





دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

رشد و مشخصه‌یابی نانو ساختار  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$

نگارنده: فاطمه فردوست شاهی

اساتید راهنما:

دکتر محمدابراهیم قاضی

دکتر مرتضی ایزدی فرد

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۶

دانشگاه صنعتی شاهرود

تقدیم بہ

تمام مہربانانی از جنس پدر و مادرم

و تقدیم بہ محترم

## بمشکر و قدردانی

حمد و سپاس ایند منان را که در گذشت روزگار، همواره سایه خداوندگارش بر سرم بوده و  
نخطه ای مرابه حال خود و انگذاشته است.

و سپاس از پدر و مادر و خانواده عزیزم که در تمام مراحل زندگی پشتیبان و حامی من بوده و  
هستند.

و باشکر فراوان از اساتید کراتقدر و صبورم جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی و جناب  
آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد که در به پایان رساندن این راه صبورانه راهنما و پشتیبان من  
بوده اند.

و از مسؤلین محترم آزمایشگاه نانوفزیک جناب آقای مهندس عسکری و جناب  
آقای مهندس شهیدی که صمیمانه در انجام کارهای آزمایشگاهی مرا یاری نموده اند بشکر  
می کنم.

## تعهد نامه

اینجانب فاطمه فردوست شاهی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته نانو فیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه رشد و مشخصه یابی نانوساختار  $NiMn_2O_4$  تحت راهنمایی دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر مرتضی ایزدی فرد متعهد می شوم .

تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .  
در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .  
مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .  
کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .  
حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.  
در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافتهای آنها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .  
در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

### تاریخ

### امضای دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزارها و تجهيزات ساخته شده است ) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .

این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده پایان نامه وجود داشته باشد .

## چکیده

در این پایان‌نامه نانو پودرهای  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  به روش سل-ژل ساخته شده و نمونه‌ها در دماهای  $700^\circ\text{C}$ ،  $800^\circ\text{C}$ ،  $900^\circ\text{C}$  و  $1000^\circ\text{C}$  به مدت ۶ ساعت مورد بازپخت قرار گرفتند. خواص ساختاری نمونه‌ها به کمک آنالیز XRD، FTIR، EDX، FESEM و خواص مغناطیسی نمونه‌ها توسط دستگاه VSM مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیز XRD نشان داد که نمونه‌ها دارای ساختار اسپینل با فاز مکعبی  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  هستند. نتایج آنالیز FTIR وجود پیوند بین عناصر نیکل و منگنز با اکسیژن و تشکیل ساختار  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  را تایید می‌کند. همچنین تصاویر FE-SEM و بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها نشان می‌دهد که نمونه بازپخت شده در دمای  $800^\circ\text{C}$  دارای دانه‌بندی کوچکتر یکنواختی می‌باشد. آنالیز EDX حضور عناصر اصلی نیکل، منگنز و اکسیژن را در ساختار نمونه‌ها تایید می‌کند و در نهایت تحلیل نتایج VSM نشان‌دهنده فاز پارامغناطیس/آنتی فرومغناطیس برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای  $700^\circ\text{C}$  و  $900^\circ\text{C}$  و یک رفتار فرومغناطیس ضعیف برای نمونه بازپخت شده در دمای  $800^\circ\text{C}$  در دمای اتاق است.

**واژه‌های کلیدی:**  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ، خواص ساختاری، خواص مغناطیسی.

## لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

فردوست شاهی، فاطمه؛ قاضی، محمدابراهیم؛ ایزدی فرد، مرتضی، (۱۳۹۶)، « سنتز نانو ذرات  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  به روش سل-ژل و بررسی تاثیر دمای بازپخت بر خواص ساختاری و مغناطیسی آن»، بیست و پنجمین همایش بلور شناسی و کانی شناسی ایران، دانشگاه یزد



## فهرست مطالب

- ۱-۱- مقدمه ..... ۲
- ۲-۱- انواع ساختارهای اسپینلی ..... ۴
- ۱-۲-۱- ساختار اسپینل معمول ..... ۴
- ۲-۲-۱- ساختار اسپینل کاملا معکوس ..... ۵
- ۳-۲-۱- توزیع‌های میانی ..... ۵
- ۳-۱- خواص مغناطیسی ..... ۵
- ۱-۳-۱- خاصیت مغناطیسی و فازهای مغناطیسی ..... ۵
- ۱-۱-۳-۱- دیامغناطیس ..... ۶
- ۲-۱-۳-۱- پارامغناطیس ..... ۶
- ۳-۱-۳-۱- فرومغناطیس ..... ۷
- ۴-۱-۳-۱- فری مغناطیس ..... ۸
- ۵-۱-۳-۱- پادفرومغناطیس ..... ۹
- ۲-۳-۱- حلقه پسماند مغناطیسی ..... ۱۰
- ۳-۳-۱- مواد مغناطیسی نرم و سخت ..... ۱۱
- فصل دوم روش‌های سنتز و مشخصه‌یابی نمونه‌ها ..... ۱۳

۱۴	۱-۲- روش‌های سنتز نانو ذرات
۱۴	۱-۱-۲- سل-ژل
۱۴	۱-۱-۱-۲- تهیه محلول همگن
۱۵	۲-۱-۱-۲- تشکیل سل
۱۷	۳-۱-۱-۲- تشکیل ژل
۱۸	۲-۲- معرفی دستگاه‌های مشخصه‌یابی
۱۸	۱-۲-۲- دستگاه پراش اشعه X
۲۰	۲-۲-۲- دستگاه میکروسکوپ روبشی اثر میدان (FE-SEM)
۲۱	۳-۲-۲- دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM)
۲۳	۴-۲-۲- طیف سنج تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)
۲۴	۵-۲-۲- طیف‌سنجی رامان
۲۶	۶-۲-۲- طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)
۲۷	فصل سوم مروری بر کارهای انجام شده بر روی $\text{NiMn}_2\text{O}_4$
۲۸	۱-۳- بررسی نمونه پودری $\text{NiMn}_2\text{O}_4$
۲۸	۱-۱-۳- نتایج بررسی آنالیز حرارتی
۲۹	۲-۱-۳- نتایج بررسی پراش پرتو X (XRD)
۳۱	۳-۱-۳- نتایج بررسی‌های مغناطیسی

- ۳۳ ..... NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> نازک لایه‌های ..... بررسی لایه‌های نازک NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ۲-۳-۳
- ۳۳ ..... XRD نتایج بررسی الگوهای XRD ۱-۲-۳-۳
- ۳۵ ..... طیف رامان ..... نتایج بررسی طیف رامان ۲-۲-۳-۳
- ۳۶ ..... نیروی اتمی ..... تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی ..... بررسی تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی ۳-۲-۳-۳
- ۳۷ ..... عبور و جذب و عبور ..... طیف‌های جذب و عبور ..... بررسی طیف‌های جذب و عبور ۴-۲-۳-۳
- ۳۸ ..... (PL) فوتولومینسانس (PL) ..... طیف فوتولومینسانس (PL) ..... بررسی طیف فوتولومینسانس (PL) ۵-۲-۳-۳
- ۳۹ ..... NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> به کمک یک میدان مغناطیسی مایکروویو ..... بررسی خواص مغناطیسی NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> به کمک یک میدان مغناطیسی مایکروویو ۳-۳-۳-۳
- ۴۰ ..... XRD نمونه‌ها ..... نتایج آنالیز الگوهای XRD نمونه‌ها ..... ۱-۳-۳-۳
- ۴۰ ..... عبوری (TEM) ..... تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ..... بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ۲-۳-۳-۳
- ۴۱ ..... نمونه‌ها ..... خواص مغناطیسی نمونه‌ها ..... بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌ها ۳-۳-۳-۳
- ۴۳ ..... ZFC و FC ..... بررسی نمودارهای ZFC و FC ..... ۴-۳-۳-۳
- ۵-۳-۳-۳ کنترل خواص مغناطیسی NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> توسط میدان مغناطیسی امواج مایکروویو در دماهای مختلف ..... ۴۴
- ۴۵ ..... NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> بر خواص ساختاری و الکتریکی آن‌ها ..... بررسی تأثیر ضخامت لایه‌های نازک NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> بر خواص ساختاری و الکتریکی آن‌ها ..... ۴-۳-۳-۳
- ۴۵ ..... XRD الگوهای XRD ..... بررسی الگوهای XRD ۱-۴-۳-۳
- ۴۶ ..... SEM تصاویر SEM ..... بررسی تصاویر SEM ۲-۴-۳-۳
- ۴۷ ..... ضرایب شکست و خاموشی ..... بررسی ضرایب شکست و خاموشی ..... ۳-۴-۳-۳

۴۸	..... ۳-۴-۳- بررسی ضریب شکست
۵۰	..... فصل چهارم نتایج و بحث
۵۱	..... مقدمه
۵۱	..... ۴-۱- محلول‌سازی و تهیه نمونه
۵۲	..... ۴-۲- نتایج آنالیز XRD و بررسی تأثیر دمای بازپخت
۵۵	..... ۴-۳- بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی نمونه بازپخت شده در دمای $700^{\circ}\text{C}$
۵۵	..... ۴-۳-۱- آنالیز XRD
۵۷	..... ۴-۳-۲- طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)
۵۸	..... ۴-۳-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM)
۵۸	..... ۴-۳-۴- آنالیز پاشندگی انرژی پرتو ایکس (EDX)
۵۹	..... ۴-۳-۵- بررسی خواص مغناطیسی و حلقه پسماند
۶۱	..... ۴-۴- بررسی نمونه بازپخت شده در دمای $800^{\circ}\text{C}$
۶۱	..... ۴-۴-۱- آنالیز XRD
۶۳	..... ۴-۴-۲- طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)
۶۴	..... ۴-۴-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM)
۶۵	..... ۴-۴-۴- آنالیز پاشندگی انرژی پرتو ایکس (EDX)
۶۶	..... ۴-۴-۵- بررسی خواص مغناطیسی و حلقه پسماند

۶۷	۴-۵- بررسی نمونه بازپخت شده در دمای ۹۰۰°C.....
۶۷	۴-۵-۱- آنالیز XRD.....
۶۹	۴-۵-۲- طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR).....
۷۰	۴-۵-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM).....
۷۰	۴-۵-۴- آنالیز پاشندگی انرژی پرتو ایکس (EDX).....
۷۱	۴-۵-۵- بررسی خواص مغناطیسی و حلقه پسماند.....
۷۲	۴-۶- بررسی نمونه بازپخت شده در دمای ۱۰۰۰°C.....
۷۲	۴-۶-۱- آنالیز XRD.....
۷۵	۴-۶-۲- طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR).....
۷۵	۴-۶-۳- آنالیز پاشندگی انرژی پرتو ایکس (EDX).....
۷۶	۴-۷- جمع بندی.....
۷۷	۴-۷-۱- آنالیز XRD.....
۷۸	۴-۷-۲- طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR).....
۷۸	۴-۷-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM).....
۷۹	۴-۷-۴- آنالیز پاشندگی انرژی پرتو ایکس (EDX).....
۷۹	۴-۷-۵- بررسی خواص مغناطیسی و حلقه پسماند.....
۸۱	نتیجه گیری.....

پیشنهادات ..... ۸۳

منابع و مأخذ ..... ۸۴

## فهرست جداول

جدول ۱-۳ متوسط اندازه بلورک و درصد فاز بدست آمده از آنالیز XRD برای نمونه‌های بازپخت شده

در دماهای مختلف به مدت ۶ ساعت ..... ۳۰

جدول ۲-۳ خواص مغناطیسی  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  سنتز شده ..... ۴۲

جدول ۳-۳ خواص مغناطیسی  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  تحت تابش میدان میکروویو در دماهای مختلف ..... ۴۵

جدول ۱-۴ مقادیر متوسط اندازه بلورک، ثابت شبکه، کرنش و درصد فاز نمونه‌های بازپخت شده در

دماهای  $700^\circ\text{C}$  و  $800^\circ\text{C}$  به مدت ۶ ساعت به کمک نتایج آنالیز XRD ..... ۵۴

جدول ۲-۴ مقادیر متوسط اندازه بلورک، ثابت شبکه، کرنش و فاز خالص و ناخالص برای نمونه

بازپخت شده در دمای  $700^\circ\text{C}$  ..... ۵۷

جدول ۳-۴ درصد عناصر موجود در نمونه بازپخت شده در دمای  $700^\circ\text{C}$  به مدت ۶ ساعت ..... ۵۹

جدول ۴-۴ مقادیر متوسط اندازه بلورک، کرنش، ثابت شبکه و درصد فاز خالص و ناخالص برای نمونه

بازپخت شده در دمای  $800^\circ\text{C}$  ..... ۶۳

جدول ۵-۴ درصد عناصر موجود در نمونه بازپخت شده در دمای  $800^\circ\text{C}$  به مدت ۶ ساعت ..... ۶۵

جدول ۶-۴ مقادیر متوسط اندازه بلورک، کرنش، ثابت شبکه و درصد فاز خالص و ناخالص برای نمونه

بازپخت شده در دمای  $900^\circ\text{C}$  ..... ۶۹

جدول ۴-۷ درصد عناصر موجود در نمونه بازپخت شده در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶ ساعت ..... ۷۰

جدول ۴-۸ مقادیر متوسط اندازه بلورک، کرنش، ثابت شبکه و درصد فاز خالص و ناخالص برای نمونه

بازپخت شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  ..... ۷۴

جدول ۴-۹ درصد عناصر موجود در نمونه بازپخت شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶ ساعت ..... ۷۶

## فهرست اشکال

شکل ۱-۱ ساختار بلوری اسپینل با فرمول  $\text{AB}_2\text{O}_4$  ..... ۴

شکل ۱-۲ طرح شماتیکی از جهت گیری گشتاور اتمها در یک ماده پارامغناطیس ..... ۷

شکل ۱-۳ طرحواره‌ای از گشتاور اتمها در یک ماده فرومغناطیس ..... ۸

شکل ۱-۴ طرحواره‌ای از گشتاور اتمها در یک ماده فری‌مغناطیس ..... ۹

شکل ۱-۵ طرحواره‌ای از گشتاور اتمها در یک ماده پادفرومغناطیس ..... ۱۰

شکل ۱-۶ طرح کلی از یک حلقه پسماند مغناطیسی ..... ۱۱

شکل ۱-۷ حلقه پسماند مغناطیسی در مواد مغناطیسی نرم و سخت ..... ۱۲

شکل ۲-۱ طرحواره‌ای از مراحل انباشت به روش سل-ژل ..... ۱۶

شکل ۲-۲ تصویری از دستگاه پراش پرتو ایکس واقع در دانشگاه دامغان ..... ۲۰

شکل ۲-۳ (الف) دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان واقع در دانشگاه تهران (ب) طرحواره-

ای از اجزای یک میکروسکوپ الکترونی روبشی ..... ۲۱

- شکل ۲-۴ دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی واقع در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود ..... ۲۲
- شکل ۲-۵ (الف) اجزای نوری یک دستگاه طیف سنج تبدیل فوریه مادون قرمز (ب) تصویر دستگاه FTIR واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود ..... ۲۴
- شکل ۲-۶ (الف) اجزای نوری یک طیف سنج رامان (ب) دستگاه طیف سنج رامان واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود ..... ۲۵
- شکل ۲-۷ فرایند طیف‌سنجی در دستگاه طیف‌سنج پراش پرتو ایکس ..... ۲۶
- شکل ۳-۱ آنالیز TG و DTG از پیش ماده ..... ۲۸
- شکل ۳-۲ الگوهای پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای (a)  $1000^{\circ}\text{C}$  ..... ۲۹
- شکل ۳-۳ میانگین اندازه بلورک‌ها و میکرو کرنش به عنوان تابعی از دمای بارپخت برای خانواده صفحات [۱۱۱] ..... ۳۱
- شکل ۳-۴ منحنی‌های مغناطیسی FC و ZFC در  $H=50\text{Oe}$  برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای  $1000^{\circ}\text{C}$  (b)  $600^{\circ}\text{C}$  (a) ..... ۳۲
- شکل ۳-۵ الگوهای پراش پرتو ایکس برای لایه نازک های Mn-Ni-O ..... ۳۳
- شکل ۳-۶ اندازه بلورک‌های لایه‌های نازک Ni-Mn-O در مقادیر مختلف Ni ..... ۳۴
- شکل ۳-۷ طیف های رامان مربوط به لایه نازک های Ni-Mn-O ..... ۳۵
- شکل ۳-۸ تصاویر سه بعدی AFM از لایه های نازک Ni-Mn-O ..... ۳۶
- شکل ۳-۹ طیف های عبور و بازتاب از لایه های نازک Ni-Mn-O ..... ۳۷



- شکل ۳-۱۰ نمودار  $(\alpha hv)^2$  بر حسب  $h\nu$  برای لایه نازک های Ni-Mn-O ..... ۳۸
- شکل ۳-۱۱ طیف های فوتولومینسانس بهنجار شده از لایه های نازک Ni-Mn-O ..... ۳۹
- شکل ۳-۱۲ الگوهای پراش اشعه ایکس برای  $NiMn_2O_4$  سنتز شده ..... ۴۰
- شکل ۳-۱۳ تصاویر TEM و الگوهای پراش الکترون از  $NiMn_2O_4$  سنتز شده ..... ۴۱
- شکل ۳-۱۴ حلقه های پسماند برای  $NiMn_2O_4$  در دمای ۵K ..... ۴۲
- شکل ۳-۱۵ نمودارهای FC و ZFC ..... ۴۳
- شکل ۳-۱۶ حلقه های پسماند از  $NiMn_2O_4$  تحت تابش میدان میکروویو در دماهای مختلف ..... ۴۴
- شکل ۳-۱۷ الگوهای پراش پرتو ایکس از لایه های نازک  $NiMn_2O_4$  ..... ۴۶
- شکل ۳-۱۸ تصاویر SEM برای لایه های نازک  $NiMn_2O_4$  ..... ۴۷
- شکل ۳-۱۹ مقادیر ضرب شکست (n) و ضریب خاموشی (k) برای لایه های نازک  $NiMn_2O_4$  ..... ۴۸
- شکل ۳-۲۰ ضریب جذب  $\alpha$  برای لایه های نازک  $NiMn_2O_4$  ..... ۴۹
- شکل ۴-۱ اژل خشک ..... ۵۲
- شکل ۴-۲ الگوهای پراش اشعه ایکس برای نمونه های بازپخت شده در دماهای  $700^\circ C$  و  $800^\circ C$  به مدت ۶ ساعت ..... ۵۳
- شکل ۴-۳ نمودارهای ویلیامسون-هال برای نمونه های بازپخت شده در دماهای  $700^\circ C$  و  $800^\circ C$  ..... ۵۴
- شکل ۴-۴ آنالیز XRD برای نمونه بدون بازپخت ..... ۵۵
- شکل ۴-۵ الگوهای پراش اشعه ایکس برای نمونه ی بازپخت شده در دمای  $700^\circ C$  ..... ۵۶

- شکل ۴-۶ نمودار ویلیامسون-هال برای نمونه بازپخت شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  ..... ۵۶
- شکل ۴-۷ طیف‌های FTIR نمونه بازپخت شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  ..... ۵۷
- شکل ۴-۸ تصاویر FESEM نمونه‌ی بازپخت شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  در مقیاس الف:  $500\text{nm}$  ب:
- .....  $3\mu\text{m}$  ..... ۵۸
- شکل ۴-۹ آنالیز EAX برای نمونه بازپخت شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  ..... ۵۹
- شکل ۴-۱۰ نمودار حلقه پسماند مغناطیسی برای نمونه بازپخت شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  ..... ۶۰
- شکل ۴-۱۱ الگوهای پراش اشعه ایکس برای نمونه‌ی بازپخت شده در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  ..... ۶۲
- شکل ۴-۱۲ نمودار ویلیامسون-هال برای نمونه بازپخت شده در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  ..... ۶۲
- شکل ۴-۱۳ طیف‌های FTIR نمونه بازپخت شده در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  ..... ۶۳
- شکل ۴-۱۴ تصاویر FESEM نمونه‌ی بازپخت شده در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  در مقیاس الف:  $500\text{nm}$  ب:
- .....  $3\mu\text{m}$  ..... ۶۴
- شکل ۴-۱۵ آنالیز EAX برای نمونه بازپخت شده در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶ ساعت ..... ۶۵
- شکل ۴-۱۶ نمودار حلقه پسماند مغناطیسی برای نمونه بازپخت شده در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶
- ساعت ..... ۶۶
- شکل ۴-۱۷ الگوهای پراش اشعه ایکس برای نمونه‌ی بازپخت شده در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  ..... ۶۸
- شکل ۴-۱۸ نمودار ویلیامسون-هال برای نمونه بازپخت شده در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  ..... ۶۸
- شکل ۴-۱۹ طیف‌های FTIR نمونه بازپخت شده در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  ..... ۶۹

شکل ۴-۲۰ تصاویر FESEM نمونه‌ی بازپخت شده در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  در مقیاس الف:  $500\text{nm}$  ب:

۷۰ .....  $3\mu\text{m}$

شکل ۴-۲۱ آنالیز EAX برای نمونه بازپخت شده در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶ ساعت ..... ۷۱

شکل ۴-۲۲ نمودار حلقه پسماند مغناطیسی برای نمونه بازپخت شده در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶

ساعت ..... ۷۲

شکل ۴-۲۳ الگوهای پراش اشعه ایکس برای نمونه‌ی بازپخت شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  ..... ۷۳

شکل ۴-۲۴ نمودار ویلیامسون-هال برای نمونه بازپخت شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  ..... ۷۴

شکل ۴-۲۵ طیف‌های FTIR نمونه بازپخت شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  ..... ۷۵

شکل ۴-۲۶ آنالیز EAX برای نمونه بازپخت شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  ..... ۷۶

شکل ۴-۲۷ الگوهای پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای  $700^{\circ}\text{C}$ ،  $800^{\circ}\text{C}$ ،

$900^{\circ}\text{C}$  و  $1000^{\circ}\text{C}$  ..... ۷۷

شکل ۴-۲۸ نتایج طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای

$700^{\circ}\text{C}$ ،  $800^{\circ}\text{C}$ ،  $900^{\circ}\text{C}$  و  $1000^{\circ}\text{C}$  ..... ۷۸

شکل ۴-۲۹ تصاویر FE-SEM برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای  $700^{\circ}\text{C}$ ،  $800^{\circ}\text{C}$  و  $900^{\circ}\text{C}$

به مدت ۶ ساعت در مقیاس  $3\mu\text{m}$  ..... ۷۹

شکل ۴-۳۰ نمودارهای حلقه پسماند مغناطیسی برای سه نمونه بازپخت شده در دماهای a:

$700^{\circ}\text{C}$ ،  $800^{\circ}\text{C}$ ،  $900^{\circ}\text{C}$  :b،  $800^{\circ}\text{C}$ ،  $900^{\circ}\text{C}$  :c ..... ۸۰

# فصل اول

معرفی  $NiMn_2O_4$

و معانی ہم فنریکی اولیہ

## ۱-۱- مقدمه

مواد نیم‌رسانای مغناطیسی مانند  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  ترکیباتی هستند که دارای کاربردهایی در زمینه‌های مختلف مانند: حافظه مغناطیسی، ترانزیستور اثر میدان مبتنی بر اسپین<sup>۱</sup>، سوئیچ‌های نوری فوق‌العاده سریع، حسگرها و ترمیستور<sup>۲</sup> دارای مقاومت منفی (NTC)<sup>۳</sup> می‌باشند [۱،۲]، از این رو بررسی خواص ساختاری، نوری، مغناطیسی و دیگر خواص فیزیکی آن‌ها حائز اهمیت است. در سال‌های اخیر تحقیقات گسترده‌ای برای بهبود خواص فیزیکی این ترکیبات از طریق آرایش آن‌ها با یون‌های فلزی در حال انجام می‌باشد. به عنوان مثال آرایش یون‌های  $\text{Mg}^{2+}$  به درون شبکه بلوری اسپینل<sup>۴</sup>  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  فاصله پرش را بین حامل‌های بار در  $\text{Mg}^{+3}/\text{Mg}^{+4}$  تغییر داده که این می‌تواند منجر به افزایش انرژی فعال‌سازی در این ترکیب شود. از سوی دیگر لایه‌های نازک  $\text{Ni-Mn-O}$  یک دسته جذاب از مواد هستند که فعالیت‌های اکسیداسیون/احیای قوی از خودشان نشان می‌دهند. به این دلیل از این لایه‌ها برای استفاده در بسیاری از فرایندهای کاتالیزوری به منظور حل مشکلات زیست محیطی می‌توان استفاده کرد [۳]. در ترکیب  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  یون‌های منگنز در ظرفیت‌های مختلف ( $\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$ ) ظاهر می‌شوند. خواص مغناطیسی این ترکیب را می‌توان با تغییر ظرفیت یون‌های منگنز کنترل نمود. ترکیب  $\text{NiMn}_2\text{O}_{4-x}$  که دارای کمبود اکسیژن است، یک ساختار مغناطیسی

- 
1. Spin-field emission Transistor
  2. Thermistor
  3. Negative Temperature Coefficient
  4. Spinel

پیچیده دارد (شبه فری مغناطیس<sup>۱</sup>) که با رقابت بین زیرشبکه‌های آنتی فریومغناطیس<sup>۲</sup> و فرو-مغناطیس<sup>۳</sup> تولید می‌شود [۴]. از جمله خواص این ترکیب ضریب دمایی منفی است و ترمیستورهای ضریب دمایی منفی (NTC) که معمولاً با سرامیک‌های نیمرسانا ساخته می‌شوند، مقاومت آنها با افزایش دما کاهش می‌یابد [۵]. در میان ترکیباتی که خاصیت NTC از خود نشان می‌دهند، اکسیدهای اسپینی بر پایه Mn و Ni، به سبب کنترل آسان رسانش و کارایی خوب بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۶]. به منظور استفاده از اکسیدهای اسپینی با فرمول عمومی  $AB_2O_4$  برای هدایت الکتریکی، جایگاه‌های هشت وجهی در ساختار اسپینی باید حداقل شامل یک عنصر واسطه با دو حالت اکسیداسیون مختلف باشند. معمولاً ترکیب و سنتز ساختار اسپینی روی توزیع کاتیون‌ها و حالت‌های اکسیداسیون آنها مؤثر بوده و بنابراین خواص الکتریکی در ترکیبات دارای خاصیت NTC به طور قابل توجهی می‌تواند تغییر کند.  $NiMn_2O_4$  با ساختار اسپینی معکوس و فرمول شیمیایی ساده ترکیب جالب توجهی است که توسط روش‌های مختلف و به شکل پودر، لایه‌های نازک و ضخیم، تک بلورها و... ساخته می‌شود. پیچیدگی این ترکیب تا حدودی به سبب تغییرپذیری موقعیت‌های شبکه ای Ni و Mn است. زیرا کاتیون‌های نیکل و منگنز هر دو می‌توانند جایگاه‌های چهار وجهی<sup>۴</sup> و هشت وجهی<sup>۵</sup> را اشغال کنند که هر دو جایگاه‌های میانی<sup>۶</sup> در زیرشبکه تنگ‌پکیده مکعبی<sup>۷</sup> در ساختار اسپینی است. به علاوه  $NiMn_2O_4$  یک ماده مغناطیسی جالب است که در شکل حجمی خود دو گذار مغناطیسی را در دماهای  $T_1=70\text{K}$  و  $T_2=110\text{K}$  با یک فاز دارای گشتاور خطی در دماهای

---

5. quasi ferromagnets  
6. Anti ferromagnetic  
7. ferromagnetic

1. Tetrahedral  
2. Octahedral  
3. Interstitial  
4. cubic closed packed

$110\text{K} < T < 70\text{K}$  و یک فاز گشتاور کج شده در دماهای  $T < 70\text{K}$  را نشان می‌دهد [۷]. این ماده در دمای کم یک ماده فری‌مغناطیس<sup>۱</sup> است [۷-۹].

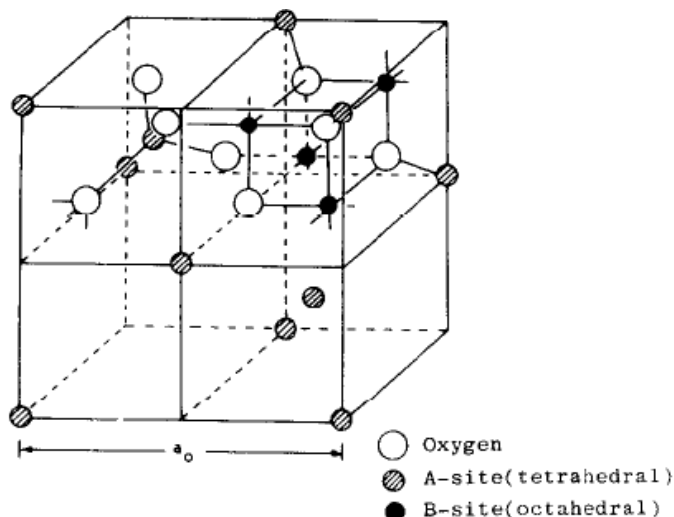
## ۲-۱- انواع ساختارهای اسپینلی

### ۱-۲-۱- ساختار اسپینل معمول

در سلول واحد چنین ساختاری به طور کلی ۵۶ یون وجود دارد که یک سلول واحد بزرگ شامل ۸ واحد مولکولی با فرمول عمومی  $AB_2O_4$  را تشکیل می‌دهد که در آن A و B به ترتیب معرف یون‌های فلزی دو ظرفیتی و سه ظرفیتی هستند، این ساختار را ساختار اسپینل معمولی می‌نامند. این ساختار شامل یک شبکه اصلی از یون‌های اکسیژن که یک ساختار مکعبی مرکز وجوه پر (FCC)<sup>۲</sup> را تشکیل می‌دهند، می‌باشد که دارای دو جایگاه چهاروجهی یا مکان A با چهار اکسیژن در همسایگی و جایگاه هشتوجهی یا مکان B با شش اکسیژن در همسایگی هستند. در جایگاه‌های چهاروجهی، یون‌های مغناطیسی توسط چهار اکسیژن که در گوشه‌های چهاروجهی واقع‌اند، احاطه می‌شوند. علاوه بر این یون‌ها در این دو زیرشبکه می‌توانند وابسته به شرایط ساخت یا رفتار حرارتی جابه‌جا شوند. در شکل (۱-۱) مکان‌های چهار وجهی و هشت وجهی در ساختار اسپینل نشان داده شده است.

---

5.Ferrimagnetism  
3.Face center cubic



شکل ۱-۱ ساختار بلوری اسپینل با فرمول  $AB_2O_4$ ، کره‌های سفید بزرگ اتم‌های اکسیژن و کره‌های خاکستری و سیاه کوچک به ترتیب نشان‌دهنده جایگاه‌های چهاروجهی (A) و جایگاه‌های هشت وجهی (B) هستند [۱۰].

### ۱-۲-۲- ساختار اسپینل کاملاً معکوس

آرایش دوم که ساختار اسپینل کاملاً معکوس نامیده می‌شود با فرمول عمومی  $(B)[AB]O_4$  مشخص می‌شود که در آن B نشان‌دهنده یک کاتیون در همسایگی با اکسیژن در جایگاه هشت وجهی و AB نشان‌دهنده تعداد برابر کاتیون‌های A و B در جایگاه‌های چهاروجهی می‌باشد.

### ۱-۲-۳- توزیع‌های میانی

توزیع‌های میانی به شکل  $(A_{1-v}B_v)(A_vB_{1-v})O_4$  ارائه می‌شوند که اصولاً متأثر از شرایط آماده‌سازی در سنتز نمونه است. با توجه به پیچیدگی نسبی توزیع کاتیونی هر تحقیقی در رابطه با ساختارهای اسپینل باید این دوگانگی ذاتی بین جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی و احتمال اینکه کاتیون‌ها بتوانند دو یا سه حالت اکسیداسیون مختلف در داخل همان اکسید را بگیرند در نظر بگیرد. این موضوع باعث ایجاد حالت‌های منظم مختلف و سپس اصلاح مکانیزم انتقال الکتریکی می‌شود [۱۳-۱۱]. در میان موادی که ساختار اسپینل دارند، نیکل منگنیت  $NiMn_2O_4$ ، که از زمان‌های دور شناخته شده‌است، یک ساختار مکعبی نسبتاً معکوس را نشان می‌دهد [۱۶-۱۴].



## ۱-۳- خواص مغناطیسی

### ۱-۳-۱- خاصیت مغناطیسی و فاز های مغناطیسی

منشا وجود مغناطیس در اتم‌ها اندازه حرکت زاویه‌ای مداري و اندازه حرکت زاویه‌ای اسپینی الکترون‌هاست اما تعیین جهت‌گیری مغناطیسی نسبی الکترون‌های واقع در یک یون که در یک شبکه بلوری قرار گرفته به برهمکنش بین الکترون‌ها وابسته است. یک روش معمول برای دسته بندی خواص مغناطیسی مواد، چگونگی پاسخگویی آن‌ها به یک میدان مغناطیسی خارجی است. بر این اساس مواد مغناطیسی به فازهای دیامغناطیس<sup>۱</sup>، پارامغناطیس<sup>۲</sup>، فرومغناطیس، آنتی‌فرومغناطیس و فری-مغناطیس تقسیم‌بندی می‌شوند.

### ۱-۳-۱-۱- دیامغناطیس

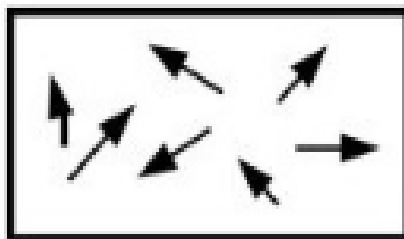
یک دیامغناطیس ماده ای است که گویی مغناطیس منفی از خود نشان می‌دهد. حتی اگر ماده از اتم-هایی تشکیل شده باشد که هیچ گشتاور مغناطیسی خالصی نداشته باشد، به صورت خاصی به یک میدان اعمالی واکنش نشان می‌دهد. نظریه کلاسیکی این اثر ابتدا توسط فیزیکدان فرانسوی پائول لانژوین<sup>۳</sup> (۱۸۷۲-۱۹۶۴) در یک مقاله برجسته منتشر و در سال ۱۹۰۵ ارائه شد. نظریه کلاسیک این موضوع را در نظر می‌گیرد که اثر یک میدان اعمالی بر روی یک مدار الکترونی منفرد، کاهش جریان مؤثر مدار و بنابراین ایجاد یک گشتاور مغناطیسی است که با میدان اعمالی مخالفت می‌کند. این اثر بر روی تمام الکترون‌های داخل اتم جمع زده شده و فرض می‌شود که هر اتم مستقل از دیگری عمل می‌کند. اگر پذیرفتاری مغناطیسی<sup>۴</sup> یک ماده منفی باشد ( $\chi < 0$ ) آن ماده یک دیامغناطیس است.

### ۱-۳-۱-۲- پارامغناطیس

---

1. Diamagnetic  
2. paramagnetic  
3. P. Langevin, Ann. Chemie et Physique, 5 (1905) P. 70-127  
4. Magnetic susceptibility

دلیل اصلی خاصیت پارامغناطیس وجود الکترون‌های جفت‌نشده در پوسته‌های پرنشده می‌باشد. یک جامد پارامغناطیس از اتم‌هایی تشکیل شده‌است که گشتاور مغناطیسی دائم اتمی دارند اما به صورت مجزا و بدون هیچ برهمکنش متقابلی بر روی یکدیگر عمل می‌کنند که در نهایت به سبب ارتعاشات حرارتی، جهت‌گیری تصادفی دارند. اعمال میدان مغناطیسی خارجی، سبب جهت‌گیری گشتاورهای مغناطیسی القایی در جهت میدان و تقویت آن می‌شود. با این حال اغتشاشات حرارتی، سبب هم‌خط-شدگی جزئی آن‌ها در جهت میدان خارجی می‌شود که حاصل آن مغناطش و پذیرفتاری مغناطیسی کوچک می‌باشد. فلزات قلیایی خاکی، فلزات واسطه و لانتانیدها<sup>۱</sup> از این دسته هستند. در شکل (۲-۱) جهت‌گیری گشتاور اتم‌ها در یک ماده پارامغناطیس به طور شماتیک نشان داده شده‌است.



شکل ۲-۱ طرح شماتیکی از جهت‌گیری گشتاور اتم‌ها در یک ماده پارامغناطیس [۱۷].

پذیرفتاری این مواد از قانون کوری<sup>۲</sup> (رابطه ۱-۱) و یا کوری-ویس<sup>۳</sup> (رابطه ۲-۱) تبعیت می‌کند:

$$\chi_m = C/T \quad (1-1)$$

$$\chi_m = C/(T-\theta) \quad (2-1)$$

در این رابطه C ثابت کوری، T دما و  $\theta$  ثابتی است که دارای ابعاد دما بوده و برای موادی که از قانون کوری تبعیت می‌کنند برابر صفر است.

---

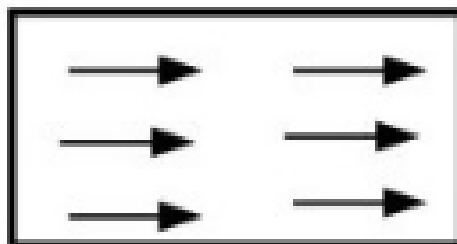
1. lanthanide  
2. Curie law  
3. Curie-Weiss law

### ۳-۱-۳-۱- فرو مغناطیس

مواد فرومغناطیس با توجه به فرضیه ویس موادی هستند که در غیاب میدان مغناطیسی خارجی دارای مغناطش خود به خودی بوده و برخلاف مواد پارامغناطیس، گشتاورهای مغناطیسی آن با هم برهمکنش می‌کنند. این مواد همچنین دارای حوزه‌های مغناطیسی هستند. در غیاب میدان خارجی هر حوزه دارای جهت‌گیری متفاوتی است. با اعمال میدان خارجی حوزه‌های مغناطیسی هم‌جهت شده و ماده به اشباع مغناطیسی خواهد رسید. آهن، نیکل و کبالت از جمله مواد فرومغناطیس می‌باشند. برهم‌کنش تبدالی در این مواد سبب موازی شدن جهت اسپین‌ها می‌شود. این برهم‌کنش با رابطه (۱-۳) توسط هامیلتونی هایزنبرگ<sup>۱</sup> توصیف می‌شود:

$$H = -2J_{ij} S_i S_j \quad (3-1)$$

در این رابطه  $J$  انتگرال تبدالی بین  $S_i$  و  $S_j$  (به ترتیب اسپین‌های یون‌های واقع در محل  $i$ ام و  $j$ ام) می‌باشد. حال اگر در رابطه (۳-۱) انتگرال تبدالی بزرگتر از صفر باشد ( $J > 0$ ) این برهم‌کنش فرومغناطیس خواهد بود، در غیر این صورت در فاز پادفرومغناطیس قرار می‌گیرد [۱۸]. شکل (۳-۱) گشتاور اتم‌ها را در یک ماده فرومغناطیس به طور شماتیک نشان می‌دهد.

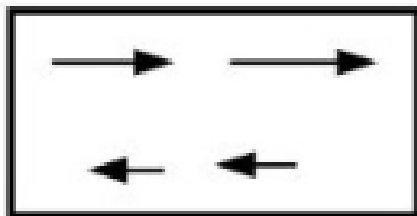


شکل ۳-۱-۳-۱ طرحواره‌ای از گشتاور اتم‌ها در یک ماده فرومغناطیس [۱۷]

بر اساس نظریه ویس خاصیت فرومغناطیس ناشی از یک میدان مولکولی قوی است که سبب هم‌راستا شدن گشتاورهای اتمی می‌شود. این بیان به نوعی معادل این است که بگوییم انرژی تبادل در یک سیستم باعث موازی شدن جهت اسپینی و در نتیجه خاصیت فرومغناطیس می‌شود.

### ۱-۳-۱-۴- فری مغناطیس

آرایش گشتاورهای مغناطیسی در این مواد به گونه‌ای است که می‌توان گشتاورها را به صورت دو زیرشبکه با گشتاورهای پاد موازی در نظر گرفت، به طوری که در یک جهت مغناطش کل بزرگتر از جهت دیگر بوده و در نتیجه مغناطش خالص ماده صفر نمی‌شود، مغناطش اشباع این مواد کمتر از مواد فرومغناطیس است. پذیرفتاری مغناطیسی این دسته از مواد بزرگ و مثبت می‌باشد. فریت‌ها<sup>۱</sup> نمونه‌هایی بارز از مواد فری مغناطیس هستند. در شکل (۱-۴) شماتیک کلی از گشتاور اتم‌ها در یک ماده فری مغناطیس نشان داده شده است.



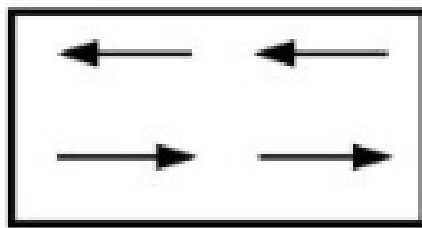
شکل ۱-۴ طرحواره‌ای از گشتاور اتم‌ها در یک ماده فری مغناطیس [۱۷]

### ۱-۳-۱-۵- پادفرومغناطیس

اگر انتگرال تبدالی کوچک‌تر از صفر باشد ( $J < 0$ )، میدان مولکولی به گونه‌ای عمل می‌کند که نزدیک‌ترین گشتاورهای مغناطیسی بصورت پاد موازی با یکدیگر قرار بگیرند و حالت پاد فرومغناطیس تشکیل شود. در مواد پاد فرومغناطیس، مغناطش حاصل در غیاب میدان خارجی حذف شده و

1. Ferrite

در حالت کمینه انرژی اسپین خالص آنها صفر می‌شود (شکل ۱-۵). اغلب شبکه بلوری پادفرومغناطیس را می‌توان به صورت دو زیرشبکه‌ی درهم فرورفته‌ی A و B، که جهت گشتاورهای مغناطیسی آنها مخالف جهت یکدیگر بوده و میدان مولکولی روی هر زیرشبکه، متناسب با مغناطش زیرشبکه‌های دیگر است، تصور کرد. پذیرفتاری مغناطیسی این مواد کوچک اما مثبت می‌باشد و در دماهای بالاتر از دمای نیل<sup>۱</sup>، به فاز پارامغناطیس گذار انجام می‌دهند. در جدول تناوبی، کروم (Cr) تنها عنصری است که در دمای اتاق در فاز پاد فرومغناطیس می‌باشد. پاد فرومغناطیس در ترکیباتی شامل عناصر واسطه، نیز یافت می‌شود. اکسید منگنز، اکسید آهن و اکسید نیکل نمونه‌هایی از مواد پادفرومغناطیس هستند. شکل (۱-۵) طرحواره‌ای از گشتاور اتم‌ها را در یک ماده پادفرومغناطیس نشان می‌دهد.



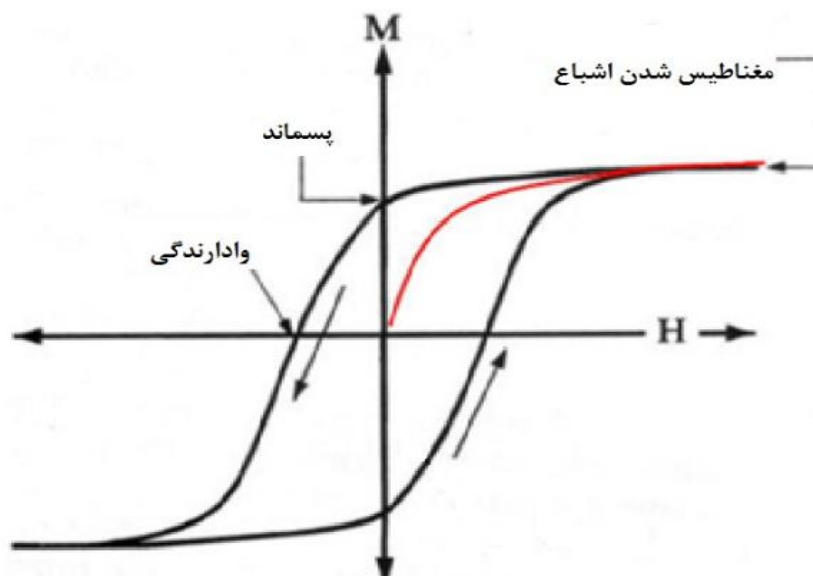
شکل ۱-۵ طرحواره‌ای از گشتاور اتم‌ها در یک ماده پاد فرو مغناطیس [۱۷]

### ۱-۳-۲- حلقه پسماند مغناطیسی<sup>۲</sup>

وقتی به یک ماده مغناطیسی، میدان مغناطیسی اعمال شود، مغناطش آن سریع افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار میدان اعمالی، شیب افزایش مغناطش کاهش می‌یابد، این کاهش شیب ادامه یافته تا اینکه مغناطش به مقدار اشباع خود ( $M_s$ ) برسد. تغییرات مغناطش مواد مغناطیسی در هنگام کاهش میدان، از رفتار قبلی خود تبعیت نمی‌کند، بلکه به دلیل ناهمسانگردی مغناطیسی در محیط، مقداری انرژی را در خود ذخیره می‌کنند. بنابراین وقتی میدان اعمالی صفر شود، مغناطش در ماده صفر نشده

2.  $T_N$   
1. Hysteresis loop

و دارای مقدار خاصی است که به آن مغناطش پسماند یا باقیمانده ( $M_r$ ) می‌گویند. با کاهش بیشتر شدت میدان به سمت مقادیر منفی، خواص مغناطیسی القا شده به تدریج کاهش می‌یابد و با رسیدن به شدت میدان به یک مقدار منفی، خواص مغناطیسی ماده کاملاً از بین می‌رود. این میدان مغناطیس زدا ( $H_c$ ) به نیروی ضد پسماند و یا وادارندگی<sup>۱</sup> مغناطیسی معروف است. با کاهش بیشتر شدت میدان، القای مغناطیسی منفی می‌شود و در نهایت می‌تواند به مقادیر اشباع منفی خود، برسد. افزایش مجدد شدت میدان به سمت مقادیر مثبت، حلقه پسماند را کامل می‌کند (شکل ۶-۱). اگر نمونه تحت یک میدان اعمالی متناوب قرار بگیرد در این صورت حلقه‌های پسماند فرعی نیز تشکیل می‌شود. شکل (۶-۱) طرح کلی از یک حلقه پسماند مغناطیسی نشان داده شده است.

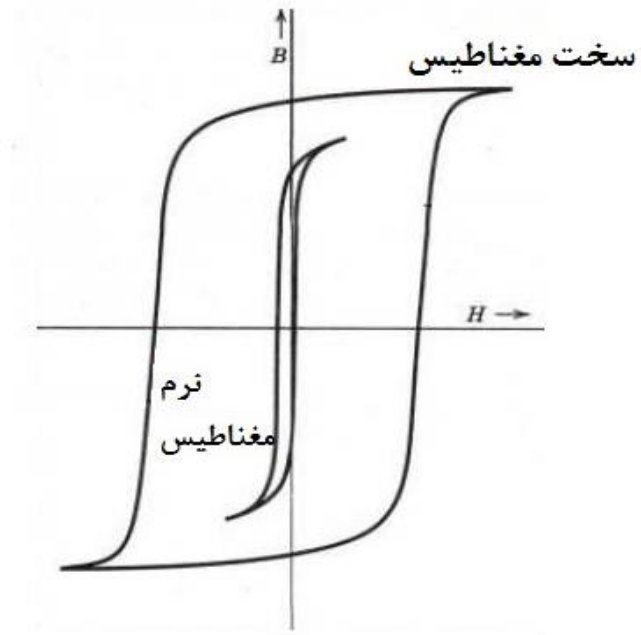


شکل ۶-۱ طرح کلی از یک حلقه پسماند مغناطیسی [۱۷]

### ۱-۳-۳- مواد مغناطیسی نرم<sup>۱</sup> و سخت<sup>۲</sup>

دسته ای از مواد مغناطیسی، مانند آهن، کبالت و نیکل در صورتی که خالص باشند با اعمال یک میدان مغناطیسی کم به راحتی مغناطیده می‌شوند، و با قطع میدان سریعاً گشتاور مغناطیسی خود را از دست می‌دهند، این مواد را مواد مغناطیسی نرم می‌نامند. این مواد نیروی وادارندگی پایین ( $H_c$ )، اشباع مغناطیسی ( $M_s$ ) بزرگ و مغناطش پسماند ( $M_r$ ) کوچک دارند. این مواد در جاهایی که به تغییر سریع گشتاور با اعمال میدان مغناطیسی کوچک نیاز است، مانند حسگرها، القاگرها، فیلترهای صوتی و... مورد استفاده قرار می‌گیرند. از سوی دیگر مواد مغناطیسی سخت مانند فولاد و آلیاژهای دیگری از آهن، کبالت و نیکل به راحتی مغناطیده نمی‌شوند و به میدان مغناطیسی اعمالی بزرگتری برای مغناطیده شدن نیاز دارند. این مواد می‌توانند گشتاور مغناطیسی را تا مدت‌ها پس از قطع میدان مغناطیسی در خود حفظ کنند. این مواد دارای اشباع مغناطیسی ( $M_s$ )، مغناطش پسماند ( $M_r$ ) و نیروی وادارندگی  $H_c$  بزرگی هستند. در شکل (۷-۱) حلقه پسماند مغناطیسی در مواد مغناطیسی نرم و سخت به طور شماتیک نشان داده شده است.

- 
1. Soft magnetic materials
  2. Hard magnetic materials



شکل ۷-۱ حلقه پسماند مغناطیسی در مواد مغناطیسی نرم و سخت [۱۷]

# فصل دوم



روش‌های سنتز و مشخصه-

یابی نمونه‌ها

در این فصل به معرفی روش‌های سنتز و سیستم‌های مشخصه‌یابی نمونه‌ها، پرداخته شده است.

## ۲-۱- روش‌های سنتز نانو ذرات

روش‌های مختلفی برای سنتز نانوپودرها و لایه‌های نازک  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  مانند: سل-ژل<sup>۱</sup>، اسپری پیرولیزیز<sup>۲</sup>، میکروویو<sup>۳</sup>، حالت جامد<sup>۴</sup> و ... وجود دارد [۲۶، ۳۲، ۴۲، ۴۷]. که در ادامه به بررسی روش سل-ژل که در این تحقیق برای تهیه نمونه‌های موردنظر استفاده شده است، می‌پردازیم.

### ۲-۱-۱- سل-ژل [۱۹]

روش سل-ژل یک روش شیمیایی متداول برای تولید نانوپودرها و لایه‌های نازک نیمرسانا می‌باشد. امکان تولید محصولات با کیفیت با استفاده از این روش در مقیاس صنعتی نیز وجود دارد. در این روش می‌توان نانومواد سرامیکی و فلزی را در دماهای پایین‌تری نسبت به روش‌های مشابه تولید کرد. برای سنتز ماده به روش سل-ژل لازم است ابتدا مقدمات و شرایط لازم برای واکنش‌ها را فراهم نمود.

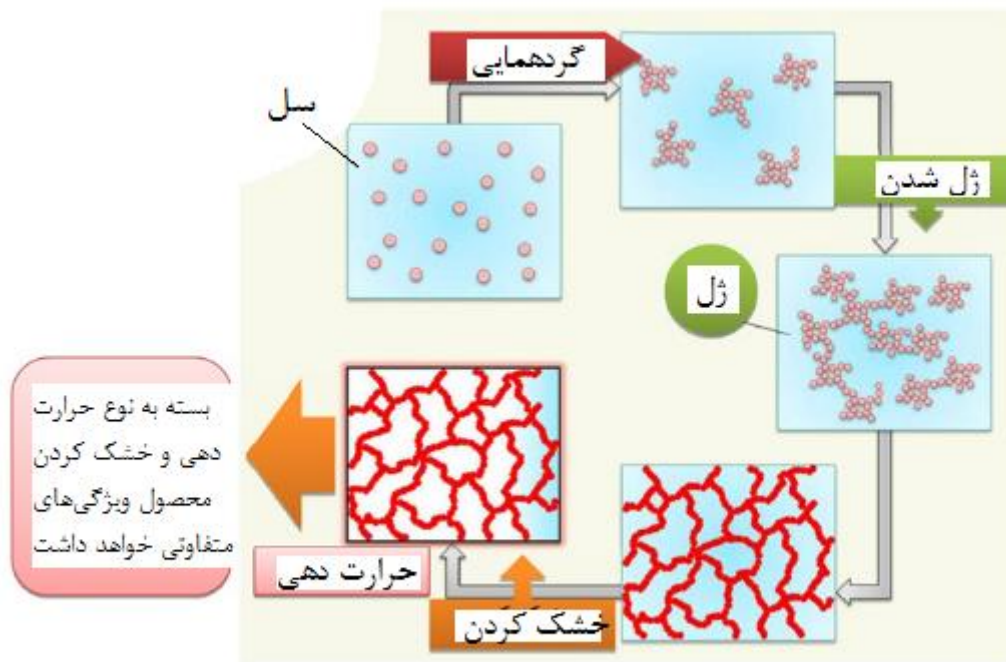
#### ۲-۱-۱-۱- تهیه محلول همگن

در ابتدا لازم است یک محلول همگن شامل حلال و پیش ماده‌هایی که قرار است در طول فرآیند، محصول نهایی را شکل دهند آماده گردد. برای این کار ابتدا حلال ( آب، الکل، حلال های آلی یا نسبتی از آنها ) و پیش ماده را در یک ظرف حل می‌کنیم تا محلول همگن حاصل شود. گاهی لازم است تا از ترکیب دو حلال با نسبت‌های معین استفاده شود تا پیش ماده‌ها به طور کامل در آن حل شده و محلول همگن حاصل شود.

- 
1. Sol-gel.
  2. Pyrolysis spray
  3. Microwave
  4. Solid state

پس از ساخت یک محلول همگن باید آن را به سل تبدیل کرد. می‌توان گفت که واکنش هیدرولیز پایه این مرحله است. اصولاً کلمه هیدرولیز از ترکیب دو کلمه هیدرو و لیز تشکیل شده و مفهوم آن تجزیه بوسیله آب است. اصطلاح تجزیه به هر موردی اطلاق می‌شود که یک حالت پیچیده به حالتی ساده‌تر تبدیل گردد. در شیمی گاهی آب می‌تواند مولکولی را شکسته و به مولکول‌های ساده‌تری تبدیل کند. به طور خلاصه به دسته‌ای از واکنش‌ها که در آن آب مولکولی را شکسته (بر اثر یک واکنش شیمیایی) و به مولکول‌های ساده‌تر تبدیل می‌کند اصطلاحاً هیدرولیز می‌گوییم. برای آغاز این فرآیند کمی آب به محیط واکنش افزوده می‌شود (این در حالتی است که محلول همگن در حلالی فاقد آب تهیه شده باشد). حضور آب باعث خواهد شد تا واکنش هیدرولیز بر روی پیش ماده صورت گیرد و به نوعی آن را فعال کرده تا ذرات اکسید فلزی گرد هم آمده و تشکیل ذرات ریز و جامدی بدهند که در حلال پراکنده هستند. به چنین ترکیبی سل (به عنوان یک محصول میانی فرآیند) اطلاق می‌شود. سل محلولی است کلونیدی از واکنش دهنده‌های مختلف، (مثل پیش ماده‌ها، حلال، کاتالیزورهای اسیدی یا بازی و سایر افزودنی‌ها مورد نیاز) که قرار است در ادامه واکنش طی مراحل هیدرولیز و تراکم به ژل تبدیل شود. البته سل‌ها کمی با محلول‌های حقیقی متفاوت هستند. در محلول حقیقی جسم حل شونده به صورت اتم، مولکول و یا یون درحلال به طور یکنواخت پراکنده شده و اندازه ذرات از ۱ nm تجاوز نمی‌کند. اما اگر اندازه ذرات بزرگتر از ۱۰۰ nm باشد، به تدریج ته نشین می‌شوند. اگر اندازه ذرات بین ۱ تا حدود ۱۰۰ متغیر باشد، معمولاً به صورت پراکنده در همه جای مخلوط باقی می‌مانند که به این گونه مخلوط‌ها کلویید می‌گویند. سل‌ها شامل ذرات بسیار ریز (کمتر از ۱۰۰ nm) پراکنده شده در فاز حلال هستند و در واقع یک محلول یا به اصطلاح درست‌تر مخلوط کلوییدی را تشکیل می‌دهد. بنابراین: "سل عبارتست از مخلوط جامد پراکنده شده در مایع

که به علت کوچکی ذرات جامد قادر است برای مدت بسیار طولانی پایدار بماند و ته نشین نشود." مهم‌ترین نکته‌ای که راجع به یک سل خوب و قابل قبول باید گفت این است که سل حاصل باید به گونه‌ای تهیه شود تا بتواند برای ماه‌ها پایدار باشد و رسوب نکند. به عبارت دیگر باید اندازه ذرات آنقدر کوچک باشد که حرکات براونی<sup>۱</sup> ذرات بر نیروی جاذبه زمین غلبه کرده و ذرات ته نشین نشوند و برای مدت طولانی همگن باقی بمانند. اگر سل حاصل دارای چنین ویژگی باشد می‌توان امیدوار بود تا محصولی همگن، خالص و با بازده بالا تولید شود. در شکل (۱-۲) طرحواره‌ای از مراحل انباشت به روش سل-ژل نشان داده شده است.



شکل ۱-۲ طرحواره‌ای از مراحل انباشت به روش سل-ژل [۱۹]

## ۲-۱-۱-۳- تشکیل ژل

برای این کار کافی است، محلول ساخته شده را به نوعی تحریک کرده، تا ذرات ریز پراکنده شده (که هر کدام شامل چند تا چند ده واحد مولکولی یا اتمی از آغازگرهای مربوطه هستند) شروع به نوعی گردهمایی کنند. با ایجاد برهم کنش‌های (فیزیکی و شیمیایی) میان ذرات معلق پراکنده شده در محلول سل، آنها به صورت واحدهایی متشکل از چند ده هزار مولکول کنار هم جمع شده و تشکیل یک مولکول سه بعدی بی نهایت بزرگ می‌دهند که نوعاً تمام حجم ظرف واکنش را به خود اختصاص می‌دهد. این مولکول غول پیکر که دارای خلل و فرج بسیار فراوانی است تمام حلال را در درون خود به دام می‌اندازد و ژل خیس<sup>۱</sup> نام دارد. برای تولید ژل خیس نیاز به تحریک محلول سل داریم تا به ژل برسیم. این تحریک می‌تواند با استفاده از معرف مناسب (آب خالص یا آب به همراه سدیم هیدروکسید و اسید کلریک) انجام شود. در واقع مرحله تبدیل سل به ژل، که توسط واکنش‌هایی موسوم به چگالش<sup>۲</sup> کنترل می‌شوند، یک واکنش بسپارش معدنی<sup>۳</sup> به شمار می‌رود که محصول نهایی آن شبکه اکسیدی حاوی خوشه‌های اکسید فلزی M-O-M است. واکنش چگالش دقیقاً عکس واکنش هیدرولیز است. در هیدرولیز مولکولی درشت با مصرف آب به اجزاء ساده‌تر تبدیل می‌شود، اما در چگالش دو مولکول ساده به هم می‌پیوندند و تشکیل یک مولکول پیچیده‌تر را می‌دهند. در حاشیه این ترکیب شدن یک مولکول کوچک مثل آب آزاد می‌شود. یک واکنش چگالش وقتی انجام می‌شود که دو هیدروکسید (یا یک هیدروکسید + یک آلکوکسید) فلزی (M-OR+HO-M) با هم ترکیب می‌شوند تا یک اکسید فلزی (M-O-M) ایجاد کنند. ژل در نهایت به عنوان محلول ساخته می‌شود. در مرحله بعد باید به روشی حلال را از آن جدا کنیم تا فرآیند تکمیل شود. ژل‌ها انواع مختلفی دارند، که

---

1. Wet Gel  
2. Condensation  
3. Inorganic Polymerization

هر کدام خصوصیات و کاربردهای مخصوص به خود را دارند. بسته به نوع حلال مورد استفاده یا نوع روش خشک کردن، اسامی، ویژگی ها و کاربردهای آنها متفاوت خواهد بود.

## ۲-۲- معرفی دستگاه‌های مشخصه یابی

### ۲-۲-۱- دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD)

پراش پرتو ایکس (XRD) یک روش تجربی غیر مخرب برای مشخص کردن پارامترهای مربوط به ساختار بلوری جامدات مانند نوع ساختار و تشخیص ساختار بلوری، ثابت شبکه، جهت گیری صفحات بلوری، ابعاد بلورکها (در نمونه‌های بس بلور)، نقص‌ها و کرنش به شمار می‌رود.

طول موج پرتوهای مورد استفاده در محدوده طول موجی  $0.5-2.5$  آنگستروم می‌باشد که در برهم‌کنش با اتم‌های ماده بلوری بر اساس قانون براگ<sup>۲</sup> (رابطه ۲-۱) پراکنده می‌شوند [۲۰].

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (2-1)$$

در این رابطه  $d$  فاصله بین صفحات موازی و متوالی معرفی شده با اندیس‌های میلر  $(hkl)$ ،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس و  $n$  مرتبه پراش است. بنابراین اگر زاویه پراش وابسته به هر مجموعه از صفحات بلوری مشخص باشد، می‌توان فاصله بین صفحات را به دست آورد، و با معلوم شدن  $d$  و با استفاده از روابط (۲-۲)، (۳-۲) و (۴-۲) می‌توان به ترتیب ثابت شبکه‌های مکعبی، شش گوشه و چهارگوشه را بدست آورد [۲۱].

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2-2)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + kh + l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3-2)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4-2)$$

همچنین در نمونه‌های بس بلور می‌توان با استفاده از رابطه شرر<sup>۱</sup> (۳-۵) اندازه بلورک‌های وابسته به هر قله پراش را تعیین کرد [۲۲].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5-2)$$

که در این رابطه D اندازه بلورک،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس،  $\beta$  تمام پهنا در نیم بیشینه بر حسب رادیان و  $\theta$  زاویه براگ است.

به کمک رابطه ویلیام سون-هال<sup>۲</sup> (۲-۶) نیز می‌توان کرنش در شبکه بلوری و اندازه متوسط بلورک‌ها را محاسبه کرد [۲۲].

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{4\varepsilon \sin \theta}{\lambda} \quad (6-2)$$

در این رابطه  $\varepsilon$  کرنش و D اندازه بلورک با در نظر گرفتن کرنش شبکه می‌باشد. در محاسبه اندازه بلورک به روش دبای-شرر کرنش موجود در شبکه بلوری در نظر گرفته نمی‌شود اما در روش ویلیام-سون-هال اندازه بلورک با در نظر گرفتن کرنش موجود در شبکه محاسبه می‌شود. در این تحقیق مشخصه‌یابی ساختاری نمونه‌های پودری توسط دستگاه پراش پرتو ایکس مدل D8-Advance Bruker، با طول موج تابش Cu-K $\alpha$ 1 ( $\lambda=0.15406 \text{ nm}$ ) انجام شد. در شکل (۲-۲) نمایی از این دستگاه نشان داده شده است.

- 
1. Debye Scherer's equation
  2. Williamson Hall



شکل ۲-۲ تصویری از دستگاه پراش پرتو ایکس واقع در دانشگاه دامغان.

### ۲-۲-۲- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان<sup>۱</sup> (FE-SEM)

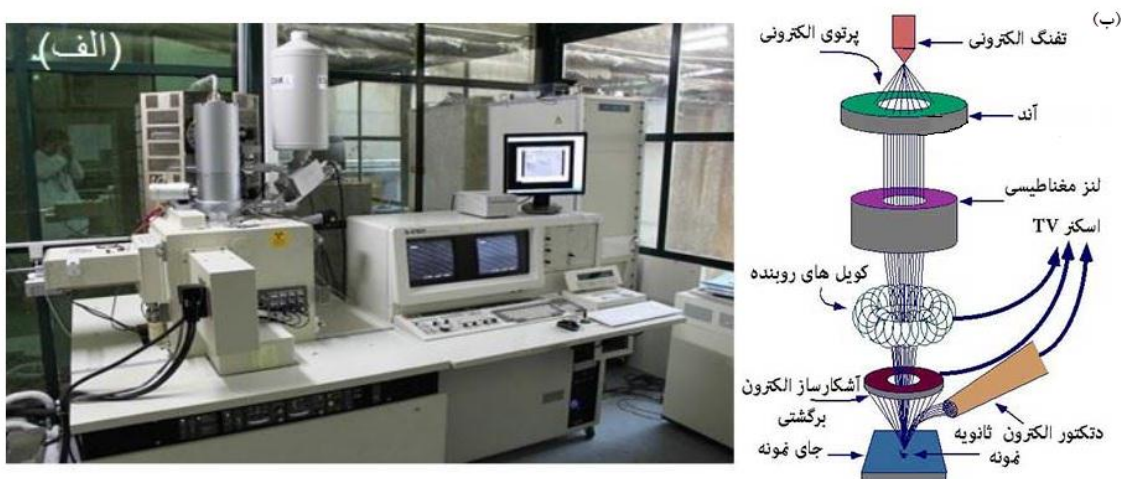
تصویر برداری با کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی روشی است که برای آنالیز ساختاری نمونه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. مورفولوژی نمونه‌ها، شامل اندازه دانه‌ها، حضور فاز و شکل‌گیری بافت سطحی از جمله اطلاعاتی است که می‌توان به کمک تصویر برداری SEM بدست آورد. اساس کار دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان مبتنی بر پدیده تونل زنی با اعمال یک میدان قوی می‌باشد. هر چه قدر که میدان اعمالی قوی‌تر باشد شار الکترونی افزایش می‌یابد و در نتیجه احتمال تونل‌زنی الکترون با توجه به کاهش سد پتانسیل نیز افزایش خواهد یافت. معمولاً برای به دست آوردن بهره بزرگ‌تر برای تولید جریان الکتریکی لازم است از فلزی با نوک تیز استفاده کرد و برای جلوگیری از اکسید شدن نوک فلز به خلا بسیار بالا نیاز است. الکترون‌های ایجاد شده را می‌توان به کمک میدان‌های مغناطیسی (موسوم به لنز مغناطیسی) کانونی کرده و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد. بر اثر

---

1. Field Emission Scanning Electron Microscope



برخورد باریکه الکترونی با ماده الکترون‌های ثانویه تولید می‌شوند. این پرتو الکترون‌های ثانویه که از نزدیکی سطح گسیل می‌شوند، حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا ریخت شناسی سطح هستند. به منظور بررسی مواد نارسانا معمولاً سطح نمونه را با لایه‌ای از کربن، طلا یا آلیاژ طلا به خاطر ایجاد اتصال الکتریکی خوب بین نمونه و دستگاه، پوشش می‌دهند. در شکل ۲-۳-الف دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان واقع در دانشگاه تهران و در شکل ۲-۳-ب طرحواره‌ای از اجزای یک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داده شده است.

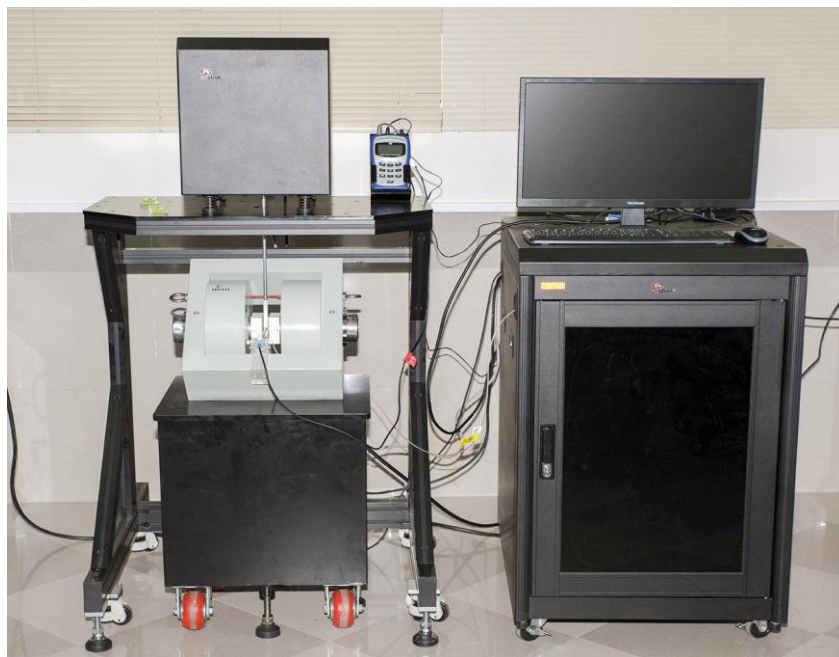


شکل ۲-۳ (الف) دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان واقع در دانشگاه تهران (ب) طرحواره‌ای از اجزای یک میکروسکوپ الکترونی روبشی

### ۲-۳-۲- دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی<sup>۱</sup> (VSM)

به منظور بررسی خواص مغناطیسی یک نمونه حلقه پسماند مغناطیسی آن که شامل اطلاعاتی مانند میدان وادارندگی، مغناطش اشباع و مغناطش باقیمانده است را می‌توان توسط یک مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) به دست آورد. به کمک این دستگاه می‌توان رفتار مغناطیسی ماده را در شرایط دمایی و میدانی مختلف و در شکل‌های مختلف همچون پودری، لایه‌نازک و مایع بررسی کرد.

1. Vibrating Sample Magnetometer



شکل ۲-۴ دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی واقع در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود

در شکل (۲-۴) دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی واقع در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان داده شده است. مغناطیس سنج‌ها بر اساس میزان فرکانس جریان‌های عبوری از آنها شامل سیستم‌های مغناطیس سنج مختلف می‌باشند، که اساس اندازه‌گیری‌شان مشابه است. برخی از سیستم‌های مغناطیس سنج عبارتند از: مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM)، مغناطیس سنج نمونه چرخان (RSM)<sup>۱</sup> و مغناطیس سنج گرادیان نیروی متناوب (AGFM)<sup>۲</sup>. نحوه اندازه‌گیری در دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی بر اساس قانون القای فارادی بنا شده است. این قانون بیان می‌کند که هر گاه شار گذرنده از یک مدار بسته به هر نحوی تغییر کند این تغییرات باعث القای یک نیروی محرکه القایی خواهد شد که متناسب با آهنگ تغییرات شار بر حسب زمان می‌باشد. با اندازه‌گیری میدان الکتریکی القا شده، می‌توان چگونگی تغییرات میدان مغناطیسی نمونه را به دست آورد. هنگامی که نمونه در میدان مغناطیسی قرار گیرد، گشتاورهای مغناطیسی نمونه با میدان هم‌جهت می‌شوند و ماده مغناطیده خواهد شد. هر چه اندازه میدان مغناطیسی اعمالی بزرگتر باشد گشتاورها و

---

1. Rotating sample magnetometer  
2. Alternating Gradient Force Magnetometer

حوزه‌های مغناطیسی ماده هم جهت‌تر شده و ماده بیشتر مغناطیده خواهد شد. میدان مغناطیسی القایی با زمان تغییر خواهد کرد و تغییرات آن را می‌توان با جریان القا شده در یک مجموعه سیم پیچ-های تعبیه شده در پیرامون آن مشاهده کرد. این جریان القایی با مغناطش در نمونه متناسب است به طوری که مغناطش قوی‌تر جریان القایی بزرگتری را ایجاد می‌کند. جریان القایی تقویت می‌شود و به کامپیوتری که به مجموعه متصل است، برای نمایش منتقل می‌شود. با کمک نرم افزار طراحی شده مناسب می‌توان نتایج به دست آمده را کنترل کرد و نوع فاز مغناطیسی ماده مورد نظر را می‌توان با رسم حلقه پسماند مغناطیسی ماده و مشاهده رفتار مغناطش ماده بر حسب میدان مغناطیسی اعمالی تعیین نمود.

## ۲-۲-۴- طیف سنج تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)<sup>۱</sup>

طیف سنجی مادون قرمز بر اساس جذب تابش و بررسی مدهای ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی صورت می‌گیرد. این روش به عنوان روشی پر قدرت و توسعه یافته برای تعیین ساختار و اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی به کار می‌رود. همچنین این روش عمدتاً برای شناسایی ترکیبات آلی به کار می‌رود، زیرا طیف‌های این ترکیبات معمولاً پیچیده هستند و تعداد زیادی قله‌های بیشینه و کمینه دارند که می‌توانند برای اهداف مقایسه‌ای به کار گرفته شوند. دستگاه از قسمت‌های مختلف نوری و الکترونیکی تشکیل شده است. در این دستگاه منبع تابش که می‌تواند لامپ تنگستن، برای تولید طول موج‌های ناحیه مرئی و هیدروژن یا دوتریوم، برای ناحیه ماورا بنفش باشد، طیف پیوسته‌ای از تابش را فراهم می‌کند. این طیف تابش توسط تکفام‌ساز تفکیک می‌شود و پهنه‌ی باریکی از طول موج توسط ابزارهای نوری به سل تابانده می‌شود. سپس نور عبوری توسط آینه متمرکز می‌شود و

---

1. Fourier Transform Infrared Spectroscopy

سرانجام در آشکارساز اندازه‌گیری می‌شود. آنالیز کیفی نمونه و بررسی اثر و تغییرات ماتریس بر روی آن از طریق روبش طول موج و بررسی طول موج ماکزیمم بدست می‌آید.

شکل ۲-۵ الف- طرحواره‌ای از اجزای نوری یک دستگاه طیف سنج تبدیل فوریه مادون قرمز و شکل ۲-۵ ب- تصویر دستگاه FTIR واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می‌دهد.



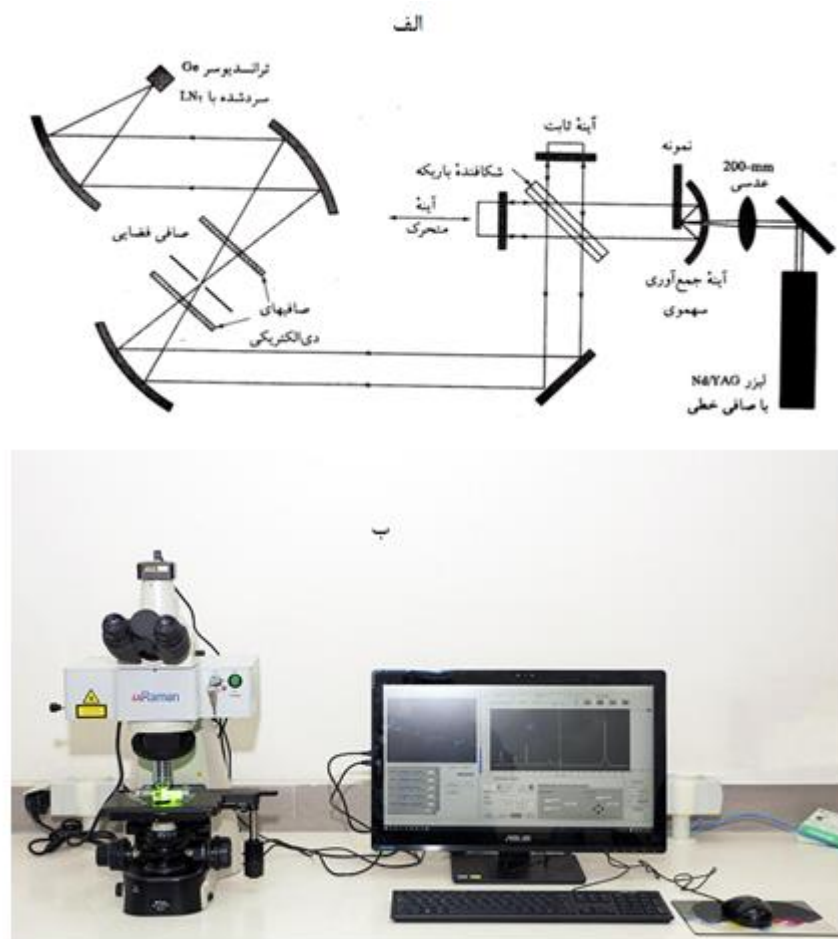
شکل ۲-۵ الف اجزای نوری یک دستگاه طیف سنج تبدیل فوریه مادون قرمز [۲۳] (ب) تصویر دستگاه FTIR واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود

## ۲-۵-۲- طیف‌سنجی رامان<sup>۱</sup>

طیف‌سنجی رامان یک تکنیک طیف سنجی مولکولی است یعنی با شناسایی مولکول‌ها سر و کار دارد، نه اتم‌ها. هنگامی که یک تابش الکترومغناطیس از یک محیط شفاف عبور می‌کند، گونه‌های موجود قسمتی از باریکه را در تمامی جهات پراکنده می‌کنند. در سال ۱۹۲۸ سی وی رامان<sup>۲</sup>، کشف کرد که طول موج مربوط به کسر کوچکی از تابش پراکنده شده توسط مولکول‌های خاص متفاوت از طول موج تابش اولیه است (یعنی پراکندگی غیر کشسان رخ می‌دهد) که میزان تفاوت در طول موج‌ها وابسته

1. Raman Spectroscopy  
2. C. V. Raman

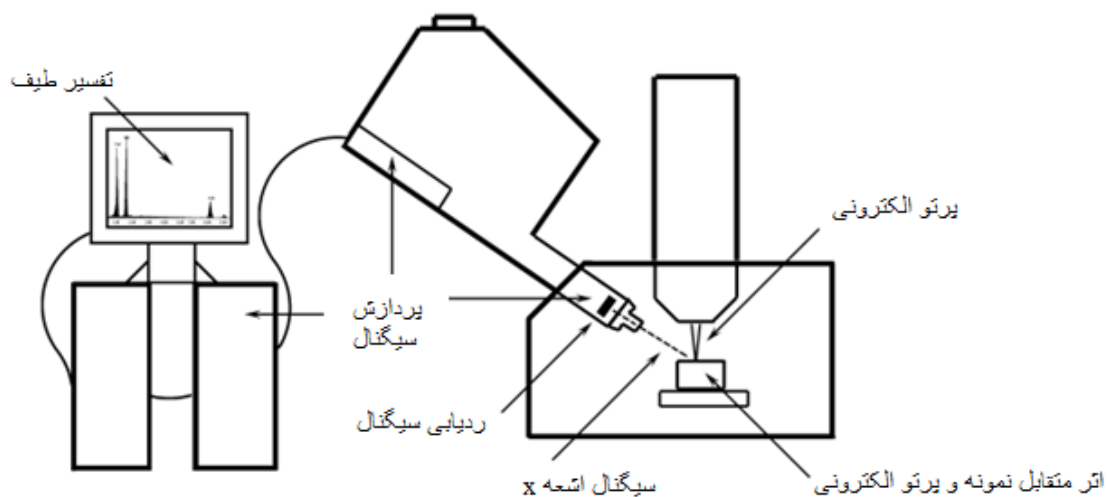
به ساختار مولکولی ترکیبات تغییر می‌کند. طیف سنجی رامان بر اساس تجزیه و تحلیل این تفاوت‌ها جهت تعیین ساختار مولکولی ترکیبات مختلف شکل گرفته است. در یک طیف رامان محور افقی عموماً بر حسب عدد موج تابش پراکنده شده ( $\bar{\nu}$ ) یا بر حسب تغییرات ایجاد شده در عدد موج باریکه پراکنده شده ( $\bar{\nu}_2$ ) نسبت به عدد موج تابش منبع ( $\bar{\nu}_1$ ) یعنی بر حسب تغییرات عدد موج ( $\Delta\bar{\nu}$ ) می‌باشد (که در عمل نشان‌دهنده پراکندگی ایجاد شده در یک عدد موج مشخص می‌باشد). در حالیکه محور عمودی شدت قله‌ها را به صورت نسبی نشان می‌دهد. شکل ۳-۶-الف اجزای نوری یک طیف سنج رامان و ۲-۶-ب دستگاه طیف سنج رامان واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۶ (الف) طرحواره‌ای از اجزای نوری یک طیف سنج رامان [۲۴] (ب) دستگاه طیف سنج رامان واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود

## ۲-۲-۶- طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)

آنالیز EDX یک روش نیمه کمی برای تعیین درصد عناصر موجود در نمونه می باشد. این روش مبتنی بر، برهمکنش منبع الکترونی با نمونه می باشد. آشکارگرهایی که در این روش برای شناسایی عناصر به کار می روند نیمه هادی هایی از جنس سیلیکون یا ژرمانیوم می باشند. سیلیسیم معمولاً دارای مقداری بور به صورت ناخالصی است که باعث به وجود آوردن لایه ظرفیتی سیلیسیم می گردد. این کمبود الکترون سیلیسیم را رسانا می کند. نحوه قرار گیری این آشکارگرها به این صورت می باشد که بیشترین سیگنال ها را جذب کنند. این فرایند با پردازش اشعه ایکس تولید شده امکان دریافت طیفی از عناصر موجود در نمونه را به ما میدهد. [۲۵]



شکل ۲-۷ فرایند طیف سنجی در دستگاه طیف سنجی پراش پرتو ایکس [۲۵]

# فصل سوم

# مروری بر کارهای انجام

## شده بر روی $\text{NiMn}_2\text{O}_4$

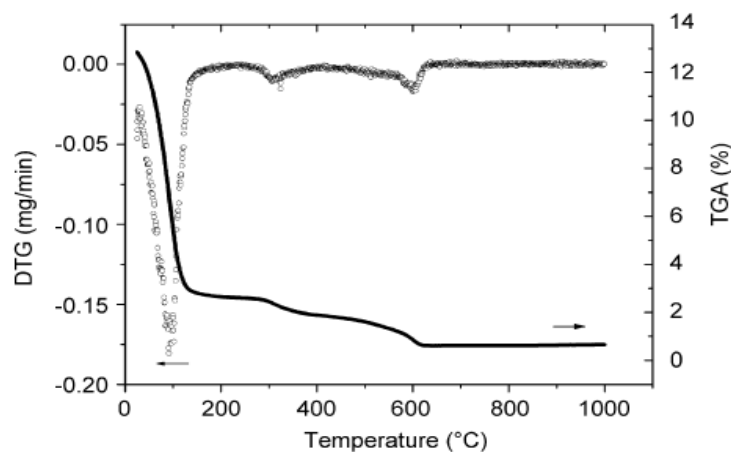
۱-۳- بررسی نمونه پودری  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$



آلمیدا<sup>۱</sup> و همکاران، نانو ذرات  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  را به روش سل-ژل و با استفاده از ژلاتین به عنوان یک پیش ماده طبیعی سنتز کرده و سپس آن‌ها را در دماهای  $600^\circ\text{C}$ ،  $700^\circ\text{C}$ ،  $800^\circ\text{C}$ ،  $900^\circ\text{C}$  و  $1000^\circ\text{C}$  بازپخت کردند. بعضی نتایج در ادامه آمده است [۲۶].

### ۳-۱-۱- نتایج بررسی آنالیز حرارتی

برای کسب اطلاعات بیشتر از پیش ماده دو آنالیز توزین حرارتی (TG) و مشتق توزین حرارتی (DTG) انجام شد. نتایج این دو آنالیز در نمودار شکل (۳-۱) نشان داده شده است.



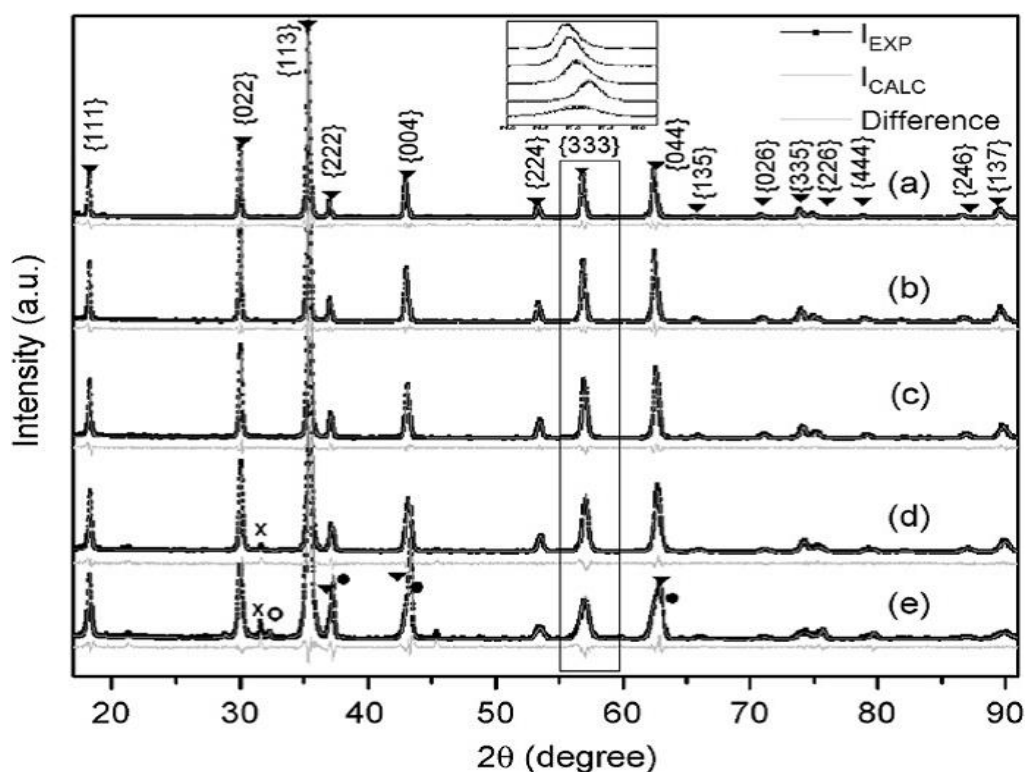
شکل ۳-۱ آنالیز TG و DTG از پیش ماده [۲۶]

داده‌های نمودار TG به وضوح از دست دادن جرم را در دمای حدود  $100^\circ\text{C}$  که مربوط به حذف آب و دیگری در دمای حدود  $310^\circ\text{C}$  که مربوط به شکسته شدن زنجیره پلیمری از مواد آلی (ژلاتین) است را نشان می‌دهند. در این فرآیند از دست دادن جرم تا دمای  $600^\circ\text{C}$  مربوط به حذف CO و  $\text{CO}_2$  است و آغاز شکل‌گیری  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  اتفاق می‌افتد.

### ۳-۱-۲- نتایج بررسی پراش پرتو ایکس (XRD)

1. J.M.A. Almeida
2. Thermo Gravimetric
3. Derivative Thermo Gravimetric

شکل (۲-۳) الگوهای پراش پرتو ایکس را برای همه نمونه ها نشان می دهد.



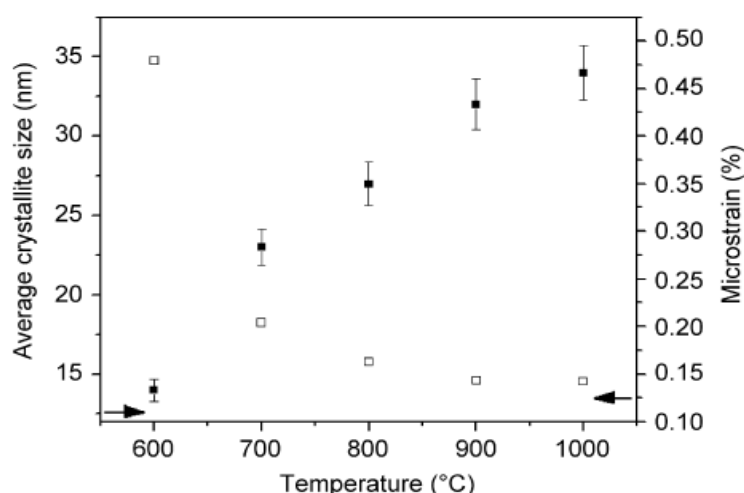
شکل ۲-۳ الگوهای پراش پرتو ایکس برای نمونه های بازپخت شده در دماهای الف)  $1000^{\circ}\text{C}$  (ب)  $900^{\circ}\text{C}$  (ج)  $800^{\circ}\text{C}$  (د)  $700^{\circ}\text{C}$  (ه)  $600^{\circ}\text{C}$ ،  $\bullet$  NiO (مکعبی)،  $\circ$   $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (چهارگوش)،  $\blacktriangledown$   $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  (مکعبی) و (x) قله های شناخته نشده [۲۶]

الگوهای XRD نشان می دهند که نمونه ها ساختار اسپینلی مخلوط دارند و شدت قله های مربوط به NiO با افزایش دمای بازپخت کاهش می یابد. حضور NiO در همه نمونه های بازپخت شده در دمای کمتر از  $850^{\circ}\text{C}$  مشاهده می شود [۲۷]. این می تواند به نسبت کوچک غیراستوکیومتری نیکل کلرید و یا به علت توزیع یونی بزرگ منگنز در جایگاه 8a مربوط شود [۲۸]. علاوه بر این، همانگونه که در ضمیمه شکل دیده می شود، یک جابه جایی سیستماتیک از قله های پراش ناشی از صفحه (۳۳۳) به سمت  $2\theta$  کوچکتر با افزایش دمای بازپخت اتفاق می افتد، که نشان دهنده گسترش حجم سلول واحد

به مقدار ۰/۹٪ است. میانگین اندازه بلورک ها هم به کمک تمام پهنا در نیم بیشینه (FWHM) از خانواده صفحات {۰۲۲}، {۱۱۳}، {۲۲۴} و {۳۳۳} محاسبه شد (جدول ۱-۲). شکل (۲-۳) افزایش متوسط اندازه بلورک و کاهش میکرو کرنش را با افزایش دمای بازیخت برای خانواده صفحات بلوری {۱۱۱} نشان می دهد.

جدول ۱-۳ متوسط اندازه بلورک و غلظت بدست آمده از آنالیز XRD برای نمونه های بازیخت شده در دماهای مختلف به مدت ۶ ساعت [۲۶]

دمای بازیخت (°C)	اندازه بلورک (nm)				فازهای تشکیل شده %		
	خانواده صفحات				NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NiO	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	{۰۲۲}	{۱۱۳}	{۲۲۴}	{۳۳۳}			
۱۰۰۰	۴۴	۴۲	۳۳	۳۲	۹۹	۱	-
۹۰۰	۴۱	۳۹	۳۲	۳۱	۹۷	۳	-
۸۰۰	۳۵	۳۳	۲۷/۲	۲۶/۳	۹۷	۳	-
۷۰۰	۳۱	۲۸/۵	۲۳/۳	۲۲/۶	۹۴	۶	-
۶۰۰	۲۲/۹	۲۰/۳	۱۴/۹	۱۴/۱	۸۷	۱۲	۱



شکل ۳-۳ میانگین اندازه بلورک ها و میکرو کرنش به عنوان تابعی از دمای بازپخت برای خانواده صفحات {۱۱۱} [۲۶].

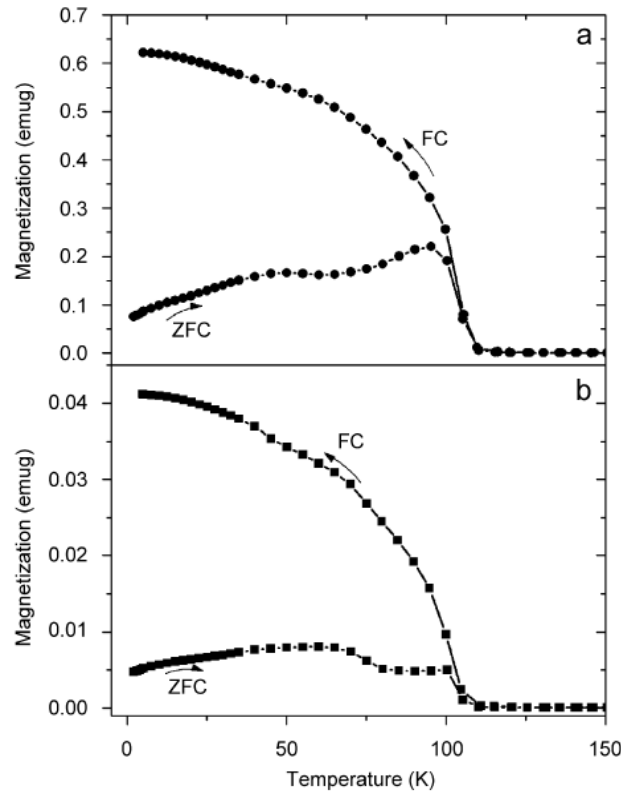
این نتیجه برای دیگر خانواده صفحات بلوری نیز تایید شد. افزایش در میکروتنش قطعاً مربوط به یک اثر سطحی بزرگ است، یک اثر بسیار واضح تر زمانی است که اندازه بلورک ها تا حد زیادی کاهش می‌یابد. از نمودارهای ویلیامسون-هال برای محاسبه میکروتنش استفاده شد [۲۹]. این نمودارها نشان دادند که ساختار همه نمونه ها در جهت بلوری [۱۱۱] گسترش می‌یابد، که این نتیجه با داده‌های مربوط به شکل (۲-۳) در توافق است.

### ۳-۱-۳- نتایج بررسی اندازه‌گیری‌های مغناطیسی

منحنی مغناطش بر حسب دما در مدهای میدان خنک کننده (FC)<sup>۱</sup> و میدان صفر خنک کننده (ZFC)<sup>۲</sup> در  $H=50\text{Oe}$  برای نمونه‌هایی که در دماهای  $600^\circ\text{C}$  و  $1000^\circ\text{C}$  بازپخت شده‌اند، در شکل (۲-۴) نشان داده شده است. منحنی‌ها گذار فری مغناطیس را به ترتیب در دماهای  $T_c \sim 105\text{K}$  و  $T_c \sim 110\text{K}$  برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای  $1000^\circ\text{C}$  و  $600^\circ\text{C}$  نشان می‌دهند. این دماها

1.Field-cooling  
2.Zero-field-cooling

کمی پایین تر از دمای کوری<sup>۱</sup> ( $T_c=145K$ ) برای تک بلور  $NiMn_2O_4$  هستند [۳۰]. این کاهش در  $T_c$  ممکن است به خاطر کاهش در اندازه بلورکها و یا به سبب تهی‌جا‌های اکسیژن باشد [۳۱].



شکل ۳-۴ منحنی‌های مغناطیسی FC و ZFC در  $H=50Oe$  برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای (a)  $600^\circ C$  و (b)  $1000^\circ C$  [۲۶].

با استفاده از بستگی دمایی مغناطش در دماهای بالاتر از  $200K$  و با استفاده از رابطه کوری-ویس (۱-  
 ۲)، میتوان گشتاور مغناطیسی نمونه‌ها را استخراج کرد. برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای  
 $600^\circ C$  و  $1000^\circ C$  این مقدار به ترتیب تقریباً برابر  $7/1 \mu_B$  و  $6/9 \mu_B$  برآورد شده است. این مقادیر  
 به خوبی در توافق با مقدار محاسبه شده برای نمونه های تک بلور ( $6/9 \mu_B$ ) است [۳۰]. آنها همچنین  
 ثابت کوری را برای نمونه تهیه شده با روش حالت جامد که به مدت ۵ روز در دمای  $1100^\circ C$  بازپخت

1. Curie's temperature  
 2.  $1 \mu_B=9.27 \times 10^{-24} (J/T)$

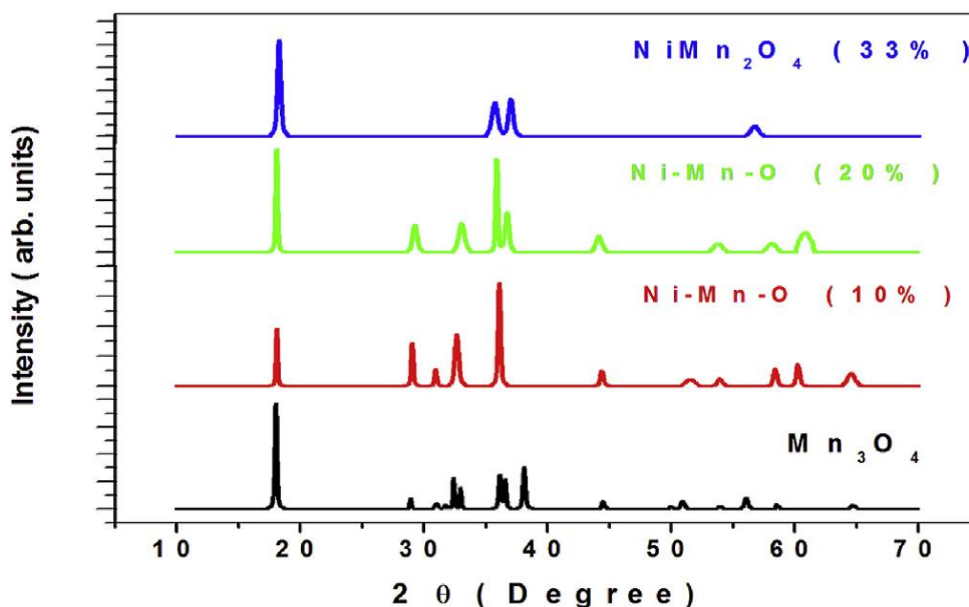
شده،  $C = 6/4 \text{emu.k/mole}$  محاسبه کردند. در هر حال این اختلاف کوچک ایجاد شده در گشتاور مغناطیسی برای نمونه های بازپخت شده در دماهای  $600^\circ\text{C}$  و  $1000^\circ\text{C}$  ممکن است مربوط به اندک فاز ناخالصی  $\text{NiO}$  موجود در نمونه ها باشد که به دلیل طبیعت آنتی فرو مغناطیس خود سبب کاهش مقدار گشتاور مغناطیسی می شود.

### ۳-۲- بررسی لایه های نازک $\text{NiMn}_2\text{O}_4$

در این کار لاربی<sup>۱</sup> و همکاران لایه های نازک  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  را به روش اسپری پایرولیز و بر روی زیرلایه های شیشه ای در دمای  $T=350^\circ\text{C}$  و با آلیش درصد های مختلف نیکل به محلول تهیه نمودند [۳۲]. برخی نتایج بررسی شده در این کار در ادامه آمده است.

### ۳-۲-۱- نتایج بررسی الگوهای XRD

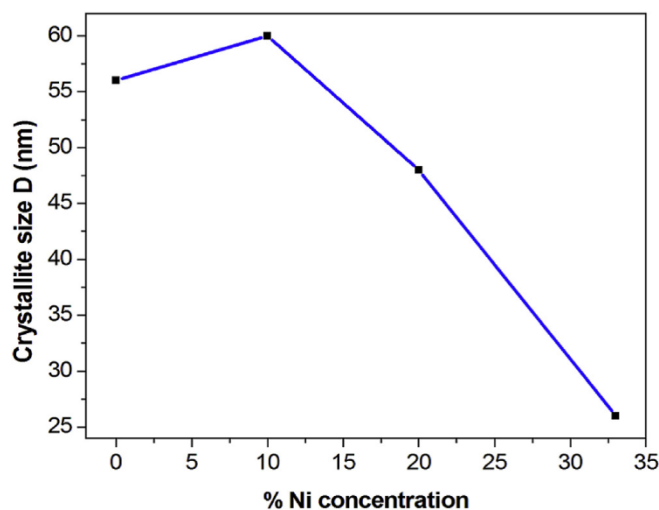
الگوهای پراش پرتو ایکس برای این نمونه ها در شکل (۳-۵) نشان داده شده است.



شکل ۳-۵ الگوهای پراش پرتو ایکس برای لایه نازک های  $\text{Mn-Ni-O}$  [۳۲]

قله‌های پراش نمونه آلیش نشده به خوبی با فاز بلوری  $Mn_3O_4$  (کارت استاندارد ۰۱-۰۷۵-۱۵۶۰) همخوانی دارد. همچنین از بررسی الگوهای پراش مشخص شد که کاتیون‌های دوظرفیتی نیکل به خوبی در فاز  $Mn_3O_4$  وارد شده و فاز های مجزا Ni یا NiO در ساختار بلوری حضور ندارند. براساس گرایش به تغییر فاز در الگوهای پراش مربوط به ساختار  $Mn_3O_4$  مشاهده می‌شود که قله پراش در اطراف  $2\theta=32^\circ$  وابسته به راستای ترجیحی  $Mn_3O_4$  با افزایش مقدار Ni ناپدید می‌شود. در واقع هنگامی که مقدار Ni به ترتیب تا مقدار ۱۰، ۲۰ و ۳۳ درصد افزایش پیدا می‌کند قله‌های ساختار چهارگوشی  $Mn_3O_4$  ناپدید می‌شوند و ساختار لایه‌ها به ساختار ترکیب  $NiMn_2O_4$  با گروه فضایی Fd3m تغییر شکل پیدا می‌کند (JCPDS, 24-1470).

شکل (۳-۶) تغییرات اندازه بلورک‌های لایه های  $NiMn_2O_4$  را در درصد‌های مختلف آلیش نیکل نشان می‌دهد.

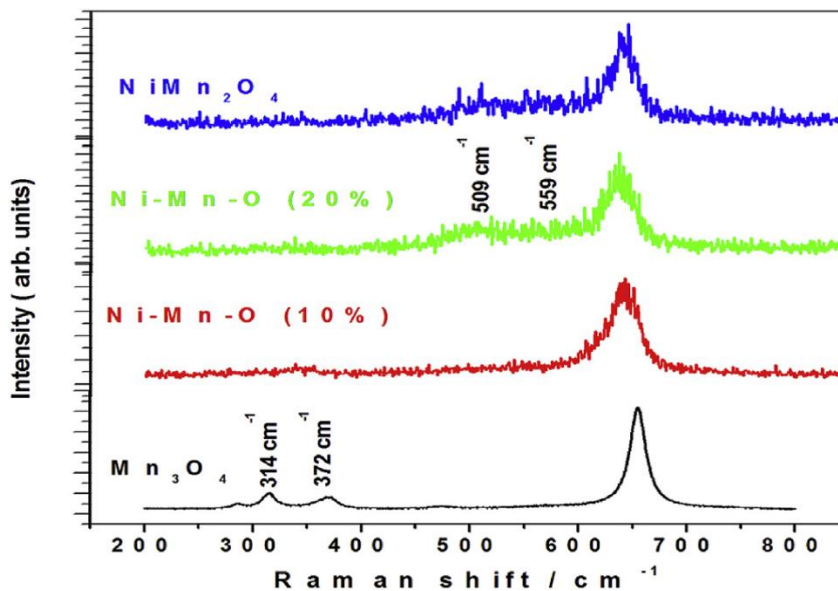


شکل ۳-۶ اندازه بلورک‌های لایه‌های نازک  $NiMn_2O_4$  در مقادیر مختلف Ni [۳۲]

همانطور که در شکل (۳-۶) مشاهده می‌شود افزایش مقدار Ni منجر به افزایش اندازه بلورک تا ۱۰ درصد و سپس کاهش آن می‌شود که این می‌تواند مربوط به تغییر در نظم بلوری لایه با جایگزینی اتم‌های Ni به جای Mn باشد.

### ۳-۲-۲- نتایج بررسی طیف رامان

برای تصدیق تغییر ساختار  $Mn_3O_4$  با افزودن عنصر نیکل طیف سنجی رامان انجام شد.

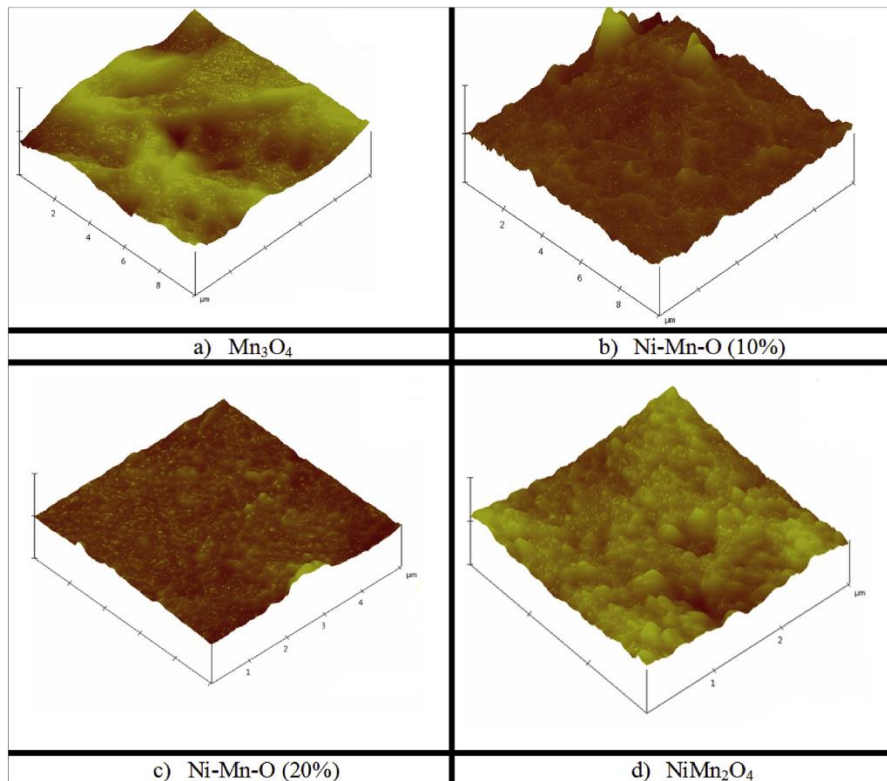


شکل ۳-۷ طیف های رامان مربوط به لایه نازک های  $NiMn_2O_4$  [۳۲].

نتایج این آنالیز در شکل (۷-۳) نشان داده شده است. طیف های رامان برای همه نمونه ها یک قله تیز را در  $655\text{cm}^{-1}$  نشان می دهند. این قله مختص مد فعال  $A_{1g}$  مربوط به ارتعاش کششی متقارن  $Mn-O$  از سلول هشت وجهی  $MnO_6$  است [۳۳]. همچنین افزودن بیشتر عنصر نیکل سبب جابه جایی ناچیز این قله به سمت فرکانس های پایین تر می شود. این جابه جایی کوچک نشان دهنده این است که عنصر نیکل به خوبی در شبکه جایگزین شده است [۳۴]. علاوه بر این افزایش عنصر نیکل در لایه ها سبب ناپدید شدن دو مد فعال  $T_{2g}$  و  $E_g$  که به ترتیب در مقادیر  $314\text{cm}^{-1}$  و  $372\text{cm}^{-1}$  قرار دارند می شود. یک مد فعال دیگر در  $559\text{cm}^{-1}$  که به مد فعال  $F_{2g}$  در شبکه  $NiMn_2O_4$  نسبت داده می شود، ظاهر می گردد [۳۵]. همچنین مد فعال واقع شده در  $509\text{cm}^{-1}$  که مربوط به مد کششی در ساختار  $NiMn_2O_4$  است در این طیف دیده می شود [۳۶]. این بررسی نشان داد که ساختار چهارگوشی اکسید دوتایی  $Mn_3O_4$  در حال تبدیل به ساختار مکعبی  $NiMn_2O_4$  است.



### ۳-۲-۳- بررسی تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)



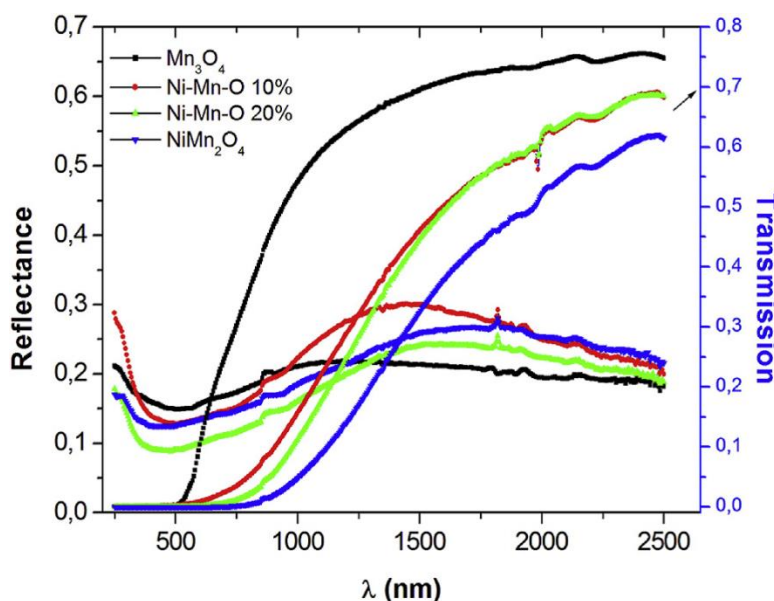
شکل ۳-۸ تصاویر سه بعدی AFM از لایه های نازک Ni-Mn-O، الف)  $Mn_3O_4$  (ب) Ni-Mn-O(10%)

ج) Ni-Mn-O(20%) (د) Ni-Mn-O(33%) [۳۲].

شکل (۳-۸) تصاویر ثبت شده از سطح نمونه‌ها توسط یک میکروسکوپ نیروی اتمی AFM را نشان می‌دهد. مقایسه تصاویر نشان می‌دهد که زبری سطح نمونه‌ها به مقدار نیکل موجود در نمونه‌ها وابسته است. این آشفته‌گی سطح احتمالاً به دلیل وجود قطرات باقی مانده از فرایند اسپری می‌باشد که در بالای زیرلایه شیشه‌ای تبخیر می‌شوند و به شکل میکروبلورهای کروی متراکم شده و شکل می‌گیرند. تصاویر، کاهش میزان زبری نمونه‌ها را از ۹۲nm برای نمونه  $Mn_3O_4$  تا ۷۲nm برای نمونه شامل ۲۰٪ نیکل و سپس افزایش میزان زبری سطح نمونه‌ها تا ۱۳۲nm برای نمونه  $NiMn_2O_4$  نشان می‌دهند [۳۵،۳۷] این ممکن است به دلیل تغییر در ترکیب سطح نمونه‌ها باشد.

### ۳-۲-۴- بررسی طیف‌های جذب و عبور

خواص اپتیکی نمونه‌ها که به کمک میزان جذب و عبور از لایه‌ها بررسی شده است، در شکل (۳-۹) نشان داده شده است.

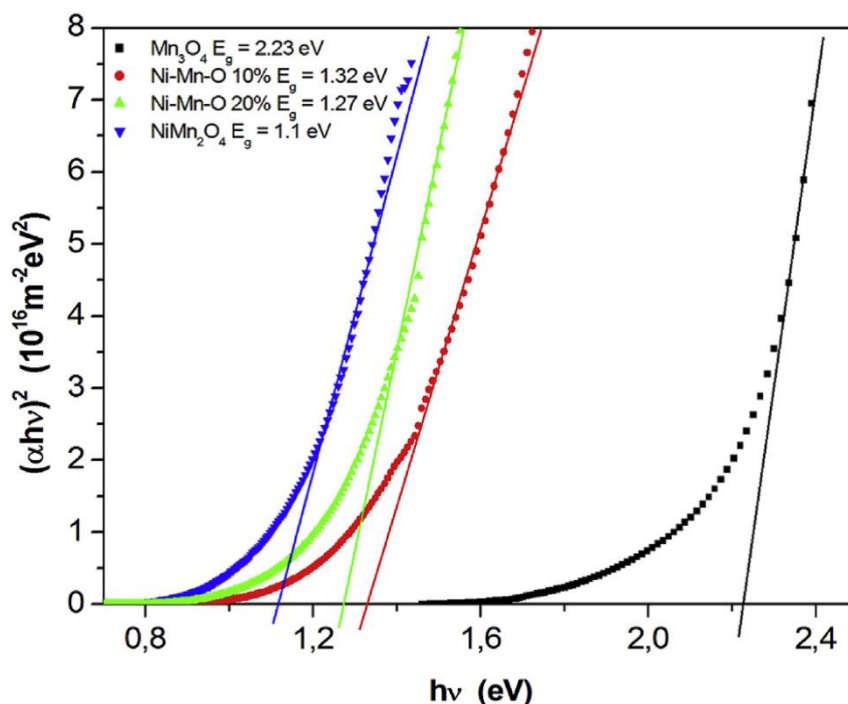


شکل ۳-۹ طیف‌های عبور و بازتاب از لایه‌های نازک Ni-Mn-O [۳۲]

بررسی طیف‌های عبور نشان می‌دهد که میزان عبور با افزودن Ni به شبکه بلوری  $Mn_3O_4$  تا حدود ۷۶٪ افزایش می‌یابد. همانطور که در شکل (۳-۹) دیده می‌شود، یک لبه جذب برای همه نمونه‌ها مشاهده می‌شود. این لبه جذب یک انتقال به قرمز<sup>۱</sup> را نمایش می‌دهد که نشان دهنده کاهش گاف انرژی نمونه‌ها می‌باشد. یون‌های  $Ni^{2+}$  به عنوان یک ناخالصی دهنده<sup>۲</sup> الکترون می‌تواند با ایجاد ترازهای انرژی زیر نوار رسانش، باعث جابه‌جایی لبه جذب و در نتیجه کاهش گاف نواری Ni-Mn-O شده باشند [۳۸]. همه نمونه‌ها بازتاب حدوداً ۱۳٪ را در ناحیه طول موج مرئی و فروسرخ نزدیک نشان می‌دهند [۴۰، ۳۹]. در شکل (۳-۱۰) نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون  $h\nu$  برای محاسبه گاف نواری مستقیم نمونه‌ها نشان داده

1.Red Shift  
2.Donor

شده است.

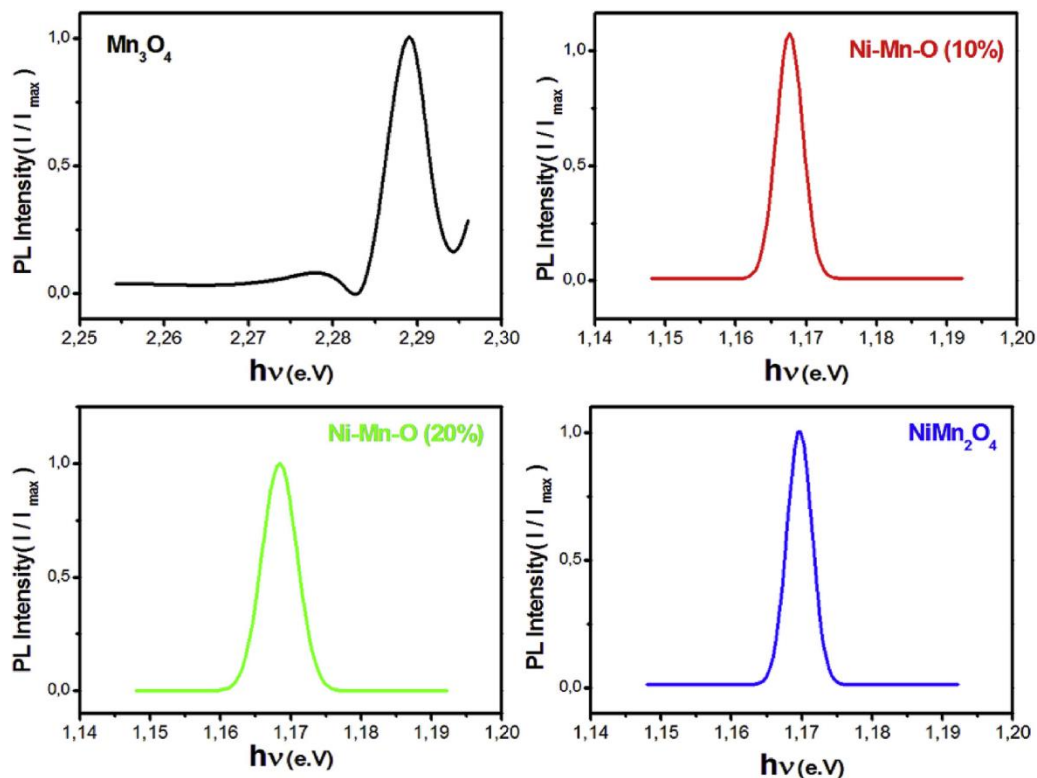


شکل ۳-۱۰ نمودار  $(\alpha hv)^2$  بر حسب  $hv$  برای لایه نازک های Ni-Mn-O [۳۲]

مقدار گاف نواری از مقدار  $2/3 eV$  برای نمونه  $Mn_3O_4$  به مقدار  $1/0.7 eV$  برای نمونه  $NiMn_2O_4$  کاهش می یابد.

### ۳-۲-۵- بررسی طیف فوتولومینسانس (PL)

طیف های مربوط به اندازه گیری های فوتولومینسانس (PL) لایه های نازک Ni-Mn-O در شکل (۳-۱۱) نشان داده شده است. همه اندازه گیری ها با استفاده از طول موج تحریک برابر  $540 nm$  به دست آمده اند. طیف های PL لایه های نازک  $Mn_3O_4$  شامل قله گسیل نزدیک لبه جذب در  $2/29 eV$ ، که مربوط به گذار الکترون از نوار رسانش به نوار ظرفیت است، می باشند.



شکل ۳-۱۱ طیف های فوتولومینسانس بهنجار شده از لایه های نازک Ni-Mn-O [۳۲]

ورود عنصر Ni به  $Mn_3O_4$  ترازهای انرژی جایگزین جدیدی را در گاف انرژی ایجاد می‌کند، که مسئول تغییر خواص تابناکی<sup>۱</sup> هستند [۴۱]. علاوه بر این لایه‌های نازک Ni-Mn-O یک قله تیز را در اطراف ۱/۱۷eV مربوط به گذار نزدیک لبه جذب، نشان می‌دهند. این قله می‌تواند مربوط به گذار مستقیم از حالت‌های انرژی ایجاد شده در نوار رسانش به دلیل حضور عنصر نیکل به نوار ظرفیت باشد.

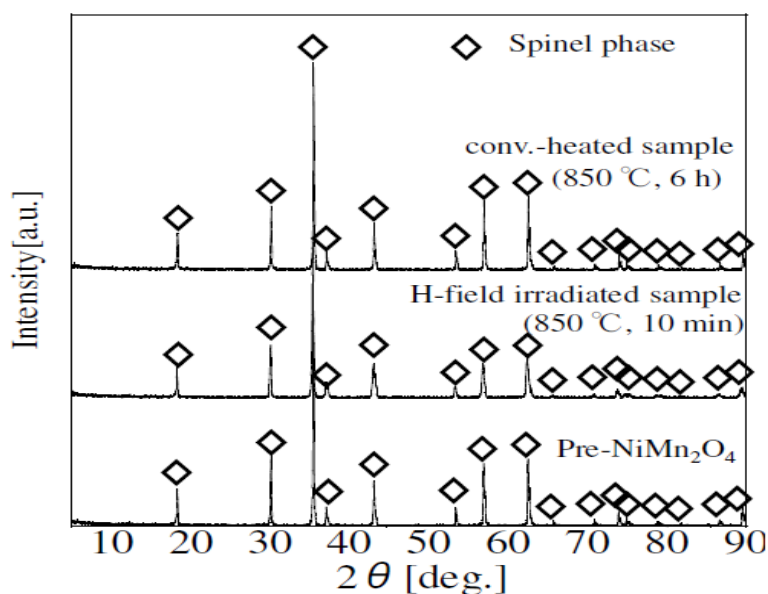
### ۳-۳- بررسی خواص مغناطیسی $NiMn_2O_4$ به کمک میدان مغناطیسی مایکروویو

گوتو<sup>۲</sup> و همکاران سعی کردند خواص مغناطیسی نمونه‌های  $NiMn_2O_4$  تهیه شده به روش حالت جامد را به کمک یک میدان مغناطیسی مایکروویو در اتمسفر آزمایشگاه کنترل کنند [۴۲]. در ادامه بعضی از نتایج این تحقیق گزارش شده است.

1. luminescence  
1. Hiroshi Goto

### ۳-۳-۱- نتایج آنالیز الگوهای XRD نمونه‌ها

نتایج الگوهای XRD برای نمونه قرص بازپخت شده در دمای  $850^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۱۲ ساعت، نمونه تحت تابش میدان مایکروویو در دمای  $850^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۱۰ min و نمونه بازپخت شده در دمای  $850^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۶ ساعت در شکل (۳-۱۲) نشان داده شده است.

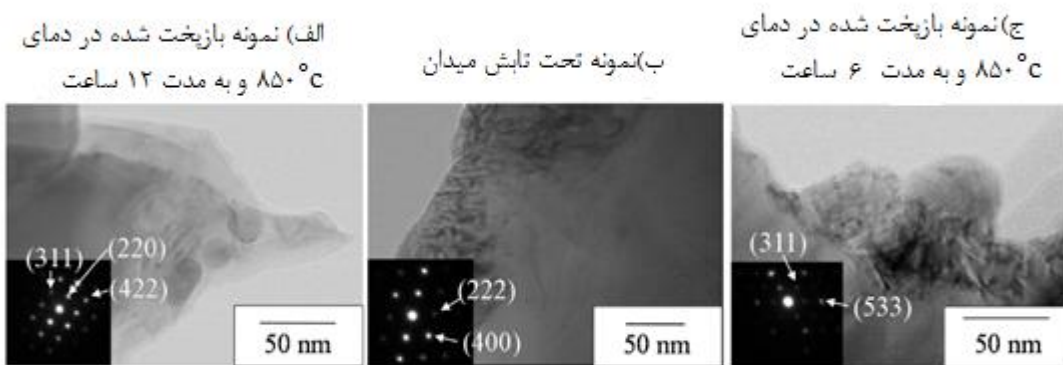


شکل ۳-۱۲ الگوهای پراش اشعه ایکس برای  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  سنتز شده [۴۲]

بررسی الگوهای XRD نشان داد که همه نمونه‌ها دارای فاز خالص هستند. ثابت شبکه نمونه‌ها تفاوت چندانی ندارد. بنابراین دیده می‌شود که  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  خالص با بازپخت در دمای  $850^{\circ}\text{C}$  سنتز شده و نمونه‌ها با گرم شدن در کوره الکتریکی و یا تابش مایکروویو تجزیه نمی‌شوند.

### ۳-۳-۲- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ثبت شده برای نمونه‌ها در شکل (۳-۱۳) نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۳ تصاویر TEM و الگوهای پراش الکترون برای نمونه‌های: الف)  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  بازپخت شده در دمای  $850^\circ\text{C}$

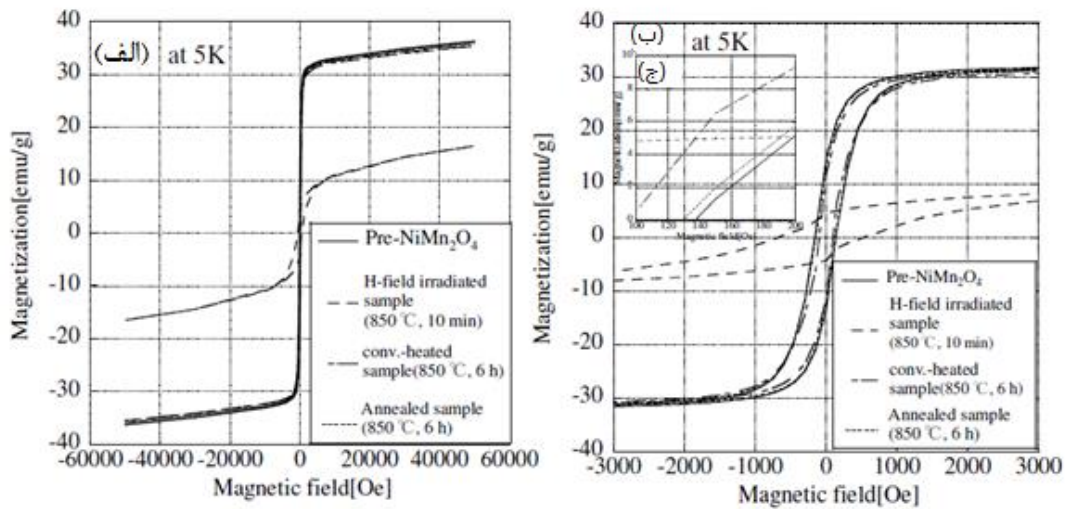
ب) نمونه تحت تابش میدان ج) نمونه بازپخت شده در دمای  $850^\circ\text{C}$  و به مدت ۶ ساعت [۴۲]

همانطور که از تصاویر دیده می‌شود نمونه بازپخت شده در دمای  $850^\circ\text{C}$  و به مدت ۱۲ ساعت و نمونه تحت تابش میدان، تصاویر پراش مشابهی را نشان می‌دهند و این بدان معناست که میکرو-ساختارهای  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  متاثر از تابش میدان میکروویو نبوده‌اند. بنابراین بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس و همچنین تصاویر TEM نشان می‌دهند، نمونه بازپخت شده در دمای  $850^\circ\text{C}$  و به مدت ۱۲ ساعت و نمونه تحت تابش میدان میکروویو از نظر ساختاری تفاوت قابل توجهی با هم ندارند. بنابراین به نظر می‌رسد که تعامل بین  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  و میدان میکروویو متفاوت از تعامل بین فریت و میدان میکروویو است.

### ۳-۳-۳- بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌ها

در شکل (۳-۱۴) حلقه‌های پسماند نمونه‌ها و در جدول (۳-۲) مقادیر مغناطش اشباع و وادارندگی نمونه‌ها گزارش شده است. نمونه بازپخت شده در دمای  $850^\circ\text{C}$  و به مدت ۱۲ ساعت و نمونه بازپخت شده در دمای  $850^\circ\text{C}$  و به مدت ۶ ساعت مغناطش اشباع نسبتاً یکسانی دارند. به عبارت دیگر مغناطش اشباع برای نمونه تحت تابش میدان به طور قابل ملاحظه‌ای (حدود ۵۴ درصد) کاهش یافته است. از شکل (۳-۱۴) قسمت b مشاهده می‌شود که وادارندگی نمونه بازپخت شده در دمای  $850^\circ\text{C}$  و به مدت ۱۲ ساعت و نمونه بازپخت شده در دمای  $850^\circ\text{C}$  و به مدت ۶ ساعت تقریباً یکسان هستند.

همچنین وادارنگی نمونه تحت تابش میدان در مقایسه با نمونه بازپخت شده در دمای  $850^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۱۲ ساعت به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد.



شکل ۳-۱۴ حلقه های پسماند برای نمونه NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> در دمای ۵K (الف) حلقه کامل (ب) در بازه میدان های (۳۰۰۰ -

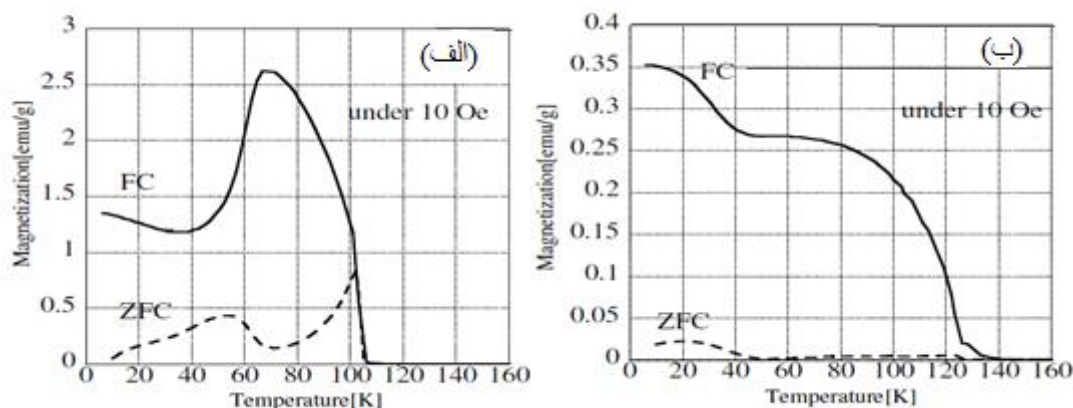
۳۰۰۰ -) (ج) در بازه میدان های (۲۰۰-۱۰۰) [۴۲]

جدول ۲-۳ خواص مغناطیسی NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> سنتز شده [۴۲]

نمونه	NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> بازپخت شده در دمای $850^{\circ}\text{C}$ و به مدت ۱۲ ساعت	نمونه تحت تابش میدان	NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> بازپخت شده در دمای $850^{\circ}\text{C}$ و به مدت ۶ ساعت
مغناطش اشباع (emu/gr) در (۵۰۰۰ Oe)	$36/3 \pm 1/8$	$16/5 \pm 0/8$	$35/5 \pm 1/8$
وادارنگی (Oe)	$140 \pm 7$	$530 \pm 27$	$95 \pm 5$

### ۴-۳-۳- بررسی نمودارهای FC و ZFC

در شکل (۳-۱۵) نمودارهای FC و ZFC نمونه‌های سنتز شده نشان داده شده‌اند.



شکل ۳-۱۵ نمودارهای FC و ZFC برای  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  بازپخت شده در دمای  $850^\circ\text{C}$  و به مدت ۱۲ ساعت (ب) نمونه تحت تابش میدان (بازپخت شده در دمای  $850^\circ\text{C}$  و به مدت ۱۰ دقیقه) [۴۲]

همانطور که در شکل (۳-۱۵) دیده می‌شود، نمودارهای ZFC دو قله مغناطش را برای نمونه بازپخت شده در دمای  $850^\circ\text{C}$  و به مدت ۱۲ ساعت نشان می‌دهند. قبلاً گزارش شده است که  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  یک فرومغناطیس ساده نیست بلکه یک مغناطیس منحصر بفرد با زیرشبکه‌های فرومغناطیس و پاد فرومغناطیس است [۴۴-۴۶]. فعل و انفعالات بین یون‌های  $\text{Ni}^{2+}$  و  $\text{Mn}^{3+}$  باعث بروز یک ویژگی آنتی‌فرومغناطیس و فعل و انفعالات بین یون‌های  $\text{Mn}^{2+}$  و  $\text{Mn}^{3+}$  باعث بروز یک فرومغناطیس می‌شود. این ساختار مغناطیسی به سبب پیوند قوی بین جایگاه‌های A و B است [۴۳]. هنگامی که یون  $\text{Mn}^{2+}$  توسط فرآیند کاهش تولید می‌شود، برای ایجاد تثبیت جایگاه هشت وجهی یون  $\text{Mn}^{3+}$  این یون ( $\text{Mn}^{2+}$ ) در جایگاه چهاروجهی قرار می‌گیرد. آنچه در شکل (۲-۱۵) دیده می‌شود نشان می‌دهد که سهم زیرشبکه کاهش یافته است. به نظر می‌رسد که سهم فعل و انفعال بین یون‌های  $\text{Mn}^{3+}$  و  $\text{O}^{2-}$  و  $\text{Ni}^{2+}$  ضعیف شده است (اثر متقابل A و B). این به دلیل افزایش یون‌های  $\text{Mn}^{2+}$  در جایگاه‌های چهاروجهی در اثر کاهش یون‌های  $\text{Mn}^{3+}$  به وسیله تابش میکروویو، ایجاد می‌شود. آنچه از

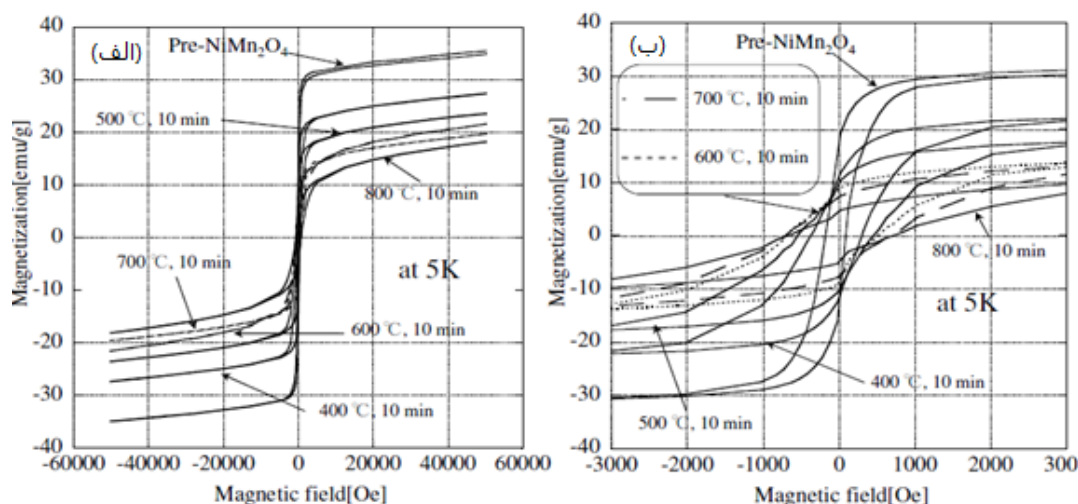


بررسی نمودار مربوط به منحنی‌های FC و ZFC برای نمونه بازپخت شده در دمای  $850^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۱۲ ساعت بدست می‌آید این است که این نمونه دارای یک شیب مغناطیسی تند در دمای  $40\text{ K}$  و یک ساختار مغناطیسی دارای گشتاور خطی در محدوده دمایی  $40\text{ K}-125\text{ K}$  است. از سوی دیگر این منحنی‌ها هیچ نشانه‌ای مبنی بر رفتار فرومغناطیسی و کاهش مغناطش در هر دو مرحله افزایش دمایی را برای نمونه تحت تابش میدان ارائه نمی‌کنند.

### ۳-۳-۵- کنترل خواص مغناطیسی $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ توسط میدان مغناطیسی امواج مایکروویو

در دماهای مختلف

حلقه‌های پسماند نمونه‌های  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  تحت تابش مایکروویو در دماهای مختلف در شکل (۳-۱۶) و نتایج به دست آمده مربوط به خواص مغناطیسی نمونه‌ها نیز در جدول (۳-۳) آمده است. این نتایج نشان می‌دهد که افزایش دما سبب کاهش مغناطش و افزایش وادارنگی نمونه‌ها می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که خواص مغناطیسی و غیراستوکیومتری  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  را می‌توان با تابش مایکروویو در دماهای مختلف کنترل کرد.



شکل ۳-۱۶ حلقه‌های پسماند نمونه  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  تحت تابش میدان مایکروویو در دماهای مختلف الف) حلقه‌های کامل

ب) در بازه میدان‌های (۳۰۰۰-۳۰۰۰) [۴۲]

جدول ۳-۳ خواص مغناطیسی  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  تحت تابش ماکروویو در دماهای مختلف [۴۲]

نمونه	$\text{NiMn}_2\text{O}_4$ بازیخت شده در دمای $850^\circ\text{C}$ و به مدت ۱۲ ساعت	نمونه تحت تابش میدان در دمای $400^\circ\text{C}$	نمونه تحت تابش میدان در دمای $500^\circ\text{C}$	نمونه تحت تابش میدان در دمای $600^\circ\text{C}$	نمونه تحت تابش میدان در دمای $700^\circ\text{C}$	نمونه تحت تابش میدان در دمای $800^\circ\text{C}$
مغناطش (emu/gr)	۳۵/۳	$27/4 \pm 1/4$	$23/5 \pm 1/2$	$19/7 \pm 1/0$	$21/6 \pm 1/1$	$18/2 \pm 0/9$
وادارندگی (Oe)	۱۴۰	$280 \pm 14$	$480 \pm 24$	$630 \pm 32$	$750 \pm 38$	$750 \pm 38$

۴-۳- بررسی تاثیر ضخامت لایه های نازک  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  بر خواص ساختاری و الکتریکی

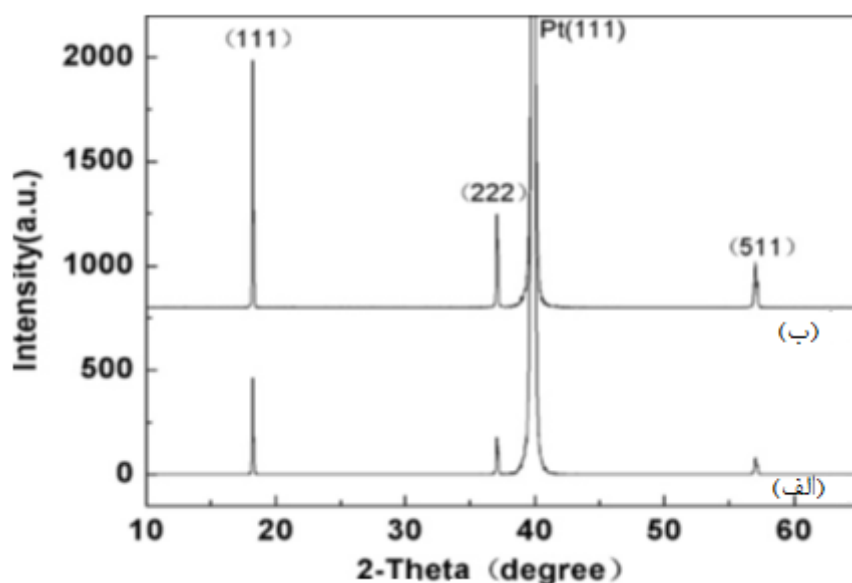
آنها

زنگ<sup>۱</sup> و همکاران دو لایه نازک  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  با ضخامت های مختلف  $250\text{ nm}$  و  $750\text{ nm}$  روی زیر لایه های  $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  با روش انباشت محلول شیمیایی (CSD<sup>۲</sup>) تهیه نموده و تاثیر ضخامت لایه ها را بر خواص ساختاری و الکتریکی آنها بررسی کردند [۴۷].

۳-۴-۱- بررسی الگوهای XRD

الگوهای پراش پرتو ایکس برای نمونه ۱ (نمونه با ضخامت  $250\text{ nm}$ ) و نمونه ۲ (نمونه با ضخامت  $750\text{ nm}$ ) در شکل (۲-۱۷) نشان داده شده است.

1. L.B. Zhang  
2. Chemical Solution Deposition

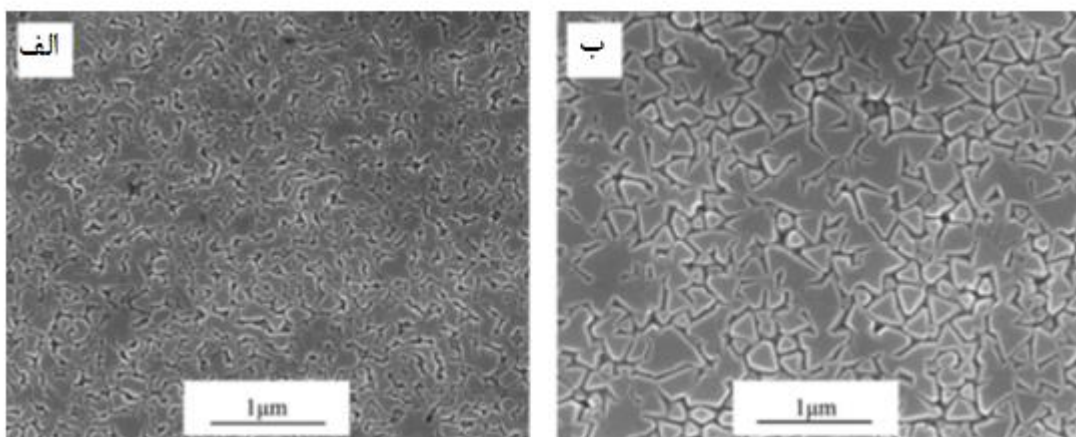


شکل ۳-۱۷ الگوهای XRD لایه‌های نازک  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  (الف) نمونه ۱، (ب) نمونه ۲ [۴۷]

در این الگوها قله‌های پراش از صفحات (۱۱۱) و (۲۲۲) و (۵۱۱) مربوط به تشکیل ساختار اسپینل  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  با راستای ترجیحی [۱۱۱] مشاهده می‌شود. همچنین بررسی الگوهای پراش نشان می‌دهد شدت نسبی قله‌ها برای نمونه ۲ افزایش یافته است که این می‌تواند نشان دهنده بهبود کیفیت ساختار بلوری این نمونه باشد.

### ۳-۴-۲- بررسی تصاویر SEM

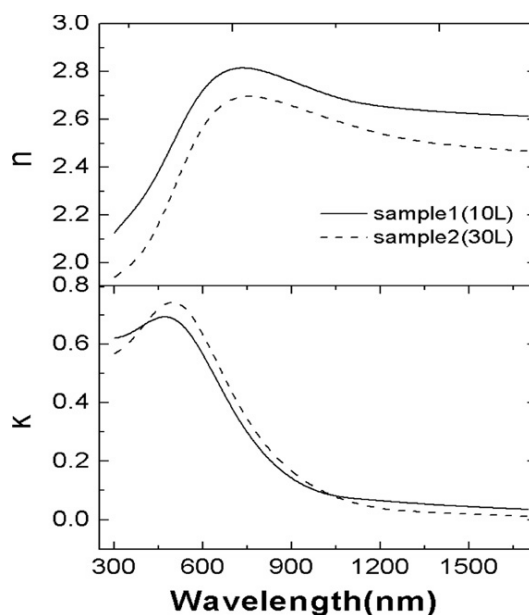
در شکل (۳-۱۸) تصاویر SEM ثبت شده از سطح هر دو نمونه نشان داده شده است. آنچه که به وضوح در این تصاویر مشاهده می‌شود این است که اندازه دانه‌ها در نمونه دوم از نمونه اول بزرگتر است. شکل غالب دانه‌ها در نمونه دوم مثلثی است.



شکل ۳-۱۸ تصاویر SEM برای لایه‌های نازک  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  (الف) نمونه ۱ (ب) نمونه ۲، [۴۷]

### ۳-۴-۳- بررسی ضرایب شکست و خاموشی

شکل (۳-۱۹) مقادیر ضرایب شکست ( $n$ ) و ضریب خاموشی ( $k$ ) را برای هر دو نمونه نشان می‌دهد. بررسی طیف ضریب شکست ( $n$ ) یک مقدار بیشینه را در طول موج حدود  $750\text{nm}$  نشان می‌دهد. همچنین افزایش ضخامت سبب کاهش دامنه ضریب شکست بدون تغییر در رفتار کلی طیف می‌شود. این پدیده در دیگر نمونه‌های اکسیدی که به طور مشابه با روش CDS رشد می‌کنند نیز مشاهده شده است [۴۸]. شدت ضریب خاموشی  $k$  در محدوده طول موج‌های کوتاه افزایش می‌یابد. در طیف ضریب خاموشی یک انتقال به سرخ کوچک برای نمونه ۲ مشاهده می‌شود. در طول موج‌های بلندتر یعنی جایی که لایه‌ها خیلی شفاف می‌شوند، ضریب خاموشی به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد.

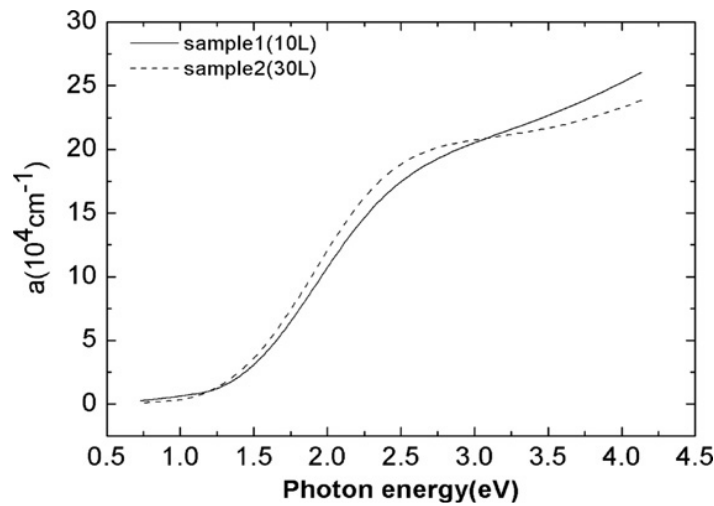


شکل ۳-۱۹ نمودارهای ضرایب شکست (n) و خاموشی (k) برای لایه‌های نازک  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  با ضخامت‌های مختلف [۴۷]

### ۳-۴-۴- بررسی ضریب جذب

شکل (۳-۲۰) مقادیر ضریب جذب را بر حسب انرژی فوتون برای لایه‌های نازک  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  با ضخامت‌های مختلف نشان می‌دهد. منحنی‌های ضریب جذب نشان می‌دهند که نمونه‌ها زیر انرژی ۱eV شفاف هستند که این به دلیل جذب کم نمونه‌ها در این محدوده طول موجی است. جذب قوی تقریباً از انرژی ۱/۲eV آغاز می‌شود که با افزایش انرژی فوتون‌ها افزایش می‌یابد. هر دو نمونه در انرژی کمتر از ۱/۷eV خواص جذب مشابهی دارند و پس از آن ضریب جذب نمونه ۲ سریع‌تر از نمونه ۱ افزایش می‌یابد. سپس نمودارهای هر دو نمونه یکدیگر را در انرژی ۳/۲eV قطع کرده و پس از آن ضریب جذب نمونه ۲ کندتر از نمونه ۱ افزایش می‌یابد. به طور خلاصه می‌توان گفت که ضریب جذب نمونه ۲ در محدوده انرژی ۱/۷-۳/۲eV بیشتر از نمونه ۱ و در محدوده انرژی بالاتر از ۳/۲ eV کمتر از نمونه ۱ است. فرآیند جذب در موادی با ساختار اسپینل معکوس بسیار پیچیده است. به طور کلی سه نوع فرآیند گذار الکترونی در این مواد وجود دارد: گذارهای بین نوار ظرفیت فلز-فلز، میدان

بلوری  $d-d$  یا گذارهای درون الکترونی، گذار انتقال بار<sup>۲</sup> اکسیژن-فلز. به علاوه توزیع کاتیون ها می-تواند بر روی خواص جذب مواد تأثیر به سزایی داشته باشد. اما در مورد این نمونه‌ها جذب در محدوده کمتر از  $1/7\text{eV}$  ممکن است مربوط به جذب کاتیون‌های نیکل و گذار میدان بلوری و در محدوده انرژی  $1/7-3/2\text{eV}$  مربوط به گذار انتقال بار،  $O(2P)-Mn^{4+}(3d)$  و در محدوده انرژی بالاتر از  $3/2\text{eV}$  مربوط به گذار میدان بلوری،  $O(2P)-Mn^{3+}(3d)$  باشد.



شکل ۳-۲۰ ضریب جذب  $\alpha$  برای لایه‌های نازک  $NiMn_2O_4$  [۴۷]

# فصل چہارم

## نتیجہ و بحث

## مقدمه

روش‌های مختلفی برای ساخت و مشخصه‌یابی نانوساختارهای مختلف وجود دارد که هر کدام بسته به شرایط و نوع کاربرد مواد متفاوت هستند. در این پایان‌نامه نانو پودرهای  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  با روش کم هزینه-تر سل-ژل تهیه و سپس مشخصه‌یابی شدند. در این فصل به روش تهیه نمونه‌ها، مشخصه‌یابی آنها و همچنین نتایج و بحث پرداخته شده است.

## ۴-۱- محلول سازی و تهیه نمونه

برای سنتز نمونه‌های پودری  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  دو محلول به شرح زیر تهیه گردید:

ابتدا  $1.0426\text{ gr}$  ژلاتین و  $0.7703\text{ gr}$  کلرید نیکل<sup>۱</sup> (با خلوص  $<98\%$  از شرکت Merck) در  $10\text{ ml}$  آب مقطر حل شد. آنگاه محلول دیگر که شامل  $2.105\text{ gr}$  ژلاتین و  $1.2257\text{ gr}$  کلرید منگنز چهار آبه<sup>۲</sup> (با خلوص  $<98\%$  از شرکت Merck) و  $10\text{ ml}$  آب مقطر بود، تهیه شد. سپس این دو محلول با یکدیگر مخلوط شدند تا مخلوطی همگن به دست آید. محلول نهایی به مدت  $30\text{ min}$  و در دمای  $40^\circ\text{C}$  بر روی گرم‌کن مغناطیسی قرار داده شد. pH محلول به کمک دستگاه مربوطه حدود  $3/65$  اندازه‌گیری شد. سپس محلول مورد نظر به مدت  $3$  ساعت و به آرامی سرد شده و به شکل یک ژل

---

1.  $\text{NiCl}_2$   
2.  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



سبز رنگ درآمد. ژل حاصل به مدت ۵ روز در کوره با دمای  $80^{\circ}\text{C}$  برای خشک‌سازی قرار گرفت. پس از ۵ روز ماده حاصل که حالا به شکل یک ژل خشک<sup>۱</sup> درآمد بود از کوره خارج شد. با توجه به اینکه گزارش‌های دیگران حاکی از عدم تشکیل ساختار بلوری در صورت عدم انجام فرایند بازپخت بود لذا پودر حاصل جهت بهبود ساختار بلوری و تشکیل ساختار در دمای  $700^{\circ}\text{C}$ ،  $800^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶ ساعت مورد بازپخت قرار گرفت. شکل (۴-۱) نمونه پودر حاصل پس از فرایند خشک‌سازی را نشان می‌دهد.

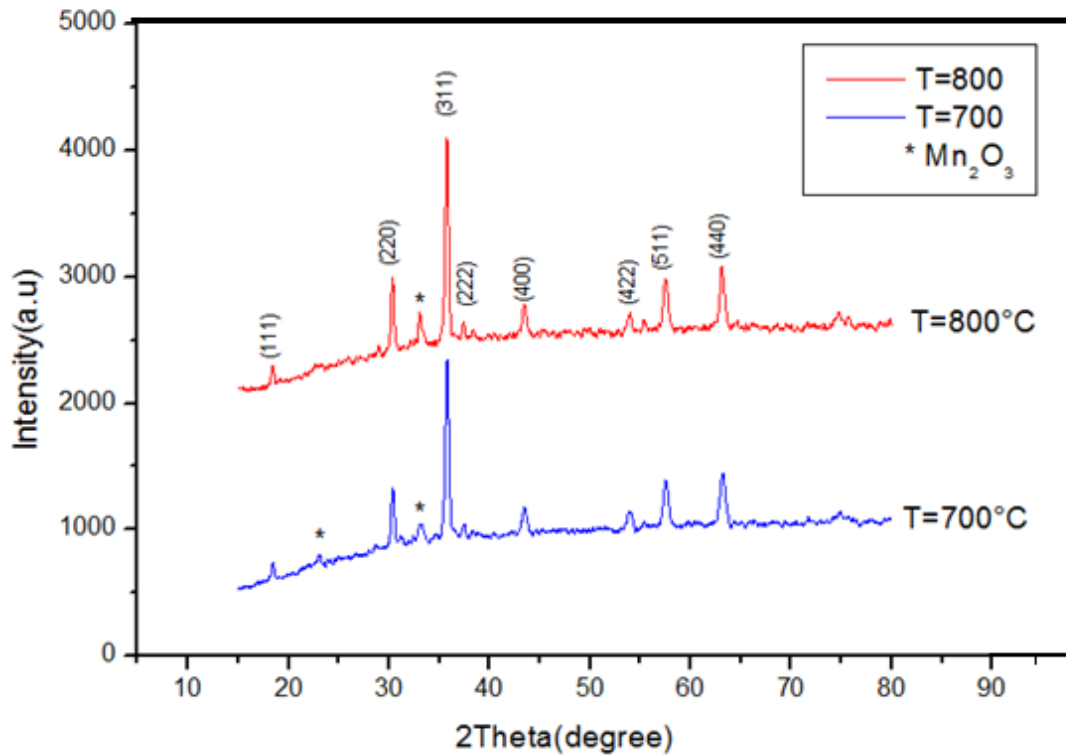


شکل ۴-۱ ژل خشک

#### ۴-۲- نتایج آنالیز XRD و بررسی تاثیر دمای باز پخت

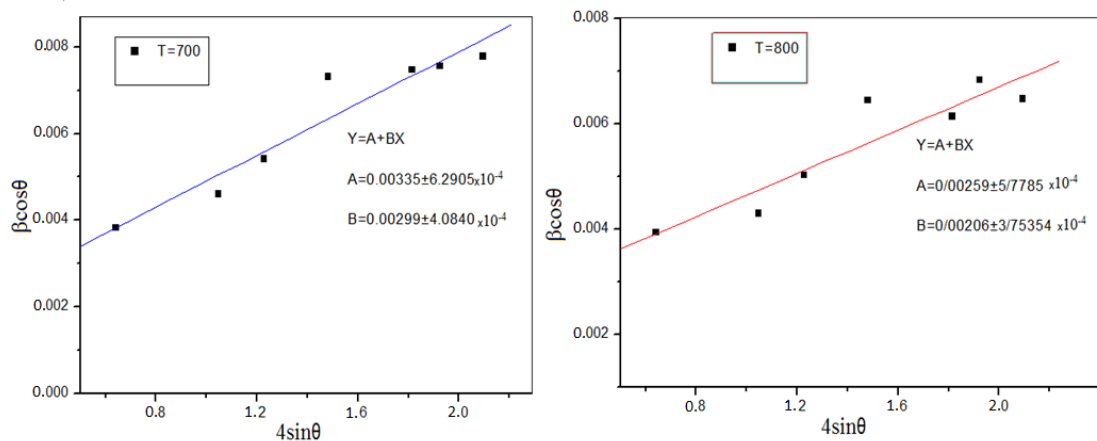
جهت بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها الگوهای پراش اشعه X آنها ثبت گردید. الگوهای پراش اشعه X برای هر دو در شکل (۴-۲) نشان داده شده است. حضور قله‌های پراش از صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰) در الگوهای پراش اشعه ایکس نشان می‌دهند که نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  (کارت استاندارد ۱۱۱۰-۰۰۱-۰۰) هستند. همچنین دو قله ناخالصی مربوط به فاز مکعبی  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (کارت استاندارد ۱۰-۰۰۶۹) در نمونه‌ها دیده می‌شود که با

افزایش دمای بازپخت تا  $800^{\circ}\text{C}$  یکی از دوقله ناخالص واقع در موقعیت زاویه‌ای  $2\theta$  (۲۳) از بین می‌رود.



شکل ۴-۲ الگوهای پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای  $700^{\circ}\text{C}$  و  $800^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶ ساعت متوسط اندازه بلورک، ثابت شبکه و کرنش شبکه بلوری به کمک رابطه دبای-شرر (۳-۵) و رابطه ویلیامسون-هال (۳-۶) و همچنین درصد فازهای خالص و ناخالص ماده محاسبه شدند. نتایج حاصل در جدول (۴-۱) گزارش شده است. شکل (۴-۳) نمودار ویلیامسون-هال مربوطه را نشان می‌دهد. تفاضل مقادیر به دست آمده از رابطه شرر و ویلیامسون-هال حاکی از تأثیر کرنش در اندازه بلورک‌ها می‌باشد. از داده‌های جدول (۴-۱) دیده می‌شود که متوسط اندازه بلورک با افزایش دمای بازپخت افزایش و همانگونه که انتظار داریم کرنش کاهش می‌یابد. به علاوه با افزایش دمای بازپخت درصد فاز  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  افزایش و میزان غلظت ناخالصی  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  کاهش می‌یابد. مقدار ثابت شبکه بدست آمده در

توافق با مقدار  $8/39^\circ A$  گزارش شده در مقالات می‌باشد [۴۹]. به طور کلی نتایج این بررسی نشان می‌دهد که نمونه بازپخت شده در دمای  $800^\circ C$  دارای کیفیت بلوری بهتری است.



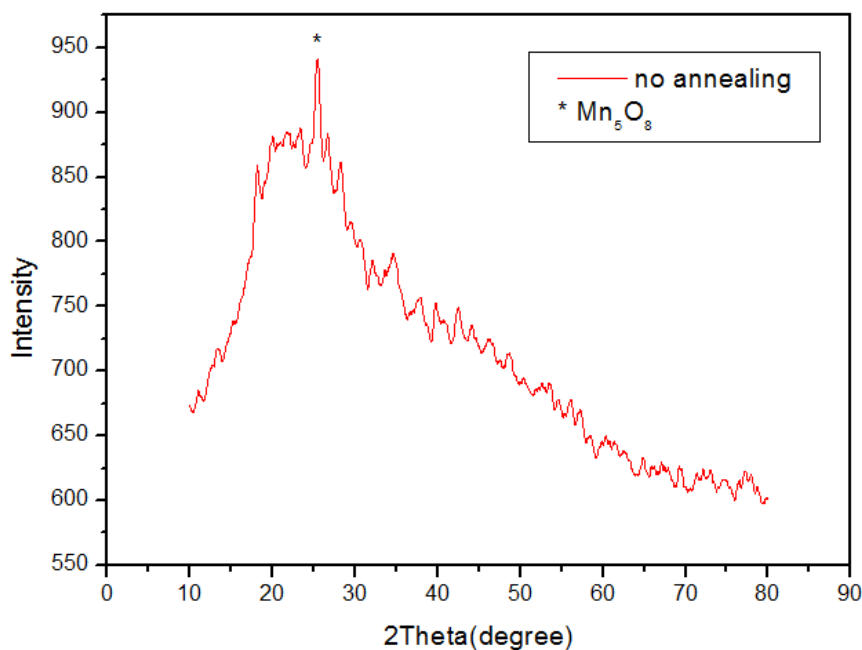
شکل ۳-۴ نمودارهای ویلیامسون-هال برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای  $700^\circ C$  و  $800^\circ C$ .

جدول ۱-۴ مقادیر متوسط اندازه بلورک، کرنش، ثابت شبکه و درصد فاز نمونه‌های بازپخت شده در دماهای  $700^\circ C$  و  $800^\circ C$  به مدت ۶ ساعت به کمک نتایج آنالیز XRD

دمای بازپخت ( $^\circ C$ )	متوسط اندازه بلورک (رابطه دبای-شرر (nm))	متوسط اندازه بلورک (رابطه ویلیامسون-هال (nm))	کرنش	ثابت شبکه ( $^\circ A$ )	درصد فازهای تشکیل شده (%)	
					NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۷۰۰	۲۳/۶۷	۴۱/۳۹	۰/۰۰۲۹۹	۸/۳۱۶	۹۳/۴	۶/۶
۸۰۰	۲۵/۸۱	۵۳/۵۳	۰/۰۰۲۰۶	۸/۳۲۱	۹۴/۷	۵/۳

به دلیل وجود اندکی فاز ناخالصی و به منظور دستیابی به فاز خالص NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، مجدداً اقدام به ساخت نمونه با همان روش ذکر شده در بخش (۱-۴) لیکن با دقت بیشتری نمودیم. این بار پودرهای

حاصل در چهار دمای  $700^{\circ}\text{C}$ ،  $800^{\circ}\text{C}$ ،  $900^{\circ}\text{C}$  و  $1000^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶ ساعت بازپخت شدند. طرح پراش XRD نمونه بدون بازپخت در شکل (۴-۴) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود و در قسمت قبل نیز اشاره شد نمونه بدون بازپخت هیچ قله پراشی که نشانگر تشکیل فاز  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  باشد را نشان نمی‌دهد و نمونه تنها شامل فاز ناخالصی اکسید منگنز ( $\text{Mn}_5\text{O}_8$ ) دارای شماره کارت استاندارد ۰۰-۰۰۵-۰۶۷۳ می‌باشد.



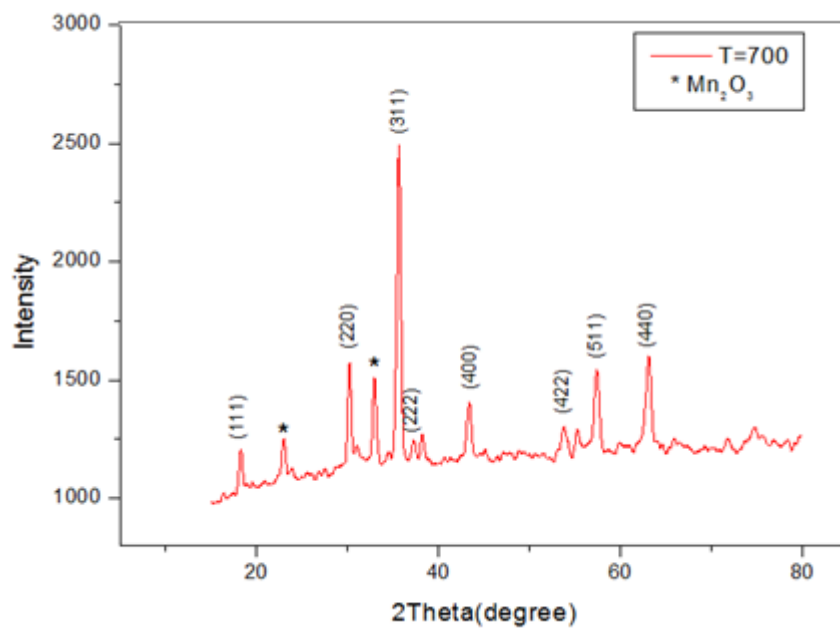
شکل ۴-۴ الگوی XRD برای نمونه  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  بدون بازپخت.

۴-۳- بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی نمونه بازپخت شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$

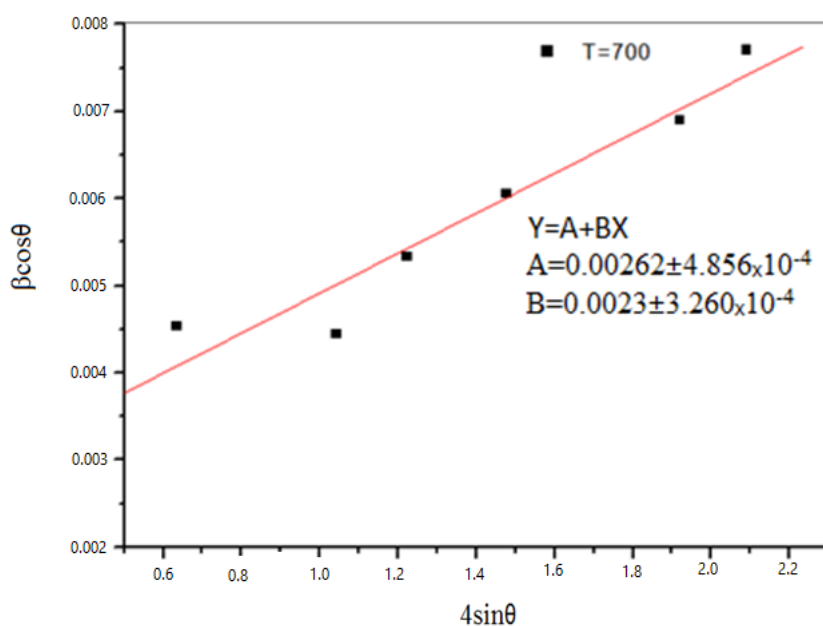
#### ۴-۳-۱- آنالیز XRD

الگوی پراش اشعه X برای نمونه بازپخت شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  در شکل (۴-۵) نشان داده شده است. در الگوی پراش اشعه ایکس این نمونه قله‌های پراش از صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) متناظر با تشکیل فاز مکعبی  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  (کارت استاندارد ۱۱۱۰-

۰۰-۰۰۱)، دیده می‌شوند. دو قله ناخالصی با شدت کم مربوط به تشکیل فاز مکعبی  $Mn_2O_3$  (کارت استاندارد ۰۰-۰۰۲-۰۸۹۶) نیز در این الگو مشاهده می‌شود. در جدول (۲-۴) متوسط اندازه بلورک-ها، ثابت شبکه، کرنش و درصد فاز خالص و ناخالصی که به کمک روابط (۳-۵) و (۳-۶) محاسبه شده‌اند، ذکر شده است. همچنین در شکل (۴-۶) نمودار ویلیامسون-هال مربوطه نشان داده شده است.



شکل ۴-۵ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ی بازپخت شده در دمای  $700^{\circ}C$



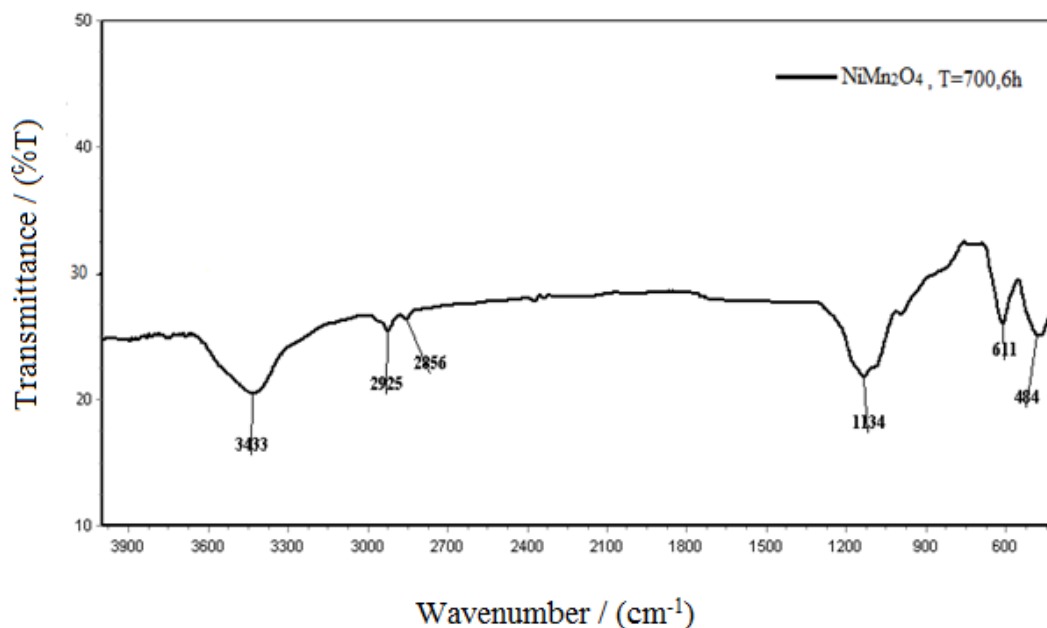
شکل ۴-۶ نمودار ویلیامسون-هال برای نمونه بازپخت شده در دمای ۷۰۰°C

جدول ۴-۲ مقادیر متوسط اندازه بلورک، ثابت شبکه، کرنش و فاز خالص و ناخالص برای نمونه بازپخت شده در دمای ۷۰۰°C

دمای بازپخت (°C)	متوسط اندازه بلورک (رابطه دبای-شرر (nm))	متوسط اندازه بلورک (رابطه ویلیامسون-هال (nm))	کرنش	ثابت شبکه (°A)	درصد فاز (%)	
					NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۷۰۰	۲۴/۷۹	۵۲/۹۲	۰/۰۰۲۳۰	۸/۳۵۲	۸۶/۲	۱۳/۸

#### ۴-۳-۲- طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)

به منظور شناسایی مولکول‌ها و بررسی پیوندهای موجود در نمونه آنالیز FTIR بر روی نمونه انجام و نتایج در شکل (۴-۷) نشان داده شده است.

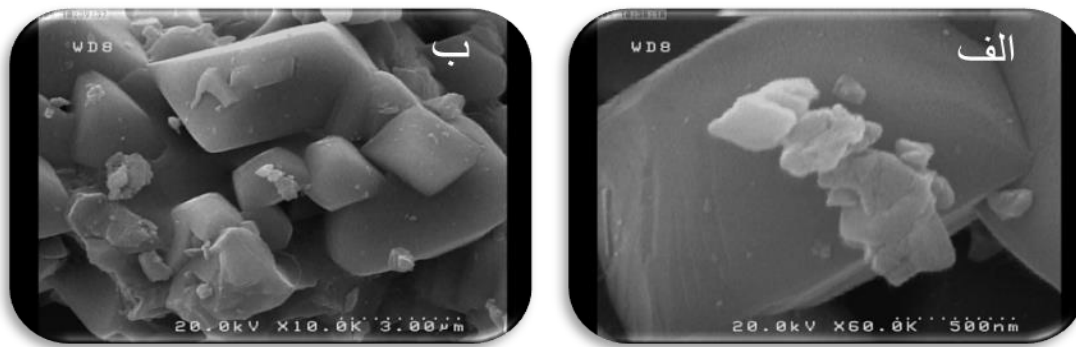


شکل ۴-۷ طیف‌های FTIR نمونه بازپخت شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$

در طیف این نمونه نوارهای جذبی در محدوده  $2400\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به جذب کششی پیوند H-O و به معنی حضور آب در نمونه است. نوارهای جذبی در  $484\text{ cm}^{-1}$  و  $611\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده حضور پیوندهای M-O (M یک فلز مانند منگنز یا نیکل) مربوط به جایگاه‌های هشت‌وجهی و چهاروجهی در ترکیب هستند [۵۰]. نوار جذبی دیگری در  $1134\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود که مربوط به جذب کششی پیوند C-O می‌باشد [۵۱].

#### ۴-۳-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FE-SEM)

به منظور بررسی ریخت شناسی نمونه، تصویربرداری از سطح آن به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان انجام شد. نتایج این تصویربرداری در دو مقیاس  $500\text{ nm}$  و  $3\text{ }\mu\text{m}$  در شکل (۴-۸) نشان داده شده است.

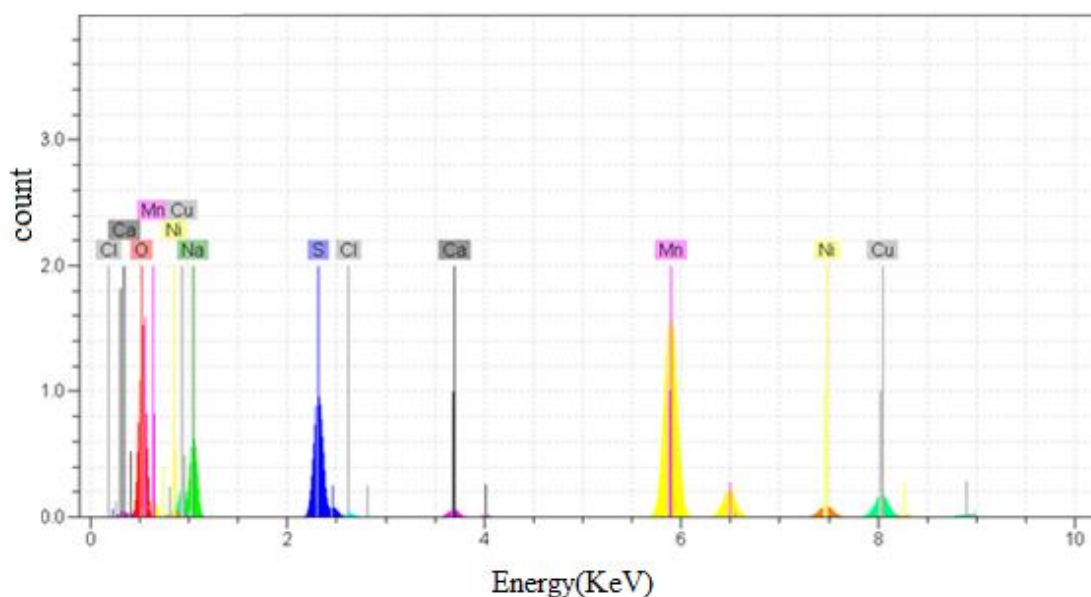


شکل ۴-۸ تصاویر FESEM نمونه‌ی بازپخت شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  در مقیاس‌های الف)  $500\text{nm}$  ب)  $3\mu\text{m}$

این تصاویر نشان می‌دهند که ساختار نمونه از کلوخه‌هایی با ابعاد متغیر ساخته شده است.

#### ۴-۳-۴- آنالیز پاشندگی انرژی پرتو ایکس (EDX)

به منظور مشخص نمودن ترکیب عنصری، نمونه مورد آنالیز EDX قرار گرفت. نتایج این آنالیز در شکل (۴-۹) و درصد اتمی عناصر در جدول (۴-۳) نشان داده شده است. نتایج آنالیز نشان می‌دهد که عناصر اصلی ترکیب  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  یعنی نیکل، منگنز و اکسیژن در طیف حضور دارند ولی درصد نیکل کمتر از مقدار پیش بینی شده است. همچنین حضور عناصر دیگری که مربوط به ناخالصی موجود در حلال‌ها و نیز ناخالصی موجود در مواد اولیه مورد استفاده در طیف بودند نیز مشاهده گردید.





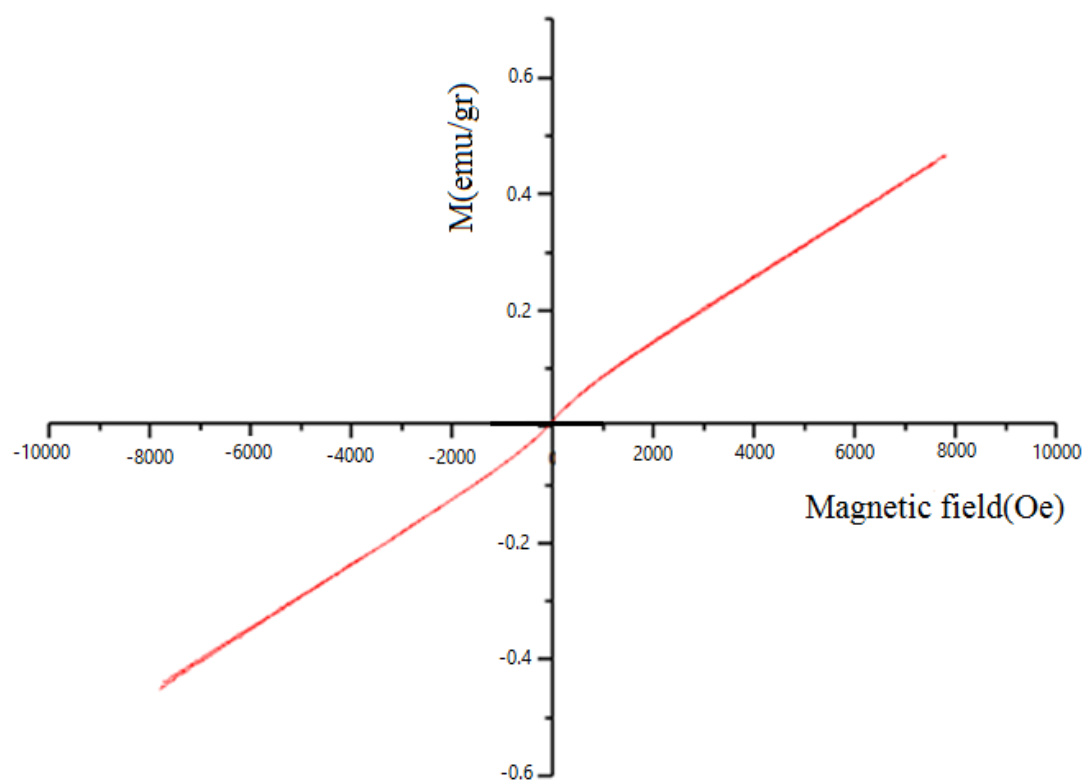
شکل ۴-۹ آنالیز EDX برای نمونه بازپخت شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$

جدول ۳-۴ درصد عناصر موجود در نمونه بازپخت شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$

عنصر	اکسیژن (O)	منگنز (Mn)	نیکل (Ni)
at%	۴۷/۱۳	۲۱/۶۹	۱/۸۹

#### ۴-۳-۵- بررسی خواص مغناطیسی و حلقه پسماند

جهت بررسی خاصیت مغناطیسی نمونه بازپخت شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$ ، حلقه پسماند نمونه در دمای اتاق به کمک دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) بررسی شد. این نتایج در شکل (۴-۱۰) نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد که مغناطش نمونه تقریباً به طور خطی با میدان تغییر می‌کند و تا میدان اعمالی اندازه‌گیری شده به اشباع نمی‌رسد. رفتار مشاهده شده در دمای اتاق مشخصه پارامغناطیس می‌باشد. الجاندرا<sup>۱</sup> و همکاران با انجام اندازه‌گیری مغناطیسی در دمای ۲۵K حلقه پسماند فری مغناطیس ضعیفی را برای نمونه پودری  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  یافتند. آنها مغناطش اشباع نمونه را  $M_s \sim 1 \mu\text{B}$  گزارش کردند [۴۹].



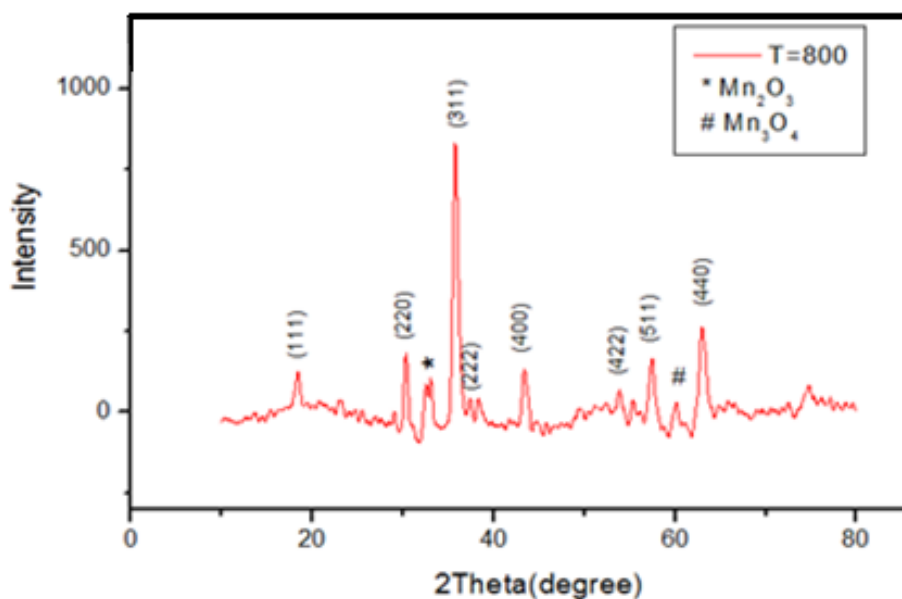
شکل ۴-۱۰ نمودار حلقه پسماند مغناطیسی برای نمونه بازپخت شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$ .

۴-۴- بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی نمونه بازپخت شده در دمای  $800^{\circ}\text{C}$

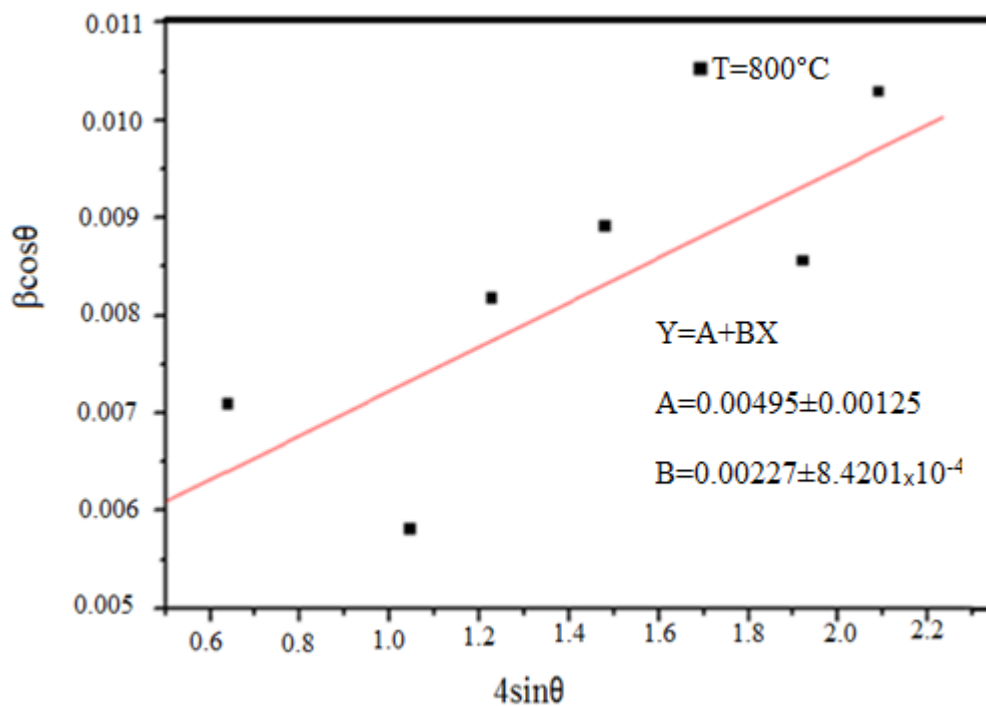
به منظور کاهش میزان ناخالصی و بهبود ساختار این بار نمونه پودری  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  را در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  بازپخت نموده و مورد آنالیز قرار دادیم.

۴-۴-۱- آنالیز XRD

شکل (۴-۱۱) الگوهای پراش اشعه ایکس را برای نمونه بازپخت شده در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد. تحلیل الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه نشانگر تشکیل فاز مکعبی  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  (کارت استاندارد ۱۱۱۰-۰۰۱-۰۰) است. یکی از دو قله ناخالصی مربوط به فاز مکعبی  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (کارت استاندارد ۰۸۹۶-۰۰۲-۰۰) که در نمونه بازپخت شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  دیده می‌شد با افزایش دمای بازپخت از بین می‌رود اما قله ناخالص دیگری مربوط به فاز چهارگوشی  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (کارت استاندارد ۰۷۵-۱۵۶۰-۰۱) در موقعیت زاویه‌ای  $60^{\circ}$  ( $2\theta$ ) دیده می‌شود. در شکل (۴-۱۲) نمودار ویلیامسون-هال برای محاسبه اندازه متوسط بلورک‌ها و کرنش در شبکه بلوری نشان داده شده است. در جدول (۴-۴) مقادیر متوسط اندازه بلورک، کرنش، ثابت شبکه و درصد فاز  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  و فازهای ناخالصی برای نمونه بازپخت شده در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  آمده است. مقادیر مندرج در این جدول کاهش اندازه بلورک و میکروکرنش را نسبت به نمونه بازپخت شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهند. علاوه بر این دیده می‌شود که میزان فاز ناخالص  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  با بازپخت در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  کاهش یافته است. تفاوت اندازه متوسط بلورک محاسبه شده با رابطه شرر و رابطه ویلیامسون-هال نشانگر نقش کرنش بلوری در اندازه بلورک‌هاست.



شکل ۴-۱۱ الگوهای پراش اشعه ایکس برای نمونه‌ی بازپخت شده در دمای ۸۰۰°C

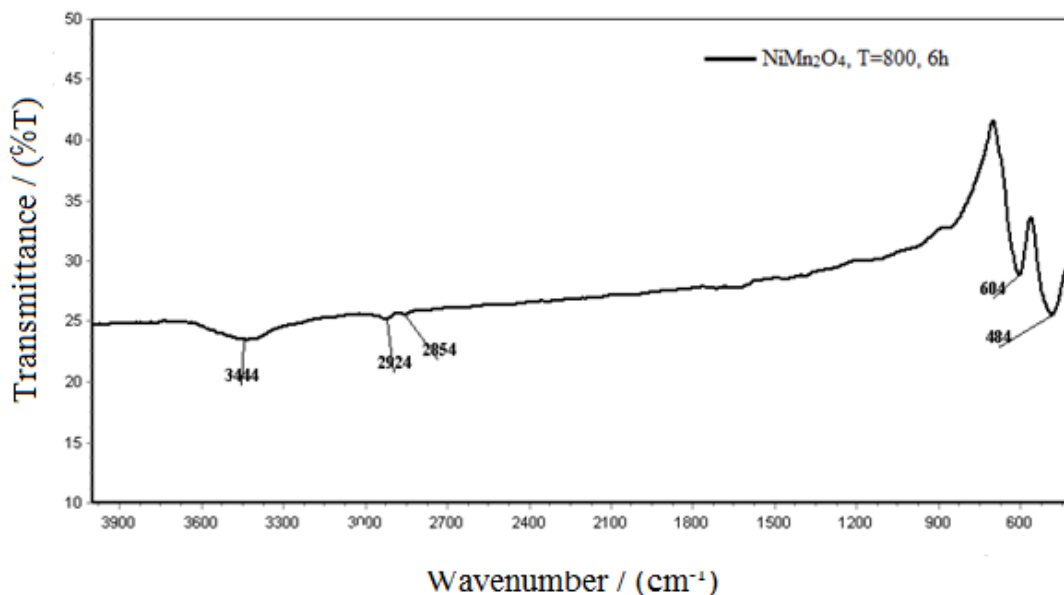


شکل ۴-۱۲ نمودار ویلیامسون-هال برای نمونه بازپخت شده در دمای ۸۰۰°C

جدول ۴-۴ مقادیر متوسط اندازه بلورک، کرنش، ثابت شبکه و درصد فاز خالص و ناخالص برای نمونه بازپخت شده در دمای ۸۰۰°C

دمای بازپخت (°C)	متوسط اندازه بلورک (رابطه دبای-شرر) (nm)	متوسط اندازه بلورک (رابطه ویلیامسون-هال) (nm)	کرنش	ثابت شبکه (°A)	درصد فاز (%)		
					NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
۸۰۰	۱۷/۶	۲۸/۰	۰/۰۰۲۲۷	۸/۳۲۹	۸۵/۹	۹/۹	۴/۲

#### ۲-۴-۴- طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)



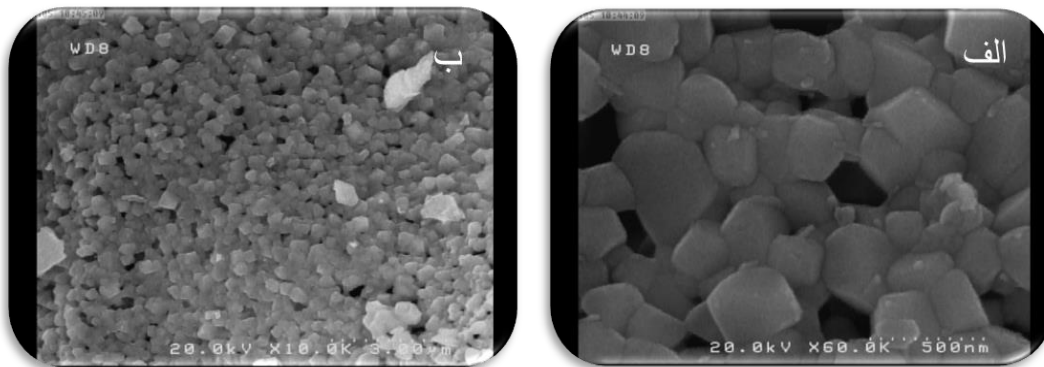
شکل ۴-۱۳ طیف‌های FTIR نمونه بازپخت شده در دمای ۸۰۰°C به مدت ۶ ساعت

شکل (۴-۱۳) طیف تبدیل فوریه مادون قرمز مربوط به نمونه بازپخت شده در دمای ۸۰۰°C را نشان می‌دهد. در طیف FTIR این نمونه نیز نوارهای جذبی در محدوده ۲۴۰۰-۳۴۰۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به جذب کششی H-O (نشان‌دهنده حضور آب) در نمونه است. دو نوار جذب مهم در ۶۰۴cm<sup>-1</sup> و ۴۸۴cm<sup>-1</sup> مربوط تشکیل پیوند M-O (اکسیژن-نیکل و اکسیژن-منگنز) و بنابراین تشکیل ساختار NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> می‌باشد. مقایسه این طیف با شکل (۴-۷) نمونه بازپخت شده در ۷۰۰°C نشان می‌دهد که نوار جذبی مربوط به C-O در ۱۱۳۴cm<sup>-1</sup> حذف شده است.

#### ۳-۴-۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FE-SEM)

بررسی مورفولوژی نمونه به کمک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان انجام شد. شکل (۴-۱۴) تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه بازپخت شده در دمای ۸۰۰°C را در دو مقیاس ۵۰۰nm و

۳μm را نشان می‌دهد. مقایسه این تصاویر با شکل (۴-۸) نشان می‌دهد که نمونه بازپخت شده در دمای ۸۰۰°C دارای دانه بندی منظم‌تری است. متوسط اندازه دانه‌ها در این نمونه تقریباً ۳۰۰nm می‌باشد که کمتر از اندازه دانه‌ها در نمونه بازپخت شده در دمای ۷۰۰°C می‌باشد.



شکل ۴-۱۴ تصاویر FESEM نمونه‌ی بازپخت شده در دمای ۸۰۰°C به مدت ۶ ساعت در مقیاس‌های الف) ۵۰۰nm (ب) ۳μm

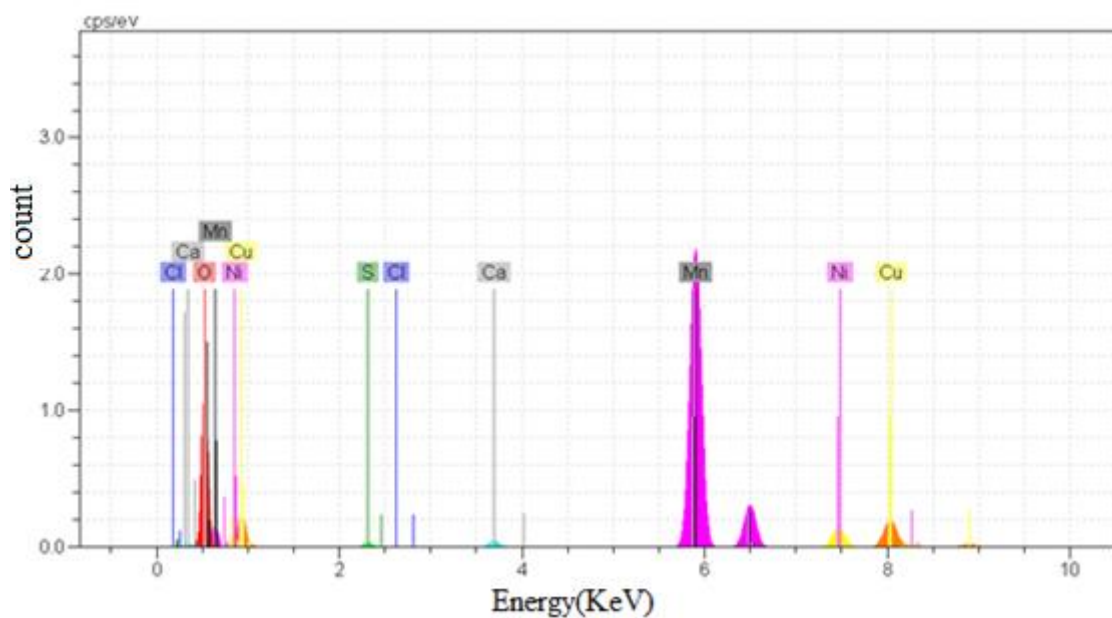
#### ۴-۴-۴- طیف سنجی پاشندگی انرژی پرتو ایکس (EDX)

برای مشخص نمودن ترکیب عنصری، این نمونه نیز مورد آنالیز EDX قرار گرفت. نتایج این آنالیز در شکل (۴-۱۵) و درصد اتمی عناصر اصلی طیف در جدول (۴-۵) ذکر شده است. نتایج آنالیز نشان می‌دهد که در این نمونه هم عناصر اصلی ترکیب، نیکل، منگنز و اکسیژن هستند. علاوه بر این بعضی از ناخالصی‌های موجود در نمونه بازپخت شده در ۷۰۰°C مانند سدیم در این نمونه دیده نمی‌شود.

جدول ۴-۵ درصد اتمی عناصر موجود در نمونه بازپخت شده در دمای ۸۰۰°C به مدت ۶ ساعت

عنصر	اکسیژن (O)	منگنز (Mn)	نیکل (Ni)
------	------------	------------	-----------

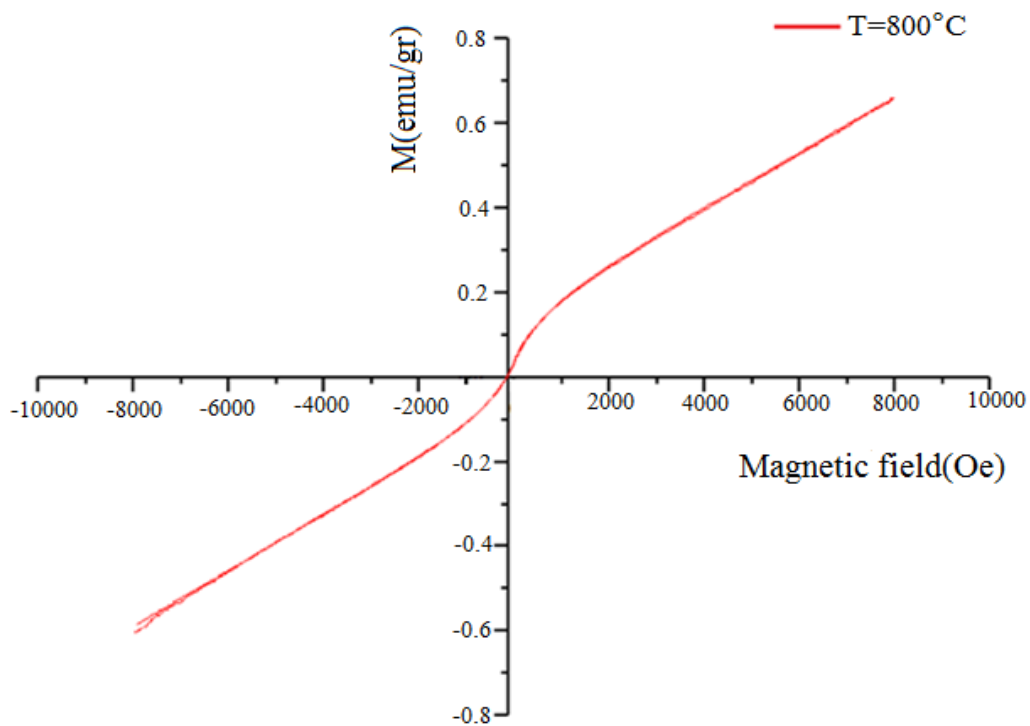
at%	۵۰/۸۵	۳۶/۹۷	۴/۳۱
-----	-------	-------	------



شکل ۴-۱۵ آنالیز EDX برای نمونه بازپخت شده در دمای  $800^{\circ}\text{C}$ .

#### ۴-۴-۵- بررسی خواص مغناطیسی و حلقه پسماند

حلقه پسماند نمونه بازپخت شده در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  به کمک دستگاه VSM در دمای اتاق ثبت شد. نتیجه حلقه پسماند این نمونه در شکل ۴-۱۶ نشان داده شده است. حلقه پسماند کوچکی برای این نمونه نیز در دمای اتاق دیده می‌شود. رفتار مشاهده شده در دمای اتاق مشخصه پارامغناطیس با کمی فاز فری مغناطیس است.



شکل ۴-۱۶ نمودار حلقه پسماند مغناطیسی برای نمونه بازپخت شده در دمای  $800^{\circ}\text{C}$ .

#### ۴-۵- بررسی نمونه بازپخت شده در دمای $900^{\circ}\text{C}$

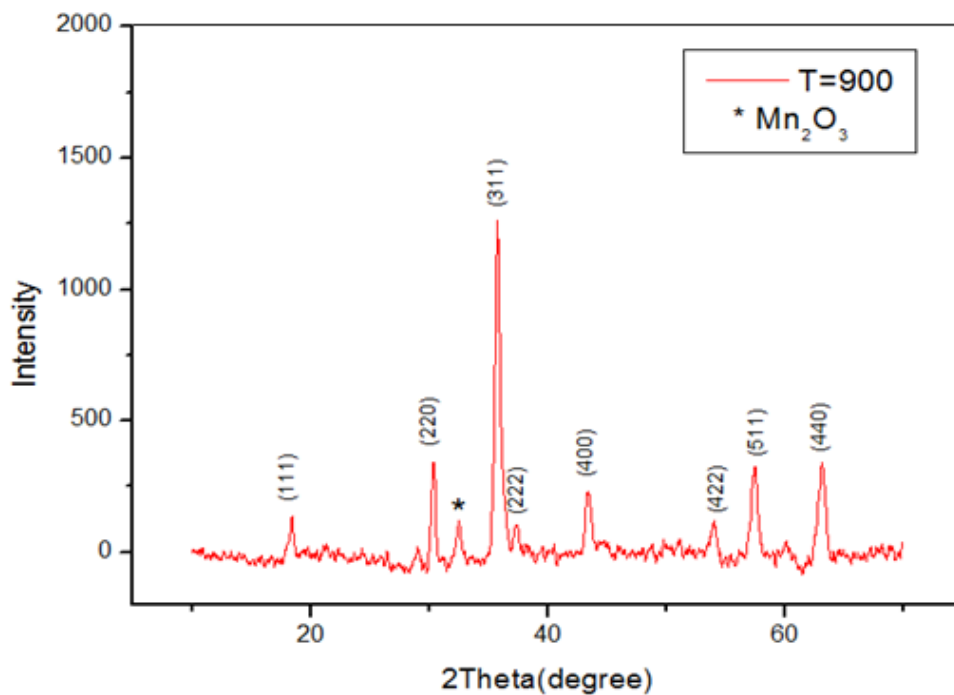
به منظور بررسی اینکه ناخالصی در دمای بازپخت بالاتر از بین می‌رود یا نه این بار نمونه پودری

$\text{NiMn}_2\text{O}_4$  در دمای بالاتر  $900^{\circ}\text{C}$  مورد بازپخت قرار گرفت.

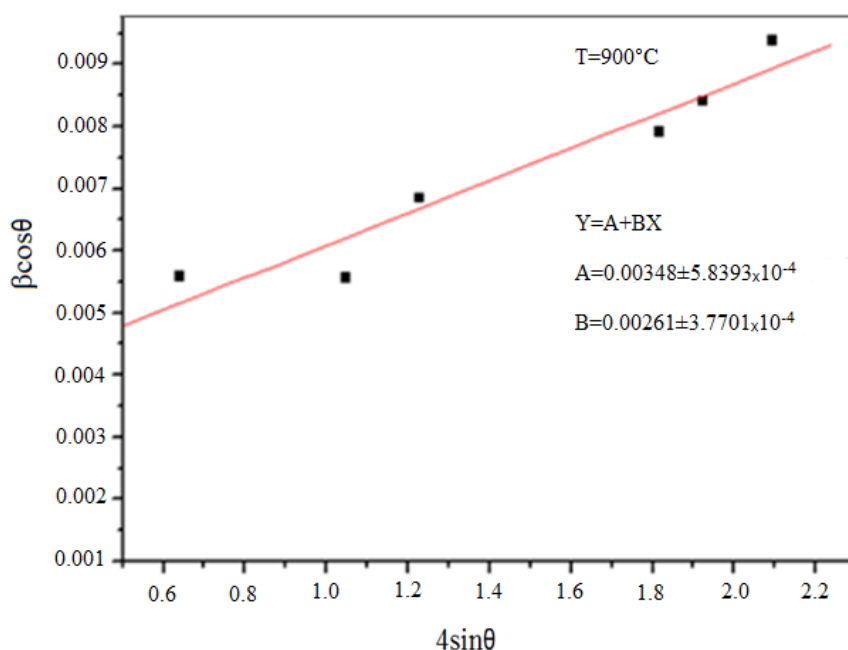
#### ۴-۵-۱- آنالیز XRD



شکل (۴-۱۷) الگوی پراش اشعه ایکس را برای نمونه بازپخت شده در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد. تمام قله‌های مشاهده شده مربوط به تشکیل فاز مکعبی  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  (کارت استاندارد ۰۰-۰۰۱-۱۱۱۰) است. و تنها یک قله کوچک ناخالصی مربوط به فاز مکعبی  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (کارت استاندارد ۰۰۲-۰۸۹۶) در موقعیت زاویه‌ای  $32^{\circ}(2\theta)$  مشاهده می‌شود. با مقایسه الگوی این نمونه با نمونه بازپخت شده در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  مشاهده می‌شود که قله پراش وابسته به ناخالصی واقع در موقعیت زاویه‌ای  $60^{\circ}(2\theta)$  این بار با افزایش دمای بازپخت به طور قابل توجهی کاهش یافته است. انتظار می‌رود با افزایش دما تا  $1000^{\circ}\text{C}$  بتوانیم به فاز خالص تر  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  دست یابیم. شکل (۴-۱۸) نمودار ویلیامسون-هال را برای محاسبه اندازه بلورک و نیز کرنش در شبکه بلوری نشان می‌دهد. مقادیر متوسط اندازه بلورک، کرنش، ثابت شبکه و درصد فاز خالص و ناخالص نمونه با استفاده از روابط مربوطه محاسبه و در جدول ۴-۶ ذکر شده است. مقادیر جدول اندکی افزایش در اندازه بلورک را با افزایش دمای بازپخت نسبت به نمونه بازپخت شده در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهند.



شکل ۴-۱۷ الگوهای پراش اشعه ایکس برای نمونه‌ی بازپخت شده در دمای  $900^{\circ}\text{C}$



شکل ۴-۱۸ نمودار ویلیامسون-هال برای نمونه بازپخت شده در دمای  $900^\circ\text{C}$

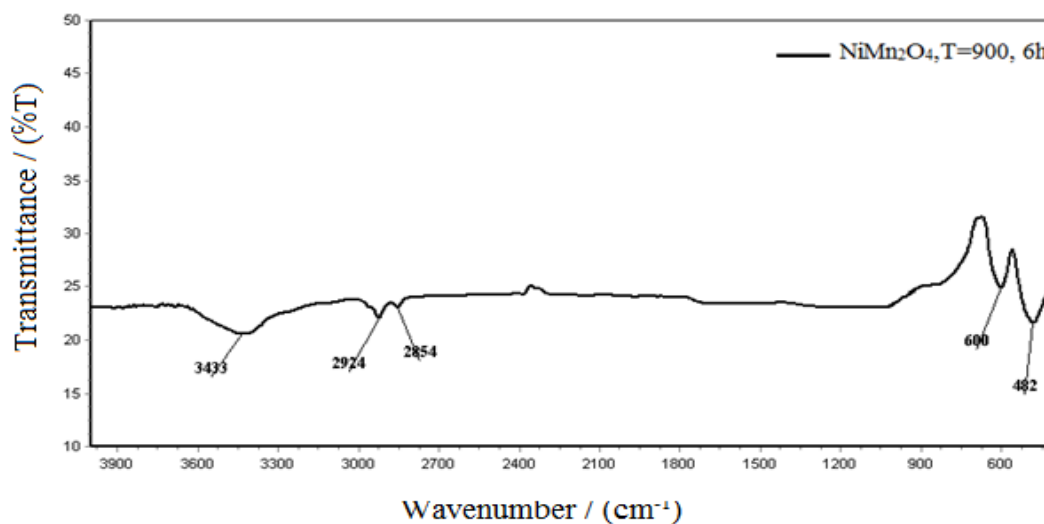
جدول ۴-۶ مقادیر متوسط اندازه بلورک، کرنش، ثابت شبکه و درصد فاز خالص و ناخالص برای نمونه بازپخت شده در دمای  $900^\circ\text{C}$

دمای بازپخت ( $^\circ\text{C}$ )	متوسط اندازه بلورک (رابطه دبای-شرر (nm))	متوسط اندازه بلورک (رابطه ویلیامسون-هال (nm))	کرنش	ثابت شبکه ( $^\circ\text{A}$ )	فاز تشکیل شده (%)		
					$\text{NiMn}_2\text{O}_4$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	$\text{Mn}_3\text{O}_4$
۹۰۰	۱۹/۹	۳۹/۸	۰/۰۰۲۶۱	۸/۳۱۲	۹۵/۲	۴/۸	-

#### ۴-۵-۲- طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)

شکل ۴-۱۹ طیف تبدیل فوریه مادون قرمز نمونه بازپخت شده در دمای  $900^\circ\text{C}$  را نشان می‌دهد. در طیف این نمونه نیز نوارهای جذبی در محدوده  $2400\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به جذب کششی H-O

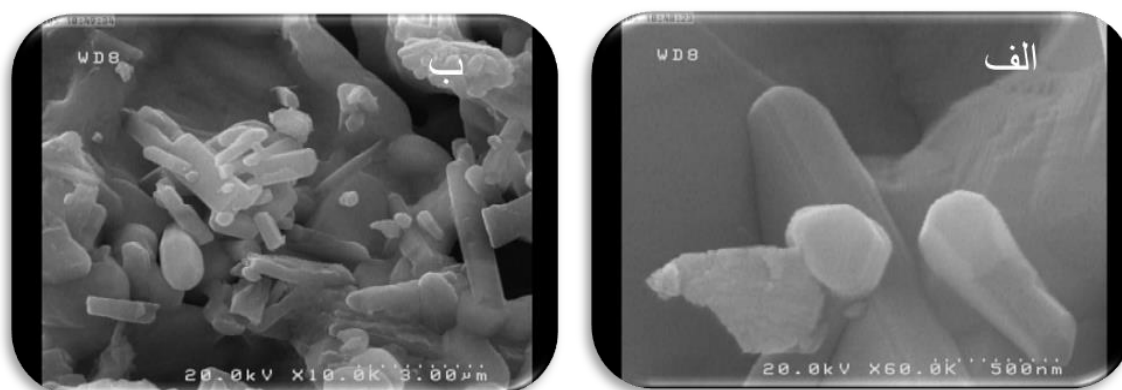
مشاهده می‌شود که به معنی حضور آب در نمونه است. دو نوار جذبی در  $600\text{cm}^{-1}$  و  $482\text{cm}^{-1}$  مربوط به تشکیل پیوند M-O (پیوند بین اکسیژن-نیکل و اکسیژن-منگنز) در ساختار  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  است.



شکل ۴-۱۹ طیف FTIR نمونه بازپخت شده در دمای  $900^\circ\text{C}$ .

#### ۴-۵-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)

برای بررسی ریخت‌شناسی نمونه بازپخت شده در دمای  $900^\circ\text{C}$  نیز تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ثبت شدند. تصاویر نوعی FESEM برای این نمونه در دو مقیاس  $500\text{nm}$  و  $3\mu\text{m}$  در شکل ۴-۲۰ نشان داده شده است.



شکل ۴-۲۰ تصاویر FESEM نمونه‌ی بازپخت شده در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶ ساعت در مقیاس الف:  $500\text{ nm}$  ب:  $3\mu\text{m}$

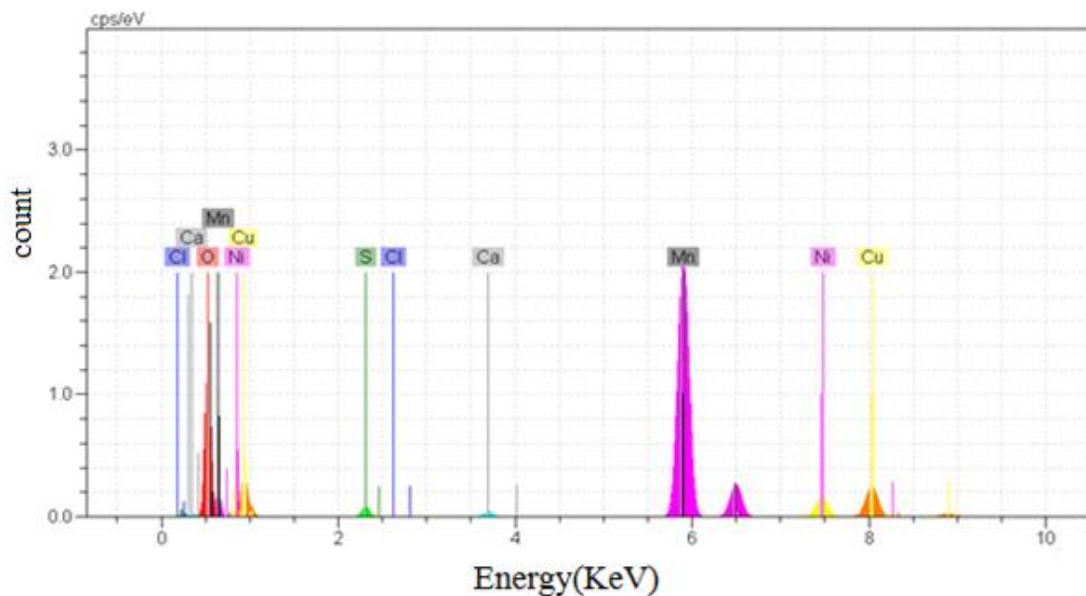
تصاویر FESEM این نمونه نشان می‌دهد که اندازه، شکل و توزیع دانه‌ها در این نمونه متفاوت از نمونه‌های قبلی است و به شکل میله‌هایی به طول حدودا  $3\mu\text{m}$  و قطر حدودا  $300\text{ nm}$  رشد نموده‌اند.

#### ۴-۵-۴- آنالیز پاشندگی انرژی پرتو ایکس (EDX)

برای مشخص نمودن ترکیب عنصری، این نمونه نیز مانند نمونه‌های قبل مورد آنالیز EDX قرار گرفت. نتایج این آنالیز در شکل ۴-۲۱ و درصد اتمی عناصر در جدول ۴-۷ نشان داده شده است.

جدول ۴-۷ درصد عناصر موجود در نمونه بازپخت شده در دمای  $900^{\circ}\text{C}$ .

عنصر	اکسیژن (O)	منگنز (Mn)	نیکل (Ni)
EDX(at%)	۵۰/۳۰	۳۵/۹۰	۴/۴۵

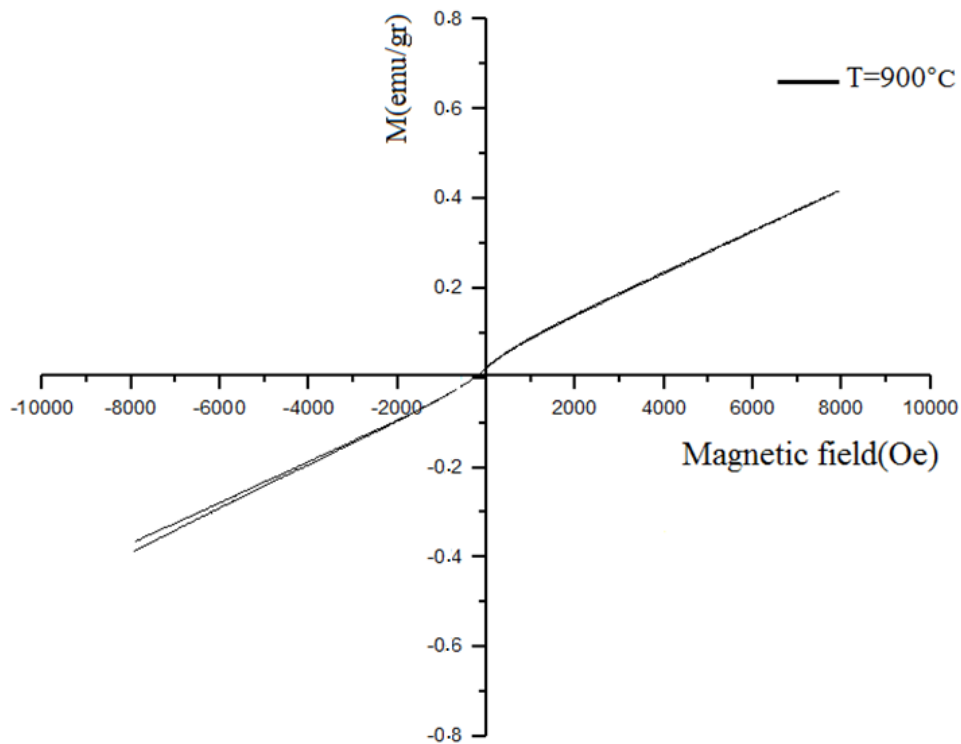


شکل ۴-۲۱ آنالیز EDX برای نمونه بازپخت شده در دمای  $900^{\circ}\text{C}$ .

نتایج آنالیز EDX نشان می‌دهد که این نمونه هم عناصر اصلی نیکل، منگنز و اکسیژن را شامل می‌شود و از میزان ناخالصی‌های موجود در نمونه اندکی کاسته شده است.

#### ۴-۵-۵- بررسی خواص مغناطیسی و حلقه پسماند

خاصیت مغناطیسی نمونه بازپخت شده در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  نیز به کمک دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی بررسی شد. حلقه پسماند این نمونه در شکل ۴-۲۲ نشان داده شده است. مغناطش این نمونه نیز با میدان به‌طور خطی تغییر می‌کند که مشخصه ماده پارامغناطیس می‌باشد.



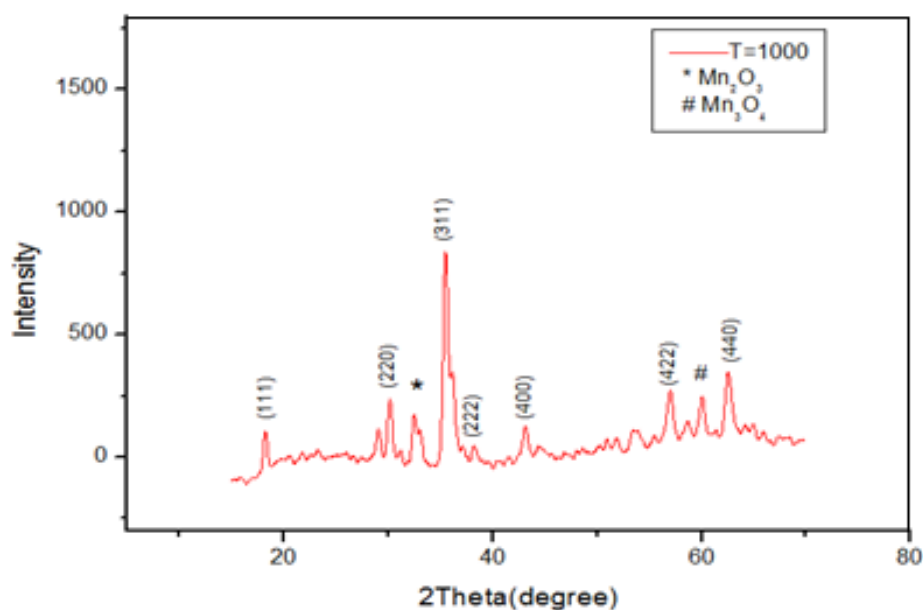
شکل ۴-۲۲ نمودار حلقه پسماند مغناطیسی برای نمونه بازپخت شده در دمای  $900^{\circ}\text{C}$ .

#### ۴-۶- بررسی نمونه بازپخت شده در دمای $1000^{\circ}\text{C}$

در ادامه خواص ساختاری و مغناطیسی نمونه پودری  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  تهیه شده و بازپخت شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  بررسی شد.

#### ۴-۶-۱- آنالیز XRD

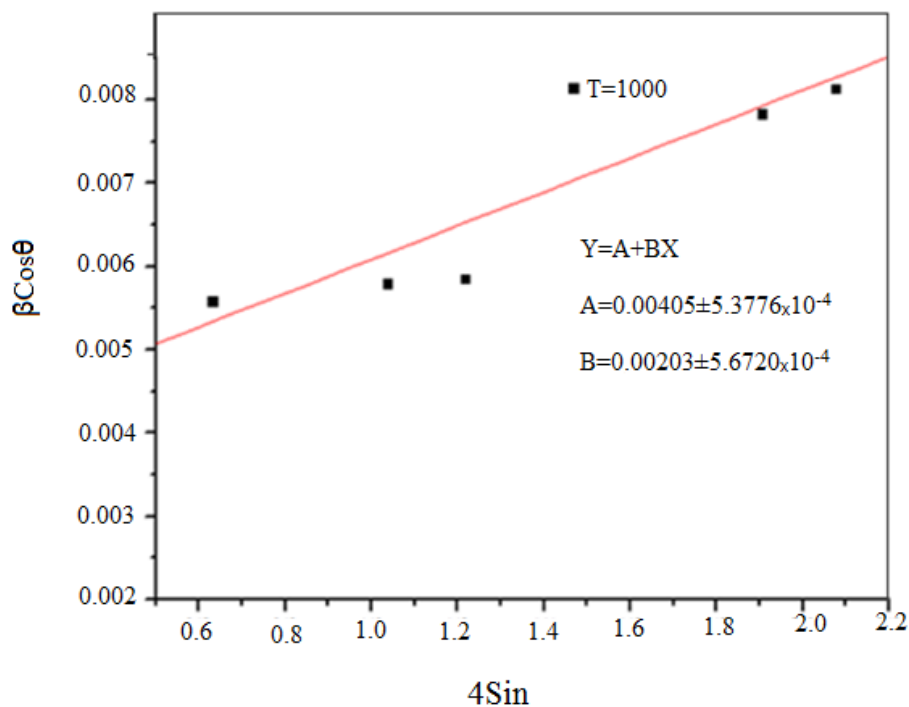
شکل ۴-۲۳ الگوی پراش اشعه ایکس را برای نمونه بازپخت شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد. قله‌های پراش الگوی XRD این نمونه نشان می‌دهد که فاز غالب نمونه، فاز مکعبی  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  (کارت استاندارد ۰۰-۰۰۱-۱۱۱۰) است. دو قله ناخالصی واقع در موقعیت زاویه‌ای  $(2\theta)32^{\circ}$  و  $(2\theta)60^{\circ}$  که به ترتیب مربوط به فازهای مکعبی  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (کارت استاندارد ۰۰-۰۰۲-۰۸۹۶) و چهارگوشی  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (کارت استاندارد ۰۱-۰۷۵-۱۵۶۰) هستند نیز در این الگو مشاهده می‌شود. بر خلاف انتظار مشاهده می‌شود که با افزایش دمای بازپخت تا  $1000^{\circ}\text{C}$  قله‌های ناخالصی واقع در  $(2\theta)32^{\circ}$  و  $(2\theta)60^{\circ}$  نیز حضور دارند.



شکل ۴-۲۳ الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه‌ی بازپخت شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$

شکل (۴-۲۴) تحلیل ویلیامسون-هال را برای نمونه بازپخت شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد. مقادیر متوسط اندازه بلورک، کرنش، ثابت شبکه و درصد فازهای تشکیل شده در جدول (۴-۸) گزارش

شده است. مقادیر به دست آمده اندکی افزایش در اندازه بلورک و کاهش در میکروکرنش را با افزایش دمای بازپخت نسبت به نمونه  $900^{\circ}\text{C}$  نشان می دهند.



شکل ۴-۲۴ تحلیل ویلیامسون-هال برای نمونه بازپخت شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶ ساعت

جدول ۴-۸ مقادیر متوسط اندازه بلورک، کرنش، ثابت شبکه و درصد فاز خالص و ناخالص برای نمونه بازپخت شده در

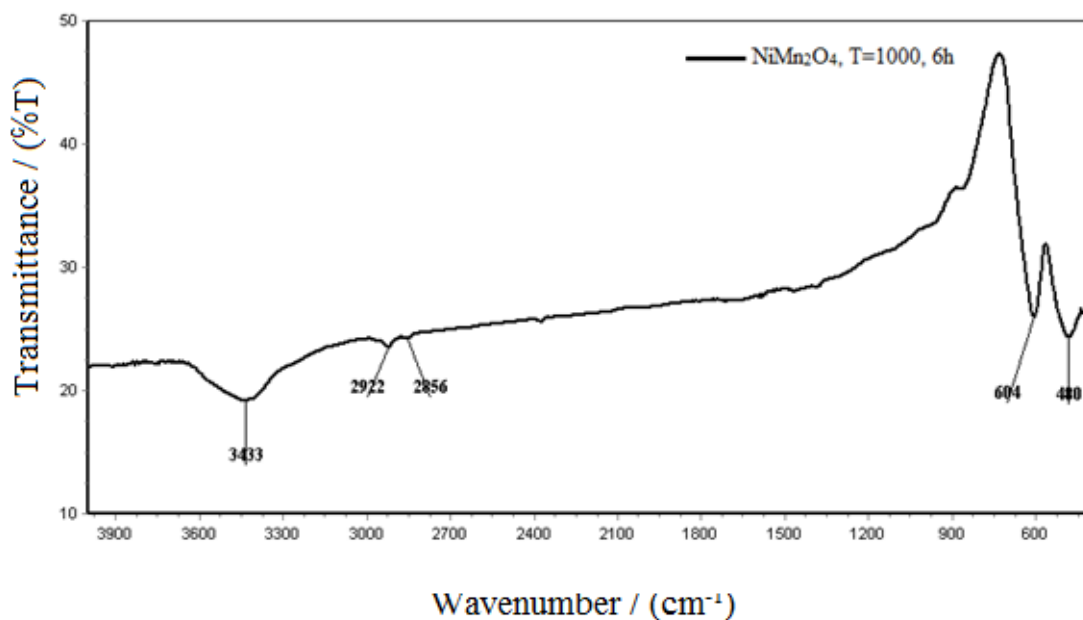
دمای  $1000^{\circ}\text{C}$

دمای بازپخت ( $^{\circ}\text{C}$ )	متوسط اندازه بلورک (رابطه دبای-شرر (nm))	متوسط اندازه بلورک (رابطه ویلیامسون-هال (nm))	کرنش	ثابت شبکه ( $^{\circ}\text{A}$ )	فاز (%)		
					$\text{NiMn}_2\text{O}_4$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	$\text{Mn}_3\text{O}_4$

۱۰۰۰	۲۰/۷۴	۳۴/۲۳	۰/۰۰۲۰۳	۸/۳۹۰	۷۸/۱	۱۴/۸	۷/۱
------	-------	-------	---------	-------	------	------	-----

#### ۴-۶-۲- طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)

شکل ۴-۲۵ طیف تبدیل فوریه مادون قرمز نمونه بازپخت شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  را نشان می‌دهد. در طیف این نمونه نیز نوارهای جذبی در محدوده  $2400-3400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به جذب کششی H-O و دو نوار جذب در  $600\text{ cm}^{-1}$  و  $482\text{ cm}^{-1}$  مربوط به تشکیل پیوندهای M-O در ساختار  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  مشاهده می‌شود.



شکل ۴-۲۵ طیف‌های FTIR نمونه بازپخت شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$ .

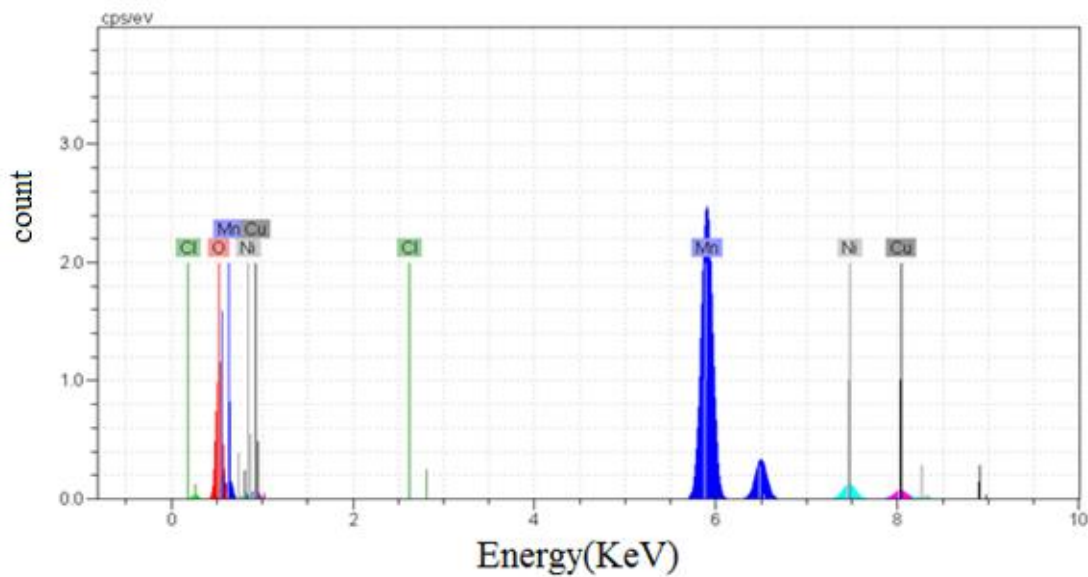
#### ۴-۶-۳- طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)



برای مشخص نمودن ترکیب عنصری، این نمونه نیز مانند نمونه‌های قبل مورد آنالیز EDX قرار گرفت. نتایج این آنالیز در شکل ۴-۲۶ و درصد عناصر در جدول ۴-۹ نشان داده شده است. نتایج آنالیز نشان می‌دهد که این نمونه هم عناصر اصلی نیکل، منگنز و اکسیژن را شامل می‌شود.

جدول ۴-۹ درصد عناصر موجود در نمونه بازپخت شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$ .

عنصر	اکسیژن (O)	منگنز (Mn)	نیکل (Ni)
at%	۴۷/۷۵	۴۵/۵۸	۴/۰۲



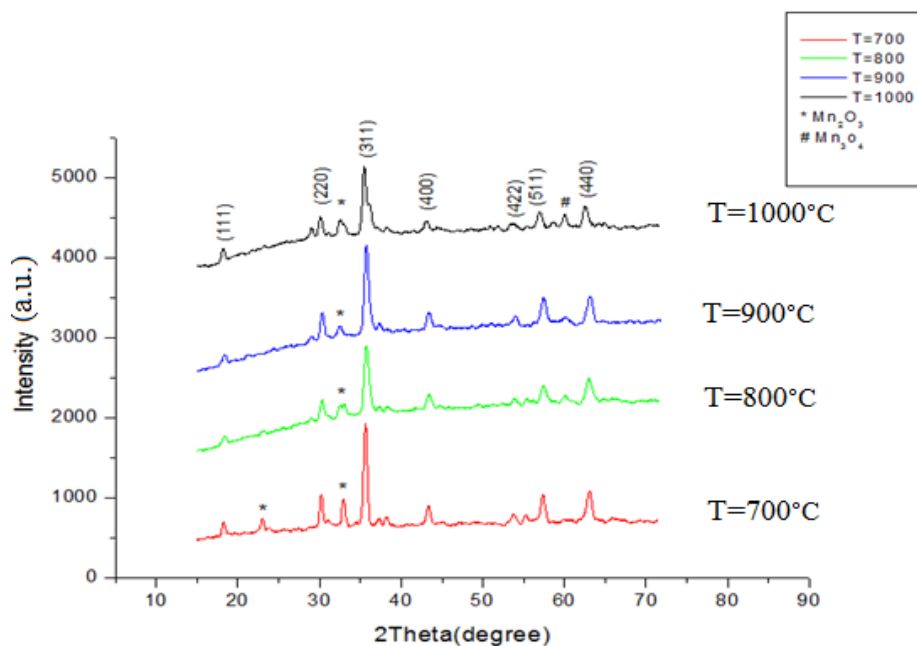
شکل ۴-۲۶ آنالیز EDX برای نمونه بازپخت شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$ .

۴-۷- جمع‌بندی

نمونه‌های پودری  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  به روش سل-ژل سنتز شدند. جهت بررسی تاثیر دمای بازپخت روی خواص ساختاری و مغناطیسی آن نمونه‌ها در دماهای  $700^\circ\text{C}$ ،  $800^\circ\text{C}$ ،  $900^\circ\text{C}$  و  $1000^\circ\text{C}$  به مدت ۶ ساعت بازپخت شدند. نمونه‌ها پس از بازپخت مورد آنالیز قرار گرفتند.

#### ۴-۷-۱- نتایج XRD

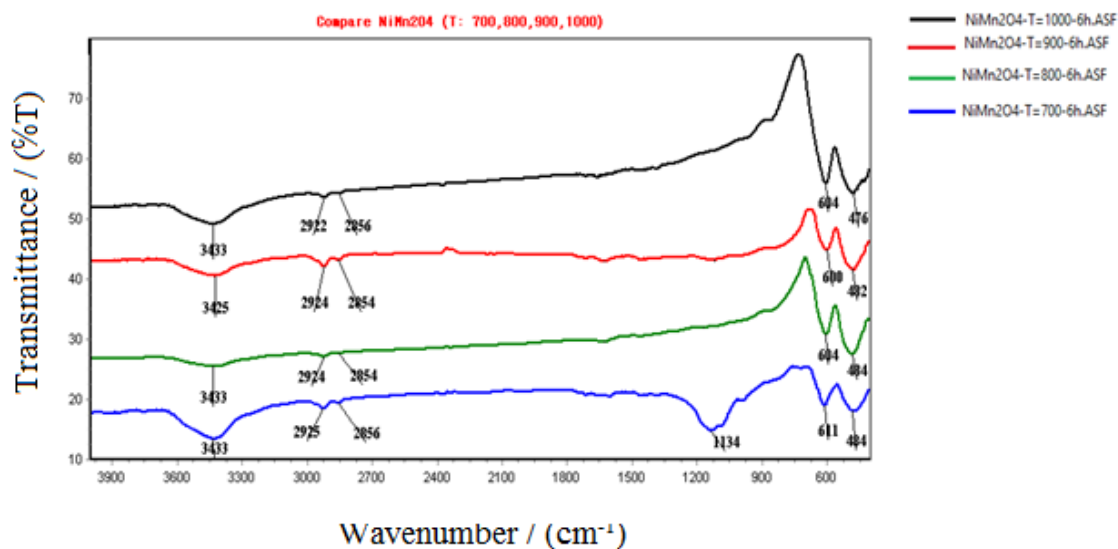
الگوهای پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های بازپخت شده در دمای  $700^\circ\text{C}$ ،  $800^\circ\text{C}$ ،  $900^\circ\text{C}$  و  $1000^\circ\text{C}$  در شکل ۴-۲۷ نشان داده شده است. با توجه به آنچه از الگوهای پراش دیده می‌شود همه نمونه‌ها دارای فاز غالب ساختار مکعبی  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  (کارت استاندارد ۱۱۱۰-۰۰۱-۰۰) هستند. در نمونه بازپخت شده در دمای  $700^\circ\text{C}$  دو قله پراش ناشی از حضور فاز ناخالص  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (کارت استاندارد ۰۸۹۶-۰۰۲-۰۰) نیز دیده می‌شود، که با افزایش دمای بازپخت تا  $900^\circ\text{C}$  از شدت قله‌های آن کاسته می‌شود. اما در نمونه‌های بازپخت شده در دمای  $1000^\circ\text{C}$  و  $800^\circ\text{C}$  فاز ثانویه مربوط به تشکیل ساختار چهارگوشی  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (کارت استاندارد ۱۵۶۰-۰۷۵-۰۱) نیز دیده می‌شود. متوسط اندازه بلورک، کرنش، ثابت شبکه و درصد فاز خالص و ناخالص برای نمونه‌ها محاسبه شد. متوسط اندازه بلورک که به کمک رابطه دبای-شرر و ویلیامسون‌هال محاسبه شد اختلاف معناداری را نشان داد. این اختلاف به معنای نقش میکروکرنش شبکه بلوری در اندازه بلورک‌ها دارد.



شکل ۴-۲۷ الگوهای پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای  $700^{\circ}\text{C}$ ،  $800^{\circ}\text{C}$ ،  $900^{\circ}\text{C}$  و  $1000^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶ ساعت

#### ۴-۷-۲- طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)

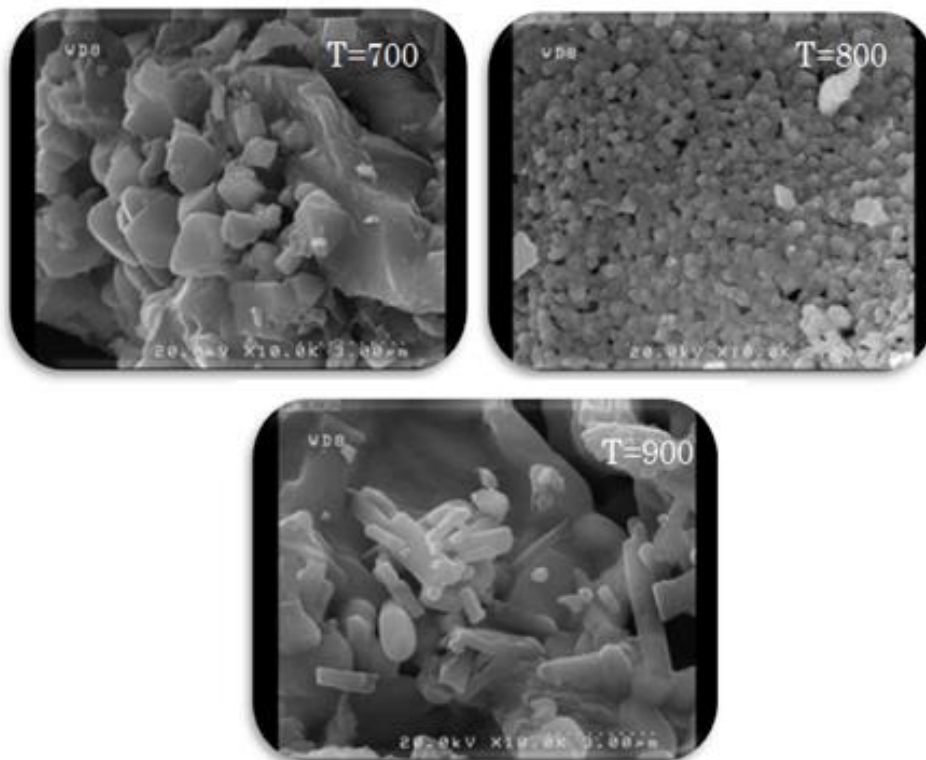
شکل (۴-۲۸) طیف‌های تبدیل فوریه مادون قرمز را برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای  $700^{\circ}\text{C}$ ،  $800^{\circ}\text{C}$ ،  $900^{\circ}\text{C}$  و  $1000^{\circ}\text{C}$  در محدوده  $4000\text{--}200\text{cm}^{-1}$  نشان می‌دهد. در همه نمونه‌ها نوار جذبی در حدود  $600\text{cm}^{-1}$  و  $482\text{cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای M-O ( $\text{Mn-O}$ ,  $\text{Ni-O}$ ) می‌باشد که به معنی تشکیل ساختار  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  است، مشاهده شدند. همچنین نوار جذبی در موقعیت  $1134\text{cm}^{-1}$  که مربوط به جذب C-O می‌باشد، با افزایش دمای بازپخت حذف شد.



شکل ۴-۲۸ نتایج طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای  $700^{\circ}\text{C}$ ،  $800^{\circ}\text{C}$  و  $900^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶ ساعت

#### ۴-۳-۴ تصاویر FE-SEM

به منظور بررسی ریخت شناسی سطح نمونه‌ها، تصاویر FE-SEM از نمونه‌ها ثبت گردید که جهت مقایسه در شکل ۴-۲۹ نشان داده شده است. مقایسه تصاویر نشان داد که نمونه بازپخت شده در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  دارای دانه‌بندی یکنواخت‌تری با اندازه متوسط دانه در حدود  $300\text{nm}$  بود و دو نمونه دیگر دارای اندازه دانه‌های بزرگتر با شکل‌های متفاوت بودند.



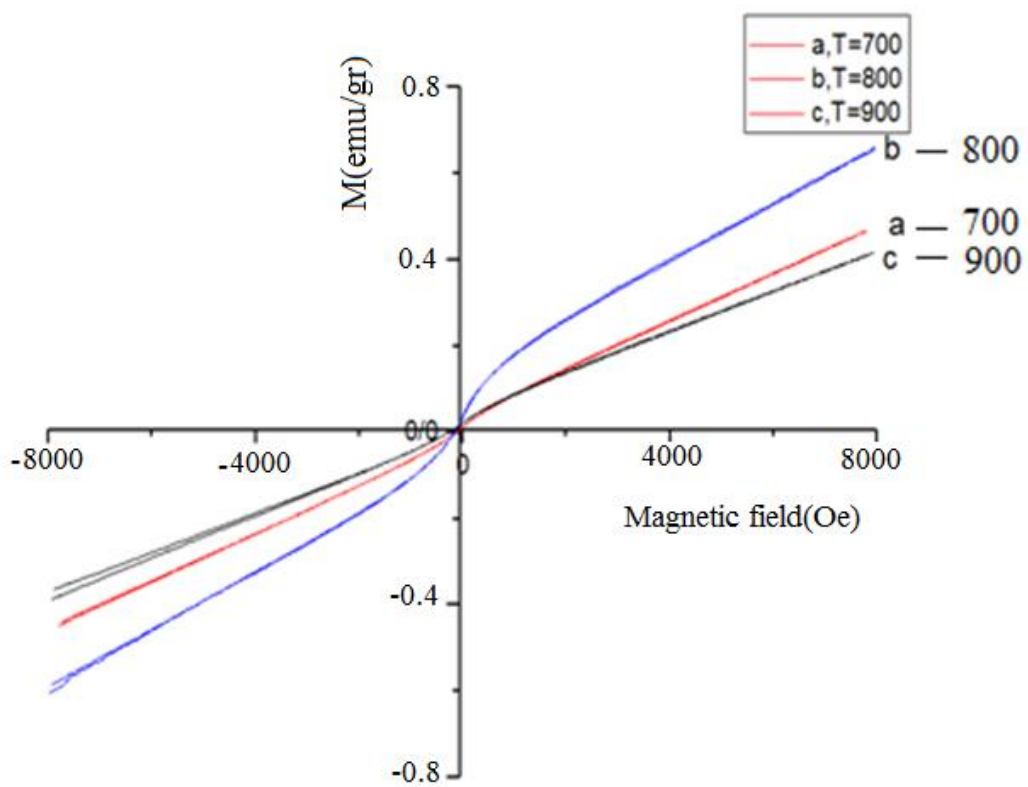
شکل ۴-۲۹ تصاویر FE-SEM برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای  $700^{\circ}\text{C}$ ،  $800^{\circ}\text{C}$  و  $900^{\circ}\text{C}$  در مقیاس  $3\mu\text{m}$ .

#### ۴-۴-۴- آنالیز پاشندگی انرژی پرتو ایکس (EDX)

به منظور مشخص نمودن ترکیب عنصری مواد، نمونه‌ها مورد آنالیز EDX قرار گرفتند. نتایج این آنالیز نشان داد که همه نمونه‌ها شامل عناصر نیکل، منگنز و اکسیژن می‌باشند، هرچند که درصد اتمی عناصر مطابق نسبت اسمی نیست.

#### ۴-۴-۵- بررسی خواص مغناطیسی و حلقه پسماند

حلقه پسماند نمونه‌های بازپخت شده در دماهای  $700^{\circ}\text{C}$ ،  $800^{\circ}\text{C}$  و  $900^{\circ}\text{C}$  در شکل ۴-۳۰ نشان داده شده است. رفتار غالب مغناطیسی نمونه فاز پارامغناطیس می‌باشد، هرچند مقدار کمی فاز فری-مغناطیس نیز مشاهده شد. نمونه بازپخت شده در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  که دارای اندازه دانه کوچکتری می‌باشد دارای مغناطش بالاتر و رفتار فری‌مغناطیس بیشتری بود.



شکل ۴-۳ نمودارهای حلقه پسماند مغناطیسی برای سه نمونه بازپخت شده در دماهای a:  $700^{\circ}\text{C}$ , b:  $800^{\circ}\text{C}$ , c:  $900^{\circ}\text{C}$

## نتیجه گیری:

در این تحقیق نانوپودرهای  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  با روش سل-ژل تهیه شدند. با انجام آنالیز XRD از نمونه بدون بازپخت و با در نظر گرفتن کارهای انجام شده بر روی  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ، برای تشکیل ساختار این ماده اقدام به بازپخت نمونه‌ها در دماهای  $700^\circ\text{C}$ ،  $800^\circ\text{C}$ ،  $900^\circ\text{C}$  و  $1000^\circ\text{C}$  نمودیم. پس از انجام آنالیز XRD به کمک دستگاه پراش پرتو ایکس مدل D8-Advance Bruker، با طول موج تابش Cu- $\text{K}\alpha_1$  ( $\lambda=0.1540\text{ nm}$ )، مشاهده شد که نمونه‌ها ساختار اسپینل با فاز مکعبی  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  که دارای کارت استاندارد ۱۱۱۰-۰۰۱-۰۰ است را با اندکی فاز ناخالصی شامل می‌شوند، که با افزایش دمای بازپخت از میزان ناخالصی کاسته و ساختار نمونه‌ها بهبود می‌یابد. به منظور پی بردن به وجود پیوند و دانستن نوع پیوند بین اتم‌ها آنالیز FTIR از نمونه‌ها به کمک دستگاه طیف سنج تبدیل فوریه مادون قرمز انجام شد. نمونه بازپخت شده در دمای  $700^\circ\text{C}$  علاوه بر پیوندهای H-O و M-O نوار جذب دیگری را در  $134\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد که با بازپخت در دماهای بالاتر این نوار جذبی از بین می‌رود و تنها نوارهای جذب واقع در محدوده  $2400\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  و همچنین نوارهای جذب واقع در اطراف  $480\text{ cm}^{-1}$  و  $610\text{ cm}^{-1}$  که به ترتیب نشان دهنده پیوندهای H-O و M-O هستند باقی می‌مانند که این نوارهای جذبی به ترتیب به معنی حضور آب در نمونه‌ها و همچنین وجود پیوند بین اکسیژن و عناصر نیکل و منگنز و در مجموع به معنی تشکیل ساختار  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  است. علاوه بر این با انجام تصویربرداری از سطح نمونه‌های بازپخت شده، مورفولوژی نمونه‌ها بررسی شد. نتایج این آنالیز دانه-بندی منظم تر و دانه‌هایی با ابعاد  $300$  نانومتر را برای نمونه بازپخت شده در دمای  $800^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد. به منظور بررسی ترکیب عنصری نمونه‌ها آنالیز EDX از نمونه‌ها انجام شد. این آنالیز برای همه نمونه‌ها نشان دهنده حضور عناصر اصلی نیکل، منگنز و اکسیژن در ساختار نمونه‌ها بود به علاوه دیده شد که با افزایش دمای بازپخت میزان ناخالصی مشاهده شده در طیف EDX برای نمونه‌ها کاهش می‌یابد. در نهایت به منظور بررسی خاصیت مغناطیسی نمونه‌ها آنالیز VSM انجام شد این

اندازه گیری در دمای اتاق انجام شد و نمودارهای مغناطش بر حسب میدان برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای  $700^{\circ}\text{C}$  و  $900^{\circ}\text{C}$  تقریباً خطی و نشان دهنده فاز پارامغناطیس/آنتی فرومغناطیس برای این نمونه‌هاست و برای نمونه بازپخت شد در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  حلقه پسماند کوچکی مشاهده شد که نشان دهنده رفتار فرو مغناطیس ضعیف این نمونه در دمای اتاق است.



## پیشنهادات:

۱- سنتز نانوذرات  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  با روش‌های دیگر مانند: هیدروترمال، اسپری و ...

۲- سنتز لایه‌های نازک  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ .

۳- بررسی خواص فوتوکاتالیستی لایه‌های نازک  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ .

۴- بررسی خواص حسگری نانوذرات  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  رشد داده شده.

## منابع و مأخذ:

1. Aaltio, I.; Liu, X.W.; Valden, M.; Lahtonen, K.; Seoderberg, O.; Ge, Y.; Hannul, S.-P., (2013), *J. of Alloys Compd.* 577S S367.
2. Yang, Z.; KO, C.; Ramanathan, S., (2011), *J. of An. Rev. Mat Res*, 41, 337.
3. Wang, J.; Zhang, J.; (2011), *J. of Mater. Sci, Eng. B* 176, 616.
4. Lisboa-Filho, P.N.; Bahout, M.; Barahona, P.; Moure, C.; Peña, O., (2005), *J. of Phys. Chem. Solids*, 66, 1206–1212.
5. Feteira, A., (2009), *J. of Am. Ceram.Soc*, 92, 967.
6. Ryu, J.; Park, D. S.; Schmidt, R., (2011), *J. of Appl. Phys.* 109, 113722
7. Boucher, P.B.; Buhl, R.; Perrin M., (1970), *J. of Phys. Chem. Solids*, 31, 363.
8. Asbrink, S.; Waskowska, A.; Drozd, M.; Talik, E., (1997), *J. of Phys. Chem. Solids*, 58, 725.
9. Nelson-Cheeseman, B.B.; Chopdekar, R.V.; Alldredge, L.M.B.; Bettinger, J.S.; Arenholz, E.; Suzuki, Y., (2007), *J. of Phys. Rev. B* 76, 220410.
10. Islam, M. S.; Catlow, C. R. A., (1988), *J. of Phys. Chem. Solids*, 119-123
11. Sickafus, K.E; Wills, J.M.; Grimes, N.W., (1999), *J. of Am. Chem. Soc.* 82, 3279-3292.
12. O'Neill, H.S.T.C.; Navrotsky, A., (1983), *J. of Am. Mineral*, 68, 181-194.
13. Blasse, G., (1964), *J. of Philips Res. Repts Suppl.* 3, 1-139.
14. Boucher, B.P.; Buhl, R.; Perrin, M., (1969), *J. of Acta Cryst*, B 25, 2326-2333
15. Boucher, B.P.; Buhl, R.; Perrin, M., (1970), *J. of Phys. Chem. Solids*, 31, 363-383.
16. Gillot, B.; Legros, R.; Metz, R.; Rousset, A., (1992), *J. of Solid State Ionics*, 51, 7-9.
17. دیتر ولث، نانومواد، ترجمه دکتر حمیدرضا رضایی، مهدی مشرف جوادی و میثاق افشار پور، انتشارات دانشگاه علم و صنعت
18. Cheong, S.-W.; Mostovoy, M., (2007), *J. of materials*, 6, 13-20

19. Niederberger M., Pinna N., (2009), “*Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application (Engineering Materials and Processes)*”, Springer.
20. Fultz, B.; Howe, J.M.,(2012), *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*:Springer Science and Business media.
21. Gates, B.; Mayers, B.; Cattle,B.; Xia, Y.,(2002), *Advanced Functional materials*, Vol.12,P,219.
22. Dabbous,S.;Nasrollah,T.B.; Ouerfelli,J.;Boubaker,K.;Amlouk,M.;Belgasem, S.,(2009), *J. of . Alloysand compounds*, Vol.487,pp.286-292.
23. Rouessac, F. and A. Rouessac, (2013), "*Chemical analysis: modern instrumentation methods and techniques*", John Wiley & Sons.
24. Holler, F.J.; D.A. Skoog, and S.R. Crouch, (2007), "*Principles of instrumental analysis*", Belmont, Thomson.
25. Energy dispersive X-Ray spectrometry, EDS Instrumentation and signal detection, Alan SandborgEDX International, INC
26. Almeida, J.M.A.; Meneses, C.T.; de Menezes, A.S.; Jardim, R.F.; Sasaki, J.M., (2008), *J. of . Magnetism and Magnetic Materials*, 320, 304–307.
27. Shen ,Yi., et al, (2002), *J. of .Phys. Chem. Solids*, 63, 947.
28. Baltzer, P.K.; White, J.G., (1958), *J. of .Appl. Phys*, 29, 445.
29. Williamsom, G.K.; Hall, W.H., (1953), *J. of .Acta Metall*, 1, 22.
30. Sbrink, S. A., et al., (1997), *J. of .Phys. Chem. Solids* 58, 725.
31. Lisboa-Filho, P.N., et al., (2004), *J. of .Mater. Chem. Phys*, 85, 377.
32. Larbi, T.; Ben said, L.; Bendaly, A.; oui, B.; Labidi, A.; Amlouk, M., (2016), *J. of .Alloys and Compounds* 686, 168-175.
33. Larbi,T.; A. Amara; L. Ben Said; B. Ouni; M. Haj Lakhdar; M. Amlouk, (2015), *J. of .Mater.Res.Bull*, 70, 254.
34. Larbi, T.; Haj Lakhdar, M. ; Amara, A.; Ouni, B. ; Boukhachem, A.; Mater, A.; Amlouk, M.,(2015), *J. of .Alloys Compd*, 626, 93.
35. Larbi, T.; Amara, A.; Ouni, B.; Inoubli, A.; Karyaoui, M.; Yumak, A.; Saadallah, F.; Boubaker, K.; Amlouk, M., (2015), *J. of .Mag. Mater*, 387, 139.

36. Ma, C.; Ren, W.; Wang, L.; Bian, L.; Xu, J.B.; Chang, A.M., (2015), *J. of Mater. Lett.* 153, 162
37. Jadhav, R.N.; Puri, V., (2009), *J. of Prog. Elect. Res. C*, 8, 149.
38. Larbi, T.; Ouni, B.; Boukhachem, A.; Boubaker, K.; Amlouk, M., (2014), *J. of Mater. Res. Bull.* 60, 457.
39. Haj Lakhdar, M.; Oun, B. i; Amlouk M., (2014), *J. of Optik*, 125, 2295.
40. Zhou, W.; Zhanga, L.; Ouyang, C.; Wu, J.; Huang, Z.; Xu, X.-F., (2014), *J. of Appl.Surf. Sci*, 311, 443
41. Ben Daly, A.; Bernardo, F.; Barisie, T.; Galopin, E.; Lemaître, A.; Maaref, M.A.; Testelin, C., (2015), *J. of Luminescence*, 158, 136
42. Hiroshi Goto; Jun Fukushima; Hirotugu Takizawa, (2016), *J. of Materials*, 9, 169
43. Yafet, Y.; Kittel, C., (1952), *J. of Phys. Rev.*, 87, 290–294.
44. Lisboa-Filho, P.N.; Bahout, M.; Barahona, P.; Moure, C.; Peña, O., (2005), *J. of Phys. Chem. Solids*, 66, 1206–1212.
45. Shen, Y.; Nakayama, T.; Arai, M.; Yanagisawa, O.; Izumi, M., (2002), *J. of Phys. Chem. Solids*, 63, 947–950.
46. Savić, S.M.; Tadić, M.; Jagličić, Z.; Vojisavljević, K.; Mancić, L.; Branković, G., (2014) *J. of Ceram. Int.*, 40, 15515–15521.
47. Zhang, L.B. Y.; Hou, W.; Zhou, Y.Q.; Gao, J.; Huang; Wu, Z.M.; Chu, J.H., (2013), *J. of Solid State Communications*, 159, 32–35
48. Hu, S.H.; Chen, J.; Hu, Z.G.; Wang, G.S.; Meng, X.J.; Chu, J.H.; Dai, N., (2004), *J. of Mater. Res. Bull*, 39, 1223.
49. Alejandra, D.; Rainer, S., (2010), *J. of European Ceramic Society*, 30, 2617–2624.
۵۰. دونالد پاویا، گری لمپمن، جورج کریز، (۱۳۹۱)، نگرشی بر طیف‌سنجی، ترجمه دکتر برهمن موثق، چاپ یازدهم، ویرایش دوم، موسسه پژوهشی تولید کتاب دانشگاهی، انتشارات علمی و فنی، ۱۸–۲۵.
51. Zhang, M.; Shaohua, G.; Zhang, L.; et al, (2013), *J. of Electrochimica Acta* 87546-553

## Abstract

In this thesis,  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  nano powders were synthesized by sol-gel method and then were annealed at  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  and  $1000^\circ\text{C}$  for 6 hours. The structural properties of the samples were analyzed using a x-ray diffraction diffractometer, a scanning electron microscope, a Fourier-transform infrared Spectrometer and a Energy-dispersive X-ray spectrometer and the magnetic property of the samples was analyzed using a vibrating-sample magnetometer . The results of the XRD analysis show the samples have a cubic spinel structure of  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ . The FTIR analysis confirms the existence of the bond between nickel and manganese elements with oxygen and forming the structure of  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ . FE-SEM images and surface morphology studies show the annealed sample at  $800^\circ\text{C}$  has uniform and smaller grain sizes. EDX analysis confirms the presence of the main elements of nickel, manganese and oxygen in the samples. Finally, the results of the VSM analysis indicates the paramagnetic / antiferromagnetic phase for annealed samples at  $700^\circ\text{C}$  and  $900^\circ\text{C}$  and a weak ferromagnetic behavior for annealed sample at  $800^\circ\text{C}$  at room temperature.

Keywords:  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ , structural properties, magnetic properties.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

MSc thesis in nano physics

**Synthesis and Characterization of NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanostructures**

By: Fatemeh Fardoostshahi

Supervisor:

Dr Mohammad E. Ghazi

Dr Morteza Izadifard

January 2018