مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران، جلد ۱۷، شمارهٔ ۳، تابستان ۱۳۹۶

مطالعهٔ اثر دمای بازپخت بر ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی نانوذرات فریت $Ni_{0/3}Cd_{0/7}Fe_2O_4$

مهین اشراقی

گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور

(دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۱۱/۱۴ ؛ دریافت نسخهٔ نهایی: ۱۳۹۵/۹/۳)

چکیده

در این پژوهش نانوذرات فریت نیکل- کادمیوم با فرمول $Ni_{0/3}Cd_{0/7}Fe_2O_4$ به روش سل- ژل خود احتراقی ساخته شد. به منظور بررسی اثر اندازهٔ ذرات بر ویژگی‌های فیزیکی، پودرهای ساخته شده در دماهای ۳۵۰، ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت بازپخت شده و ویژگی‌های ساختاری، مورفولوژیکی و مغناطیسی آنها با آنالیز پراش پرتوی ایکس، میکروسکوپالکترونی روبشی، مغناطش سنج نمونهٔ ارتعاشی و پذیرفتاری مغناطیسی متناوب مورد مطالعه قرار گرفتند. آنالیز پراش پرتوی ایکس بر روی نمونه‌ها نشان داد که نمونه‌های ساخته شده ساختار اسپینلی دارند و اندازهٔ بلورک‌ها با استفاده از معادلهٔ شرر بین ۱۷- ۳۵ نانومتر برآورد شد که با تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز هم‌خوانی داشت. نتایج اندازه‌گیری مغناطش نشان داد که با افزایش اندازهٔ ذرات، مغناطش و میدان وادارندگی افزایش می‌یابد. با استفاده از اندازه‌گیری پذیرفتاری مغناطیسی متناوب از نمونه‌ها و آنالیز آنها به کمک سه مدل نیل- براون، وگل- فالچر و توان دینامیکی بحرانی نشان داده شد که نمونه‌های بازپخت شده در دماهای ۳۵۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در دمای اتاق رفتار ابرپارامغناطیس و در دماهای پایین رفتار شیشهٔ ابراسپینی دارند.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات،فریت، ابرپارامغناطیس، شیشهٔ ابراسپینی

۱. مقدمه

امروزه با توجه به ویژگی‌های مفید و منحصر به فرد نانوذرات مغناطیسی، استفاده از آنها در حوزه‌های مختلفی مورد توجه قرار گرفته است. در این میان نانوذرات فریت‌های اسپینلی با فرمول عمومی MFe_2O_4 (که در آن M یک یا ترکیبی از چند یون دوظرفیتی مانند Ni^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+} و.... است) از پرکاربردترین انواع نانومواد هستند که ویژگی‌های منحصر به فردشان موجب کارایی خاص آنها نسبت به سایر نانوساختارها می‌شود [۱-۴]. به ویژه این که در سال‌های اخیر استفاده از این نانوذرات در درمان‌های پزشکی با استفاده از رفتارهای ابرپارامغناطیسی آنها جلوهٔ خاصی به این زمینهٔ مطالعاتی داده است [۵ و ۶]. یکی از راه‌های ایجاد رفتار ابرپارامغناطیس جایگزینی برخی یون‌ها در ساختار فریت‌های اسپینلی است. به عنوان مثال با جایگزینی عنصر روی (Zn) در فریت نیکل به دلیل کاهش ناهمسانگردی مغناطیسی، ترکیب در آلایش‌های بالا میدان وادارندگی نزدیک صفر پیدا کرده و رفتار ابرپارامغناطیس

از خود نشان می‌دهد [۷]. ویژگی‌های مغناطیسی فریت‌ها به نوع کاتیون‌ها و توزیع‌شان در میان جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی بستگی دارد [۸]. چگونگی توزیع یون‌های فلزی در جایگاه‌های هشت‌وجهی و چهاروجهی به عواملی همچون شعاع یونی، ظرفیت یون‌ها، ساختار الکترونی و انرژی الکترواستاتیکی در ساختار اسپینلی بستگی دارد. فریت نیکل- کادمیوم یک فریت اسپینلی آمیخته است که در آن یون‌های Cd^{2+}و Fe^{3+} در جایگاه A و یون‌های Ni^{2+} و Fe^{3+} در جایگاه B، در یک شبکهٔ اسپینلی مکعبی قرار می‌گیرند [۹]. برای ساخت فریت‌ها روش‌های گوناگونی از جمله سل- ژل، سنتز با ریزموج، واکنش حالت جامد، روش تجزیهٔ گرمایی، مکان و شیمیایی و ... به کار گرفته شده است. در میان این روش‌ها، روش سل- ژل به دلیل برتری‌اش به سبب قابل کنترل بودن و تولید ذرات فوق ظریف با توزیع اندازهٔ باریک با زمان تولید کم در دمای پایین، یک روش مفید برای تهیهٔ نانوذرات است که در این پژوهش برای تهیهٔ نمونه‌ها به کار گرفته شد [۱۰]. در این پژوهش اثر دمای بازپخت روی ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی و دینامیک اسپینی نانوذرات $Ni_{0/3}Cd_{0/7}Fe_2O_4$ مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

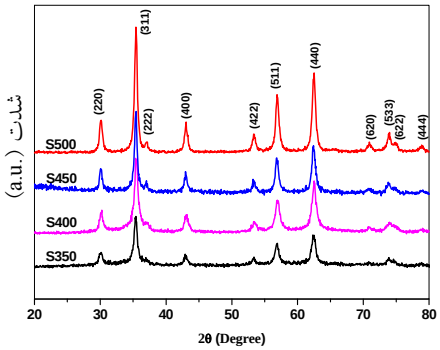
۲. روش ساخت

برای ساخت ترکیب $Ni_{0/3}Cd_{0/7}Fe_2O_4$، از روش سل- ژل با بهره‌گیری از کمپلکس‌سازهای EDTA و اسید سیتریک استفاده شد. برای این منظور از مواد اولیهٔ اسید سیتریک ($C_6H_8O_7.H_2O$)، نیترات آهن ($Fe(NO_3)_{3/9}H_2O$)، نیترات نیکل ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$)، نیترات کادمیوم ($Cd(NO_3)_2.4H_2O$)، EDTA ($C_{10}H_{16}N_2O_{16}$)، آمونیاک جهت کنترل pH و آب دو بار یونیزه شده به عنوان حلال، استفاده شده است. همهٔ مواد ذکر شده با درجهٔ خلوص بالای ۹۹٪ بوده و ساخت شرکت مرک هستند. توزین مواد با نسبت مولی نیترات‌های فلزی: اسید سیتریک: EDTA به صورت ۱: ۱: ۱ انجام شد. در این تحقیق، پس از حل نمودن مواد و تهیهٔ محلول اولیه، محلول دیگری به عنوان محیط تشکیل ژل حاوی عامل کمپلکس دهنده، تهیه شد.

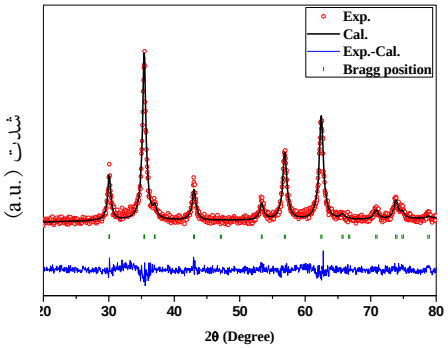
به همین منظور از ترکیب EDTA به عنوان عامل سازندهٔ کمپلکس‌های یونی و تشکیل‌دهندهٔ ژل استفاده شد. در واقع عوامل کی‌لیت ساز[1] مانند اسیدسیتریک و EDTA نقش مهمی را در ساخت ترکیبات اکسیدی، بازی می‌کنند. ترکیب سیترات- EDTA منجر به تشکیل ترکیبی می‌شود که از تجمع یون‌های Ni^{2+}، Cd^{2+} و Fe^{3+} در محلول جلوگیری کرده و با احاطهٔ کاتیون‌های فلزی مانع از اکسید شدن آنها و همچنین تشکیل ناخالصی‌هایی نظیر هماتیت (α-Fe_2O_3) می‌شود. در این فرایند سیترات به عنوان عامل کوردینه‌کننده[2] اولیه و مقدار مناسبی از EDTA به عنوان عامل کوردینه‌ساز ثانویه که در واقع کمپلکس‌ساز به مراتب قوی‌تری در مقایسه با اسید سیتریک است عمل می‌کند. بررسی تعادل یون‌های فلزی با EDTA نشان می‌دهد که تشکیل کمپلکس به مقدار PH محیط بستگی دارد. مطالعات اخیر در مورد استفاده از اسید سیتریک و EDTA نشان می‌دهد در صورتی که تنها از اسیدسیتریک به عنوان کمپلکس‌ساز استفاده شود، به دلیل آن که اسید سیتریک تنها سه سر COOH– دارد که می‌تواند به کاتیون‌های فلزی متصل شود، این امر می‌تواند منجر به توزیع ناهمگن یون‌های فلزی شود [۱۱]. اما، EDTA شامل چهار سر COOH– و دو گروه آمین است که می‌تواند به کاتیون‌های فلزی متصل شود. بنابراین ترکیب سیترات و EDTA به دلیل داشتن جایگاه‌های کافی برای پوشش کامل کاتیون فلزی، ترکیب کی‌لیت به مراتب پایدارتری را ایجاد می‌کند. تهیهٔ محلول اولیه نیترات‌ها و محلول حاوی کمپلکس‌ساز به این شرح انجام شد: ابتدا تمامی نیترات‌های فلزی در مقدار مناسب آب و EDTA در ۴۰ cc آمونیاک، در دو بشر جداگانه، به مدت ۱/۵ ساعت با استفاده از هم‌زن مغناطیسی حل شدند. از آنجایی که EDTA در محیط بازی حل می‌شود، به همین علت برای حل آن از آمونیاک استفاده شد. سپس محلول نیترات‌ها با استفاده از دکانتور طی ۴۵ دقیقه قطره به بشر حاوی EDTA اضافه و برای جلوگیری از رسوب کردن محلول، کمی آمونیاک به محلول اضافه شد تا محلول

۱. Chelate

۲. coordinate



شکل ۱. (رنگی در نسخهٔ الکترونیکی) منحنی پراش پرتوی ایکس نمونه های بازپخت شده در دماهای مختلف.



شکل ۲. (رنگی در نسخهٔ الکترونیکی) رفتار نوعی تحلیل ریتولد برای نمونهٔ S۵۰۰.

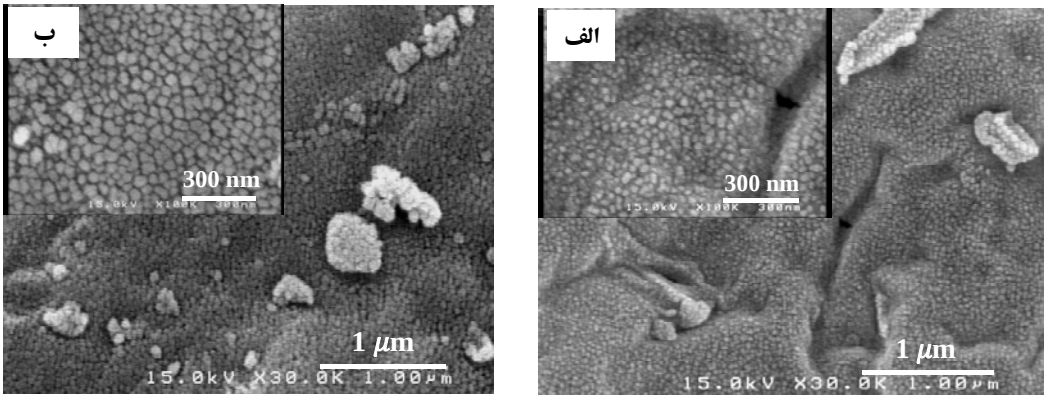
نیترات‌های فلزی به اضافهٔ محلول EDTA شفاف باقی بماند. در آخر، محلول اسید سیتریک که حاصل حل شدن اسید سیتریک توسط هم‌زن مغناطیسی در مقدار آب مورد نیاز و به مدت ۱/۵ساعت بود به محلول نیترات‌های فلزی و EDTA اضافه شد. در انتها با افزودن آمونیاک، pH محلول روی ۷ تنظیم شد. در این مرحله، دمای محلول نهایی در حین هم زدن، از دمای محیط تا دمای ۶۰°C افزایش یافت و به مدت ۶ ساعت در این دما ثابت نگه داشته شد. سپس با افزایش دما تا ۹۰°C و ثابت ماندن دمای محلول در همین دما، محلول غلیظی حاصل شد. با گذشت زمان و ادامه گرمادهی، ژلی به رنگ قهوه‌ای حاصل شد. با آماده شدن ژل، گرمادهی به تدریج اعمال شد به طوری که در فواصل زمانی ۱ ساعت دمای محلول ۱۰°C افزایش یافت. در نهایت، ژل حاصل در دمای ۲۲۰°C با رخ دادن واکنش خود احتراقی بین دستگاه نیترات- سیترات، کاملاً خشک و پودری به رنگ قهوه‌ای تیره به دست آمد. پودر حاصل به مدت ۱۵ دقیقه تحت آسیاب دستی قرار گرفت. پس از آن به منظور مطالعهٔ اثر دمای بازپخت، محصول نهایی در دماهای مختلف ۳۵۰°C، ۴۰۰°C، ۴۵۰°C و ۵۰۰°C، به مدت یک ساعت بازپخت شد. از این پس این نمونه‌ها به ترتیب S۳۵۰، S۴۰۰، S۴۵۰ و S۵۰۰ نامیده خواهند شد. برای شناسایی ساختار بلوری، اطلاع از فاز تشکیل شده و مشاهدهٔ میزان تراکم نانوذرات، آزمایشات پراش پرتوی ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) بر روی نمونه‌ها انجام شد. همچنین برای بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها، اندازه‌گیری‌های مغناطش سنج ارتعاشی (VSM) و پذیرفتاری مغناطیسی متناوب انجام شد.

۳. نتایج و بحث

به منظور ارزیابی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها، تحلیل پراش پرتوی ایکس (XRD) بر روی نمونه‌های بازپخت شده در دماهای مختلف ۳۵۰–۵۰۰°C انجام شد. الگوهای XRD نمونه‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. توافق قله‌ها با کارت استاندارد به شماره ۱۰۸۶-۰۲۲-۰۰ نشان‌دهندهٔ تک‌فاز بودن و خلوص بالای تمامی نمونه‌ها در حد دقت دستگاه است. با افزایش دما، قله‌ها متقارن‌تر، تیزتر شده و همچنین بر شدت آنها افزوده شده است. این امر نشان‌دهندهٔ بهبود ساختار بلوری و افزایش اندازه بلورک‌ها در نمونه‌ها است. پهنای نسبتا زیاد خطوط طیف‌های پرتوی ایکس به ویژه برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای پایین نشان‌دهندهٔ نانو بودن نمونه‌ها است. این مطلب با محاسبهٔ اندازهٔ بلورک‌ها با استفاده از رابطهٔ شرر و نیز مشاهدهٔ تصاویر FE-SEM تأیید شد. همان طور که مشاهده می‌شود با توجه به کاهش پهنای قله‌ها با افزایش دمای بازپخت، می‌توان این گونه نتیجه گرفت که اندازهٔ بلورک‌ها افزایش یافته است. در واقع با افزایش دمای بازپخت جنبش اتمی افزایش یافته و کاهش انرژی سطحی منجر به افزایش اندازهٔ بلورک‌ها می‌شود. نتایج حاصل از محاسبهٔ اندازهٔ بلورک‌ها با استفاده از رابطهٔ شرر و محاسبهٔ ثابت شبکه با استفاده از برازش داده‌ها با استفاده از تحلیل ریتولد توسط نرم‌افزار MAUD در جدول ۱ ارائه شده است. همچنین شکل ۲ رفتار نوعی تحلیل ریتولد

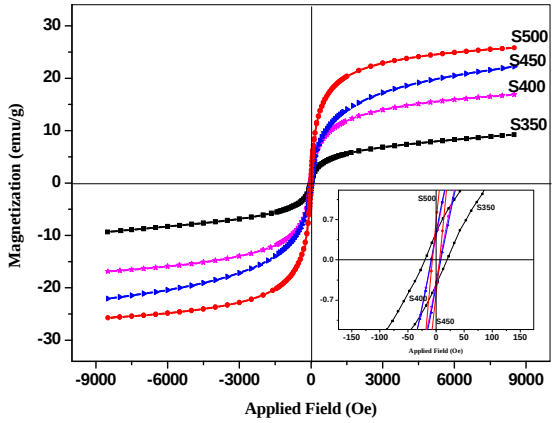
جدول ۱. نام نمونه‌ها، اندازهٔ بلورک (D)، پارامتر شبکه (a)، M_s و H_c.

نمونه	S۳۵۰	S۴۰۰	S۴۵۰	S۵۰۰
D (nm)	۱۴	۲۲	۲۵	۳۱
a (Å)	۸٫۴۱۱۸	۸٫۴۱۲۱	۸٫۴۱۲۶	۸٫۴۱۴۳
M_s	۱۰	۱۷	۲۳	۲۶
H_c	۲۰	۷	۸	۶



شکل ۳. تصاویر FE-SEM نمونهٔ $Ni_{0.3}Cd_{0.7}Fe_2O_4$ در دو پنجرهٔ ۳۰۰ nm و ۱ μm (الف) نمونهٔ پخت شده در دمای ۳۵۰°C و (ب) نمونهٔ پخت شده در دمای ۵۰۰°C.

را برای نمونهٔ S۵۰۰ نشان می‌دهد. با توجه به نتایج به دست آمده، ساختار اسپینلی با گروه فضایی $Fd\bar{3}m$ برای تمامی نمونه‌ها تأیید و مشخص شد که مقادیر ثابت شبکهٔ نمونه‌ها تقریباً ثابت بوده و توافق خوبی با مقادیر گزارش شده در مقالات دارند [۱۲]. در شکل ۳، تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه‌های S۳۵۰ و S۵۰۰، در دو پنجرهٔ ۳۰۰ نانومتر و ۱ میکرومتر آورده شده است.با توجه به تصاویر، مشخص شد که ذرات نسبتاً منظم و به‌هم چسبیده در کنار هم قرار گرفته‌اند. همچنین، اندازهٔ ذرات در نمونهٔ S۳۵۰ در حدود ۲۰ نانومتر و در نمونهٔ S۵۰۰ حدود ۴۰ نانو متر تخمین زده شد که با مقدار متوسط اندازهٔ بلورک‌های این نمونه‌ها با استفاده از رابطهٔ شرر (به ترتیب ۱۷ و ۳۵ نانومتر) توافق خوبی دارد. این هماهنگی نشان‌دهندهٔ توزیع نسبتاً همگن اندازهٔ ذرات است. بنابراین تصاویر FE-SEM بزرگ شدن اندازهٔ ذرات با افزایش دمای بازپخت را تأیید می‌کند. همچنین اندازهٔ ذرات در محدودهٔ ۲۰ نانومتر برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای پایین‌تر می‌تواند نشان‌دهندهٔ تک‌حوزه بودن این نانوذرات باشد.



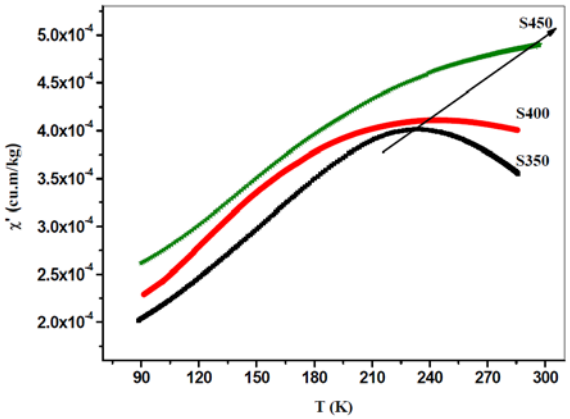
شکل ۴. (رنگی در نسخهٔ الکترونیکی) منحنی‌های پسماند نمونه‌های پخت‌شده در دماهای مختلف.

به منظور مطالعهٔ ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات ساخته شده، مغناطش نمونه‌ها در دمای اتاق با استفاده از **VSM** اندازه‌گیری شد. منحنی‌های مغناطش نمونه‌های پخت شده در دماهای مختلف، در شکل ۴ نمایش داده شده است. در جدول ۱ اندازهٔ بیشینهٔ مغناطش (**Ms**) و میدان وادارندگی (**Hc**) آورده شده

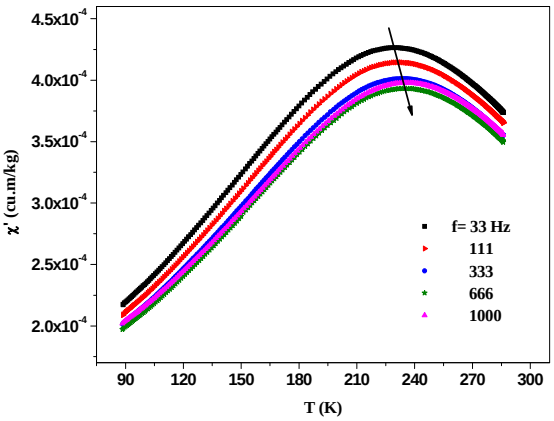
است. با توجه به نتایج به دست آمده ملاحظه می‌شود که با افزایش دمای بازپخت نمونه‌ها، مغناطش آنها افزایش یافته است. این اثر می‌تواند با استفاده از سازوکار مغناطیسی شدن یک مادهٔ مغناطیسی به شرح زیر توضیح داده شود: اعمال یک میدان مغناطیسی بر یک مادهٔ مغناطیسی منجر به حرکت دیواره‌های حوزه‌ها در طول بلور شده تا این که با اعمال بیشتر میدان، ساختار چند حوزه ماده به ساختار تک‌حوزه تبدیل می‌شود. عوامل ذاتی (نقص‌ها و ناکاملی‌های شبکه، کرنش‌های شبکه و ناخالصی‌های شیمیایی) نقش مهمی را در جابه‌جایی دیواره‌های حوزه‌ها دارد. میدان‌های خیلی قوی بر ناهمسانگردی غلبه می‌کنند و مغناطش به یک مقدار ثابت به نام مغناطش اشباع ($\mathbf{M_s}$) می‌رسد [۱۳]. رفتار مغناطیسی فریت‌ها به شدت تابع اندازهٔ ذرات آنها است. به این علت که در نانوذرات بزرگ‌تر، تبلور بالاتر و مقدار کم ناکاملی‌های میکروساختاری شبکه اجازه می‌دهد که دیواره‌های حوزه به راحتی در فرایند مغناطیسی شدن نمونه حرکت کند. همچنین، مطابق با مورفولوژی هسته- پوستهٔ نانوذرات، حضور یک هسته با نظم فری مغناطیسی و یک لایهٔ سطحی شبه‌اسپین- شیشه‌ای با مغناطش صفر، نسبت بالاتر هسته به پوسته در نانوذرات بزرگ‌تر منجر به حذف اثرات سطحی می‌شود. در نتیجه مغناطش اشباع با افزایش دمای بازپخت و به تبع آن، اندازهٔ ذرات افزایش می‌یابد. علت دیگری را که می‌توان برای افزایش مغناطش با افزایش دمای بازپخت ذکر کرد توزیع یون‌های $\mathbf{Fe^{3+}}$ در هر دو جایگاه چهار و هشت‌وجهی است. مغناطش فریت‌های اسپینلی به شدت به توزیع کاتیون‌های فلزی در هر دو جایگاه بستگی دارد. تغییر تعداد یون‌های $\mathbf{Fe^{3+}}$ در جایگاه هشت‌وجهی به طور مستقیم بر گشتاور مغناطیسی به ازای هر واحد فرمول ($\mathbf{n_B}$) که برابر با $\mathbf{(M_B - M_A)}/\mu_B$ است اثر می‌گذارد. در واقع، $\mathbf{M_A}$ و $\mathbf{M_B}$ برابر با جمع ممان‌های مغناطیسی موجود در جایگاه‌های چهار و هشت‌وجهی است [۷]. مطابق نتایج به دست آمده، برای ذرات چند حوزه‌ای یک رابطهٔ معکوس بین وادارندگی ($\mathbf{H_c}$) و متوسط اندازهٔ ذرات وجود دارد. نمونه‌های حجمی دارای دیواره‌های حوزهٔ بیشتری به منظور کاهش میزان انرژی مغناطواستاتیک اطراف ماده هستند. فرایند مغناطیسی شدن نمونه مغناطیسی از طریق حرکت دیواره‌ها و همچنین از طریق چرخش حوزه‌های مغناطیسی رخ می‌دهد. بنابراین در مواد حجمی، سهم جابه‌جایی دیواره‌های حوزه‌ها نسبت به چرخش حوزه‌ها در فرایند مغناطیس‌سازی نیاز به انرژی کم‌تری دارد. با کاهش اندازهٔ ذرات تا یک قطر بحرانی، تشکیل دیواره از لحاظ انرژی دیگر به صرفه نبوده و ذرات تک‌حوزه می‌شوند. در این محدوده، وادارندگی به یک مقدار بیشینه می‌رسد. بنابراین با کاهش بیشتر اندازهٔ نانوذرات تک‌حوزه، وادارندگی کم شده و به صفر می‌رسد.نتایج نشان می‌دهد که برای نمونه‌های S۳۵۰ و S۴۰۰ میدان وادارندگی بسیار کوچک است و با افزایش اندازهٔ ذرات، نمونه‌های S۴۵۰ و S۵۰۰ وادارندگی بزرگ‌تری نشان می‌دهند. وادارندگی و پسماند نزدیک صفر از مشخصات دستگاه‌های ابرپارامغناطیسی است [۱۴].

همان طور که اشاره شد، نمونه‌های S۳۵۰ و S۴۰۰ وادارندگی بسیار کوچکی دارند. بنابراین این نمونه‌ها در دمای اتاق رفتار ابرپارامغناطیسی از خود نشان می‌دهند. یکی از روش‌های بررسی ویژگی‌های مغناطیسی مواد و به ویژه بررسی رفتار ابرپارامغناطیسی و دینامیک اسپینی نانوذرات، استفاده از پذیرفتاری‌سنج مغناطیسی ac است. به منظور مطالعهٔ رفتار دینامیک اسپینی نمونه‌ها، اندازه‌گیری پذیرفتاری مغناطیسی ac به عنوان تابعی از دما و بسامد بر روی نمونه‌های S۳۵۰،S۴۰۰ و S۴۵۰ که میدان وادارندگی کمتری دارند انجام شد.

منحنی مؤلفهٔ حقیقی پذیرفتاری مغناطیسی ac (χ') نمونه‌های S۳۵۰، S۴۰۰ و S۴۵۰ در بسامد ۳۳۳ هرتز در شکل ۵ رسم شده است. در منحنی‌های پذیرفتاری نمونه‌های S۳۵۰ و S۴۰۰ یک قله (T_P) دیده می‌شود. همان طور که در شکل ۵ نشان داده شده است با افزایش دمای بازپخت نمونه، دمای قله به دمای بالاتری جابه‌جا شده است. دمای T_P مربوط به سد انرژی (E_a) جداکننده دو ناحیهٔ ابرپارامغناطیس و قفل شده/یخ زده است. این رفتار معمولا برای نانوذرات تک‌حوزه مغناطیسی که رفتار ابرپارامغناطیس دارند دیده می‌شود. در واقع در دماهای بالاتر از

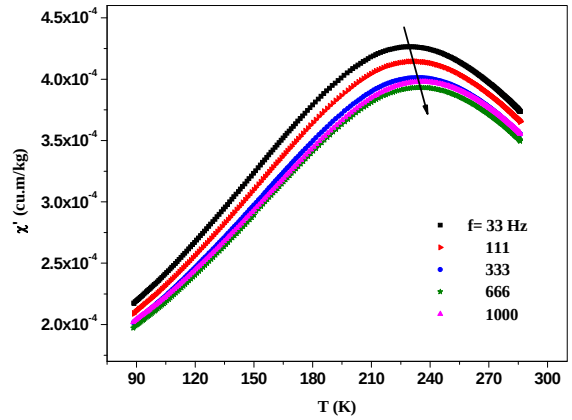


شکل ۵. (رنگی در نسخهٔ الکترونیکی) منحنی پذیرفتاری در بسامد ۳۳۳ Hz نمونه‌های S۳۵۰، S۴۰۰ و S۴۵۰.



شکل ۶. (رنگی در نسخهٔ الکترونیکی) نمودار پذیرفتاری حقیقی مربوط به نمونهٔ S۳۵۰.

دمای قله، مغناطش نانوذرات به دلیل انرژی گرمایی، توزیع تصادفی دارند که با کاهش دما، پاسخ آنها به میدان مغناطیسی اعمالی زیاد شده و پذیرفتاری مغناطیسی افزایش می‌یابد. با کاهش دما و به تبع آن کاهش انرژی گرمایی، مغناطش نانوذرات در حالت قفل شده قرار می‌گیرند و پاسخ آنها به میدان کم می‌شود. دیده می‌شود، با افزایش دمای بازپخت، دمای قله به سمت دماهای بالا جابه‌جا می‌شود. مطابق با رابطهٔ $E_a = KV$ این انرژی متناسب با حجم و ضریب ناهمسانگردی مغناطوبلوری نانوذرات است. بنابراین T_P با افزایش اندازهٔ نانوذرات، افزایش یافته و قلهٔ واقع در منحنی پذیرفتاری حقیقی نمونه با اندازهٔ نانوذرهٔ بزرگ‌تر نسبت به نمونه با اندازه کوچک‌تر در دماهای بالاتری واقع می‌شود. علت آن است که گشتاورهای مغناطیسی در دماهای بالاتر به علت افزایش سد انرژی قادر به تغییر جهت هستند. با توجه به این که در نمونه S۴۵۰ اندازهٔ نانوذرات بزرگ‌تر هستند قلهٔ مربوط به Tp به سمت دماهای بالاتر رفته و در محدودهٔ اندازه‌گیری دستگاه ما، قابل مشاهده نیست. به همین دلیل این اندازه‌گیری برای نمونهٔ S۳۵۰ انجام نشد. در ادامه به منظور بررسی وابستگی دمای قفل‌شدگی به بسامد و بررسی دینامیک اسپینی نانوذرات، پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌های S۳۵۰ و S۴۰۰ در بسامدهای مختلف اندازه‌گیری شد. شکل‌های ۶ و ۷ نتایج اندازه‌گیری نمونه‌های S۳۵۰ و S۴۰۰ را برای بسامدهای مختلف ۳۳، ۱۱۱،۳۳۳، ۶۶۶ و ۱۰۰۰ هرتز در

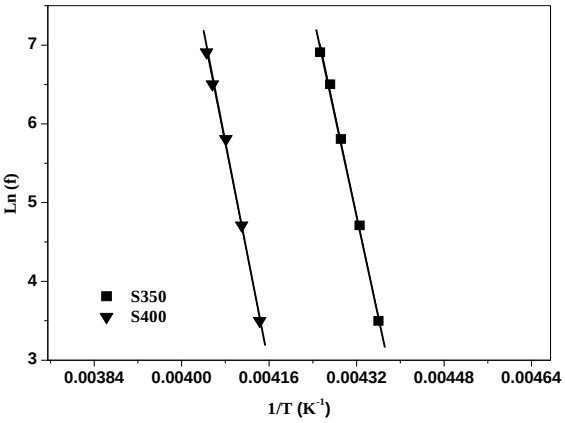


شکل ۷. (رنگی در نسخهٔ الکترونیکی) نمودار پذیرفتاری حقیقی مربوط به نمونهٔ S۴۰۰.

میدان ۱۰ Oe نشان می‌دهند. با توجه به این شکل‌ها مشاهده می‌شود که نمودار پذیرفتاری حقیقی هر دو نمونه در تمامی بسامدهای اندازه‌گیری یک قلهٔ دمایی دارد. این قله وابسته به بسامد بوده که از ویژگی‌های دستگاه‌های ابرپارامغناطیس/شیشهٔ اسپینی است. مقادیر مربوط به دمای قله بر حسب بسامد اعمالی برای مؤلفهٔ حقیقی هر دو نمونه در جدول ۲ ارائه شده است. از جدول ۲ مشاهده می‌شود که قلهٔ منحنی‌ها با افزایش بسامد به سمت دماهای بالاتر جابه‌جا شده است. همچنین شکل‌ها نشان می‌دهند که علت افزایش دمای قفل‌شدگی و کاهش مقدار پذیرفتاری با افزایش بسامد این است که با افزایش بسامد مقدار پذیرفتاری کم می‌شود. با زیاد شدن بسامد اعمالی سرعت

جدول ۲. مقادیر دمای قله در دو نمونهٔ S۳۵۰ و S۴۰۰ در بسامدهای مختلف در مؤلفهٔ حقیقی پذیرفتاری مغناطیسی.

	بسامد (Hz)				
نمونه	۳۳	۱۱۱	۳۳۳	۶۶۶	۱۰۰۰
S۳۵۰	۲۲۶٫۳۶	۲۳۱٫۱۸	۲۳۳٫۰۲	۲۳۴٫۰۹	۲۳۵٫۱۱
S۴۰۰	۲۴۱٫۳۹	۲۴۳٫۳۲	۲۴۵٫۰۳	۲۴۶٫۵۲	۲۴۷٫۱۸



شکل ۸. بهترین برازش Ln f بر حسب (1/TB) طبق مدل نیل- براون برای نمونه‌های S۳۵۰ و S۴۰۰

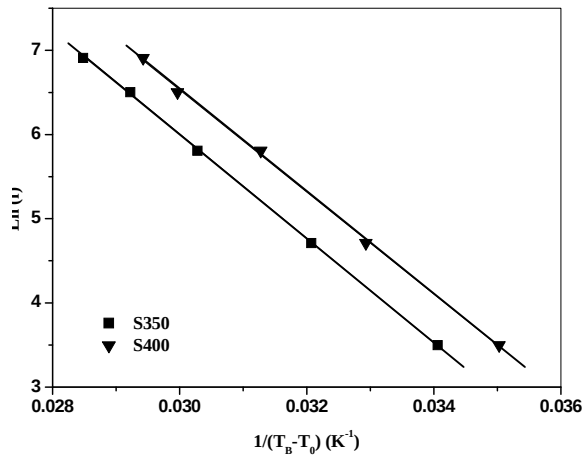
تغییر جهت میدان ac اعمالی افزایش یافته و به این دلیل گشتاورهای مغناطیسی نانوذرات به سختی می‌توانند این میدان را تعقیب کرده و با آن هم جهت شوند. از طرف دیگر، برای این که این گشتاورها قادر به تغییر جهت سریع‌تر خود باشند احتیاج به انرژی گرمایی بیشتری دارند که این امر، مترادف با دمای بالاتری برای دمای قفل‌شدگی/یخ‌زدگی است. با این که در اغلب اوقات در اندازه‌گیری‌های تجربی تفاوت قائل شدن بین رفتارهای ابرپارامغناطیس و شیشه اسپینی کار دشواری است اما چندین نظریه برای تفسیر و شبیه‌سازی این رفتارهای مغناطیسی وجود دارد. مدل نیل- براون ساده‌ترین مدل برای توصیف زمان واهلش افت وخیزهای مغناطیسی یک ذره با ناهمسانگردی تک‌محوری و مغناطش یکنواخت است و در مجموعه‌ای از ذرات ابرپارامغناطیس بدون برهم‌کنش، وابستگی بسامد دمای گذار از مدل نیل- براون مطابق رابطهٔ (۱) تبعیت می‌کند.

$$\tau = \tau_\circ \exp\frac{E_a}{k_B T_B}\,, \qquad (۱)$$

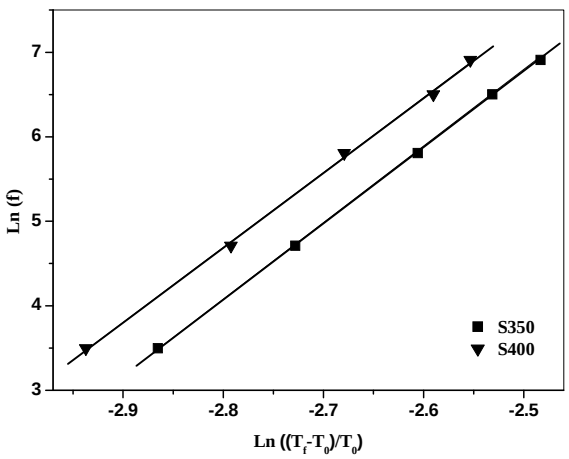
در این رابطه $E_a = KV$ سد انرژی ناهمسانگردی، k_B ثابت بولتزمن و T دما می باشد. τ نشان‌دهندهٔ زمان متوسطی است که در یکی از حالت‌های مغناطش سپری می‌شود و رابطه آن با بسامد میدان اعمالی به صورت $\tau = ۱/f$ است. در این رابطه $\tau_\circ$ ثابت بوده و مقدار آن برای نانوذرات ابرپارامغناطیسی در محدودهٔ $۱۰^{-۱۳}$s–$۱۰^{-۹}$ می‌باشد. مطابق با رابطهٔ (۱)، اگر از دو طرف رابطه، Lnگیری شود، با ترسیم Ln f بر حسب $(1/T_B)$، خطی به دست می‌آید که با برازش خطی آن می‌توان مقادیر $\tau_\circ$ و E_a/k_B را به دست آورد. نتیجهٔ برازش هر دو نمونه با این مدل در شکل ۸ آورده شده است. همچنین مقادیر به دست آمده برای $\tau_\circ$ و E_a/k_B در جدول ۲ ذکر شده است. مشاهده می‌شود که مقادیر برآورد شده برای $\tau_\circ$ بسیار کوچک و غیر فیزیکی می‌باشد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که این نانوذرات از مدل غیربرهم‌کنشی نیل- براون تبعیت نمی‌کنند. انتظار می‌رود با توجه به کلوخه‌ای بودن نانوذرات، برهم‌کنش بین آنها وجود داشته باشد. برای نانوذرات با برهم‌کنش مغناطیسی متوسط از یک مدل دیگر به نام وگل- فالچر استفاده می‌شود.

$$\tau = \tau_\circ \exp\frac{E_a}{k_B\left(T_B - T_\circ\right)}\,, \qquad (۲)$$

که در آن، $T_\circ$ یک دمای مؤثر است که نشان‌دهندهٔ میزان برهم‌کنش بین نانوذرات می باشد. در این مدل نیز مقدار $\tau_\circ$ درمحدودهٔ $۱۰^{-۱۳}$–$۱۰^{-۹}$ ثانیه است. در قانون وگل- فالچر نیز با رسم Ln f بر حسب $Ln\,[۱/(T_B - T_\circ)]$ خطی حاصل خواهد شد که با برازش خطی آن از روی شیب خط مقدار سد انرژی و از روی عرض از مبدأ آن، مقدار $\tau_\circ$ قابل دستیابی است. نتیجه برازش هر دو نمونه با قانون وگل- فالچر در شکل ۹ آورده شده است. همچنین مقادیر به دست آمده برای $\tau_\circ$ (جدول ۲) با مقادیر پیش بینی شده در این مدل همخوانی خوبی دارد.



شکل ۹. بهترین برازش Ln f بر حسب $1/T_B–T_0$ طبق مدل وگل- فالچر برای نمونه‌های S۳۵۰ و S۴۰۰.



شکل ۱۰. بهترین برازش Ln f برحسب Ln [(Tf/T۰- T۰)] طبق مدل توان دینامیکی بحرانی برای نمونه‌های S۳۵۰ و S۴۰۰.

بنابراین به نظر می‌رسد که نانوذرات رفتار ابرپارامغناطیس برهم‌کنشی دارند. در حالتی که برهم‌کنش قوی باشد، نانوذرات رفتار شیشهٔ ابراسپینی از خود نشان می‌دهند و با یک مدل دیگر به نام مدل توان دینامیکی بحرانی رفتار نمونه‌ها را بررسی می‌کنند. دمای قله در پذیرفتاری مغناطیسی متناوب در حالت‌های ابرپارامغناطیسی دمای قفل‌شدگی (T_B) نام دارد، اما در حالت شیشهٔ ابراسپینی دمای قلهٔ دمای یخ‌زدگی (T_f) نامیده می‌شود که در هر دو مورد به بسامد میدان اعمالی وابسته است. در نهایت تمامی نمونه‌ها به منظور بررسی رفتار شیشهٔ ابراسپینی با استفاده از رابطهٔ مربوط به مدل توان دینامیکی بحرانی مطابق رابطهٔ (۳) تحت برازش خطی قرارگرفتند

$$\tau = \tau_0 (\frac{T_f}{T_g} - 1)^{-z\upsilon} \quad . \qquad (۳)$$

در این رابطه τ_0 زمان واهلش گشتاور ذرهٔ منفرد است و $z\upsilon$ نمای بحرانی دینامیکی است که مقدار آن برای حالت شیشهٔ اسپینی در بازهٔ ۴ تا ۱۲ می‌باشد. در رابطهٔ (۳)، T_f دمای یخ زدگی در بسامدهای مختلف و T_g نیز دمای یخ زدگی در بسامد صفر یا همان حالت dc می‌باشد. همچنین مقدار τ_0 در حالت شیشهٔ اسپینی نیز در محدودهٔ 10^{-13}–10^{-9} ثانیه قرار دارد. در این مدل نیز با ترسیم Lnf بر حسب $\mathrm{Ln}(\frac{T_f}{T_g} - 1)$ و برازش خطی آنها می‌توانیم مقادیر τ_0، E_a/k_B و $z\upsilon$ را به دست آوریم.

نتیجه برازش هر دو نمونه با این مدل در شکل ۱۰ آورده شده است. همان طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، مقادیر τ_0، E_a/k_B و $z\upsilon$ برای هر دو نمونه، با هر دو مدل وگل- فالچر و توان دینامیکی بحرانی توافق دارد. برای تعیین دقیق‌تر میزان برهم‌کنش‌ها عامل دیگری به نام عامل c که به صورت زیر تعریف می‌شود، مورد بررسی قرار می‌گیرد [۱۵]:

$$c = \frac{\Delta T_B}{T_B \Delta(\log f)} \ , \qquad (۴)$$

در این رابطه T_B میانگین دمای قفل‌شدگی در بسامدهای مختلف است و $\Delta(\log f)$ نشان‌دهندهٔ اختلاف لگاریتم بیشترین و کمترین بسامد اعمالی به دستگاه است.

اگر $c \geq$ ۰/۱۳ باشد، نانوذرات در حالت ابرپارامغناطیسی غیربرهم‌کنشی هستند و از مدل نیل- براون تبعیت می‌کنند [۱۶].

اگر c در بازهٔ ۰/۰۵ $\leq c \leq$ ۰/۱۳ باشد، نانوذرات برهم‌کنش ضعیفی دارند و از مدل وگل- فالچر پیروی می‌کنند [۱۷]. اگر c در بازهٔ ۰/۰۰۵ $\leq c \leq$ ۰/۰۵ باشد برهم‌کنش‌های بین ذرات بسیار زیاد بوده و نانوذرات در حالت شیشهٔ ابراسپینی هستند که از مدل توان دینامیکی پیروی می‌کنند [۱۸].

با مقایسهٔ مقدار عامل c به دست آمده برای هر دو نمونه که در جدول ۳ آورده شده است می‌توان نتیجه گرفت که برهم‌کنش‌های قوی بین نانوذرات فریت $Ni_{0.3}Cd_{0.7}Fe_2O_4$ با

جدول ۳. نتایج به دست آمده از برازش هر دو نمونهٔ S۳۵۰ و S۴۰۰ با استفاده از هر سه مدل نیل- براون، وگل- فالچر و توان دینامیکی بحرانی و نیز نتیجه به دست آمده از محاسبهٔ پارامتر c.

مدل	کمیت	S۳۵۰	S۴۰۰
نیل-براون	c	۰٫۰۲۵	۰٫۰۱۶
	τ_0 (s)	$۱٫۸\times۱۰^{-۶۴}$	$۰٫۴۲\times۱۰^{-۵۶}$
	E_a/k_B (K)	۳۲۴۶۲	۳۵۹۲۶
وگل-فالچر	τ_0 (s)	$۲٫۰۳\times۱۰^{-۱۱}$	$۱٫۶۴\times۱۰^{-۱۳}$
	E_a/k_B (K)	۶۲۰	۶۰۵
	T_0 (K)	۲۰۰	۲۱۲
توان دینامیکی بحرانی	τ_0 (s)	$۱٫۶۴\times۱۰^{-۱۲}$	$۱٫۸۳\times۱۰^{-۱۲}$
	zv	۹٫۰۶۱	۸٫۸۶۱
	T_0 (K)	۲۱۷	۲۲۹

اندازه‌های متفاوت وجود دارد. همان طور که مشاهده می‌شود مقدار c با افزایش اندازهٔ نانوذرات (افزایش دمای بازپخت نمونه‌ها) کاهش می‌یابد. در واقع با افزایش اندازهٔ نانوذرات، گشتاور مغناطیسی افزایش یافته است و در نتیجه برهم‌کنش دوقطبی دوقطبی افزایش و مقدار c کاهش می‌یابد. بنابراین با در نظر گرفتن مقادیر c به دست آمده، وجود رفتار شیشهٔ ابراسپینی با برهم‌کنش زیاد بین نانوذرات در هر دو نمونه تأیید شد. مقدار zv به دست آمده در هر دو نمونه به ترتیب برابر با ۹٫۰۶ و ۸٫۸۶ است. توان zv معیاری از قدرت برهم‌کنش بین نانوذرات است و با افزایش قدرت برهم‌کنش مقدار آن کاهش می‌یابد. بنابراین کاهش مقادیر zv حاصل از برازش نمونه‌ها با مدل توان دینامیکی بحرانی نیز نشان‌دهندهٔ افزایش قدرت برهم‌کنش نانوذرات با افزایش دمای بازپخت است. وجود چنین برهم‌کنش‌هایی محدودهٔ کاربردی نانوذرات مغناطیسی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بنابراین با تغییر پارامترهای ساخت از قبیل دمای بازپخت، ایجاد پوشش مناسب مانند پلیمر و غیره می‌توان میزان برهم‌کنش و به تبع آن رفتار دینامیکی آنها را در پاسخ به میدان متناوب کنترل کرد.

۴. نتیجه‌گیری

در این مطالعه نانوذرات فریت $Ni_{0/3}Cd_{0/7}Fe_2O_4$ به روش سل- ژل و با استفاده از کمپلکس‌ساز EDTA ساخته شدند. نتایج XRD تک‌فاز بودن نمونه‌های سنتز شده با اندازهٔ بلورک‌های در محدودهٔ ۳۵-۱۷ نانومتر را تأیید کرد. بررسی منحنی‌های مغناطش نمونه‌های پخت شده در دماهای مختلف نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت مغناطش و میدان وادارندگی نمونه‌ها افزایش‌می‌یابد. اندازه‌گیری پذیرفتاری مغناطیسی وابسته به بسامد نمونه‌های بازپخت شده در دماهای پایین نشان می‌دهد که به دلیل برهم‌کنش قوی بین نانوذرات، نمونه‌ها خاصیت شیشهٔ ابراسپینی از خود نشان می‌دهند.

مراجع

1. R Raut, D Barkule, and K Shengule, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **358** (2014) 87.
2. D S Mathew and R S Juang, *Chemical Engineering Journal* **129** (2007) 51.

3. S Soibam Phanjoubam, and C. Prakash, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321** (2009) 2779.
4. E De Fazio, P Bercoff, and S Jacobo, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **323** (2011) 2813.
5. M E F Brollo, J M Orozco-Henao, R López-Ruiz, D Muraca, C S B Dias, K R Pirota, and M Knobel, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **397** (2016) 20.
6. V Peeples, Goornavar, C Peeples, D Spence, V Parker, C Bell, D Biswal, G T Ramesh, and A K Pradhan, *J. Nanopart. Res.* **16** (2014) 2290.
7. M Rahimi, P Kameli, M Ranjbar, and H Salamati, *J. Nanopart. Res.* **15** (2013) 1865.
8. K Maaz, W Khalid, A Mumtaz, S Hasanain, J Liu, and J Duan, *Physica* E: *Low-dimensional Systems and Nanostructures* **41** (2009) 593.
9. M Rahimi, M Eshraghi, and P kameli, *Ceramics Internationa* **l40** (2014)15569.
10. B Parvatheeswara, O Caltun, I Dumitru, and L Spinu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **304** (2006) 752.
11. N A Abdullah, S Hasan, and N Osman, *Journal of Chemistry* **2013** (2013) 1.
12. M Mouallem-Bahout, S Bertrand, and O Peña, *Journal of Solid State Chemistry* **178** (2005) 1080.
13. J R Hook and H E Hall, "*Solid State Physics*", John Wiley & Sons (1995).
14. M Rahimi, P Kameli, M Ranjbar, H Hajihashemi, and H Salamati, *Journal of Materials Science* **48** (2012) 2969.
15. J Dormann, D Fiorani, and E Tronc, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **202** (1999) 251.
16. E Madsen, M F Hansen, and S Mørup, *Journal of Physics*: *Condensed Matter* **20** (2008) 345209.
17. A Birajdar, S E Shirsath, R H Kadam, S M Patange, D R Mane, and A R Shitre, *Ceramics International* **38** (2012) 2963.
18. P Aslibeiki, H Kameli, M Salamati, Eshraghi, and T Tahmasebi, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **322** (2010) 2929.