سنتز نانو کامپوزیت مغناطیسی $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4/BaFe_{12}O_{19}$ به روش سل-ژل احتراقی و مطالعه ساز و کار تبادل فنر

المنصوری، رافع طعمه [۱و۳]؛ عربی، هادی [۱و۲]؛ قربانی، شعبان رضا[۲]؛ بکاولی، هدی [۱]؛ کمیلی، مجتبی [۱]

[۱] آزمایشگاه تحقیقاتی انرژی‌های تجدیدپذیر، مغناطیسی و ابررسانایی، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

[۲] گروه فیزیک، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

[۳] گروه فیزیک لیزر، دانشکده علوم برای زنان،دانشگاه بابل، عراق

چکیده

در این پژوهش نانوکامپوزیت مغناطیسی $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4/BaFe_{12}O_{19}$ متشکل از دو فریت سخت/ نرم به روش سل ژل احتراقی سنتز و خاصیت تبادل فنر برای آن بررسی شد. آنالیز XRD حضور همزمان دو فاز فریت سخت و نرم را نشان می دهد. با افزایش دمای تکلیس تا ۹۰۰ °C ، اندازه کریستال‌ها افزایش و بعد از آن کاهش می‌یابد. تصاویر SEM ذرات هگزافریت باریم را به صورت شش ضلعی های بزرگ و ذرات فریت نیکل-روی را کروی و با ابعاد کوچک تر نشان می دهد. شکل کمر زنبوری در حلقه‌های پسماند در آنالیز VSM گویای خاصیت تبادل فنر در نمونه است. با افزایش دمای تکلیس از ۸۰۰ °C تا ۱۱۰۰ °C ابتدا شاهد افزایش مساحت حلقه و سپس کاهش آن هستیم. بیشترین محصول انرژی $(BH)_{max}$ برای کامپوزیت در دمای ۹۰۰ °C بدست آمد.

واژه های کلیدی: نانوکامپوزیت مغناطیسی، فریت سخت و نرم، سل-ژل، اسپینل، هگزاگونال، تبادل فنر، حلقه هیسترزیس

Synthesis of $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ / $BaFe_{12}O_{19}$ magnetic nanocomposite by sol gel combustion method and study of spring exchange mechanism

Almansouri, Rafe Tame [1,3]; Arabi, Hadi [1,2]; Ghorbani, Shaban Reza[2]; Bakavoli, Hoda[1]; Komeili, Mojtaba [1]

[1] *Renewable energy, magnetic and superconducting research laboratory, Department of Physics, Faculty of science Ferdowsi University of Mashhad*

[2] *Department of Physics, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran*

[3] *Department laser physics, Faculty of Science for Women, University of Babylon, Iraq.*

Abstract:

In this research, $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4/BaFe_{12}O_{19}$ magnetic nanocomposite consisting of two hard/soft ferrites was synthesized by combustion sol-gel method and its spring exchange property was investigated. XRD analysis showed both hard and soft ferrite phases simultaneously. As the calcination temperature increased to 900°C, the size of the crystals increased and then decreased. Barium hexaferrite particles, large and hexagonal, and smaller spherical nickel-zinc ferrite particles were observed by SEM analysis. The shape of the bee-waist in the hysteresis loop in the VSM analysis indicates the spring exchange property in the sample. By increasing the calcination temperature from 800 to 1100°C, we first see an increase in the loop area and then a decrease. The highest energy product $(BH)_{max}$ was obtained for the calcined composite at 900°C.

***Keywords**: Magnetic nanocomposites, Hard and soft ferrite, sol-gel, Spinel, Hexagonal, Spring exchange, hysteresis loop*

Corresponding author: Hadi Arabi, arabi-h@um.ac.ir

PACS No.

مقدمه

امروزه وسایل مغناطیسی بخش جدانشدنی از زندگی روزمره انسان‌ها شده‌اند. بهبود کارکرد این وسایل یکی از اهداف آزمایشگاه-ها و پژوهشگران در حوزه مغناطیس است. استفاده از علم نانو و ترکیب آن با مغناطیس یکی از روش‌های افزایش بازده وسایل الکترونیکی است. نانو ذرات مغناطیسی کاربردهای بسیاری در زمینه‌های مختلف از جمله ذخیره داده‌های مغناطیسی، دستگاه‌های نوری مغناطیسی، کاربردهای زیست پزشکی و ... دارند. خواص فیزیکی نانو ذرات را با کنترل برخی ویژگی‌ها مانند اندازه ذرات و ساختار آن‌ها می‌توان کنترل کرد[1]. اخیرا نانوکامپوزیت‌های فریت تبادل فنر که از فریت‌های سخت و نرم تشکیل شده‌اند به دلیل محصول انرژی $(BH)_{max}$ قابل پیش‌بینی و بالاتر، توجهات زیادی به خود جلب کرده‌اند. همچنین فریت‌ها به علت قیمت ارزان و مقاومت بالا در برابر خوردگی مورد توجه‌اند[2]. فریت‌های نرم از مغناطش اشباع M_s بالا و فریت‌های سخت از نیروی وادارندگی H_c بالا برخوردارند. کنار هم قرار گرفتن فریت نرم و سخت، باعث افزایش محصول انرژی $(BH)_{max}$ و درنتیجه افزایش خاصیت مغناطیسی می-شود. این مورد یکی از برتری‌های کامپوزیت‌ها نسبت به استفاده از فریت نرم و سخت به طور جداگانه است[3],[4]. هدف این پژوهش مطالعه آهنربای دائمی تبادل فنر است. دو مفهوم تبادل فنر و جفت تبادل مغناطیسی در نانوکامپوزیت های سخت/نرم وجود دارد مورد دوم از جفت شدگی مغناطیسی بین دو فاز نرم و سخت ساخته می شود به نحوی که منحنی پسماند نمونه بدون هر گونه اعوجاج است اما در تبادل فنر دو فاز مغناطیسی به وضوح در منحنی پسماند مشخص و به منحنی حاصل اصطلاحاً کمر-زنبوری گفته می‌شود. عامل تشکیل این دو شکل مغناطیسی به ابعاد فازهای نرم و سخت مغناطیسی مربوط می‌شود[5].

کارهای تجربی

در این پژوهش برای ساخت نانوکامپوزیت $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4/BaFe_{12}O_{19}$ ابتدا هرکدام از نانوذرات را به طور جداگانه به روش سل-ژل احتراقی سنتز کردیم و سپس با نسبت‌های معین در بال میل مخلوط و در دماهای مختلف حرارت دهی کردیم.

الف) سنتز نانو ذرات نیکل-روی

ابتدا پیش‌ماده‌های $Ni(NO_3)_2.6H_2O$، $Fe(NO_3)_3.9H_2O$، $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ و اسید سیتریک به عنوان عامل کمپلکس‌ساز به نسبت ۱:۱ برای سنتز ۴ گرم از ماده نهایی توزین شدند و در آب دیونیزه حل شدند. سپس بشر حاوی نیترات نیکل در حمام آب ۸۰ درجه سانتی‌گراد گذاشته شد و روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. بعد از آن نیترات آهن و نیترات روی نیز به آن اضافه شدند و پس از ۵ دقیقه اسیدسیتریک به محلول اضافه شد. با اضافه شدن اسید سیتریک PH محلول کاهش یافت ولی برای رسیدن PH به عدد ۷ از محلول آمونیاک ۳۰ درصد استفاده شد. پس از تبخیر آب، سل و ژل سبز رنگی به ترتیب مشاهده شدند. نمونه برای مدت ۱۲ ساعت در آون با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد و پس از آن دمای آون را بالا بردیم و شاهد سوختن نمونه در ۲۱۰ درجه سانتی‌گراد بودیم. سپس نمونه آسیاب شد و در سه دمای ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد تکلیس شد. آنالیز مغناطیسی نشان داد که بیشترین مغناطش اشباع M_s برای نمونه‌ی حرارت‌دهی شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد است. لذا این دما برای ساخت نانوکامپوزیت استفاده شد.

ب) سنتز نانو ذرات هگزافریت باریم

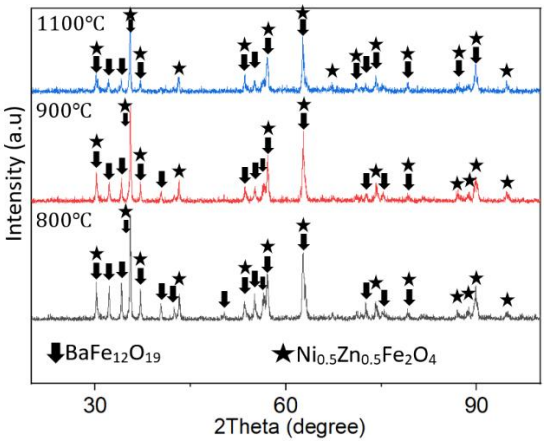
پس از توزین پیش‌ماده‌های اولیه یعنی $Ba(NO_3)_2.H_2O$ و $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ و اسید سیتریک به عنوان عامل کمپلکس ساز، هگزافریت باریم کاملا مشابه با فریت نیکل-روی سنتز شد. پس از آسیاب، نمونه در سه دمای ۹۰۰ و ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تکلیس شد. نمونه‌ی تکلیس شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد بیشترین میدان وادارندگی H_c را داشت و برای ساخت نانوکامپوزیت استفاده شد.

ج) ساخت نانوکامپوزیت $Ni0.5Zn_{0.5}Fe_2O_4/BaFe_{12}O_{19}$

ساخت نانوکامپوزیت با نسبت مولی ۱:۱ در دستگاه بالمیل برای مدت ۵ ساعت و با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه در محیط پلی ونیل الکل انجام شد. مخلوط به دست آمده در نهایت به قرص تبدیل شد و در دماهای ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۱۰۰ حرارت‌دهی شد.

بررسی نتایج

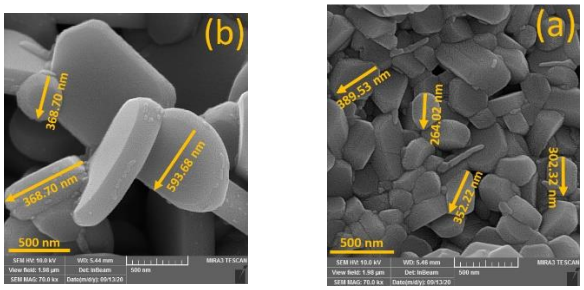
آنالیز XRD در شکل۱ مربوط به سه نمونه حرارت‌دهی شده در دمای ۸۰۰ و ۹۰۰ و ۱۱۰۰ است که با a و b و c مشخص شده است. در تمام نمونه‌ها حضور هم‌زمان پیک‌های مربوط به هگزافریت باریم (با شماره کارت ۹۶-۹۰۰-۸۶۴۲) و فریت نیکل-روی (با شماره کارت ۹۶-۹۰۰-۹۹۲۱) نمایانگر حضور هر دو فاز در نمونه است. در پژوهش‌های دیگران نیز حضور هم زمان هر دو فاز مشخص است[6]. بررسی‌های بیشتر نشان می‌دهد که حرارت-دهی فقط باعث تغییر در مقدار هر فاز می‌شود. این اندازه‌گیری‌ها که از مقایسه شدت پیک‌ها با پیک‌های استاندارد حاصل می‌شود، نشان داد که هیچ پیک اضافی از ناخالصی و فازهای ثانویه وجود ندارد. لذا شرایط سنتز نمونه به صورت ایده‌آل انجام شده است. اندازه تقریبی کریستالیت‌ها با کمک روش شرر (رابطه۱) نیز بدست آمد. این بررسی نشان داد با افزایش دما اندازه کریستالیت‌ها ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. اندازه‌ی کریستالیت‌ها در دماهای ۸۰۰، ۹۰۰ و۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۶۰.۵، ۷۰.۶ و ۴۲.۴ نانومتر بدست آمد.



شکل۱: طیف XRD برای نانوکامپوزیت $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4/BaFe_{12}O_{19}$ تکلیس شده در دماهای مختلف

$$D = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta \times Cos\theta} \qquad (1)$$

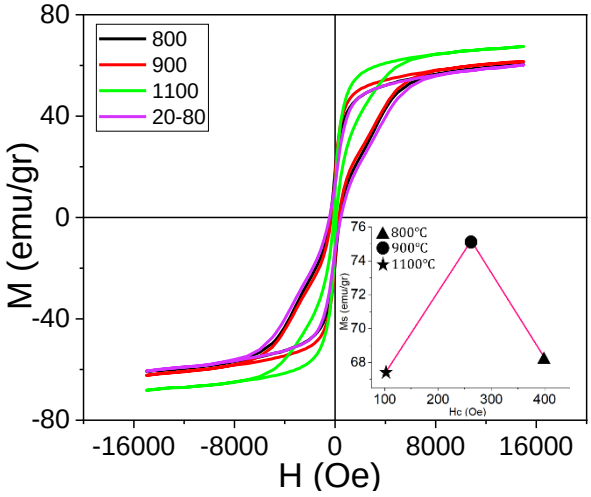
تصاویر میکروسکوپی برای نمونه‌های تکلیس شده در دمای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در شکل۲ نشان داده شده‌اند. در این تصاویر وجود هردو فاز کاملا مشخص است. ذرات شش‌ضلعی و بزرگ‌تر هگزافریت باریم و ذرات کروی و کوچک‌تر فریت نیکل-روی هستند. با افزایش دمای تکلیس بلورینگی هردو فاز نیز افزایش می-یابد. افزایش دما در ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد فاز هگزاگونال را به شکل صفحه‌ای در آورده است. در هر دو دمای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد اندازه ذرات با شرط ایجاد جفت تبادل مغناطیسی سازگار نیست، درنتیجه انتظار داریم خاصیت تبادل فنر در نمونه‌ها دیده شود. شرط ایجاد جفت تبادل مغناطیسی تقریبا دو برابر بودن میانگین اندازه ذرات فاز نرم نسبت به عرض دیواره دامنه فاز سخت است. از آنجا که عرض دیواره دامنه فاز سخت تقریبا ۹ نانومتر است، اندازه ذرات فاز نرم حداکثر باید ۱۸ نانومتر باشد. در حالیکه برای هردو دما این مقدار بین ۲۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر بدست آمده است.



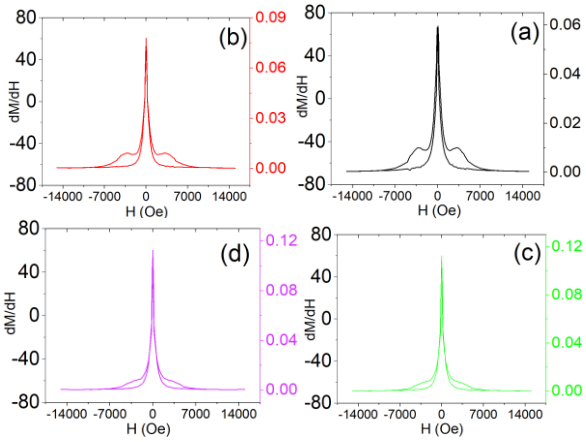
شکل۲: تصاویر SEM از نانوکامپوزیت هگزافریت باریم/فریت نیکل-روی در دماهای a) ۹۰۰ و b) ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در مقیاس ۵۰۰ نانومتر

در شکل۳ منحنی‌های پسماند نانوکامپوزیت نشان داده شده است. باریک شدن منحنی در میدان‌های کم و پهن‌تر شدن آن در میدان‌های بالا، نشان‌دهنده خاصیت تبادل فنر است. به عبارتی در میدان‌های کم فاز نرم مغناطیسی و در میدان‌های بالا فاز سخت مغناطیسی نقش غالب را دارند. با تغییر میدان این دو فاز مغناطیسی نتوانسته‌اند با یکدیگر جفت شوند و شاهد اعوجاج در منحنی هستیم. در شکل الحاقی۳ تغییرات M_s و H_c تصویر شده است. با افزایش دما میدان وادارندگی رو به کاهش است و مغناطش اشباع با افزایش دما تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافته و پس از آن کاهش یافته است. همچنین تغییر نسبت مقدار فاز نرم به سخت نیز بررسی شده است. با کاهش مقدار فاز نرم شاهد جفت شدگی در نانوکامپوزیت هستیم. منحنی‌های dM/dH در شکل۴ رسم شده‌اند. همانطور که مشخص است، در H=0 دو قله کاملا بر هم منطبق‌اند اما وجود دوقله دیگر در میدان‌های بزرگ‌تر گویای وجود دوفاز به طور همزمان در نمونه

و ساز و کار تبادل فنر است. هرچه مقدار فاز نرم کمتر می‌شود قله‌هایی که در میدان‌های بالا وجود دارند محوتر می‌شوند.



شکل۳: حلقه‌های پسماند نانوکامپوزیت هگزافریت باریم/فریت نیکل-روی که در دماهای مختلف و نسبت فاز نرم:سخت متفاوت سینتر شده‌اند.



شکل۴: منحنی‌های dM/dH برای نانوکامپوزیت هگزافریت باریم/فریت نیکل-روی سینتر شده در دماهای a) ۸۰۰ b) ۹۰۰ و c) ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و d) نمونه سنتز شده با نسبت ۸۰:۲۰ فاز S:H

نتیجه‌گیری

در این پژوهش ترکیبی با خاصیت تبادل فنر با استفاده از نانوکامپوزیت $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4/BaFe_{12}O_{19}$ که با روش سل-ژل احتراقی در دو مرحله سنتز شد، مورد بررسی قرار گرفت. همچنین اثر دما در تشکیل نانوکامپوزیت نیز مطالعه شد. آنالیز پراش اشعه ایکس نشان داد هر دو فاز به صورت هم‌زمان در نمونه وجود دارند. روش تقریبی شرر نشان داد اندازه کریستالیت‌ها تا دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش و سپس کاهش می‌یابد. آنالیز SEM افزایش اندازه نانوذرات را با افزایش دما نشان داد. میانگین اندازه ذرات در دو دمای ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و مقدار تقریبی اندازه‌ی کریستالیت‌ها در آنالیز XRD نشان داد احتمال جفت شدگی مغناطیسی بین دو فاز نرم و سخت بسیار اندک است. میدان وادارندگی، H_c، نمونه با افزایش دما کاهش می‌یابد که به افزایش اندازه ذرات مربوط است. مغناطش اشباع نمونه نیز تا دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش و سپس کاهش می‌یابد. شکل کمر زنبوری منحنی‌های پسماند در این نمونه نمایانگر شکل‌گیری حالت تبادل فنر است. در هیچکدام از دماهای مورد بررسی در این پژوهش حالت جفت تبادل مغناطیسی مشاهده نشد. دلیل عدم مشاهده جفت تبادل مغناطیسی به اندازه ذرات فاز نرم و سخت مغناطیسی برمی‌گردد. بهترین حالت مغناطیسی (بیشترین مقدار $(BH)_{max}$) به نمونه تکلیس شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد اختصاص دارد.

منابع و ماخذ

[1] M. Chithra, C. N. Anumol, B. Sahu, and S. C. Sahoo, “Exchange spring like magnetic behavior in cobalt ferrite nanoparticles,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 401, pp. 1–8, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.jmmm.2015.10.007.

[2] M. A. Almessiere, Y. Slimani, and A. Baykal, “Exchange spring magnetic behavior of Sr0.3Ba0.4Pb0.3Fe12O19/(CuFe2O4)x nanocomposites fabricated by a one-pot citrate sol-gel combustion method,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 762. pp. 389–397, 2018. doi: 10.1016/j.jallcom.2018.05.232.

[3] S. Manjura Hoque *et al.*, “Exchange-spring mechanism of soft and hard ferrite nanocomposites,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 8, pp. 2871–2877, 2013, doi: 10.1016/j.materresbull.2013.04.009.

[4] A. Poorbafrani, H. Salamati, and P. Kameli, “Exchange spring behavior in Co0.6Zn0.4Fe2O4/SrFe10.5O16.75 nanocomposites,” *Ceramics International*, vol. 41, no. 1. pp. 1603–1608, 2015. doi: 10.1016/j.ceramint.2014.09.097.

[5] R. Xiong, W. Li, C. Fei, Y. Liu, and J. Shi, “Nanocomposites Synthesized By a Combustion Method,” *Ceramics International*. pp. 1–5, 2016. [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.114

[6] A. R. Ahmad, N. M. Saiden, and M. S. Mamat, “Phase Distribution and Magnetic Properties of Mechanically Alloyed Hard/Soft Ferrite Nanocomposites,” *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 30, no. 11, pp. 3097–3102, 2017, doi: 10.1007/s10948-017-4102-9.