات.....
۷۰	تحلیل نتایج.....
۷۱	پیشنهادها.....
۷۲	فهرست مراجع.....
۷۷	پیوست.....

فصل اول

گذری بر مغناطیس

مقدمه

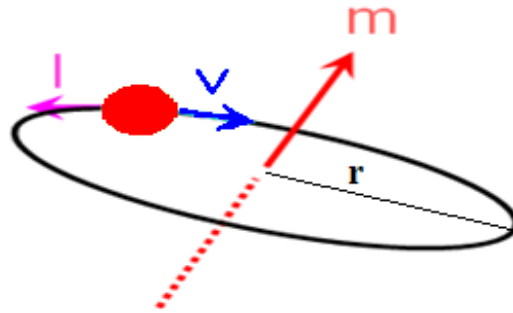
با توجه به پیشرفت هایی که در تمامی علوم در طی چند سده گذشته به خصوص در صد سال گذشته اتفاق افتاده است توجه به علوم و رشته های جدید اجتناب ناپذیر است. شاید در طول قرن های گذشته یک عالم بزرگ می توانسته به تمام علوم زمان خود آشنایی پیدا بکند و از آن ها استفاده بکند اما با پیشرفت علم و تکنولوژی دیگر این امکان برای یک دانشمند وجود نخواهد داشت چرا که فراگیری تمامی این علوم مستلزم صرف وقت و انرژی بسیار زیاد است که این از توان یک انسان خارج است. از این روی علوم مختلف مانند فیزیک، پزشکی، نجوم، ادبیات و... به شاخه های جداگانه ای تقسیم شدند (البته بین بعضی از علوم هنوز هم اشتراکاتی وجود دارد) و هر کدام از این علوم نیز در درون خود به بخش هایی تقسیم شد. علم فیزیک نیز از این قاعده مستثنی نبوده به طوری که شاخه های بسیار زیادی در این علم وجود دارد. یکی از شاخه های علم فیزیک، الکترومغناطیس است. با پیشرفت های چشمگیر انجام شده در علمی مانند ساخت ترانسفورماتورهای قوی و ساخت ابزار آلات پزشکی دقیق و... مطالعه خواص مغناطیسی مواد از اهمیت فوق العاده ای برخوردار شده است چرا که ابزارها و وسایل مختلف نیازمند مواد مغناطیسی متعددی با خواص متفاوت می باشند. یک دسته از موادی که بر روی آن ها در ابعاد نانو نیز مطالعات زیادی صورت گرفته است (به خصوص در دو دهه گذشته) موادی موسوم به مواد فری مغناطیسی می باشند در این تحقیق بر روی همین مواد مطالعه شده است. (نانو ذرات فریت منگنز، $MnO.Fe_2O_3$) نخست برخی از مباحث مغناطیسی ارائه می شود و طی آن خواص مغناطیسی و ساختاری فریت های مغناطیسی بررسی شده است.

۱-۱ مواد مغناطیسی

به طور کلی مواد مغناطیسی را می توان به دو گروه مواد فلزی و مواد سرامیکی تقسیم بندی کرد. مواد مغناطیسی فلزی موادی تشکیل شده از آلیاژهای آهن می باشند که این دسته از مواد بخش قابل توجهی از صنعت مواد مغناطیسی را به خود اختصاص می دهند. آهنرباهای سرامیکی که در حالت کلی دارای اکسیژن بوده و اغلب آنها محتوی عنصر آهن هستند به خوبی جزء مواد مهندسی الکتریکی و الکترونی طبقه بندی می شوند. از لحاظ الکتریکی مواد مغناطیسی فلزی جزء مواد رسانا طبقه بندی می شوند و سرامیک های فلزی جزء نیمه رساناها و نارساناها طبقه بندی می شوند. یکی از انواع سرامیک های مغناطیسی (فریت ها) به دلیل پایین نگه داشتن جریان های گردابی در القاگرهای فرکانس بالا و هسته ترانسفورماتورها، بسیار استفاده می شود [۱۳].

۱-۱-۱ گشتاور مغناطیسی یک الکترون متحرک

منشاء خاصیت مغناطیسی در درون اجسام حرکت بارها می باشند. ما در اینجا یک الکترون ساده را در نظر می گیریم با این فرض که حرکت اسپینی ندارد و فقط دارای حرکت چرخشی حول هسته است (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱. الکترون متحرک به دور هسته

برای این الکترون که در حال چرخیدن است با استفاده از رابطه $\vec{m} = I\vec{A}$ یک گشتاور مغناطیسی می توان متصور شد. در این رابطه I و A به ترتیب مساحت حلقه و جریان ناشی از حرکت یک الکترون می باشند که اگر به ترتیب مقادیر $\frac{e}{T}$ ، $\pi r^2 \hat{k}$ را در رابطه قرار دهیم به نتیجه زیر خواهیم رسید :

$$\vec{m} = \frac{1}{2} e r v \hat{k} \quad ۱-۱$$

در رابطه بالا e بار الکترون و r شعاع گردش الکترون v سرعت حرکت الکترون می باشد. از طرف دیگر برای الکترون تکانه زاویه ای داریم که رابطه اش به صورت زیر است :

$$\vec{L} = r m_e v \hat{k} \quad ۲-۱$$

در رابطه بالا m_e جرم الکترون است و \vec{L} تکانه زاویه ای می باشد. از ترکیب روابط ۱-۱ و ۲-۱ به رابطه زیر خواهیم رسید :

$$\vec{m} = \gamma \vec{L} \quad ۳-۱$$

در این رابطه $\gamma = \frac{e}{2m_e}$ نسبت ژيرو مغناطیسی است و مقدار آن برابر $(\frac{e}{kg}) \cdot 10^{10} \cdot 1.78$ می باشد. از این روی واحد گشتاور مغناطیسی می تواند بر حسب گشتاور اسپینی یا مداری الکترون محاسبه بشود به طوری که این واحد، مگنتون بوهر $(\mu_B = (\frac{e}{2m_e} \hbar))$ نام دارد و مقدار آن برابر $9.27 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$ است [۱۴ و ۱۵].

۱-۱-۲ مغناطش (M) و شار مغناطیسی (B)

مغناطش \vec{M} یک ماده را می توان به صورت گشتاور مغناطیسی بر واحد حجم تعریف کرد :

$$\vec{M} = N \vec{m} \quad ۴-۱$$

در این رابطه m ممان مغناطیسی متوسط به ازای هر اتم یا مولکول است و N تعداد اتم ها یا مولکول ها در واحد حجم است. واحد مغناطش برابر با $(\frac{A}{m})$ می باشد. القای مغناطیسی یا شار مغناطیسی B به عنوان شار (تعداد خطوط القاء شده که یک سطح مشخص را در زاویه 90° درجه قطع می کند) بر واحد سطح است که واحد آن $(\frac{Wb}{m^2})$ یا تسلا (T) است. در فضای آزاد یک میدان مغناطیسی باعث ایجاد القای مغناطیسی برابر $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ می شود و اگر فضا با یک ماده مغناطیسی پر شده باشد در این صورت رابطه به شکل زیر خواهد بود :

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad 5-1$$

در این رابطه μ_0 نفوذ پذیری مغناطیسی در خلأ و \vec{H} میدان مغناطیسی است.

۳-۱-۱ پذیرفتاری مغناطیسی (χ)

پذیرفتاری مغناطیسی عبارت است از پاسخ ماده ی مغناطیسی به میدان اعمالی خارجی H و به صورت زیر بیان می شود :

$$\chi = \frac{M}{H} \quad 6-1$$

پذیرفتاری مغناطیسی در حالت کلی به دو صورت پذیرفتاری مغناطیسی با اعمال میدان متناوب^۱ (ac) و پذیرفتاری مغناطیسی با اعمال میدان مستقیم^۲ (dc) می باشند که روابط آن ها به ترتیب صورت زیر می باشند :

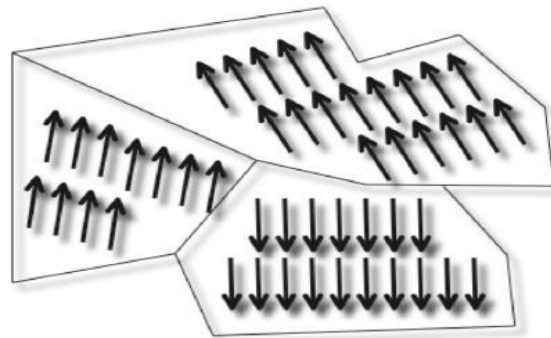
$$\chi_{ac} = \frac{dM}{dH_{ac}} \quad 7-1$$

$$\chi_{dc} = \frac{M}{H_{dc}} \quad 8-1$$

۴-۱-۱ حوزه های مغناطیسی

مواد مغناطیسی در حالت کلی از حوزه های مغناطیسی^۳ تشکیل شده اند که در درون هر کدام از این حوزه های گشتاورهای مغناطیسی هم جهت می باشند به طوری که در هر حوزه حدود 10^{12} - 10^{16} اتم وجود دارد (البته در مواد نانومتری تک حوزه کمتر است). این حوزه ها با دیواره هایی^۴ از هم جدا می شوند. در اکثر مواد در حالت کلی مغناطش کل سیستم صفر می شود چرا که ممان های مغناطیسی همدیگر را خنثی می کنند. شکل ۱-۲ نشان دهنده حوزه ها در یک ماده مغناطیسی می باشد که مغناطش کل آن صفر است.

1- Alternating current
2- Direct current
3- Magnetic Domain
4- Domain Wall

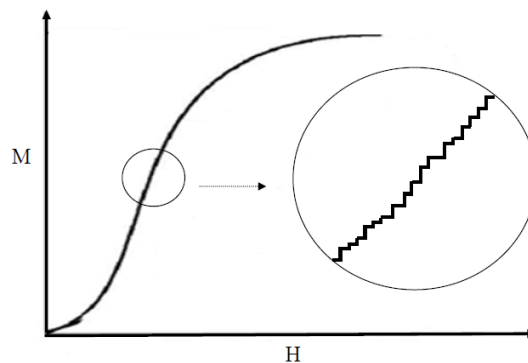


شکل ۱-۲. حوزه های مغناطیسی در یک ماده مغناطیسی که از لحاظ مغناطیسی خنثی است.

برای اثبات وجود حوزه های مغناطیسی در مواد از دو طریق می توان عمل کرد که عبارتند از :

(۱) ریختن نانو ذرات مغناطیسی محلول بر روی یک فرو مغناطیس که به علت وجود حوزه های مغناطیسی، این نانو ذرات جهت گیری های متفاوتی به خود می گیرند [۱۵].

(۲) مشاهده اثر Barkhausen عبارتست از دقت به نمودار $M-H$ نمونه ها که تشکیل شده از پله هایی که حضور این پله ها را به دلیل حضور حوزه های مغناطیسی تعبیر کرده اند، به طوری که با زیاد شدن H این حوزه ها هم جهت با میدان H می شوند و M افزایش می یابد (شکل ۱-۳) [۱۵].



شکل ۱-۳. تغییرات نمودار $M-H$ به دلیل وجود حوزه های مغناطیسی در یک ماده مغناطیسی.

علت تشکیل حوزه های مغناطیسی در ماده این است که با تشکیل حوزه های مغناطیسی، انرژی مغناطواستاتیکی آن کاهش می یابد. البته باید متذکر شد که در تشکیل حوزه ها تنها عامل انرژی حوزه ها مهم نیست بلکه عامل دیگری به نام انرژی تشکیل دیواره ها نیز وجود دارد که اهمیت دارد. در حالت کلی به این شکل است که یک سیستم تک حوزه ترجیح می دهد که از حالت تک حوزه به حالت چند حوزه برود ولی مواردی نیز وجود دارد که عامل دوم (انرژی دیواره) مانع این مسیر می شود و به این دلیل سیستم در حالت تک حوزه باقی می ماند. [۱۵].

۵-۱-۱ ناهمسانگردی مغناطیسی

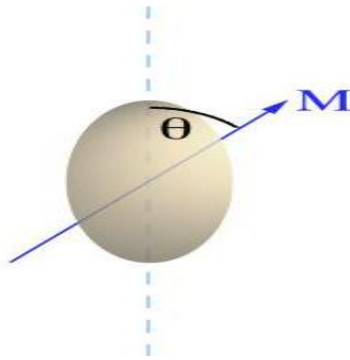
ناهمسانگردی مغناطیسی عبارتست از تمایل بردار مغناطیسی برای جهت گیری در یک راستای خاص که اصطلاحاً به آن راستا، راستای محور آسان گفته می شود. انرژی ناهمسانگردی به عنوان انرژی تعریف می شود که برای چرخاندن جهت مغناطش

از جهت آسان به جهت سخت مصرف می شود [۱۶]. ناهمسانگردی موجود در مواد انواع مختلفی دارد که برخی از آن ها عبارتند از :

الف) ناهمسانگردی شکلی : این ناهمسانگردی یک پدیده غیر ذاتی است و با تغییر شکل نمونه انرژی ناهمسانگردی آن تغییر می کند، یعنی انرژی ناهمسانگردی یک جسم وقتی که به شکل های استوانه ای یا کروی یا بیضوی است با هم فرق می کنند. اگر فرض کنیم که یک نمونه به شکل بیضوی داریم که محور آن بر روی محور Z باشد و مغناطش آن با محور Z زاویه θ بسازد (شکل ۱-۴). در این صورت میزان خود انرژی این از رابطه زیر به دست می آید :

$$U_s = K_0 + K_1 \sin^2 \theta \quad 9-1$$

در این رابطه K_0 و K_1 ثابت هایی می باشند که وابسته به شکل نمونه می باشند و θ نیز زاویه بین مغناطش و محور Z می باشد. در جهتی که این میزان انرژی کمینه باشد به آن جهت، جهت محور آسان گویند. جهتی که این انرژی ماکزیمم باشد به آن جهت، جهت محور سخت گویند و به اختلاف این دو نیز چگالی انرژی ناهمسانگردی گفته می شود. در شبکه های مکعبی علاوه بر زاویه θ ، زاویه فضایی φ نیز مهم می شود از این روی میزان این انرژی وابسته به φ نیز خواهد بود.



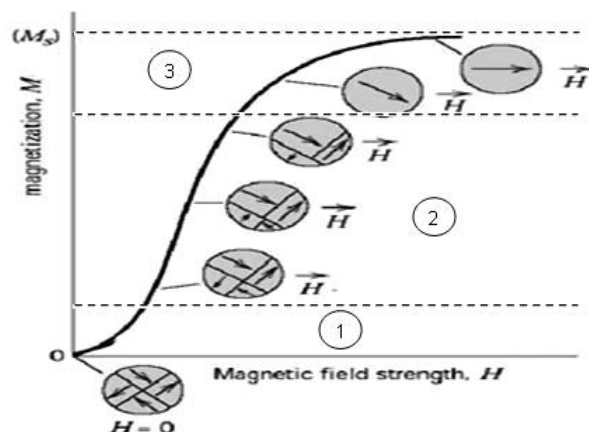
شکل ۱-۴. محور آسان و مغناطش یک ذره بیضوی.

ب) ناهمسانگردی بلوری : این ناهمسانگردی یک پدیده ذاتی است که به ساختار بلور مربوط می شود. منشاء ناهمسانگردی بلوری دو عامل است که به ترتیب عبارتند از (آ) بر هم کنش اسپین - مدار (\vec{L}, \vec{S}) و (ب) میدان بلوری که انرژی این را با D نشان می دهیم. برای عناصر واسطه انرژی میدان بلوری بیشتر از انرژی اسپین - مدار است (علتش این است که در این دسته از مواد $\langle L_z \rangle = 0$ است)، از این روی برای این دسته از مواد انرژی ناهمسانگردی بلوری کم می باشد (در ترکیباتی مانند فریت ها). در مقابل برای عناصر خاک های نادر چون انرژی میدان بلوری کمتر از انرژی اسپین - مدار است (علتش نیز به دلیل این است که در این دسته از مواد $\langle L_z \rangle \neq 0$ است) انرژی ناهمسانگردی بلوری این مواد زیاد است، یعنی انرژی لازم برای چرخاندن جهت اسپین های موجود در یک حوزه مغناطیسی برابر با انرژی لازم برای غلبه بر جفت شدن اسپین - مدار \vec{L}, \vec{S} است.

ج) ناهمسانگردی تنشی : این نوع ناهمسانگردی نیز یک نوع ناهمسانگردی ذاتی است. وقتی که یک ماده مغناطیسی در یک میدان مغناطیسی خارجی قرار می گیرد شکل آن تغییر می کند و این تغییر شکل باعث ایجاد کرنش مغناطیسی می شود به طوری که هر اندازه میدان اعمالی بیشتر باشد این تغییر شکل کرنش ایجاد شده بیشتر می شود. بر هم کنش بین گشتاورهای مغناطیسی و میدان اعمالی عامل اصلی ایجاد این کرنش ها می باشند البته علاوه بر این عامل چرخش حوزه ها نیز می تواند عامل کرنش بشود [۱۴].

۱-۱-۶ حلقه پسماند

وقتی که میدان خارجی H به یک نمونه مغناطیسی اعمال می شود بر حوزه های مغناطیسی این نمونه تأثیر می گذارد و باعث تغییر مغناطش کل نمونه می شود. شکل ۱-۵ نشان دهنده تغییرات $M-H$ یک نمونه فرو مغناطیسی می باشد.



شکل ۱-۵. نمودار تغییرات $M-H$ یک نمونه فرو مغناطیسی.

وقتی که به یک ماده فرو مغناطیس یا فری مغناطیسی میدان H اعمال می شود ابتدا این میدان بر روی حوزه ها به این صورت اثر می گذارد که باعث حرکت دیواره های حوزه های هم جهت با میدان اعمالی می شود و در نتیجه آن مغناطش کل زیاد می شود. در ابتدا حرکت این دیواره ها برگشت پذیر است یعنی اینکه با برداشتن میدان اعمالی مغناطش به حالت قبلی یعنی به حالت صفر برمی گردد به طوری که شیب این ناحیه در شکل ۱-۵ کم می باشد (ناحیه ۱). با زیاد شدن میدان اعمالی حرکت دیواره ها بیشتر می شود و این حرکت دیواره ها برگشت ناپذیر می شوند و مغناطش نمونه ها نیز زیاد می شود (ناحیه ۲). در نهایت با زیاد شدن میدان اعمالی دیگر خود حوزه ها جهتشان را تغییر می دهند و حوزه هایی که هم جهت با میدان اعمالی نمی باشند خود را با میدان هم جهت می کنند (ناحیه ۳). در ادامه اگر میدان اعمالی را افزایش بدهیم دیگر مغناطش نمونه تغییر نمی کند و تقریباً مقدار ثابتی به خود می گیرد که به این مقدار ثابت مغناطش اشباع^۱ گویند که با M_s نشان می دهند. در ادامه کار اگر میدان اعمالی را کاهش بدهیم مشاهده می کنیم که منحنی از مسیر قبلی خود منحرف می شود و کمی بالاتر از مسیر قبلی طی مسیر می کند به طوری که وقتی میدان اعمالی صفر است ($H=0$) مغناطش کل صفر نیست و یک مقدار پسماندی وجود دارد که به آن مغناطش پسماند^۲ گفته می شود و آن را با M_r نشان می دهند. اگر در ادامه یک میدان در خلاف جهت میدان قبلی به نمونه اعمال کنیم مشاهده می کنیم که مغناطش نمونه کاهش می یابد و در میدانی برابر با H_C مغناطش کل صفر می شود. به این میزان H_C میدان وادارندگی^۳ نمونه گویند که یکی از پارامترهای مهم مغناطیسی است. اگر همین روند را ادامه بدهیم و یک چرخه کامل را تشکیل بدهیم حلقه ای ایجاد می شود، به حلقه ایجاد شده حلقه پسماند^۴ گفته می شود که شکل این حلقه در مطالعه و بررسی خواص مغناطیسی مواد بسیار مهم است. در شکل ۱-۵ شیب نمودار در ابتدای اعمال میدان نشان دهنده یک پارامتر مهم است که عبارتست از نفوذ پذیری^۵ مغناطیسی اولیه (μ_i). همچنین شیب خط واصل مبدأ به نقطه عطف منحنی در افزایش میدان اعمالی که در ناحیه ۲ قرار دارد تعیین کننده نفوذ پذیری ماگزیمم (μ_m) است. گستره

1- Saturation Magnetization

2- Residual Magnetization

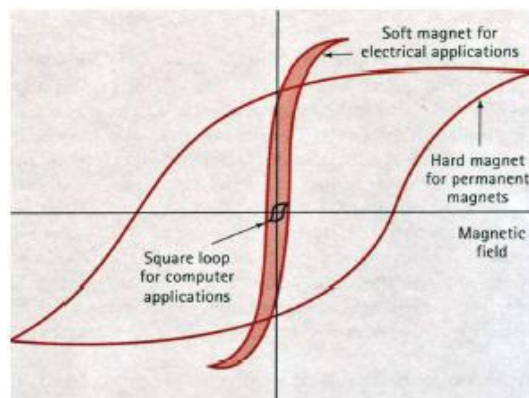
3- Coercive Field

۴- Hysteresis Loop

۵- Permeability

مقدار نیروی وادارندگی بیش از هفت مرتبه در بزرگی است، این نیرو حساس ترین خاصیت مواد فرو مغناطیسی است که در معرض کنترل قرار می گیرد. نیروی وادارنده می تواند از 60 G در آهن ربای دایمی بلندگوها (آلنیکو ۵) و 10000 G در آهنرباهای مخصوص با پایداری زیاد (SmCO_5) تا 0.5 G در میدل های توان تجاری (Fe-Si با ۴٪ وزنی) و 0.002 G در میدل های تپی (سوپر مالوی) تغییر کند. نیروی داخلی با کاهش مقدار ناخالصی و با برداشتن کرنش های داغی توسط باز پخت (سرد کردن آهسته) کاهش می یابد.

در یک دسته بندی کلی مواد فرو مغناطیس را می توان به دو دسته تقسیم بندی کرد که عبارتند از مواد مغناطیسی سخت^۱ و نرم^۲. مواد مغناطیسی نرم موادی می باشند که اگر میدان اعمالی را حذف کنیم مقدار قابل توجهی از مغناطش ایجاد شده در نمونه از بین می رود یا به عبارت بهتر مواد مغناطیسی نرم موادی می باشند که دارای نفوذ پذیری بالا و میدان وادارندگی کمی می باشند. مواد مغناطیسی سخت نیز بر خلاف مواد مغناطیسی نرم می باشند یعنی دارای نفوذ پذیری پایین و میدان وادارندگی بالا می باشند. شکل ۱-۶ نشان دهنده رفتار مغناطیسی این دو دسته می باشد. از مواد مغناطیسی نرم برای متمرکز کردن شار مغناطیسی و شکل دادن به آن در موتورها، مولدها، میدل ها و حسگرها استفاده می شود. برخی از مواد نرم عبارتند از: فولادهای الکتریکی (که معمولاً جهت افزایش مقاومت ویژه الکتریکی و کاهش ناهمسانگردی آن با چند درصد سیلیسیم آلیاژ می شود)؛ آلیاژهای مختلفی از Fe-Co-Mn، که با آلیاژهای دایمی از ترکیب نزدیک $\text{Ni}_{78}\text{F}_{22}$ ، شروع می شود که دارای انرژی ناهمسانگردی نزدیک صفر است، فریت های NiZn و MnZn و شیشه های فلزی تولید شده توسط جامد شدن. مواد مغناطیسی نرم همانطور که در شکل ۱-۶ معلوم است، در میدان های مغناطیسی کوچک به مغناطش اشباع می رسند و همچنین اتلاف انرژی کمتر دارند چون مساحت حلقه پسماند آن ها کم است چرا که مساحت حلقه پسماند نشان دهنده میزان اتلاف انرژی می باشد و در کاربردهای انرژی که نیاز به اتلاف کم انرژی است مواد مغناطیسی نرم بسیار کاربرد دارند [۱۹ و ۱۸ و ۱۴].



شکل ۱-۶. نمودار حلقه پسماند مربوط به مواد مغناطیسی نرم (نمودار پر رنگ) و سخت.

۱-۲ بر هم کنش های مغناطیسی

دسته ای از مواد وجود دارند که در حالت عادی دارای خاصیت مغناطیسی قوی و قابل توجهی نمی باشند. (پارامغناطیس ها و دیا مغناطیس ها) اما در مقابل دسته دیگری از مواد می باشند که حتی وقتی در حضور میدان خارجی نمی باشند از خود خاصیت مغناطیسی نشان می دهند. علت اینکه در موادی مانند فرو و فری مغناطیسی می دهند که مواد فرو و فری مغناطیسی از این دسته از مواد می باشند.

۱- Hard Magnetic Matrials

۲- Soft Magnetic Matrials

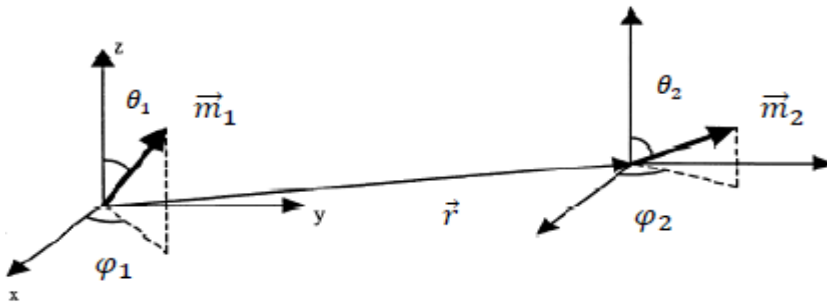
خاصیت مغناطیسی مشهود است به وجود برهم کنش های مغناطیسی بین ذرات مجاور برمی گردد چرا که این برهم کنش ها باعث می شوند که گشتاور های مغناطیسی از وجود یکدیگر مطلع شوند و با یکدیگر نظم مغناطیسی تشکیل دهند و این باعث بروز خاصیت مغناطیسی در این مواد می شود. لذا قبل از معرفی انواع تقسیم بندی مواد از منظر مغناطیسی به معرفی برهم کنش های موجود بین مواد مغناطیسی می پردازیم. انواع مختلفی از برهم کنش ها بین مواد مختلف وجود دارد که در زیر به چند مورد از آن ها اشاره خواهد شد [۱۴].

۱-۲-۱ برهم کنش های دو قطبی - دو قطبی

ساده ترین و آشنا ترین نوع برهم کنش های مغناطیسی، برهم کنش دو قطبی - دو قطبی^۱ می باشد. شکل ۷-۱ نشان دهنده برهم کنش دو دو قطبی است که در فاصله r از هم قرار دارند و ممان های مغناطیسی آن ها m_1 و m_2 می باشند. انرژی بین این دو دو قطبی از رابطه ۱۰-۱ به دست می آید:

$$E_{dipole} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{m_1 \cdot m_2}{r^3} \right) \quad 10-1$$

در این رابطه μ_0 ثابت گذردهی خلأ می باشد. اگر فرض کنیم که مرتبه و بزرگی m ها از مرتبه بزرگی مگنتون بوهر $(\mu_B = 9/27 \times 10^{24} J/T)$ باشد و r نیز از مرتبه فاصله بین اتمی ($0.3nm$) باشد در این صورت میزان انرژی دو قطبی از مرتبه $10^{-25} J$ می باشد که این میزان انرژی از مرتبه دمایی $0.1K$ است. این میزان دما خیلی پایین است و نمی تواند باعث نظم مغناطیسی شود. از این روی باید به دنبال انواع دیگری از برهم کنش ها باشیم [۱۴].



شکل ۷-۱. شکل برهم کنش دو دو قطبی که به فاصله r از هم قرار دارند.

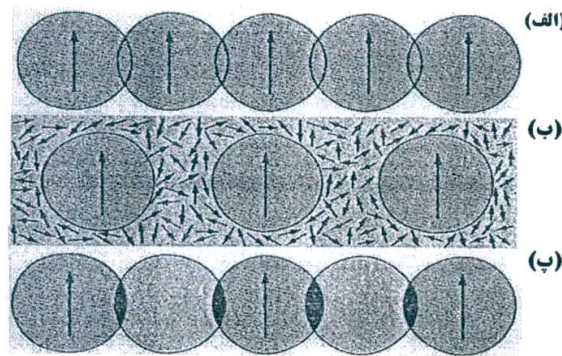
البته باید متذکر شد که اگر سیستمی وجود داشته باشد که شامل تعداد زیادی دو قطبی باشد در این صورت برهم کنش دو قطبی ها نیز می تواند مهم باشد. به عنوان مثال اگر یک دسته از نانو ذرات تک حوزه داشته باشیم در این صورت برهم کنش دو قطبی - دو قطبی می تواند باعث نظم مغناطیسی بشود چرا که در این حالت میزان گشتاورهای دو قطبی هر تک حوزه خیلی بیشتر از میزان مگنتون بوهر است و به این دلیل میزان انرژی دو قطبی - دو قطبی در حد قابل توجهی می تواند بزرگ باشد.

۱-۲-۲ برهم کنش تبادلی

هنگامی که دو یون مغناطیسی همسایه کنار یکدیگر قرار گیرند، بسته به چگونگی همپوشانی توزیع بار آن ها، می توان برهم کنش را تبادلی مستقیم^۱، تبادلی غیر مستقیم^۲ و یا اَبَر تبادلی^۳ نامید (شکل ۸-۱). 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 بر هم کنش از طریق الکترون های رسانش صورت پذیرد، بر هم کنش را بر هم کنش تبادلی غیر مستقیم گویند و اگر بر هم کنش از طریق یک یون غیر مغناطیسی صورت پذیرد، بر هم کنش را بر هم کنش آبر تبادلی گویند [۲۱].

کاملاً مشخص شده است که نظم یابی مغناطیسی در مواد فری مغناطیس می تواند در دماهای بالاتر از دمای اتاق صورت گیرد. برای توجیه این پدیده لازم است یک بر هم کنش تبادلی فرض کنیم که اساس آن با بر هم کنشی که برای توضیح پیوند کووالانسی مورد استفاده قرار می گیرد، یکسان است [۲۲]. بر هم کنش تبادلی نتیجه ای از ماهیت کوانتومی سیستم است و همتای کلاسیکی ندارد. این بر هم کنش ریشه در اصل طرد پائولی دارد که هنگام همپوشانی توزیع بارها یا به عبارت دیگر همپوشانی ابر الکترونی دو اتم مجاور، ایجاد می شود. این اثر را با استدلال زیر می توان توجیه نمود :



شکل ۱-۸ بر هم کنش های : الف- تبادلی مستقیم ب- تبادلی غیر مستقیم پ- آبر تبادلی

اگر تابع موج دو اتم همپوشانی داشته باشند، الکترون های اتم اول تا حدودی به دو اتم وابسته اند و بالعکس. بنابراین چون این دو گروه الکترون می توانند نقششان را با هم مبادله کنند (به همین دلیل این بر هم کنش را تبادلی گویند)، باید بر هم کنشی بین آن ها وجود داشته باشد. به ویژه یک همبستگی بین اسپین آن ها و در نتیجه گشتاور آن ها وجود دارد. بزرگی بر هم کنش تبادلی به مقدار همپوشانی توابع موج الکترونی بستگی دارد و این امر باعث شده که انجام محاسبه ای که بتوان به آن اعتماد کرد بسیار مشکل است [۲۰].

از نظر کوانتومی بر هم کنش تبادلی پیامدی از این حقیقت است که تابع موج دو الکترون باید تحت تبادل تمام مختصات الکترون (فضا و اسپین) پاد متقارن باشد، یعنی :

$$\psi(r_1, S_1; r_2, S_2) = -\psi(r_2, S_2; r_1, S_1) \quad 11-1$$

در نتیجه وقتی مختصات دو الکترون یکسان باشد، $r_1=r_2$, $S_1=S_2$ تابع موج صفر شده و احتمال یافتن دو الکترون در یک نقطه از فضا صفر می شود. بنابراین پاد متقارن بودن تابع موج به جدا از هم نگه داشتن الکترون با اسپین موازی تمایل دارد به گونه ای که مقدار چشم انرژی دافعه ی کولنی $e^2/4\pi\epsilon_0|\Gamma_1-\Gamma_2|$ برای حالتی با اسپین های موازی کوچکتر از مقدار چشم انرژی فوق برای حالتی با اسپین های پاد موازی است. این بر هم کنش تبادلی است و می توان آن را به شکل $-2J$ نمایش داد. این انرژی متناظر با حالتی است که انرژی کولنی متناظر با حالت اسپین - موازی به اندازه $+2J$ از انرژی مربوط به حالت اسپین - پاد موازی کمتر باشد [۲۳]. هنگامی که J (انتگرال تبادل) مثبت است، همراستایی فرومغناطیسی (موازی) اسپین ها ترجیح دارد و هنگامی که J منفی است، اسپین ها پاد موازی و نظم پاد فرو مغناطیسی برتر است. این نوع

-
- 1- Direct Exchange
 - 2- Indirect Exchange
 - 3- superexchange Interaction

تبادل به تبادل مستقیم معروف است. تبادل مستقیم، نظم مغناطیسی فلزات خاکی کمیاب را که توابع موج $4f$ آن ها با اتم های همسایه همپوشانی اندکی دارند توضیح نمی دهد و بنابراین از نوع دیگر تبادل به نام تبادل غیر مستقیم استفاده می شود [۲۲]. در هر هم کنش تبادل غیر مستقیم، بین اتم های 1 و 2 جهت قطبش اسپین یک الکترون رسانش تحت تأثیر بر هم کنش تبادل مستقیم آن با گشتاور مغناطیسی اتم 1 قرار می گیرد، آن گاه اتم 2 قطبش آن الکترون رسانش را حس می کند و در نتیجه به طور غیر مستقیم با اتم 1 بر هم کنش می کند. اعتقاد بر این است که عامل نظم مغناطیسی در خاکی های کمیاب، یک فرآیند تبادل غیر مستقیم است که به جفت شدگی بین اسپین ها به صورت $JS_1.S_2 - 2$ می انجامد. J با افزایش فاصله بین اتم ها نه تنها تغییر علامت می دهد بلکه بزرگی آن نیز کاهش می یابد [۲۲]. در حالت واقعی تعداد بسیار زیادی اتم در بلور وجود دارد و معمولاً هر اتم بیش از یک الکترون مغناطیسی دارد. با شروع از یک بر هم کنش تبدالی به شکل $JS_1.S_2 - 2$ و تعمیم آن به تمام اتم های بلور، می توان به هامیلتونی هایزنبرگ به شکل زیر برای انرژی تبادل بلور دست یافت [۲۴]:

$$H = -2 \sum_{i < j} J_{ij} S_i \cdot S_j \quad 12-1$$

که J_{ij} انتگرال تبادل بین جفت اتم 1 و 2 است. هامیلتونی هایزنبرگ بر هم کنش تبدالی مستقیم اسپین ها در بلور را توصیف می کند. این هامیلتونی نقطه ی آغاز بسیاری از محاسبات مربوط به ویژگی های مواد با نظم مغناطیسی است. اگر فقط برهم کنش بین اتم های همسایه در نظر گرفته شود، یعنی اتم ها به اندازه ی کافی دور از یکدیگر می باشند، همپوشانی توابع موج الکترون های اتم های غیر همسایه ناچیز می گردد، آن گاه انتگرال تبادل برای تمام جفت اتم های همسایه مقداری ثابت مانند J خواهد داشت رابطه ی $12-1$ به صورت زیر در می آید:

$$H = 2J \sum_{\text{neighbours}} S_i \cdot S_j \quad 13-1$$

۱-۲-۳ بر هم کنش آبر تبادل

در ساختمان بلورین مغناطیس های سرامیکی مانند فریت ها، آنیون های غیر مغناطیسی (اکسیژن) در آرایش خاصی، پیکر بندی اصلی ساختار را تشکیل داده و کاتیون های مغناطیسی نظیر آهن فضاها ی خالی بین آنیون ها را اشغال می کنند. در این حالت بر هم کنش آن دسته از کاتیون های مغناطیسی که اوربیتال الکترونی آن ها با یکدیگر همپوشانی ندارند به واسطه ی الکترون های موجود در آنیون های غیر مغناطیسی که نقش واسطه را ایفا می کنند، صورت می گیرد. این نوع بر هم کنش بر هم کنش آبر تبادل معروف است و تعیین کننده ی نظم مغناطیسی در این نوع ساختارهاست. یک تصویر ساده برای تفسیر بر هم کنش آبر تبادل در شکل ۱-۹ آمده است. دو یون واسطه ی (T)، به وسیله ی یک یون اکسیژن (P)، از یکدیگر جدا شده اند. اوربیتال P، که در حالت زمینه پر شده است، می تواند با هر یک از اوربیتال های $3d$ مجاور خود یک الکترون تبادل نماید. این پیوند بیشتر یونی است، اما تعدادی جهش الکترونی مجاز وجود دارد. اوربیتال P_x دارای دو الکترون با اسپین مخالف است، در این پیوند، به دلیل همپوشانی اوربیتال های فلز واسطه و اکسیژن امکان برانگیزش الکترون های اکسیژن به تراز d یون واسطه وجود دارد و در این گذر بر هم کنش تبدالی تمایل دارد که اسپین الکترون را در جهتی قرار دهد که یون فلزی، بیشترین گشتاور اسپینی را داشته باشد (قانون هوند). به همین دلیل و نیز این که الکترون های اوربیتال P باید دارای اسپین های مخالف هم باشند، هنگام ایجاد پیوند دو یون فلز واسطه باید به صورت که در شکل ۱-۹ نشان داده شده قرار گیرند [۱۴ و ۱۳].