دانشکده فیزیک

پایان نامه برای دریافت مدرک کارشناسی ارشد

رشته فیزیک

گروه علوم پایه

بررسی تاثیر آلایش کروم روی خواص ساختاری و مغناطیسی فریت منگنز ساخته شده به روش آسیاب گلوله ای

حمزه قربانی

استاد راهنما :

دکتر مهین اشراقی

استاد راهنمای همکار و مشاور :

دکتر علی اصغر شکری

مهر ۱۳۹۳

اینجانب حمزه قربانی دانشجوی ورودی سال ۱۳۸۸ مقطع کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد گواهی می نماید چنانچه در پایان نامه خود از فکر ، ایده و نوشته دیگری بهره گرفته ام با نقل قول مستقیم یا غیر مستقیم منبع و ماخذ آن نیز در جای مناسب ذکر کرده ام . بدیهی است مسئولیت تمامی مطالبی که نقل قول دیگران نباشد بر عهده خویش می دانم و جوابگوی آن خواهم بود.

دانشجو تایید می نماید که مطالب مندرج در این پایان نامه (رساله) نتیجه تحقیقات خودش می باشد . و در صورت استفاده از نتایج دیگران مرجع آن را ذکر نموده است.

حمزه قربانی

مهر ماه هزار و سیصد و نود و سه

اینجانب حمزه قربانی دانشجوی ورودی سال۱۳۸۸ مقطع کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد گواهی می نمایم چنانچه بر اساس مطالب پایان نامه خود اقدام به انتشار کتاب و... نمایم ضمن مطلع نمودن استاد راهنما با نظر ایشان نسبت به نشر مقاله ، کتاب و... و به صورت مشترک و با نام استاد راهنما مبادرت نمایم.

حمزه قربانی

مهر ماه هزار و سیصد و نود و سه

کلیه حقوق مادی مترتب از نتایج مطالعات ، آزمایشات و نوآوری ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه متعلق به دانشگاه پیام نور می باشد.

مهر ماه هزار و سیصد و نود و سه

ثنا و حمد بی پایان خدا را

که صنعش در وجود آورد مارا

و اما بعد ؛

بر خود وظیفه می دانم از خانواده ام (همسر و پدر و مادر) به خاطر حمایتها و همکاریهایشان تشکر کنم. همچنین از زحمات استاد راهنما دکتر مهین اشراقی و نیز دکتر پرویز کاملی و دکتر علی اصغر شکری بسیار سپاسگذارم. از همکاری و راهنماییهای خانم رحیمی کمال تشکر را دارم و در پایان از همه مسولین و همکاران محترم در دانشگاه پیام نور تهران ، دانشگاه پیام نور نجف آباد و دانشگاه صنعتی اصفهان به خاطر استفاده از امکانات آزمایشگاهی و همکاری هایشان متشکرم.

تقدیم به :

عالم پنهان از نظر

تقدیر از :

دو تاج سر، پدر و مادر

دو یار بَر، همسر و دختر

چکیده:

در این تحقیق به ساخت و مطالعه ی ویژگی های ساختاری و مغناطیسی نانوذرات فریت منگنز آلایش داده شده با کروم به جای آهن به روش آسیاب گلوله ای می پردازیم. جهت بررسی بهتر خواص اشاره شده، ماده مورد نظر را با میزان آلایش های مختلف(۰–۰/۲۵–۰/۵و ۰/۷۵) تهیه کردیم و برای این منظور از نیترات آهن ($Fe(NO_3)_3\,9H_2O$)، نیترات منگنز ($Mn(NO_3)_2\,4H_2O$)، استات کروم ($Cr(CH_3COO)_3$) و اسید سیتریک ($C_6H_8O_7.H_2O$) جهت ساخت نمونه ها استفاده کردیم.

سپس با استفاده از آزمایش های مختلف از جمله پراش پرتو x (XRD) میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و مغناطش ارتعاشی (VSM) و پذیرفتاری‌سنج مغناطیسی متناوب به مطالعه‌ی ویژگی‌های مواد ساخته شده پرداختیم که به نتایج زیر رسیدیم:

نتیجه تحلیل XRD نشان داد که نمونه‌های ساخته شده ساختار فریت اسپینلی دارند و تشکیل فاز فریت منگنز به وسیلهٔ تحلیل قله‌های پراش تأیید شد. همچنین اندازهٔ بلورک‌ها با استفاده از معادلهٔ شرر حدود ٤ تا ٤/٥ نانومتر بدست آمد. و دریافتیم که با افزایش میزان آلایش، اندازهٔ بلورک‌ها کاهش پیدا می‌کنند. ولی تصاویر FESEM آگلومری (کلوخگی و بهم چسبیدن) ذرات ساخته شده را نشان داد که اندازهٔ کلوخه‌ها حدود ۵۰ نانومتر و بیشتر تشخیص داده شد. اندازه‌گیری مغناطش نمونه ها نشان داد که با افزایش میزان آلایش کروم به جای آهن، مغناطش کاهش داشته است.

با بررسی پذیرفتاری مغناطیسی متناوب نمونه‌ها به این نتیجه رسیدیم که مواد ساخته شده ابر شیشه اسپینی با برهمکنش زیاد هستند.

فهرست :

فصل اول

مقدمه ۲

فصل دوم

۲-۱) مواد مغناطیسی ۷

۲-۲) دو قطبی مغناطیسی..... ۷

۲-۳) القای مغناطیسی (شار مغناطیسی) ۸

۲-۴)گشتاور دو قطبی مغناطیسی..... ۸

۲-۵) مغناطش..... ۱۰

۲-۶) پذیرفتاری مغناطیسی..... ۱۰

۲-۷) انواع مواد مغناطیسی..... ۱۲

۱) دیا مغناطیس..... ۱۲

۲) پارا مغناطیس..... ۱۳

۳) فرومغناطیس..... ۱۴

۴) پادفرومغناطیس..... ۱۵

۵) فری مغناطیس..... ۱۷

۲-۸) حوزه های مغناطیسی..... ۱۸

۲-۹)ناهمسانگردی مغناطیسی..... ۲۰

الف) ناهمسانگردی شکلی..... ۲۰

ب) ناهمسانگردی بلوری..... ۲۰

ج) ناهمسانگردی تنشی(کرنشی) ۲۰

د) ناهمسانگردی سطحی..... ۲۱

۲-۱۰)حلقه هیسترزیس..... ۲۱

۲-۱۱)برهمکنشهای مغناطیسی..... ۲۳

الف) برهمکنش دوقطبی-دوقطبی..... ۲۳

ب) برهمکنش تبادلی..... ۲۴

ج)برهمکنش ابرتبادلی..... ۲۶

۲-۱۲) ابر پارا مغناطیسی..... ۲۸

۲-۱۳) شیشه اسپینی..... ۲۹

۲-۱۴) ابر شیشه اسپینی و ابر فرو مغناطیسی..... ۳۱

فصل سوم

۳-۱) روشهای ساخت نانو مواد..... ۳۵

۱- سل-ژل..... ۳۵

۲- رسوب دهی شیمیایی بخار..... ۳۶

۳- قوس پلاسما..... ۳۷

۴- آسیاب گلوله ای..... ۳۷

۳-۲) فریتهای مغناطیسی..... ۳۹

۳-۳) دسته بندی فریتها..... ۴۱

۳-۴) اسپینل های نرمال و معکوس..... ۴۲

۳-۵) معرفی چند فریت اسپینلی..... ۴۴

الف) فریت آهن..... ۴۴

ب) فریت کبالت..... ۴۵

ج) فریت منگنز..... ۴۷

۳-۶) برخی روشهای ساخت نانوذرات فریت منگنز..... ۴۹

۱- روش سل-ژل به کمک مایکروویو..... ۴۹

۲- روش گرمایی، در یک محلول آبدار (شامل نیتراتهای فلزی،pvp و آب دیونیزه)..... ۵۱

۳- ساخت نانوذرات فریت منگنز به روش خود احتراقی..... ۵۶

۳-۷) فریت منگنز آلایش داده شده با کادمیوم..... ۵۸

فصل چهارم

۴-۱) محاسبات مورد نیاز برای ساخت نانوذرات فریت منگنز($MnFe_{2-x}Cr_xO_4$)..... ۶۴

۴-۲)مراحل ساخت نمونه ها..... ۶۷

۴-۳)دستگاه ها و تجهیزات مشخصه یاب این تحقیق..... ۶۹

الف) دستگاه های مشخصه یاب ساختاری

۱)دستگاه پراش پرتو ایکس..... ۶۹

۲)میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)..... ۷۰

ب) دستگاه های مشخصه یاب مغناطیسی

۱)پذیرفتاری سنج متناوب..... ۷۱

۲)دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی(VSM)..... ۷۲

فصل پنجم

۵-۱) تحلیل پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه ها..... ۷۴

۵-۲) بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی(FESEM)..... ۷۹

۵-۳) منحنی های پسماند مغناطیسی نمونه ها با آنالیز VSM..... ۸۱

۵-۴) پذیرفتاری مغناطیسی متناوب..... ۸۳

الف) مدل نیل-براون..... ۸۴

ب) مدل وگل-فالچر..... ۸۶

ج) مدل توان دینامیکی..... ۸۷

د) پارامتر φ ۸۸

نتیجه گیری و پیشنهادات..... ۹۰

منابع ۹۲

فصل ۱

مقدمه

مقدمه

به طور کلی فریت (Ferrites) به آن دسته از مواد مغناطیسی گفته می شود که جزء اصلی تشکیل دهنده آنها، اکسید آهن است و پارامترهای مغناطیسی مطلوبی نظیر ضریب نفوذ پذیری مغناطیسی، مقاومت ویژه الکتریکی بالا و ... از جمله اصلی ترین خصیصه های آنها به شمار می رود.

به سبب همین خصوصیات ویژه، این مواد کاربردهای بسیار زیادی در زمینه صنایع برق؛ الکترونیک، مخابرات کامپیوتر، پزشکی و ... دارند. تحقیقات علمی راجع به فریتها از اواسط قرن ۱۹ آغاز شد.

پس از آن تحقیقات توسط دو دانشمند ژاپنی به نام های T.Takeshi و k.yogoro در جهت کاربردهای صنعتی دنبال شد نتایج تحقیقات آنها بر روی فریت های مس و کبالت در سال ۱۹۳۲ ارائه گردید[۱ و ۲].

پس از جنگ جهانی دوم در سال ۱۹٤٦ شخصی به نام J.L snoek وجود ماده ای مغناطیسی از نوع سرامیک (فریت) را با خاصیت نفوذپذیری مغناطیسی بسیار بالا، مقاومت الکتریکی خوب و تلفات هدایتی کم جهت استفاده در رادارها کشف و در سال ۱۹٤۷ نتیجه تحقیقات خود را منتشر کرد[۱ و ۲]. در سال ۱۹٤۸ شخصی به نام L.Neel تئوری خود را بر مبنای فری مغناطیس ارائه داد. پس از آن تحقیقات مغناطیسی بر اساس فریت ها گسترش یافت و دانشمندان دیگر توانستند ترکیبات مختلفی از مخلوط اکسیدهای آهن، نیکل، منگنز و روی را مورد آزمایش قرار دهند و به نتایج بسیار مطلوبی از مقاومت بالا در مقایسه با فلزات دست یابند[۳].

از طرف دیگر رسوخ علم نانو(یا همان نانو تکنولوژی) در رشته ها و زمینه های گوناگون علمی به صورت روزافزون دانش مغناطیس را نیز بی بهره نگذاشته و هر روزه شاهد پیشرفت علم نانو ذرات مغناطیس می باشیم. پیشوند نانو به معنای یک میلیاردیم ($۱۰^{-۹}$) است.

علم نانو به بررسی مواد با این مقیاس می پردازد . مواد نانو ساختار به موادی گفته می شود که حداقل در یک بعد کمتر از 100nm باشند.

افزایش کابردهای نانوذرات(که به دلیل اثرات اندازه ریز آنها است) باعث شده تا دانشمندان و محققان بیش از پیش به این زمینه بها داده و با اشتیاق بیشتر به ساختار مطالعه نانو مواد بپردازند.

برای ساخت مواد در ابعاد نانو دو روش کلی وجود دارد:

۱- روش بالا به پایین (یعنی خرد کردن، کوچک کردن و آسیاب کردن مواد بزرگ تر به ابعادکوچک تر

۲- روش پایین به بالا (تشکیل پیوند بین اتم ها و مولکول ها و رشد دادن آنها و کنار هم قراردادن آنها برای ساخت مواد بزرگتر)

از جمله روش های مرسوم تهیه نانو ساختارها(از روش بالا به پایین) می توان به:

- آسیاب کاری (balimilling)
- کند و پاشی
- لیتوگرافی و ...

اشاره کرد.

و برای روش های تهیه مواد نانو از روش پایین به بالا می توان به:

سل – ژل

هم رسوبی

تجزیه گرمایی و ...

اشاره کرد.

همانطور که اشاره شد با ورود علم نانو به رشته ی مغناطیسی شاخه ای از فناوری نانو به نام نانومغناطیس شکل گرفت که به بررسی رفتار مغناطیسی مواد مختلف در ابعاد نانو می پردازد.

در این ابعاد مغناطش مواد به شدت تحت تاثیر اندازه نمونه قرار می گیرد و ممکن است رفتاری کاملاً متفاوت با حالت حجمی نشان دهد در این حوزه اثرات سطحی وارد شده و ناهمسانگردی سطحی مطرح می شود که در ابعاد ماکروسکوپیک وجود ندارد. از جمله مواد مورد توجه این شاخه (نانومغناطیس) نانو ذرات فریت های اسپینلی می باشد که به دلیل کاربردهای فراوانی که ذکر شد مورد توجه ویژه هستند.

در این پایان نامه به ساخت و بررسی ویژگی های مغناطیسی و ساختاری فریت اسپینلی منگنز خالص ($MnFe_2O_4$) و آلاییده به کروم (به جای آهن) ($MnFe_{2-x}Cr_xO_4$) با (۰/۷۵ , ۰/۵ , ۰/۲۵ , x =۰) می‌پردازیم. در فصل ۲ کلیاتی از مغناطیس و ویژگی های مغناطیسی مواد ذکر خواهد شد. در فصل ۳ به بررسی روش های ساخت نانو ذرات و آشنایی با فریتها و انواع آن می پردازیم.

در فصل ٤ مراحل ساخت و آزمایشات ماده مورد نظر در آزمایشگاه شرح داده خواهد شد. همچنین به معرفی دستگاه های مورد استفاده در این تحقیق خواهیم پرداخت.

در فصل ۵ نتایج آزمایشات و اندازه گیری ها را مورد بحث و بررسی قرار می دهیم.

فصل ۲

مغناطیس

(آشنایی با انواع مواد مغناطیسی و ویژگیهای آنها)

۲ – ۱) مواد مغناطیسی

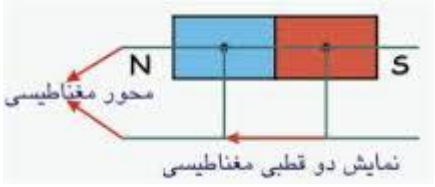
کلیه موادی که با اعمال میدان مغناطیسی، مغناطیس می شوند را مواد مغناطیسی می گویند که به دو دسته ی کلی مواد مغناطیسی فلزی و مواد مغناطیسی سرامیکی تقسیم می شوند.

از لحاظ الکتریکی، مواد مغناطیسی فلزی جزء هادیها و مواد مغناطیسی سرامیکی جزء نیمه هادی ها و عایقها طبقه بندی می شوند [٤] .

۲ – ۲) دو قطبی مغناطیسی

همانطور که در اطراف بارهای الکتریکی میدان الکتریکی ایجاد می شود، در اطراف قطبهای مغناطیسی نیز میدان مغناطیسی به وجود می آید. اگر فرض شود نظیر بارهای الکتریکی، بارهای مغناطیسی هم وجود دارند، این بارها همیشه به صورت جفت هایی با بزرگی یکسان ولی علامت مخالف با فاصله ی کمی از یکدیگر قرار دارند که به آن دوقطبی مغناطیسی می گویند(q_m , $-q_m$) (یا N , S)(شکل ۲–۱).

همانطور که دو قطبی های الکتریکی از میدان های الکتریکی تاثیر می پذیرند دوقطبی های مغناطیسی نیز تحت تاثیر میدان های مغناطیسی قرار می گیرند. و در داخل میدان مغناطیسی نیروی گشتاوری را اعمال می کند که دوقطبی ها را وادار به جفت شدن با همدیگر می سازد.



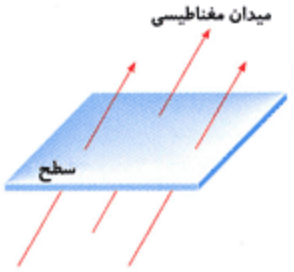
شکل ۲–۱ : دو قطبی مغناطیسی

۲ – ۳) القای مغناطیسی (شار مغناطیسی) B

القای مغناطیسی(B) تعداد خطوط القاء شده که یک سطح مشخص دارد در زاویه ی ۹۰ درجه قطع می کند می باشد،(شکل ۲–۲) و واحد آن $\frac{wb}{m^2}$(شار به سطح) است. در فضای آزاد برابر با $B=\mu.\vec{H}$ و اگر فضا با یک ماده مغناطیسی پر شده باشد برابر است با:

$$\vec{B} = \mu_{\circ}(\vec{H} + \vec{M}) \qquad (۱–۲)$$

μ_0 نفوذ پذیری مغناطیسی در خلاء و $\vec{H}$ میدان مغناطیسی است.



شکل ۲–۲ : شار مغناطیسی عبوری از یک سطح

۲ – ۴) گشتاور دو قطبی مغناطیسی

گشتاور مغناطیسی یک آهنربا معیاری از تمایل آن نسبت به هم خط شدن با یک میدان مغناطیسی است.

گشتاور مغناطیسی معمولاً به گشتاور دو قطبی مغناطیسی سیستم، که نخستین جمله از بسط چند جمله ای یک میدان مغناطیسی عمومی است اشاره دارد. گشتاور دو قطبی مغناطیسی $-q_m,q_m$ که در قسمت قبل شرح داده شده عبارت است از:

$$\vec{\mu}_m = -q_m \vec{d} \qquad (۲-۲)$$

d برداری است که دو بار را به هم وصل می کند.

هنگامی که میدان خارجی با شدت B بر این دو قطبی اعمال شود، گشتاور زیر بر دو قطبی اثر می کند:

$$\vec{\tau} = \vec{\mu}_m \times \vec{B} \qquad (۳-۲)$$

که بر اثر آن دو قطبی با میدان هم جهت می شود.

برای یک حلقه ی حامل جریان یا یک الکترون در حال چرخیدن نیز به صورت مشابه داریم:

$$\mu_m = \vec{I}\vec{A} \qquad (٤-۲)$$

(I جریان حلقه یا جریان ناشی از حرکت الکترون است و A مساحت حلقه است یا مساحت حلقه ی مسیر حرکت الکترون)

که با کمک از روابط ($I=e(\frac{\omega}{2\pi})$ و $A=\pi r^2$ می رسیم به : $\mu_m = \frac{e}{2}\omega r^2$

ω سرعت زاویه ای است .

و مجدداً با کمک از اندازه حرکت زاویه ای الکترون ($L=m\, r^2\, \omega$) داریم:

$$\mu_m=(\frac{-e}{2m})\vec{L} \qquad (۵-۲)$$

که ضریب $(\frac{-e}{2m})$ نسبت ژیرومغناطیسی نامیده می شود [۵] .

واحد گشتاور مغناطیسی مگنتون بوهر نام دارد($\mu_B = \frac{eh}{2n_e}$) و مقدارش $9/27\times 10^{-24}$ است [٤و٥] .

۲ – ۵) مغناطش

گشتاور دو قطبی مغناطیسی واحد حجم ماده را مغناطش گویند. اگر فرض کنیم که ماده از اتم های با گشتاور مغناطیسیی μi تشکیل شده باشد، (یعنی گشتاور دو قطبی i امین اتم ما μi باشد) در این صورت مغناطش به صورت حد نسبت مجموع تمام گشتاور دو قطبی های مغناطیسی بر حجم Δv ، زمانی که Δv به سمت صفر میل کند تعریف می شود.

به بیان ریاضی:

$$\vec{M}=\lim_{\Delta V\to 0}\frac{1}{\Delta V}\sum_i \mu i \qquad (۶-۲)$$

است [۹] .$\frac{A}{M}$ واحد مغناطش برابر با

۲ – ۶) پذیرفتاری مغناطیسی

به جوابی که ماده مغناطیسی در مقابل میدان خارجی می دهد پذیرفتاری مغناطیسی گویند. این پاسخ به شکل یک گشتاور مغناطیسی می باشد که متناسب با میدان اعمال شده است. با افزایش شدت میدان خارجی، این گشتاور القایی به یک مقدار حدی میل می کند. صرف نظر از این خاصیت اشباعی، رابطه این دو (گشتاور القایی و میدان مغناطیسی خارجی اعمالی) به صورت خطی است و نسبت بین آنها (که می توان ویژگی های مغناطیسی مواد را از آن مشخص کرد) پذیرفتاری مغناطیسی نام دارد [۱۰] .

از آنجا که میدان مغناطیسی اعمالی می تواند ثابت یا متناوب باشد، لذا پذیرفتاری نیز بر دو نوع خواهد بود،

پذیرفتاری مغناطیسی dc:

پذیرفتاری مغناطیس که با اعمال میدان مغناطیسی ثابت به دست می آید پذیرفتاری dc نامیده می شود.

$$x_{dc} = \frac{M}{H_{dc}} \qquad (۷-۲)$$

پذیرفتاری مغناطیسی ac

پذیرفتاری مغناطیسی که با اعمال میدان مغناطیسی متناوب به دست می آید پذیرفتاری ac نامیده می شود.

$$x_{ac} = \frac{dM}{dH_{ac}} \qquad (۸-۲)$$

حال اگر میدان مغناطیسی اعمالی ، میدان مغناطیسی متناوب و به صورت زیر باشد:

$$\vec{H}_{(t)} = \vec{H}_{ac}\cos(\omega t) \qquad (۹-۲)$$

آنگاه مغناطش نیز وابسته به زمان به صورت زیر خواهد بود

$$\vec{M}_{(t)} = \vec{H}_{ac}\sum_{n=1}^{\infty}[x'_n \cos(\omega t) + x''_n \sin(\omega t)] \qquad (۱۰-۲)$$

که $x_n = x'_n + ix''_n$, n امین هارمونیک پذیرفتاری است (...و۲ و۱و n=۰) [۱۱].

پس مؤلفه های حقیقی و موهومی پذیرفتاری به صورت زیر به دست می آیند: