

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای

پایان نامه کارشناسی ارشد نانو فیزیک

سنتز و مشخصه یابی نانو ساختارهای FeNi_3

نگارنده

زهرا زال نژاد

اساتید راهنما

دکتر محمدابراهیم قاضی

دکتر مرتضی ایزدی فرد

مهر ۱۳۹۹

تقدیم به

پدر بزرگم کنج نیاب زینی ام
پدرم تا هر خطی از این آموخته ایم مرجمی بر خط های دست های زحمکشش باشد
مادرم تا پانچوی هر دانه تربتی که برای یادگیری من به نام پیامبرش بالا و پائین کرد، باشد
برادرانم بهترین راهبرهای آرزوهای بزرگ و کوچکم
خواهرانم زیباترین روح دمیده شده از مادر

تقدیر و تشکر

ضمن سپاس به دوگاه ایزدمنان که به من توانایی انجام این پژوهش را داد،

بر خود لازم می‌دانم از اساتید ارجمندم جناب آقایان دکتر محمدابراهیم قاضی و دکتر مرتضی ایزدی فرد که در طول انجام این پژوهش در کمال سعه صدر و با حسن خلق و فروتنی با کمک و

حمایت ایشان باعث هر چه بهتر سرانجام این پژوهش شدند و زحمت راهنمایی این پایان نامه را بر عهده گرفتند؛ قدردانی می‌نمایم.

از خانواده عزیزم که همیشه و همه جا در تمام طول تحصیل هیچ گونه کمک مادی و معنویشان را از بنده دریغ ننموده‌اند و همواره بهترین پشتیبانانم هستند نهایت سپاس و تشکر را دارم.

از دوستان محترم جناب آقایان دکتر حسین عثقی و دکتر سعید حسامی پیدرود که زحمت داوری این پایان نامه را بر عهده گرفتند و از جناب دکتر محمدباقر رحمانی که نایند تحصیلات تکمیلی در این

پایان نامه بوده‌اند تقدیر و تشکر می‌کنم.

از تمامی اساتید مجموعه فنی‌ک که در طول تحصیل زحمت یادگیری هر گونه موارد علمی بر ما داشتند سپاسگزارم.

از مسئولین آزمایشگاه نانو جناب آقایان علی عسکری و مهدی شهیدی که علاوه بر هر نوع کمک درسی محیطی آرام و شادی را در آزمایشگاه ایجاد کردند تا در این راه سختی که پیش رو داشتیم راحت‌تر

بگذرد، تشکر می‌نمایم.

از دوستان صمیمی ام که همواره در غریبه‌ترین حالت شهر دانشجویی ام همراه و خانواده‌ای کوچک برایم بودند کمال تشکر را دارم.

از خانم بانوی باشی و اسدپور که در انجام این پایان نامه صمیمانه همراهی ام کردند سپاسگزارم.

اینجانب **زهرا زال‌نژاد** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **نانو فیزیک** دانشکده فیزیک و مهندسی

هسته‌ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه **سنتز و مشخصه یابی نانو ساختارهای FeNi_3** تحت

راهنمایی **جناب آقایان دکتر محمدابراهیم قاضی و دکتر مرتضی ایزدی** فرد متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان‌نامه 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 پایان‌نامه 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 می‌باشد 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 پایان‌نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، 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، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده‌است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود. استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

در این پایان نامه به مطالعه ساختاری، مورفولوژی سطح، خواص اپتیکی و مغناطیسی نمونه‌های FeNi_3 تهیه شده به روش آسان و کم هزینه گرماآبی پرداخته‌ایم. برای مشخصه‌یابی ساختاری نمونه‌ها از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) و طیف سنج (UV-Vis) استفاده کرده‌ایم. نمونه‌های پودری با استفاده از کلرید آهن $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، کلرید نیکل NiCl_2 ، سدیم هیدروکسید NaOH و هیدرازین هیدرات $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ تهیه شدند. طیف‌های XRD ثبت شده از نمونه‌ها نشانگر تشکیل ساختار بلوری FeNi_3 مکعبی و گروه فضایی $\text{Pm}3\text{m}$ با ثابت شبکه $a=b=c=3.537 \text{ \AA}$ می‌باشد. تصاویر FESEM حاکی از شکل‌گیری کروی نانو ذرات هستند. بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌ها نشان داد که نمونه‌ها دارای خاصیت فرومغناطیسی در دمای اتاق هستند. خواص نوری نمونه‌های تهیه شده نیز با استفاده از دستگاه طیف‌سنج نوری (UV-Vis) مطالعه و مقدار گاف نواری نمونه‌ها بسته به شرایط حدوداً در بازه $1/7-2/7$ الکترون ولت بدست آمد که نشان دهنده گاف انرژی فاز ثانویه NiFe_2O_4 در نمونه‌ها می‌باشد.

کلیدواژه: گرماآبی، فرومغناطیس، FeNi_3 ، مورفولوژی، خواص مغناطیسی

فصل اول: مقدمه‌ای بر ویژگی‌های فیزیکی FeNi_3

- ۱-۱ مقدمه ۲
- ۲-۱ مروری بر فناوری نانو ۲
- ۳-۱ تاریخچه مغناطیس ۳
- ۱-۳-۱ سیستم‌های مغناطیسی و خصوصیات آن‌ها ۳
- ۴-۱ فازهای مغناطیسی ۴
- ۱-۴-۱ مواد پارامغناطیس ۴
- ۲-۴-۱ مواد فرومغناطیس ۵
- ۳-۴-۱ مواد فری مغناطیس ۶
- ۴-۴-۱ مواد دیامغناطیس ۷
- ۵-۴-۱ مواد پادفرومغناطیس ۷
- ۶-۴-۱ حلقه پسماند ۸
- ۱-۶-۴-۱ مواد مغناطیسی نرم ۱۰
- ۲-۶-۴-۱ مواد مغناطیسی سخت ۱۰
- ۷-۴-۱ دمای کوری ۱۱
- ۵-۱ کاربرد FeNi_3 ۱۱

- ۱-۵-۱ خواص مغناطیسی نانوذرات ۱۲
- ۶-۱ آلیاژهای FeNi ۱۳
- ۷-۱ خواص ساختاری ۱۴
- ۸-۱ روش‌ها ۱۵

فصل دوم مروری بر مقالات و برخی روش‌های سنتز FeNi_3

- ۱-۲ مقدمه ۱۸
- ۲-۲ سنتز نانوذرات FeNi_3 با روش گرماآبی و بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی ۱۸
- ۱-۲-۲ بررسی خواص ساختاری ۱۹
- ۲-۲-۲ بررسی خواص مغناطیسی ۲۱
- ۳-۲-۲ سنتز نانوذرات FeNi_3 با روش حمام ترموستاتیکی در بنزیل الکل و خصوصیات الکتریکی و مغناطیسی آن ۲۱
- ۴-۲-۲ بررسی خواص ساختاری و مورفولوژی سطح ۲۲
- ۵-۲-۲ بررسی خواص مغناطیسی ۲۴
- ۳-۲ سنتز نانوذرات FeNi_3 از طریق کاهش شیمیایی با تغییر غلظت سدیم هیدروکسید و دما. ۲۶
- ۱-۳-۲ بررسی خواص ساختاری و مورفولوژی سطح ۲۷
- ۲-۳-۲ بررسی خواص مغناطیسی ۲۹

- ۴-۲ سنتز نانوذرات FeNi_3 از طریق کاهش شیمیایی ۳۰
- ۱-۴-۲ بررسی خواص ساختاری و مورفولوژی سطح ۳۱
- ۱-۱-۴-۲ بررسی تأثیر تابش با امواج فراصوت ۳۱
- ۲-۱-۴-۲ بررسی تأثیر غلظت سدیم هیدروکسید ۳۳
- ۳-۱-۴-۲ بررسی تأثیر میزان هیدرازین هیدرات ۳۵
- ۲-۴-۲ خواص مغناطیسی ۳۶

فصل سوم روش ها، دستگاه ها و ابزارهای اندازه گیری

- ۱-۳ مقدمه ۴۰
- ۲-۳ روش های رشد نانومواد ۴۰
- ۱-۲-۳ روش میکروویو ۴۰
- ۲-۲-۳ سل-ژل ۴۲
- ۳-۲-۳ گرماآبی ۴۳
- ۳-۳ دستگاه ها و روش های مشخصه یابی ۴۴
- ۱-۳-۳ پراش پرتو ایکس (XRD) ۴۴
- ۲-۳-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM) ۴۷
- ۳-۳-۳ مشخصه یابی اپتیکی (Vis-UV) ۴۸
- ۴-۳-۳ گاف نواری اپتیکی ۵۰

۴-۳ مغناطش سنج نمونه‌ی ارتعاشی (VSM) ۵۱

۵-۳ دستگاه مایکروویو ۵۲

۶-۳ کوره الکتریکی ۵۲

۷-۳ دستگاه شست و شو نمونه ۵۳

فصل چهارم روش‌های تهیه مشخصاتی نمونه‌ها، نتایج و بحث

۱-۴ مقدمه ۵۶

۲-۴ روش‌های سنتز نمونه‌ها ۵۶

۱-۲-۴ مواد اولیه ۵۶

۲-۲-۴ تهیه پودر FeNi_3 به روش گرمایی ۵۷

۱-۲-۲-۴ مطالعه خواص ساختاری نمونه‌های تهیه شده به روش گرمایی ۵۸

۳-۲-۴ تهیه پودر FeNi_3 به روش مایکروویو ۵۹

۴-۲-۴ مطالعه خواص ساختاری پودرهای تهیه شده به روش مایکروویو ۵۹

۵-۲-۴ تهیه پودر FeNi_3 به روش سل ژل ۶۰

۶-۲-۴ مطالعه خواص ساختاری پودرهای تهیه شده از روش سل ژل ۶۱

۷-۲-۴ تهیه نمونه‌ها به روش گرمایی ۶۱

۳-۴ بررسی اثر زمان پخت و تغییر غلظت بر روی خواص فیزیکی نمونه‌های تهیه شده FeNi_3 به

روش گرمایی ۶۲

- ۶۳..... ۱-۳-۴ مطالعه ساختاری نمونه‌ها
- ۶۳..... ۱-۱-۳-۴ غلظت ۵ مولار از سدیم هیدروکسید
- ۶۶..... ۲-۱-۳-۴ غلظت ۳ مولار از سدیم هیدروکسید
- ۶۸..... ۲-۳-۴ مطالعه مورفولوژی سطح نمونه‌ها
- ۶۸..... ۱-۲-۳-۴ با غلظت ۵ مولار از سدیم هیدروکسید
- ۶۹..... ۲-۲-۳-۴ با غلظت ۳ مولار از سدیم هیدروکسید
- ۷۰..... ۳-۳-۴ مطالعه خواص اپتیکی نمونه‌ها با استفاده از طیف عبور و جذب اپتیکی
- ۷۱..... ۱-۳-۳-۴ با غلظت ۵ مولار از سدیم هیدروکسید
- ۷۴..... ۲-۳-۳-۴ با غلظت ۳ مولار از سدیم هیدروکسید
- ۷۶..... ۴-۳-۴ مطالعه خواص مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی
- ۷۷..... ۱-۴-۳-۴ با غلظت ۵ مولار از سدیم هیدروکسید
- ۷۹..... ۲-۴-۳-۴ با غلظت ۳ مولار از سدیم هیدروکسید
- ۴-۴ بررسی اثر دمای پخت و تغییر غلظت بر روی خواص فیزیکی نمونه‌های تهیه شده FeNi_3 به
- ۸۱..... روش گرمایی
- ۸۲..... ۱-۴-۴ مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها
- ۸۲..... ۱-۱-۴-۴ با غلظت ۵ مولار از سدیم هیدروکسید
- ۸۵..... ۲-۱-۴-۴ با غلظت ۳ مولار از سدیم هیدروکسید
- ۸۸..... ۲-۴-۴ بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها

۸۸	 ۴-۲-۱ با غلظت ۵ مولار از سدیم هیدروکسید
۸۹	 ۴-۲-۲ با غلظت ۳ مولار از سدیم هیدروکسید
۹۰	 ۴-۳ مطالعه خواص اپتیکی نمونه‌ها با استفاده از طیف جذب اپتیکی
۹۱	 ۴-۳-۱ با غلظت ۵ مولار از سدیم هیدروکسید
۹۴	 ۴-۳-۲ با غلظت ۳ مولار از سدیم هیدروکسید
۹۷	 ۴-۴ مطالعه خواص مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی
۹۷	 ۴-۴-۱ با غلظت ۵ مولار از سدیم هیدروکسید
۹۹	 ۴-۴-۲ با غلظت ۳ مولار از سدیم هیدروکسید
۱۰۲	 ۴-۵ نتیجه گیری
۱۰۴	 ۴-۶ پیشنهادات
۱۰۵	 مراجع

فهرست اشکال

۵	 شکل ۱-۱: طرح شماتیک از جهت‌گیری گشتاورهای مغناطیسی در یک ماده پارامغناطیس
۶	 شکل ۲-۱: طرح شماتیک از جهت‌گیری گشتاورهای مغناطیسی در یک فرومغناطیس
۷	 شکل ۳-۱: طرح شماتیک از جهت‌گیری گشتاورهای مغناطیسی در یک ماده فری مغناطیس

- شکل ۴-۱: طرح شماتیک از جهت‌گیری گشتاورهای یک پادفرومغناطیس. ۸
- شکل ۵-۱: طرح‌واره‌ای از حرکت دیواره حوزه ۹
- شکل ۶-۱: حلقه پسماند برای یک ماده مغناطیسی چندحوزه ۹
- شکل ۷-۱: حلقه‌های پسماند در مواد مغناطیسی نرم و سخت ۱۰
- شکل ۸-۱: سلول واحد بلور FeNi_3 ۱۴
- شکل ۱-۲: (a) نمونه تحت دمای 70°C به مدت ۱۰ ساعت در یک سیستم باز (b) نمونه تحت دمای 180°C به مدت ۲ ساعت در اتوکلاو (c) نمونه تحت دمای 180°C به مدت ۵ ساعت در اتوکلاو (d) نمونه تحت دمای 180°C به مدت ۱۵ ساعت در اتوکلاو ۱۹
- شکل ۲-۲: TEM از نانوذرات FeNi_3 سنتز شده در دمای 180°C (a) به مدت ۲ ساعت (b) به مدت ۵ ساعت (c) به مدت ۱۵ ساعت ۲۰
- شکل ۳-۲: حلقه پسماند در دمای اتاق برای نمونه تحت دمای 180°C به مدت ۵ ساعت ۲۱
- شکل ۴-۲: الگوهای پراش اشعه ایکس FeNi_3 با هیدرازین کاهنده در بنزیل الکل (a) مخلوط $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ (b) مخلوط $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ در حضور مولکولهای سورفکتانت (SDS) (c) معرفی داده‌های FeNi_3 باکد مدنظر ۲۳
- شکل ۵-۲: تصاویر FESEM نمونه‌های آماده شده FeNi_3 نمونه ۱ (a,b)، نمونه ۲ (c,d) و نمونه ۳ (e,f) ۲۴
- شکل ۶-۲: مغناطش داده‌های اندازه‌گیری شده در دمای 300°K برای نانوذرات FeNi_3 ۲۵
- شکل ۷-۲: الگوی پراش اشعه ایکس از ریزساختارهای FeNi_3 ۲۷
- شکل ۸-۲: تصاویر FESEM نمونه ۲۸
- شکل ۹-۲: تصاویر FESEM نمونه‌ها با غلظت‌های سدیم هیدروکسید ۱ (a)، ۲ (b)، ۵ (c) و ۱۰ (d)، ۲۹

- نمونه در دمای ۸۰ و ۱۲۰ درجه سانتی گراد (e) و (f) ۲۹
- شکل ۱۰-۲: حلقه پسماند نمونه FeNi_3 در دمای اتاق با میدان کم ۳۰
- شکل ۱۱-۲: تصاویر FESEM نمونه‌های ۱(a)، ۲(b)، ۳(c) با ۰/۱۶ مول بر لیتر هیدرازین هیدرات در $\text{PH}=12/5$ و الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها (d) ۳۳
- شکل ۱۲-۲: تصاویر SEM نانوذرات باروش آلتراسونیک در PH ۱۰/۵ (a)، ۱۱/۵ (b) و ۱۲/۵ (c) با ۰/۱۶ مول بر لیتر هیدرازین هیدرات و الگوی پراش اشعه ایکس ذرات (d) ۳۴
- شکل ۱۳-۲: تصاویر SEM بانسبتهای مولی یون‌های فلزی (Fe^{2+} و Ni^{2+}) (۲:۱) a، (۳:۱) b، (۴:۱) c و الگوی پراش اشعه ایکس ۳۶
- شکل ۱۴-۲: حلقه پسماند (a) کروی و (b) صفحه‌ای ۳۶
- شکل ۱-۳: تصویر پراش پرتو ایکس (xrd) موجود در دانشگاه الزهرا ۴۷
- شکل ۲-۳: دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود ۴۸
- شکل ۳-۳: دستگاه مشخصه یابی اپتیکی (UV-Vis) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود ۴۹
- شکل ۴-۳: دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی (VSM) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود ۵۱
- شکل ۵-۳: دستگاه مایکروویو موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود ۵۲
- شکل ۶-۳: تصویر کوره واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود ۵۳
- شکل ۷-۳: دستگاه سانتریفیوژ واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود ۵۴
- شکل ۱-۴: الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های ۱۸۰ درجه و در زمان ۸ ساعت (۱) و ۱۰ ساعت (۲) ۵۹
- شکل ۲-۴: الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های بدون بازپخت (۱) و بازپخت شده در ۵۰۰ درجه

- سانتی گراد (۲) ۶۰
- شکل ۳-۴: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه تهیه شده با روش سل ژل و حلال اتانول ۶۱
- شکل ۴-۴: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های A_1 و A_2 ۶۴
- شکل ۵-۴: نمودار ویلیامسون هال نمونه A_2 ۶۵
- شکل ۶-۴: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های A_1 و A_2 ۶۶
- شکل ۷-۴: نمودار ویلیامسون هال نمونه A_3 ۶۷
- شکل ۸-۴: نمودار ویلیامسون هال نمونه A_4 ۶۷
- شکل ۹-۴: تصاویر FESEM نمونه‌های (الفوب) A_1 و (جود) A_2 ۶۹
- شکل ۱۰-۴: تصاویر FESEM نمونه‌های (الفوب) A_3 و (جود) A_4 ۷۰
- شکل ۱۱-۴: طیف‌های جذب برحسب طول موج برای نمونه‌های ۵ مولار، A_1 و A_2 ۷۱
- شکل ۱۲-۴: طیف‌های عبور برحسب طول موج برای نمونه‌های ۵ مولار، A_1 و A_2 ۷۲
- شکل ۱۳-۴: نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی (hv) نمونه A_1 ۷۲
- شکل ۱۴-۴: نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی (hv) نمونه A_2 ۷۳
- شکل ۱۵-۴: طیف‌های عبور برحسب طول موج برای نمونه‌های ۳ مولار، A_3 و A_4 ۷۴
- شکل ۱۶-۴: طیف‌های جذب برحسب طول موج برای نمونه‌های ۳ مولار، A_3 و A_4 ۷۵
- شکل ۱۷-۴: نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی (hv) نمونه A_3 ۷۵
- شکل ۱۸-۴: نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی (hv) نمونه A_4 ۷۶
- شکل ۱۹-۴: حلقه پسماند نمونه A_1 ۷۸
- شکل ۲۰-۴: حلقه پسماند نمونه A_2 (سمت چپ) و قسمت بزرگ شده حلقه در میدان‌های کم (سمت راست). ۷۸

- شکل ۲۱-۴: حلقه پسماند نمونه A_3 (سمت چپ) و قسمت بزرگ شده حلقه در میدان‌های کم (سمت راست). ۸۰
- شکل ۲۲-۴: حلقه پسماند نمونه A_4 (سمت چپ) و قسمت بزرگ شده حلقه در میدان‌های کم (سمت راست). ۸۰
- شکل ۲۳-۴: طرح الگوی پراش اشعه نمونه‌ها با غلظت ۵ مولار ۸۲
- شکل ۲۴-۴: نمودار ویلیامسون هال نمونه B_1 ۸۳
- شکل ۲۵-۴: نمودار ویلیامسون هال نمونه B_2 ۸۳
- شکل ۲۶-۴: نمودار ویلیامسون هال نمونه B_3 ۸۴
- شکل ۲۷-۴: طرح الگوی پراش نمونه‌ها با غلظت ۳ مولار ۸۵
- شکل ۲۸-۴: نمودار ویلیامسون هال برای نمونه B_4 ۸۴
- شکل ۲۹-۴: نمودار ویلیامسون هال برای نمونه B_5 ۸۴
- شکل ۳۰-۴: نمودار ویلیامسون هال برای نمونه B_6 ۸۷
- شکل ۳۱-۴: تصاویر FESEM نمونه‌ها B_1 (الفوب)، B_2 (جود) و B_3 (ذور) ۸۹
- شکل ۳۲-۴: تصاویر FESEM نمونه‌های ۳ مولار B_4 (الفوب)، B_5 (جود) و B_6 (ذور) ۹۰
- شکل ۳۳-۴: طیف‌های جذب برحسب طول موج برای نمونه‌های تهیه شده با غلظت ۵ مولار ۹۰
- شکل ۳۴-۴: طیف‌های عبور برحسب طول موج برای نمونه‌های تهیه شده با غلظت ۵ مولار ۹۲
- شکل ۳۵-۴: نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی $(h\nu)$ نمونه B_1 ۹۸
- شکل ۳۶-۴: نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی $(h\nu)$ نمونه B_2 ۹۸
- شکل ۳۷-۴: نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی $(h\nu)$ نمونه B_3 ۹۸
- شکل ۳۸-۴: طیف‌های جذب برحسب طول موج برای نمونه‌های تهیه شده با غلظت ۳ مولار ۹۰

- شکل ۴-۳۹: طیف‌های عبور برحسب طول موج برای نمونه‌های تهیه شده با غلظت ۳مولار ۹۵
- شکل ۴-۴۰: نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی (hv) نمونه B₄ ۹۸
- شکل ۴-۴۱: نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی (hv) نمونه B₅ ۹۸
- شکل ۴-۴۲: حلقه‌های پسماند نمونه‌های تهیه شده با غلظت ۵مولار (سمت چپ) قسمت بزرگ شده حلقه‌ها در میدانهای کم (سمت راست) ۹۸
- شکل ۴-۴۳: حلقه‌های پسماند نمونه‌های تهیه شده با غلظت ۳مولار (سمت چپ) و قسمت بزرگ شده حلقه‌ها در میدانهای کم (سمت راست) ۱۰۱

فهرست جداول

- جدول ۲-۱: خواص مغناطیسی و اندازه بلورک و اندازه دانه نمونه‌های ۱-۳ ۲۶
- جدول ۲-۲: مقادیر مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی ۳۷
- جدول ۴-۱: لیست مواد شیمیایی مورد استفاده ۵۷
- جدول ۴-۲: مشخصات نمونه‌های FeNi₃ مورد مطالعه ۶۳
- جدول ۴-۳: مقادیر اندازه متوسط دانه، کرنش و ثابت شبکه نمونه A₂ ۶۵
- جدول ۴-۴: مقادیر ثابت شبکه، اندازه متوسط بلورک‌ها، درصد خلوص و کرنش نمونه های A₃، A₄ ۶۸
- جدول ۴-۵: مقادیر مغناطش اشباع ، مغناطش باقیمانده و میدان وادارندگی نمونه A₂ ۷۹
- جدول ۴-۶: مقادیر مغناطش اشباع ، مغناطش باقیمانده و نیروی وادارندگی نمونه‌های A₃، A₄ ۸۰
- جدول ۴-۷: مشخصات نمونه‌های FeNi₃ ۸۱

جدول ۴-۸: کرنش، اندازه متوسط بلورک و ثابت شبکه نمونه‌ها ۸۴

جدول ۴-۹: اندازه متوسط بلورک، ثابت شبکه و کرنش نمونه‌ها ۸۷

جدول ۴-۱۰: مقادیر مغناطش اشباع و مغناطش باقیمانده و نیروی وادارندگی ۹۹

جدول ۴-۱۱: مقادیر مغناطش اشباع و مغناطش باقیمانده و نیروی وادارندگی ۱۰۰

۱ فصل اول

مقدمه ای بروشکی های فنریکی FeNi_3

۱-۱ مقدمه

در سال‌های اخیر، نانوفناوری به یکی از مهم‌ترین و مهیج‌ترین زمینه‌های پیشرو در علم فیزیک، شیمی، مهندسی و زیست‌شناسی تبدیل شده است و نویدبخش آن است که در آینده‌ای نزدیک موفقیت‌های زیادی پیش‌روی ما قرار خواهد گرفت به‌طوری که در گستره‌ی وسیعی از کاربردها جهت‌گیری پیشرفت‌های فنی را تغییر خواهد داد.

۲-۱ مروری بر فناوری نانو

پیشوند نانو در عبارت «نانوفناوری» به معنی یک میلیاردم (10^{-9}) است. نانوفناوری با ساختارهای مختلف ماده که دارای ابعادی از مرتبه‌ی یک میلیاردم متر هستند؛ سروکار دارد. رابرت بویل^۱، در کتاب شیمیدان شکاک که در سال ۱۶۶۱ انتشار یافت، عقیده‌ی ارسطو مبنی بر اینکه ماده از چهار عنصر خاک، آتش، آب، هوا تشکیل شده است، مورد انتقاد قرار داده است. بویل عقیده دارد که ذرات ریز ماده به روش‌های مختلفی بهم متصل می‌شوند تا آنچه که او جسمک^۲ نامیده است، تشکیل شود. او به «جرم‌های بسیار ریز یا خوشه‌هایی که به آسانی قابل تجزیه به ذراتی که آن‌ها را تشکیل داده اند، نیستند» اشاره می‌کند. ریچارد فایمن^۳، در سال ۱۹۶۰، در گردهمایی انجمن فیزیک آمریکا یک سخنرانی نظری و پیشگویانه با عنوان «فضای زیادی در سطوح پایین وجود دارد» بیان کرد که در آن فرضیه‌ای راجع به امکان و ظرفیت موادی با اندازه‌ی نانو مطرح شده بود. او خطوط حکاکی شده با پهنای چند اتم را که به کمک باریکه‌ای از الکترون‌ها ایجاد شده بود، تصور و امکان لیتوگرافی با باریکه‌ای از الکترونی را که امروزه برای ساختن تراشه‌های سیلیکونی استفاده می‌شود، پیش‌بینی کرده بود. او پیشنهاد کرده بود که اتم‌های منفرد برای ساختن ساختارهای کوچک

^۱ Robert Boyle

^۲ Corpuscle

^۳ Richard Feynman

جدیدی که خواص بسیار متفاوتی دارند، به کار برده شود. هم‌اکنون این پیشنهاد با استفاده از میکروسکوپ تونلی روبشی انجام شده است.

اگرچه فایمن سخنرانی نظری‌اش را در سال ۱۹۶۰ ارائه کرد، فعالیت‌های تجربی روی ذرات ریز فلزی در دهه‌های ۱۹۵۰ و ۱۹۶۰ وجود داشت. در آن زمان به این فعالیت‌ها «نانوفناوری» نمی‌گفتند و تعداد این آزمایش‌ها هم انگشت‌شمار بود. گرایش به نانوفناوری بین سال‌های ۱۹۹۶ تا ۱۹۹۷ افزایش یافت. در آن زمان با همکاری مرکز ارزیابی فناوری و به وسیله‌ی بنیاد ملی علوم آمریکا و دیگر مؤسسات وابسته، گروهی بنیانگذار شد که پژوهشی درباره‌ی چگونگی تحقیق و پیشرفت نانوفناوری در جهان را برعهده گرفت [۱].

۳-۱ تاریخچه مغناطیس

سرگذشت مغناطیس باکشف یک ماده‌ی معدنی بنام مگنتایت (Fe_2O_4) به عنوان اولین ماده‌ی مغناطیسی شناخته شده توسط بشر، آغاز گردید. هرچند تاریخچه‌ی اولیه‌ی مغناطیس مبهم است ولی بی‌گمان به ۲۵۰۰ سال قبل باز می‌گردد. اولین مطالعات واقعا علمی مغناطیس به وسیله فردی انگلیسی بنام ویلیام گیلبرت انجام شده است..

مغناطیس از گسترده‌ترین شاخه‌های علم فیزیک می‌باشد که با توجه به پیشرفت‌های جدید علم‌وفن‌آوری، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار دارد. پژوهشگران همواره در پی مواد مغناطیسی جدید هستند که دارای کاربردهای مفید و قابل استفاده در صنعت می‌باشند [۲].

۱-۳-۱ سیستم‌های مغناطیسی و خصوصیات آن‌ها

اولین سوالی که ذهن ما را درگیر می‌کند این است که کدام یک از اتم‌های جدول تناوبی مغناطیسی هستند؟ اتم‌هایی که مدارهای ناکامل (غیرپر) دارند، دارای گشتاور مغناطیسی هستند. در این اتم‌ها تعداد الکترون‌ها

فرد است و الکترون موجود در مدار ناکامل (غیرپر) به اتم، یک اسپین و در نتیجه یک گشتاور مغناطیسی می‌دهد. الکترون‌هایی که در مدار پر قرار دارند زوج هستند و هر دو الکترون دارای اسپین‌هایی در مخالف جهت هم هستند، به طوری که مجموع گشتاورهای مغناطیسی آن‌ها صفر می‌شود.

در نتیجه اتم‌هایی با مدارهای پر هیچ گشتاور مغناطیسی ندارند. ترکیب‌هایی که از اتم‌های مغناطیسی تشکیل شده‌اند لزوماً مغناطیسی نیستند. ترکیب‌هایی که اجزای اتمی آن‌ها دارای مدارهای خارجی پرنشده-اند، به این دلیل که الکترون‌های مدار خارجی با اسپین‌های مخالف جفت شده و گشتاور کل خنثی می‌شود لزوماً مغناطیسی نیستند. البته چنین جفت شدگی‌ای در ترکیب‌هایی که اجزاء آن‌ها دارای مدار داخلی پرنشده‌اند، وجود ندارد. این دسته‌ی آخر از اتم‌ها شامل عناصر واسطه و عناصر خاکی نادر می‌باشد [۳].

۴-۱ فازهای مغناطیسی

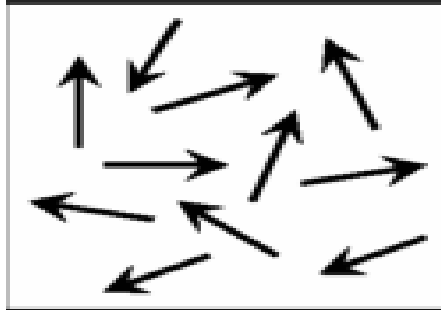
مواد مغناطیسی را با توجه به رفتاری که در مقابل میدان مغناطیسی اعمالی خارجی که وابسته به پاسخ مغناطش و گشتاورهای مغناطیسی هر فاز دارد می‌توان تقسیم بندی کرد [۴] در ادامه به اختصار به هر کدام پرداخته‌ایم.

۱-۴-۱ مواد پارامغناطیس

مواد پارامغناطیس از اتم‌هایی که گشتاور مغناطیسی دائمی اتمی دارند و هیچ برهمکنش متقابلی بر روی یکدیگر نداشته و دارای جهت‌های کاتوره‌ای هستند، مطابق شکل (۱-۱) تشکیل شده‌اند. خاصیت پارامغناطیس بدلیل وجود الکترون‌های جفت نشده در یک اوربیتال است ولی می‌توانند با تأثیرپذیری از یک میدان خارجی، دارای مغناطش کوچک و مثبتی شوند. مغناطش که بصورت گشتاور مغناطیسی بر واحد حجم تعریف می‌شود با رابطه (۱-۱) تعریف می‌شود:

$$M = \chi H \quad (1-1)$$

که در این رابطه χ پذیرفتاری مغناطیسی و H میدان مغناطیسی اعمالی می‌باشد. اگر ماده ای پذیرفتاری مغناطیسی مثبت، و کوچک از خود نشان دهد در دسته مواد پارامغناطیس قرار می‌گیرند [۵].



شکل ۱-۱: طرح شماتیک از جهت‌گیری گشتاورهای مغناطیسی در یک ماده پارامغناطیس [۷]

مطابق نظریه کوری-ویس پذیرفتاری مغناطیسی یک ماده با استفاده از رابطه (۱-۲) محاسبه می‌شود:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1-2)$$

که در این رابطه C ثابت کوری و T دما می‌باشد.

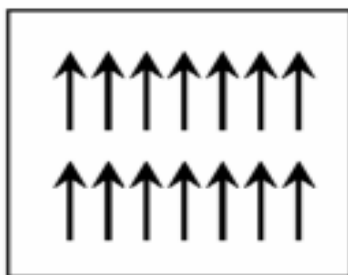
۱-۴-۲ مواد فرومغناطیس

با توجه به فرضیه ویس، موادی که در غیاب میدان مغناطیسی خارجی دارای حوزه‌های مغناطیسی هستند و هر حوزه دارای جهت‌گیری متفاوت است، دارای مغناطش خود بخودی اند. گشتاورهای مغناطیسی آن برخلاف مواد پارامغناطیس با هم بر هم کنش می‌کنند و با اعمال میدان خارجی مغناطش هم‌جهت شده و ماده به اشباع مغناطیسی خواهد رسید. آهن، نیکل و کبالت از جمله مواد فرومغناطیسی می‌باشند. باور بر این است که بر هم کنش تبدالی در این مواد منجر به موازی شدن جهت اسپین‌ها می‌شود. این بر هم کنش

توسط هامیلتونی هایزنبرگ^۱ با رابطه (۳-۱) بیان می‌شود:

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

در این رابطه δ_{ij} انتگرال تبادلی، S_i و S_j به ترتیب اسپین‌های یون‌های واقع در محل i ام و j ام می‌باشند. اگر در رابطه ۳-۱ انتگرال تبادلی بزرگتر از صفر ($\delta > 0$) فرومغناطیس و در غیر این صورت در دسته پادفرومغناطیس قرار خواهد گرفت [۶].



شکل ۲-۱: طرح شماتیک از جهت‌گیری گشتاورهای مغناطیسی در یک فرومغناطیس [۷]

همانطور که در شکل ۲-۱ می‌بینیم گشتاورهای اتمی هم‌راستا هستند که طبق نظریه ویس خاصیت فرومغناطیسی ناشی از یک میدان مولکولی قوی است، این گفته را به نوعی می‌توان همان نیروهای تبادلی در نظر گرفت، بطوریکه انرژی تبادلی در یک سیستم باعث هم‌راستایی و موازی شدن جهت اسپینی و در نتیجه خاصیت فرومغناطیسی است.

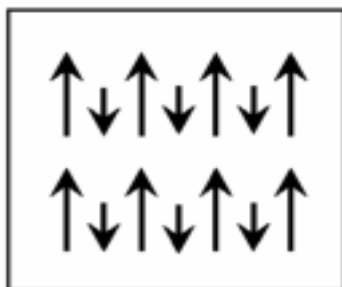
۳-۴-۱ مواد فری مغناطیس

مواد فری مغناطیس شبیه فرومغناطیس‌ها هستند، مغناطش خودبخودی قابل توجهی در دمای اتاق از خود نشان می‌دهند و این واقعیت مهم‌ترین دلیل اهمیت صنعتی آن‌ها می‌شود. آرایش گشتاور مغناطیسی به گونه‌ای است که می‌توان بصورت دو زیر شبکه با گشتاورهای پادموازی در نظر گرفت، که در این صورت

^۱ Heisenberg Hamiltonian

مغناطش خالص ماده بدلیل بزرگتر بودن مغناطش کل در یک جهت نسبت به جهت دیگر صفر نیست. مغناطش اشباع این مواد کمتر از مواد فرومغناطیس می باشد.

در این مواد نیز مشابه مواد فرومغناطیس، نیروهای تبادلی نقش اساسی را دارند و مغناطش خود به خودی آن ها در دمای کوری T_c ناپدید شده و سپس پارامغناطیس می شوند.



شکل ۳-۱: طرح شماتیک از جهت گیری گشتاورهای مغناطیسی در یک ماده فری مغناطیس [۷]

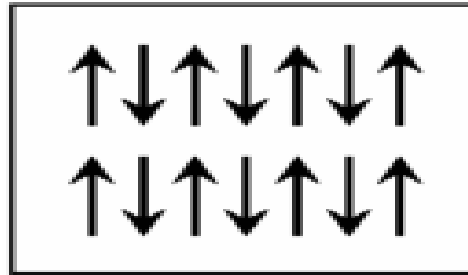
۴-۴-۱ مواد دیامغناطیس

در این نوع ماده اتم ها هیچ گشتاور مغناطیسی را دارا نبوده و با قرار گرفتن در میدان مغناطیسی خارجی دارای گشتاور مغناطیسی القایی در خلاف جهت میدان خارجی می شوند و آن را تضعیف می کنند. تمامی مواد این خاصیت را دارند اما بدلیل ضعیف بودن در مقابل دیگر مغناطش ها، از آن صرف نظر می شود. اگر پذیرفتاری مغناطیسی یک ماده منفی باشد یعنی ($\chi < 0$) در این صورت این ماده دیامغناطیس است.

۴-۴-۲ مواد پادفرومغناطیس

مواد پادفرومغناطیس به دلیل اینکه اسپین هایی با جهت مخالف دارند می توان بصورت دو زیر شبکه با گشتاورهای اتمی پادموازی در نظر بگیریم بطوری که میدان مولکولی برای هر زیر شبکه متناسب با مغناطش زیر شبکه دیگری باشد. به دلیل آرایش اسپینی این مواد، جهت گیری مغناطش در غیاب میدان خارجی به طوری است که مغناطش کل صفر می شود. حالت پادفرومغناطیس زمانی اتفاق می افتد که انتگرال تبادلی

کوچکتر از صفر ($\delta < 0$) باشد.



شکل ۴-۱: طرح شماتیک از جهت‌گیری گشتاورهای یک پادفرومغناطیس [۷]

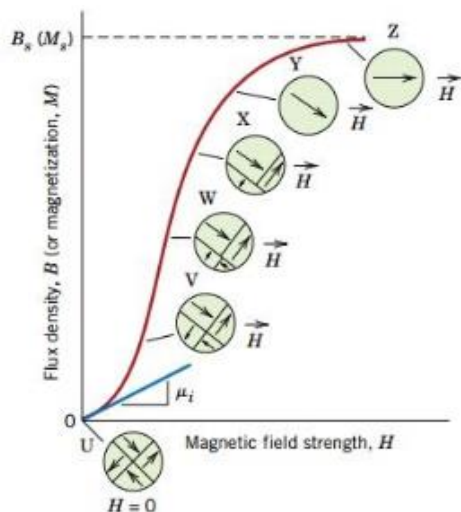
۱-۴-۶ حلقه پسماند^۱

اگر یک میدان مغناطیسی به یک ماده فرومغناطیس اعمال شود، باعث حرکت دیواره‌های حوزه می‌شود تا حجم کل این حوزه‌ها که دارای مغناطش M_s هستند تقریباً هم جهت میدان مغناطیسی H شود [۷]. سپس با کاهش میدان مغناطیسی اعمالی تغییرات مغناطش مواد مغناطیسی، از رفتار قبلی خود پیروی نمی‌کند، بلکه بخاطر ناهمسانگردی مغناطیسی موجود در ماده، مقداری انرژی را در خود ذخیره می‌کند. بنابراین وقتی میدان اعمالی را به صفر برسانیم؛ مغناطش در ماده صفر نمی‌شود و دارای مقدار خاصی است که به آن مغناطش پسماند^۲ (M_r) گفته می‌شود (شکل ۴-۵). با کاهش بیشتر میدان به سمت مقادیر منفی، مغناطش کم‌کم کاهش می‌یابد و با رسیدن میدان به یک مقدار منفی، خاصیت مغناطیسی ماده (مغناطش) کاملاً از بین می‌رود، که این میدان را با H_c نشان می‌دهند و به میدان وادارندگی معروف است. با کاهش بیشتر میدان اعمالی، مغناطش منفی می‌شود و در نهایت می‌تواند به مقدار اشباع منفی خود برسد. شکل

^۱ Hysteresis loop

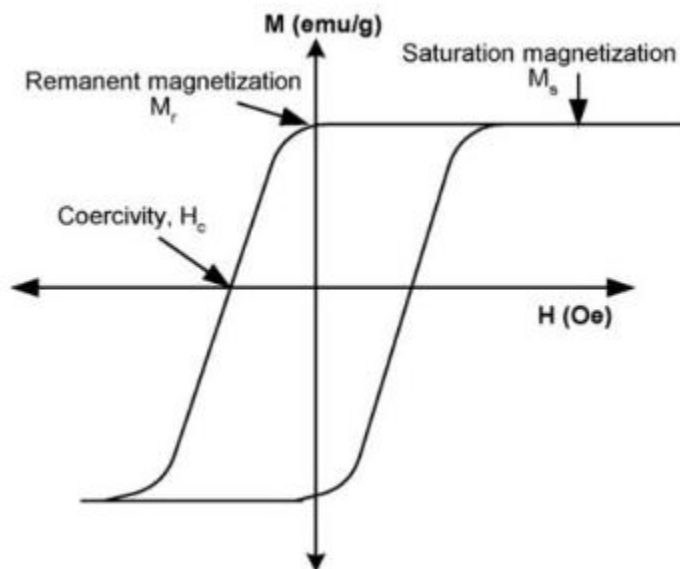
^۲ Remanent magnetization

حلقه پسماند می‌تواند با افزایش مجدد میدان به سمت مقادیر مثبت، کامل شود. نیروی وادرننگی عبارتست از میدان معکوسی که برای کاهش مغناطش به صفر نیاز است [۲].



شکل ۵-۱: طرح‌واره‌ای از حرکت دیواره حوزه [۱۰]

می‌توان مواد فرومغناطیس و فری مغناطیس را از نظر رفتارشان در میدان مغناطیسی، به دو گروه مواد مغناطیسی نرم و سخت تقسیم بندی کرد [۸].



شکل ۶-۱: حلقه پسماند برای یک ماده مغناطیسی چندحوزه [۸]

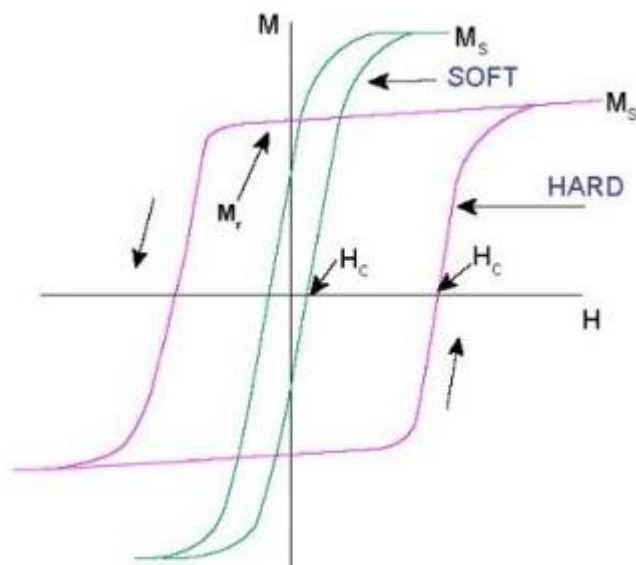
۱-۴-۶-۱ مواد مغناطیسی نرم

با اعمال میدان مغناطیسی کوچک به راحتی می توان مواد مغناطیسی نرم را مغناطیسی کرد و با قطع میدان، سریعاً گشتاور مغناطیسی خود را از دست می دهند. به عبارتی این مواد دارای نیروی وادارندگی (H_c) پایینی هستند. این مواد همچنین دارای اشباع مغناطیسی بالا (M_s) و گشتاور پسماند (M_r) پایین اند [۲].

مواد مغناطیسی نرم در جاهایی که به تغییر سریع گشتاور مغناطیسی با اعمال میدان مغناطیسی کوچک نیاز است مورد استفاده می گیرد.

۱-۴-۶-۲ مواد مغناطیسی سخت

مواد مغناطیسی سخت برخلاف مواد مغناطیسی نرم به آسانی، مغناطیسی نمی شوند و به میدان مغناطیسی اعمالی بزرگتری، جهت مغناطیسی کردن آنها نیاز است. این مواد خاصیت مغناطیسی را می توانند تا مدت ها پس از قطع میدان مغناطیسی در خود حفظ کنند. همچنین دارای نیروی وادارندگی بالایی هستند (شکل ۱-۷). کاربرد این مواد در آهنرباهای دائمی و حافظه های مغناطیسی است [۲].



شکل ۱-۷: حلقه های پسماند در مواد مغناطیسی نرم و سخت [۲]

۱-۴-۷ دمای کوری^۱

در مواد فرومغناطیس و فری مغناطیس در یک دمای مشخص به نام دمای کوری، انرژی گرمایی محیط بر مغناطش خودبه‌خودی غلبه کرده و ماده پارامغناطیس می‌شود [۹]. به عبارتی با بالا رفتن دما، میزان حرکت حرارتی اتم‌ها افزایش پیدا می‌کند و در نتیجه آن، گشتاورهای مغناطیسی اتمی می‌توانند آزادانه بچرخند. با افزایش دما، مغناطش اشباع به تدریج کاهش می‌یابد تا جایی که در دمای کوری به صفر می‌رسد [۱۰]. دمای کوری به شدت به همپوشانی توابع موج و زاویه بین اتم‌های مغناطیسی بستگی دارد و با کاهش همپوشانی اوربیتالی و کاهش زاویه پیوندی، کاهش پیدا می‌کند. همچنین با کاهش ابعاد ماده و افزایش نسبت سطح به حجم و عیوب^۲ در آن (به عنوان مثال ایجاد یک ماده نانو ساختار)، مقدار کمی دمای کوری ماده کاهش می‌یابد که دلیل آن کاهش درجه تقارن و پیوندهای مؤثر مغناطیسی می‌باشد [۹].

۱-۵ کاربرد FeNi_3

FeNi_3 یکی از پرکاربردترین مواد مغناطیسی با اشباع مغناطیسی بالا، نفوذپذیری زیاد و دمای کوری بالا است که بطور گسترده در جذب کننده‌های موج الکترومغناطیسی، آنتن‌ها، حسگرهای مغناطیسی و محرک‌ها، کاتالیزورها و سیستم‌های ضبط مغناطیسی، مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۱، ۱۲]. علاوه بر این، وقتی با خواص دی‌الکتریک گرافیت ترکیب شده و تشکیل نانو کامپوزیت‌ها را می‌دهد می‌تواند عملکرد عالی در جذب امواج میکروویو داشته باشد [۱۳]. از کاربردهای دیگر این ترکیب، کاتالیزور مغناطیسی [۱۴]، درمان و تجزیه و تحلیل زیست پزشکی [۱۵]، رسانه ذخیره سازی مغناطیسی با چگالی بالا می‌باشند [۱۶].

^۱ curie

^۲ Defects

۱-۵-۱ خواص مغناطیسی نانوذرات

به بیان ساده، یک ماده مغناطیسی دارای دو قطب مغناطیسی می‌باشد که هرگز از یکدیگر جدا نمی‌شوند و همیشه یک قطب n و S وجود دارد (برعکس دو قطبی‌های الکتریکی، دو قطب از یکدیگر جدا هستند) [۱۱]. خواص مغناطیسی نانوذرات مانند مغناطش اشباع، میدان وادارندگی و دمای کوری، تحت تأثیر عوامل مختلفی همچون اثرات سطحی، تناسب عنصری کاتیون‌ها و میزان اشغال فضاهای اتمی می‌باشد [۱۷، ۱۸]. وقتی قطر ذرات مغناطیسی از یک مقدار بحرانی^۱ کمتر شود، این ذرات بیشتر از یک حوزه مغناطیسی را نمی‌توانند دارا باشند و به عنوان تک حوزه شناخته می‌شوند. قطر بحرانی (D_c) به وسیله رابطه (۴-۱) زیر تعیین می‌گردد [۹، ۱۹].

$$D_c = \frac{2A^{1/2}}{M_s} \quad (۴-۱)$$

در این رابطه A ثابت تعادلی و M_s مغناطش اشباع می‌باشد. مقدار قطر بحرانی ذرات برای حالت تک حوزه در محدوده بین ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر در مواد مغناطیسی مختلف تغییر می‌کند.

علاقه فناورانه^۲ قابل توجهی به نانوساختارها نه تنها به دلیل اهمیت علمی آن‌ها بلکه به خاطر بسیاری از کاربردها که از خصوصیات جذاب آنها ناشی می‌شود، وجود دارد [۲۰].

طی چند دهه گذشته شاهد رشد نمایی فعالیت‌ها در ساختارهای جدید بوده و ساختارهای متنوع مونتاژ شده باروش‌های گوناگون با استفاده از نانوذرات، نانومیلها و نانوسیم‌ها سنتز شده اند [۲۰]. درسال‌های اخیر به سنتز و بررسی مواد مغناطیسی نانوساختار به دلیل خاصیت عالی فیزیکی کاتالیزوری، مغناطیسی و کاربردهای بسیار مهم آن‌ها در زمینه‌های متنوع از جمله جذب میکروویو، کاربردهای مغناطیسی نرم بالا،

^۱ Critical

^۲ Technological

درمان و تجزیه و تحلیل پزشکی توجه زیادی شده است [۱۶].

۶-۱ آلیاژهای FeNi

به طور خاص، پیشرفت‌های سریع ارتباطی بی‌سیم به اجزای مغناطیسی مینیاتوری^۱ مانند سلف و ترانسفورماتور^۲ نیاز دارد که در فرکانس بالا کار می‌کنند. این امر مستلزم آن است که مواد مغناطیسی دارای مغناطش اشباع بزرگ^۳ (M_S)، نفوذپذیری بالا^۴ (M_r) و تلفات کم انرژی برای برنامه‌های فرکانس بالا باشند. فریت^۵‌های مغناطیسی نرم به دلیل نفوذپذیری زیاد و اتلاف انرژی کم مواد سنتی در این کاربردها هستند. با این حال، عملکرد فرکانس بالای این فریت‌ها به دلیل مغناطش اشباع پائین‌تر آن‌ها محدود است. نانو ذرات مغناطیسی فلزی مانند آهن، کبالت، نیکل و آلیاژهایشان به دلیل خاصیت اشباع بالا و دمای بالای کوری جایگزین‌های بالقوه‌ای برای فریت‌ها هستند [۱۶].

در سال‌های اخیر، آلیاژهای فلزی واسطه و ترکیبات آن‌ها به دلیل افزایش کاربرد آن‌ها در دستگاه‌های تبدیل الکترونی و انرژی مورد بررسی قرار گرفته است. یک آلیاژ فلزی واسطه (بعنوان مثال)، آلیاژهای نیکل-آهن به دلیل کاربردهای مفید توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۲۰].

به طور کلی، آلیاژهای Fe-Ni اساساً براساس نسبت جرم آهن به نیکل به دو دسته تقسیم می‌شوند. آلیاژهای Fe-Ni با ۵۰~۸۰ درصد به عنوان آلیاژهای پرمالوی^۶ شناخته می‌شوند، وقتی که مقدار نیکل ۳۰~۴۰ درصد باشد به عنوان آلیاژهای اینوار^۷ شناخته می‌شوند [۲۱]. از طرف دیگر، آلیاژهای Fe-Ni

^۱ Miniature

^۲ Transformers

^۳ Large saturation magnetization

^۴ High permeability

^۵ Ferrite

^۶ Permollays

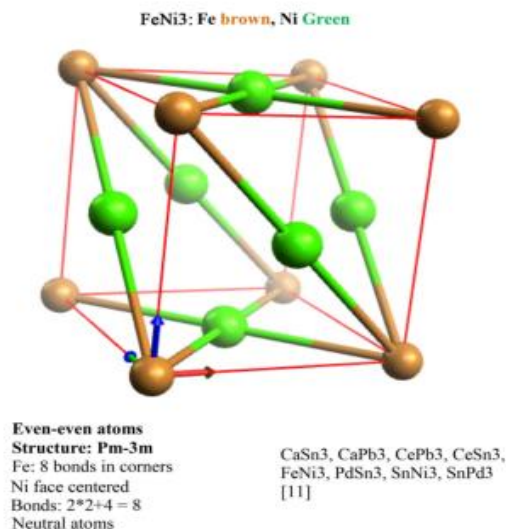
^۷ Invar

می‌توانند ساختار مکعبی مرکز حجم‌دار (bcc) و ساختار مرکز وجه‌دار (fcc) داشته باشند. خواص مغناطیسی (T_c , M_r , M_s , H_c) آلیاژهای Fe-Ni با ترکیب و پیکربندی فاز آن ارتباط نزدیکی دارند [۲۲]. در میان نانوذرات، آلیاژهای فلزی نمایان‌گر مسیری هستند که به دلیل امکان تنظیم دقیق رابطه ساختار و خاصیت از طریق طراحی شیمیایی، مورد بررسی قرار می‌گیرند [۲۳].

یکی از آلیاژهای مهم، آلیاژ بدون فلز نجیب، $FeNi_3$ توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌است. این نه تنها به دلیل خاصیت مغناطیسی نرم برجسته آن‌ها از جمله مغناطش زیاد اشباع (M_s)، نفوذپذیری زیاد (M_r)، دمای حرارت بالای کوری (T_c) و وادارندگی کم (H_c) و اتلاف انرژی پائین است، بلکه به دلیل کاربرد گسترده آن‌ها در وسایل الکترومغناطیسی است [۲۲].

۷-۱ خواص ساختاری

درمیان آلیاژهای Fe-Ni، ترکیب $FeNi_3$ دارای ساختار (fcc) و گروه فضایی pm_3m از نوع $AuCu_3$ می‌باشد. پارامترهای شبکه آن $a=b=c=3.537 \text{ \AA}$ و زوایای پیوندی $\alpha=\gamma=\beta=90^\circ$ می‌باشد که سلول واحد آن در شکل ۸-۱ نشان داده شده است [۲۴-۲۶].



شکل ۸-۱: سلول واحد بلور $FeNi_3$ [۲۷]

اتم‌های آهن دارای الکترون‌های جفت شده می‌باشند و به همین علت در پیوندهای زوج، باردار نمی‌شوند. همانطور که مشاهده می‌کنیم FeNi_3 نمونه‌ای از این مدل است: سلول واحد ۴ اتمی دو عنصری از اتم‌های زوج (دوتایی) تشکیل شده است [۲۷].

اتم آهن دارای ۸ پیوند است. دو اتم نیکل دارای دو پیوند و یکی چهار پیوند با مجموع ۸ پیوند است، که با تعداد پیوندهای اتم آهن مطابقت دارد.

۱-۸ روش‌ها

نانوذرات FeNi_3 با روش‌های مختلفی از جمله آلیاژسازی مکانیکی [۲۸]، روش غیر آلی فلز آلومینیوم [۲۹]، اسپری پائریلیز [۳۰]، ذوب با تابش در دمای نیتروژن مایع [۳۱]، گرمایی^۱ و میکروویو سنتز میشوند، در میان این رویکردها گرمایی به خاطر سادگی و هزینه کم، برای تهیه میکرو و نانو ذرات به شدت محبوب است [۲۰].

^۱Hydrothermal

۲ فصل دوم

مروری بر مقالات و برخی روش‌های سنتز FeNi_3

۱-۲ مقدمه

با توجه به کاربردهای گسترده FeNi_3 ، از جمله روش‌های سنتز گوناگون فیزیکی و شیمیایی می‌توان به سل‌ژل، گرماآبی، خوداحتراقی، میکروویو، اشاره کرد.

در این فصل به مرور برخی از مقالات که در این زمینه توسط محققین مختلف به چاپ رسیده اند، می‌پردازیم.

۲-۲ سنتز نانوذرات FeNi_3 با روش گرماآبی و بررسی خواص ساختاری و

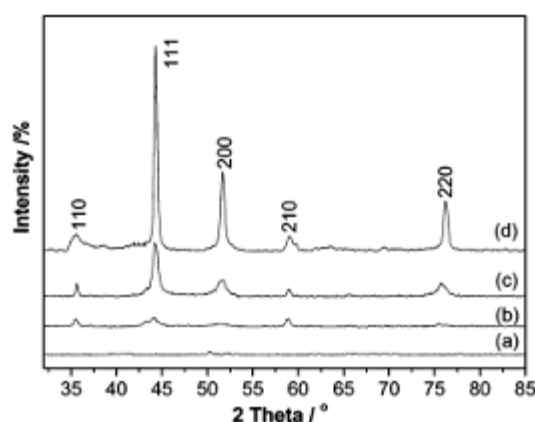
مغناطیسی

کیلونگ لیاو^۱ و همکاران [۳۲] در سال ۲۰۰۶ FeNi_3 را با روش آسان و کم هزینه گرماآبی در محیط قلیایی قوی سنتز کردند. مطالعات آن‌ها شامل بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و مورفولوژی سطح می‌باشد. در این مقاله از $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ و ماده کاهنده هیدرازین هیدرات در آب مقطر با نسبت مولی نیکل به آهن ۳:۱ استفاده شد. بعد از مدتی NaOH به محلول اضافه نمودند تا محیط قلیایی قوی pH حدود ۱۱ ایجاد شود و سدیم دودسیل سولفات (SDS) بعنوان سورفکتانت اضافه نمودند. در پایان محلول سازی، محصول به اتوکلاو مهر و موم شده منتقل و در کوره با دمای 180°C قرار داده شد. پس از گرمایش برای زمان‌های مختلف از کوره خارج شد و در دمای اتاق خنک شد و سپس محصول با آب مقطر و اتانول چندین بار شست و شو داده شد تا ناخالصی‌ها حذف شوند.

^۱ Qilong Liao

۲-۲-۱ بررسی خواص ساختاری

الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های تهیه شده با مدت زمان‌های متفاوت در شکل ۲-۱ به نمایش گذاشته شده است. الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌هایی با زمان‌های مختلف نشان داد که همه قله‌های تیز و قوی متعلق به آلیاژ آهن نیکل با درجه بالای بلورینگی هستند. و محصول هیچگونه اکسیدی از آهن و نیکل را دارا نیست. تیزی قله‌های پراکندگی نشان می‌دهد اندازه بلورک‌ها با افزایش زمان واکنش افزایش می‌یابد.



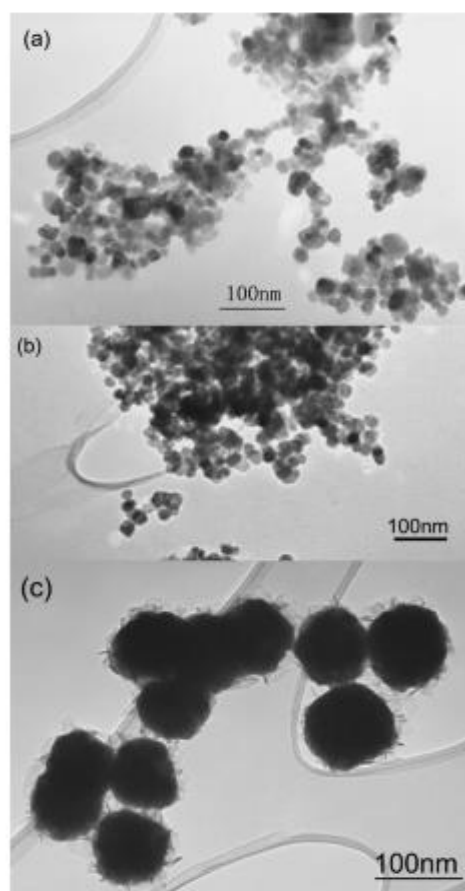
شکل ۲-۱: (a) نمونه تحت دمای 70°C به مدت ۱۰ ساعت در یک سیستم باز (b) نمونه تحت دمای 180°C به مدت ۲ ساعت در

اتوکلاو (c) نمونه تحت دمای 180°C به مدت ۵ ساعت در اتوکلاو (d) نمونه تحت دمای 180°C به مدت ۱۵ ساعت در اتوکلاو [۳۲]

نانوذرات تولید شده بعد از ماندن ۵،۲ و ۱۵ ساعت در اتوکلاو به ترتیب دارای طول متوسط ۲۰، ۳۰ و ۷۰ نانومتر بودند. با این وجود اگر واکنش تحت فشار محیط در یک سیستم باز نگه داشته شود هیچ ذره آهن نیکل تولید نمی‌شود. الگوی پراش اشعه ایکس در شکل ۲-۱ (a) برای نمونه‌ای که در دمای 70°C به مدت ۱۰ ساعت تحت فشار محیط بدست آمده، نشان می‌دهد که محصول شامل پودرهای غیر بلوری است و هیچ نانوذره آلیاژ آهن، نیکل یا آهن نیکل تشکیل نشده است. این موضوع نشان می‌دهد که هیدرازین قادر به کاهش نمک‌های آهن و نیکل در یک سیستم باز در محیط قلیایی داغ نیست.

شکل ۲-۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از آلیاژهای با تناسب عنصری FeNi_3 را

که در شرایط مختلف بدست آمده است، نشان می‌دهد. شکل ۲-۲ (a) نشان دهنده مورفولوژی نانوذرات است که در دمای 180°C به مدت ۲ ساعت تشکیل شده است. شکل ۲-۲ (b) نشان دهنده مورفولوژی نانوذرات است که در دمای 180°C به مدت ۵ ساعت به دست آمده است. شکل ۲-۲ (c) نانوذراتی که تحت دمای 180°C به مدت ۱۵ ساعت بودند با قطر حدودی $70-100\text{nm}$ بدست آمدند. کاملاً واضح است که مورفولوژی محصولات بطور قابل توجهی با زمان ماندن در اتوکلاوو تغییر می‌کند. بر اساس مورفولوژی‌های مشاهده شده توسط TEM، می‌توان نتیجه گرفت که اندازه ذرات با افزایش زمان واکنش افزایش می‌یابد که واقعی است که با نتایج الگوهای پراش اشعه ایکس سازگار است.

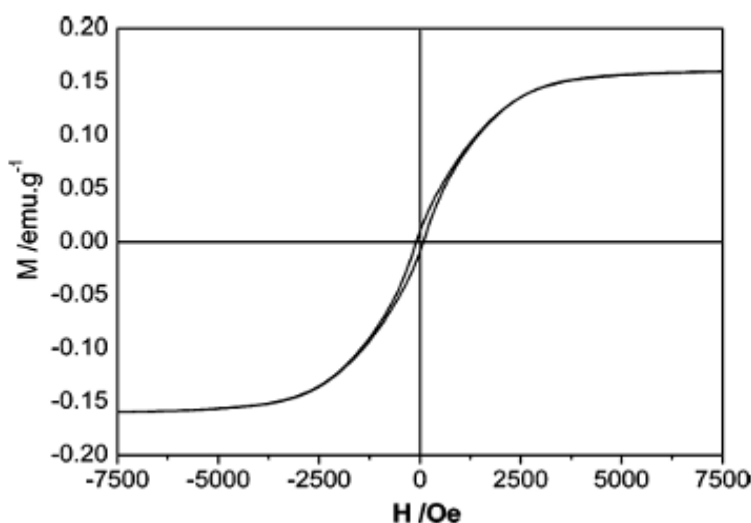


شکل ۲-۲: TEM از نانوذرات FeNi_3 سنتز شده در دمای 180°C (a) به مدت ۲ ساعت (b) به مدت ۵ ساعت (c) به مدت

۱۵ ساعت [۳۲]

۲-۲-۲ بررسی خواص مغناطیسی

برای اندازه‌گیری خواص مغناطیسی نانوذرات آلیاژی FeNi_3 به عنوان، منحنی حلقه پسماند برای نمونه تولید شده در دمای 180°C برای ۱۵ ساعت توسط یک مغناطیس سنج در دمای اتاق اندازه‌گیری شد. شکل ۳-۲ نشان می‌دهد که نمونه دارای رفتار حلقه‌های هیستریزیس متقارن مواد فرومغناطیسی است.



شکل ۳-۲: حلقه پسماند در دمای اتاق برای نمونه تحت دمای 180° به مدت ۵ ساعت [۳۲]

۳-۲-۲ سنتز نانوذرات FeNi_3 با روش حمام ترموستاتیکی در بنزیل الکل

و خصوصیات الکتریکی و مغناطیسی آن

در سال ۲۰۱۴ گونزالو آبلن^۱ و همکاران [۳۳] با استفاده از هیدرازین هیدرات به عنوان ماده کاهنده و حلال با مقادیر مختلف بنزیل الکل نانوذرات FeNi_3 را با روش حمام ترموستاتیکی سنتز کردند و به بررسی خواص مغناطیسی، الکتریکی و ساختاری نمونه‌ها پرداختند. در این محلول سازی آن‌ها از سولفات آهن،

^۱ Gonzalo Abellan

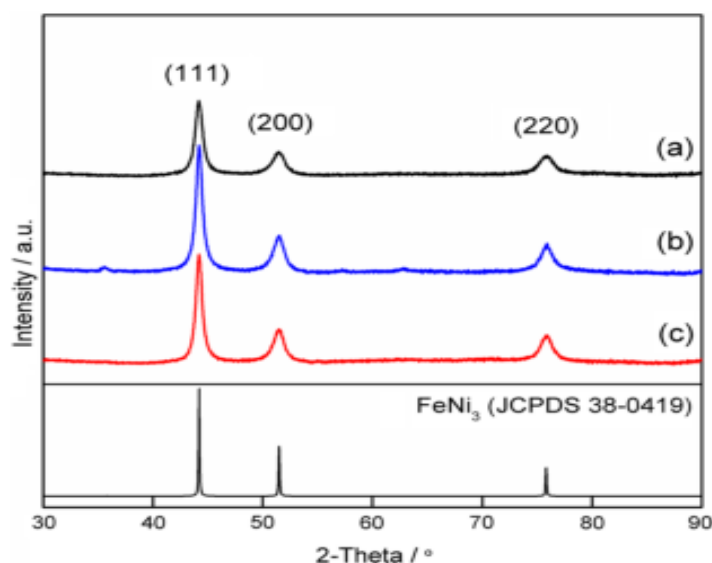
کلرید نیکل، سدیم دودسیل، سدیم هیدروکسید و هیدرازین هیدرات استفاده کردند.

برای تهیه نمونه اول، محصول سازی با سولفات آهن و کلرید نیکل در ۵۰ mL بنزیل الکل انجام و محلول و در حمام ۸۰°C قرار داده شد. سپس سدیم هیدروکسید ۵ مولار برای رساندن pH به تقریباً ۱۱ و هیدرازین هیدرات برای عامل کاهنده به محلول اضافه شد و فرآیند کاهش نیم ساعت ادامه داشت. در پایان محلول با آب مقطر و اتانول چندین بار شست و شو داده شد و در نهایت در کوره با دمای ۶۰°C و مدت زمان ۵ ساعت خشک شد. نمونه دوم حاصل محلول سازی سولفات آهن و کلرید نیکل در ۱۰۰ mL اتانول:آب با نسبت ۲:۳ و سپس در حمام ترموستاتیکی ۸۰°C قرار داده شد و بقیه مراحل همانند نمونه اول می باشد. نمونه سوم همانند نمونه اول می باشد فقط بعد از رساندن به pH مورد نظر سدیم دودسیل به محلول اضافه گردید و بقیه مراحل همانند نمونه های قبلی می باشد.

۲-۲-۴ بررسی خواص ساختاری و مورفولوژی سطح

با استفاده از الگوهای پراش اشعه ایکس اندازه بلورک ها و ساختار آنها مورد بررسی قرار گرفت. سنتز FeNi_3 (نمونه ۱) در دمای کمتر از (۸۰°C) با بنزیل الکل به عنوان حلال و هیدرازین هیدرات به عنوان ماده کاهنده انجام شد. بادقت نمک های فلزی در بنزیل الکل حل شدند و سپس سنتز FeNi_3 با اضافه کردن هیدرازین هیدرات انجام شد. پراش اشعه ایکس نمونه ها (شکل ۲-۴) نشان می دهد که نمونه ها ساختار fcc با کارت استاندارد FeNi_3 (38-0419) دارند و $a=3/5458 \text{ \AA}$ و گروه فضایی pm3m است و هیچگونه اثری از Ni Fe یا ناخالصی های اسپینل^۱ وجود ندارد. اندازه بلورک نانو ذرات محاسبه شده توسط معادله شرر ۱۳/۴ نانومتر بود.

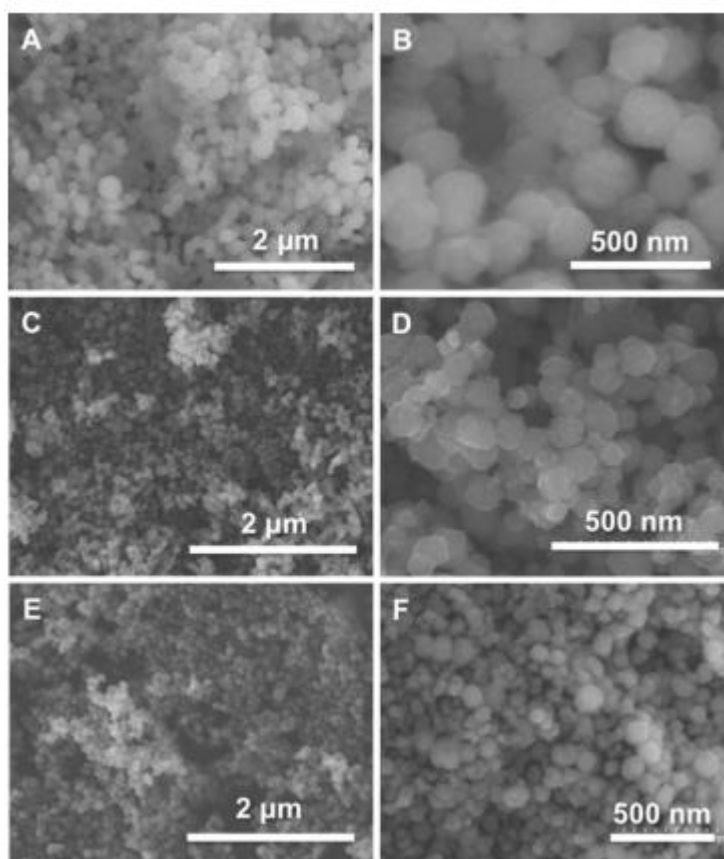
^۱Spinel impurities



شکل ۲-۴: الگوهای پراش اشعه ایکس FeNi_3 با هیدرازین کاهنده در بنزیل الکل (a) مخلوط EtOH/H₂O (b) مخلوط

EtOH/H₂O در حضور مولکول‌های سورفکتانت (SDS) (c) معرفی داده‌های FeNi_3 با کد مدنظر [۳۳]

تصاویر EDX نشان داد که FeNi_3 با نسبت Ni/Fe ۳، تشکیل شده است، تجزیه و تحلیل اندازه‌گیری‌های چند نانوذرات نشان داد که میانگین توزیع اندازه ذرات برای نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ به ترتیب ۲۰۶، ۱۰۶ و ۹۰ بود، این نتایج نشان می‌دهد که استفاده از بنزیل الکل منجر به بزرگتر شدن اندازه نانوذرات می‌شود. همانطور که انتظار می‌رفت به نظر می‌رسد حضور مولکول‌های سدیم دودسیل اندازه ذرات را کمی کاهش می‌دهد. مورفولوژی ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) مورد بررسی قرار گرفت که نانوذراتی کروی با سطوح صاف را برای سه نمونه در شکل ۲-۵ نشان داد.



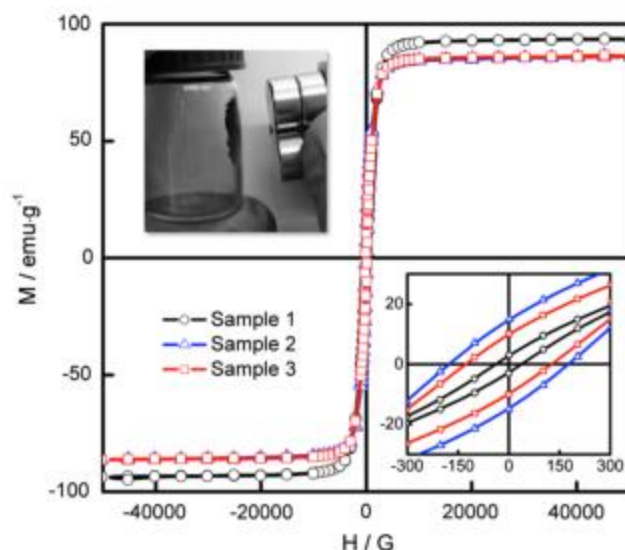
شکل ۵-۲: تصاویر FESEM نمونه‌های آماده شده FeNi_3 نمونه ۱ (a,b)، نمونه ۲ (c,d) و نمونه ۳ (e,f) [۳۳]

۵-۲-۲ بررسی خواص مغناطیسی

اندازه‌گیری‌های مغناطیسی توسط یک دستگاه، تداخل سنج کوانتومی ابررسانا در دمای اتاق انجام شد که نمودار مربوطه آن در شکل ۶-۲ نشان داده شده است، همانطور که برای این مواد پیش بینی می‌شد؛ رفتار فرومغناطیسی را نشان می‌دهد. یک واکنش قوی بین آهنربا و ماده را نشان می‌دهد، به این معنی که می‌توانند به سرعت از محلول جدا شوند.

حلقه‌های پسماند در بازه $5 \text{ KG} < H < 50 \text{ KG}$ - اندازه‌گیری شدند که نشان می‌دهد که ماده دارای یک مغناطش اشباع (M_s) 95 emu/g ، یک میدان وادارندگی (H_c) از حدود 40 G و مغناطش باقیمانده

(M_r) حدود 5 emu/g است که نشانگر رفتار مغناطیسی نرم است.



شکل ۲-۶: مغناطش داده‌های اندازه‌گیری شده در دمای 300°K برای نانوذرات FeNi_3 [۳۳]

جدول ۲-۱ پارامترهای مغناطیسی سه نمونه مورد مطالعه را نشان می‌دهد. جالب اینکه مقدار M_r / M_s برای نمونه (۱) بطور معنی‌داری پایین است، که نشان می‌دهد ماده فرومغناطیسی نرم است. مقدار وادارندگی نمونه (۱) از نمونه‌های ۲، ۳ کوچکتر است. اضافه کردن مولکول‌های سورفکتانت به نمونه (۳) دارای تأثیر کمی در اندازه‌ی ذرات است و منجر به M_s مشابه می‌شود، اما کاهش قابل توجه H_c از (178 G به 130 G) مشاهده می‌شود، این رفتار احتمالاً با توانایی مولکول‌های سورفکتانت در کاهش اختلال در چرخش سطح مرتبط است.

نمونه (۱) دارای بالاترین مقدار M_s و کمترین مقدار H_c و M_r است که نشان دهنده مناسب بودن مسیر پیشنهادی برای بدست آوردن نانوذرات خالص FeNi_3 است.

جدول ۱-۲: خواص مغناطیسی و اندازه بلورک و اندازه دانه نمونه‌های ۱-۳ [۳۳]

Sample	Crystallite Size (nm) ^a	Particle Size (nm) ^b	H_c (G)	M_s (emu g ⁻¹)	M_r (emu g ⁻¹)	M_r/M_s
1	13.4	206 (176)	40	95	3	0.03
2	13.4	106 (100)	178	86	15	0.17
3	13.5	90 (82)	130	86	10	0.12

۳-۲ سنتز نانوذرات FeNi₃ از طریق کاهش شیمیایی با تغییر غلظت

سدیم هیدروکسید و دما

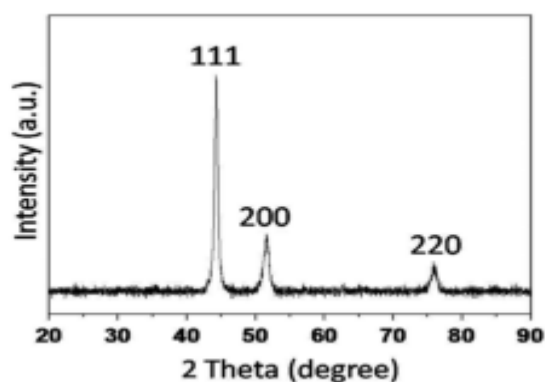
در سال ۲۰۱۷ تاو هان^۱ و همکاران [۳۴] از روش ساده و آسان گرماآبی برای سنتز ساختارهای FeNi₃ با کاهش نمک آهن و نیکل با هیدرازین هیدرات در محیط قلیایی قوی استفاده کردند.

در این کار اول نمک‌های آهن و نیکل در حلال آب حل و بروی همزن مغناطیسی قرار گرفت و سپس سدیم هیدروکسید به محلول اضافه و حل شد. سپس هیدرازین هیدرات قطره قطره به محلول اضافه و محلول نهایی آماده شد. این مخلوط به داخل یک اتوکلاو از جنس استیل ضدزنگ تفلون ریخته و مهروموم شد و در کوره به دمای ۱۰۰°C به مدت ۱۰ ساعت قرار گرفت. سرانجام محصول آماده شده چندین بار با آب مقطر و اتانول شست و شو داده شد و سپس خشکانده شد. محققین بیان کردند که اندازه، شکل و ساختار محصولات FeNi₃ نهایی را می‌توان با تنظیم پارامترهایی مانند غلظت سدیم هیدروکسید، دما و غیره کنترل کرد در این پژوهش آنالیزها با تغییر غلظت سدیم هیدروکسید و دما به ترتیب انجام شد، در حالی که بقیه پارامترها ثابت است.

^۱ Tao Han

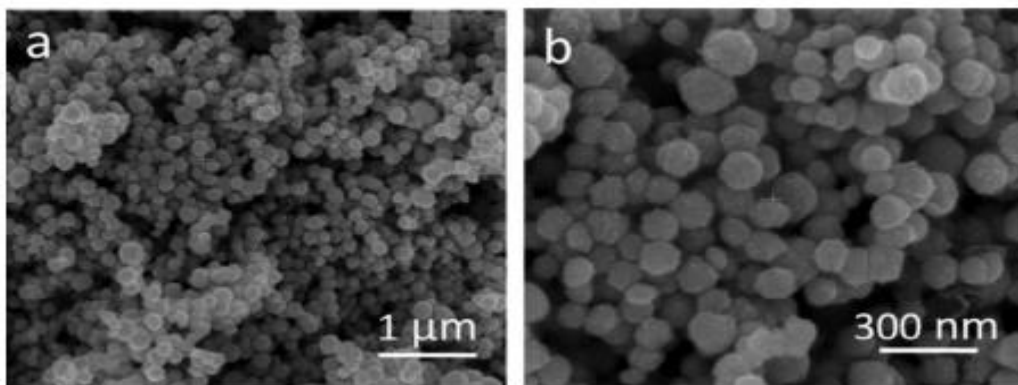
۲-۳-۱ بررسی خواص ساختاری و مورفولوژی سطح

شکل ۲-۷ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه را نشان می‌دهد. قله‌های پراش در زوایای $44/12^\circ$ ، $51/58^\circ$ و $75/73^\circ$ درجه به ترتیب مطابق با صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۱) از ساختار مکعبی FeNi_3 با کد (۳۲۴۴-۶۵) و با ثابت شبکه $a=3/551 \text{ \AA}$ است. هیچ قله ناخالصی دیده نمی‌شود که درجه خلوص بالای نمونه را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۷: الگوی پراش اشعه ایکس از ریزساختارهای FeNi_3 [۳۴]

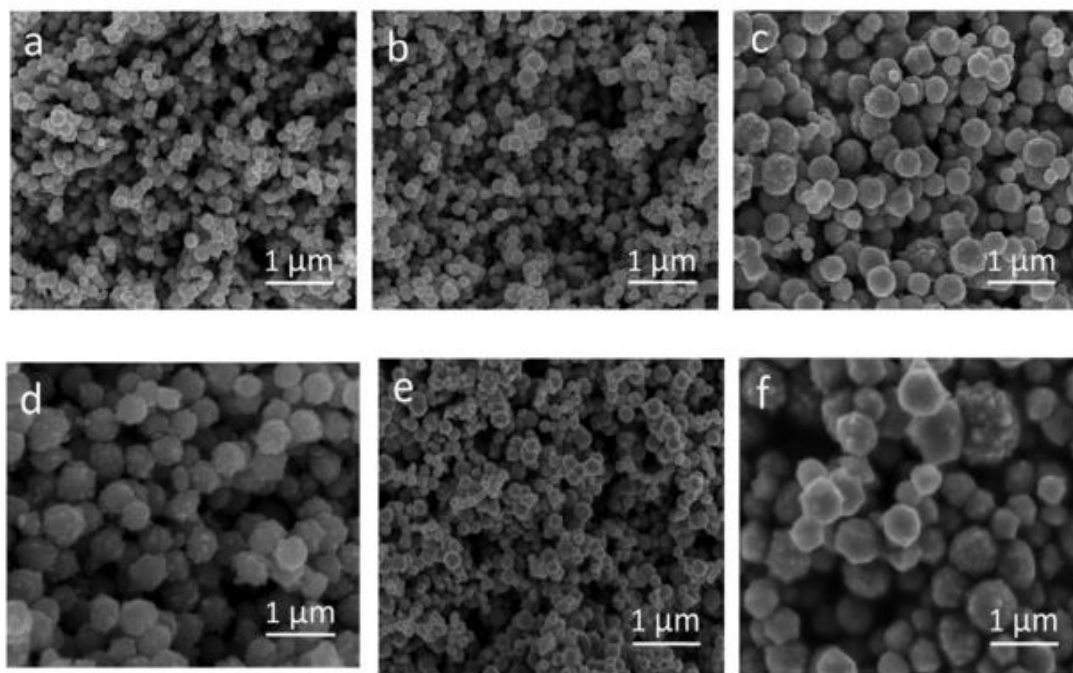
مورفولوژی کلی نمونه همانطور که در شکل ۲-۸ (a) مشهود است، نشان می‌دهد که محصول به دست آمده از ذرات با اندازه حدود ۱۰۰ نانومتر تشکیل شده است. تصویر بزرگنمایی در شکل ۲-۸ (b) نشان داد که سطح همه ذرات درشت صاف هستند.



شکل ۲-۸: تصاویر FESEM نمونه [۳۴]

در غلظت کم سدیم هیدروکسید از ۱-۳ M ، اندازه و شکل آلیاژ FeNi_3 هیچ گونه تغییر آشکاری ندارد (شکل ۲-۹ (a,b)).

هنگامی که غلظت به ۵M افزایش یافت، اندازه ذرات به ۲-۳ میکرومتر افزایش یافته و سطح بسیار درشت شد (شکل ۲-۹ (c)). وقتی غلظت سدیم هیدروکسید به ۱۰M رسید ریزساختارهای سریع توسعه یافته FeNi_3 با اندازه حدود ۵ میکرومتر تولید شد. (شکل ۲-۹ (d)).



شکل ۲-۹: تصاویر FESEM نمونه‌ها با غلظت‌های سدیم هیدروکسید ۱ (a)، ۲ (b)، ۵ (c) و ۱۰ (d)، نمونه در دمای ۸۰

و ۱۲۰ درجه سانتی گراد (e) و (f) [۳۴]

دما عامل مهم دیگری برای تأثیر در اندازه و شکل محصولات نهایی FeNi_3 بود. هنگامی که این آزمایش در دمای 80°C انجام شد. نمونه FeNi_3 با نمونه‌های بدست آمده در 100°C تفاوت آشکار ندارد شکل (۲-۹). با این حال، وقتی درجه حرارت به 120°C درجه سانتی گراد افزایش یافت، این محصول توسط بسیاری از ریزگردها با اندازه $0.8-0.5$ میکرومتر و برآمدگی حاصل از پرتو افکنی هسته ذرات غالب شدند شکل (۲-۹). درجه حرارت بالاتر نشان می‌دهد که انرژی بیشتری برای واکنش ایجاد می‌شود و مطمئناً میزان رشد سرعت می‌یابد از این رو شکل و اندازه دیگر یکنواخت نخواهد بود.

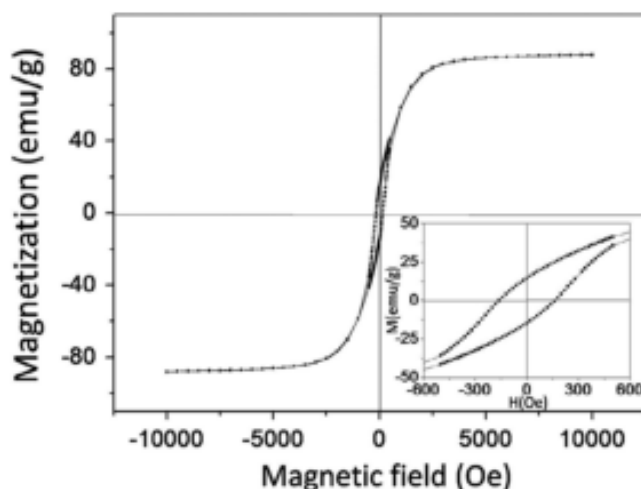
۲-۳-۲ بررسی خواص مغناطیسی

خواص مغناطیسی نمونه به دست آمده در 100°C به مدت ۱۰ ساعت توسط دستگاه VSM در دمای اتاق اندازه‌گیری شد. منحنی پسماند در شکل (۲-۱۰) رفتار فرومغناطیسی معمولی را با مغناطش اشباع (M_s)

برابر با $87/7 \text{ emu/g}$ و میدان وادارندگی (H_c) برابر با $164/4 \text{ Oe}$ را نشان داد.

منحنی پسماند در میدان مغناطیسی صفر متقارن است. مقدار M_s کمی کمتر از مقدار سطح پرمولای حجمی است، با مقدار H_c در مقایسه با مقدار نمونه حجمی ($0/54 \text{ Oe}$) حدود (300 برابر بیشتر) افزایش یافته است.

وادارندگی بزرگتر عمدتاً به دلیل تأثیر شکل و اندازه و ناهمسانگردی مغناطیسی بلوری بزرگ ذاتی نانو بلورهای FeNi_3 در مقایسه با پرمالوی بی نظم است.



شکل ۲-۱۰: حلقه پسماند نمونه FeNi_3 در دمای اتاق با میدان کم [۳۴]

۴-۲ سنتز نانوذرات FeNi_3 از طریق کاهش شیمیایی

در سال ۲۰۱۲ جاو هونگزا^۱ و همکاران [۱۶] سه نمونه را با شرایط زیر رشد دادند. نانوذرات Fe-Ni با روش کاهش آبی هیدرازین هیدرات به این صورت که محلول (الف)؛ مقداری کلرید نیکل و آهن را با نسبت Fe^{2+}

^۱ Guo Hongxia

به Ni^{2+} ، ۱ به ۳ در آب دوبار یونیزه شده حل کردند تا pH برابر ۲ شد.

محلول (ب)؛ هیدرازین هیدرات و سدیم هیدروکسید مخلوط شدند و محلول شفاف با pH حدود ۱۱/۵-۱۳ به دست آمد.

محلول (ب) را با سه فرآیند ساده در دمای محیط به محلول (الف) اضافه کردند :

(۱) بطور مستقیم و قطره قطره محلول (ب) را به الف اضافه کردند بدون اینکه محلول (الف) بروی همزن قرار داشته باشد، تا یک مخلوط مشخص برای نمونه (۱) به دست می آید.

(۲) محلول (ب) را قطره قطره به درون محلول (الف) با سرعت ۰/۱۲ میلی لیتر و تحت همزن مکانیکی برای ۳۰ دقیقه اضافه کردند تا نمونه (۲) به دست آید.

(۳) محلول (ب) را قطره قطره به محلول (الف) با همان شرایط (۲) در دستگاه آلتراسونیک (۴۰ KHz) اضافه شد تا نمونه (۳) به دست آید.

۲-۴-۱ بررسی خواص ساختاری و مورفولوژی سطح

۲-۴-۱-۱ بررسی تأثیر تابش با امواج فراصوت

به منظور بررسی اثرات تابش فراصوت بر رشد بلور آلیاژ FeNi_3 ، سه آزمایش برای یافتن روند تشکیل با $\text{pH}=12.5$ محلول انجام شد.

در آزمایش اول، واکنش با مخلوط کردن مستقیم محلول واکنش دهنده و بدون هیچ گونه همزن صورت گرفت. بعد از ۳۰ دقیقه، ذرات کروی نمونه (۱) به دست آمد (در شکل ۲-۱۱ (a)). قطر ذرات ۵۰-۷۰ nm بود.

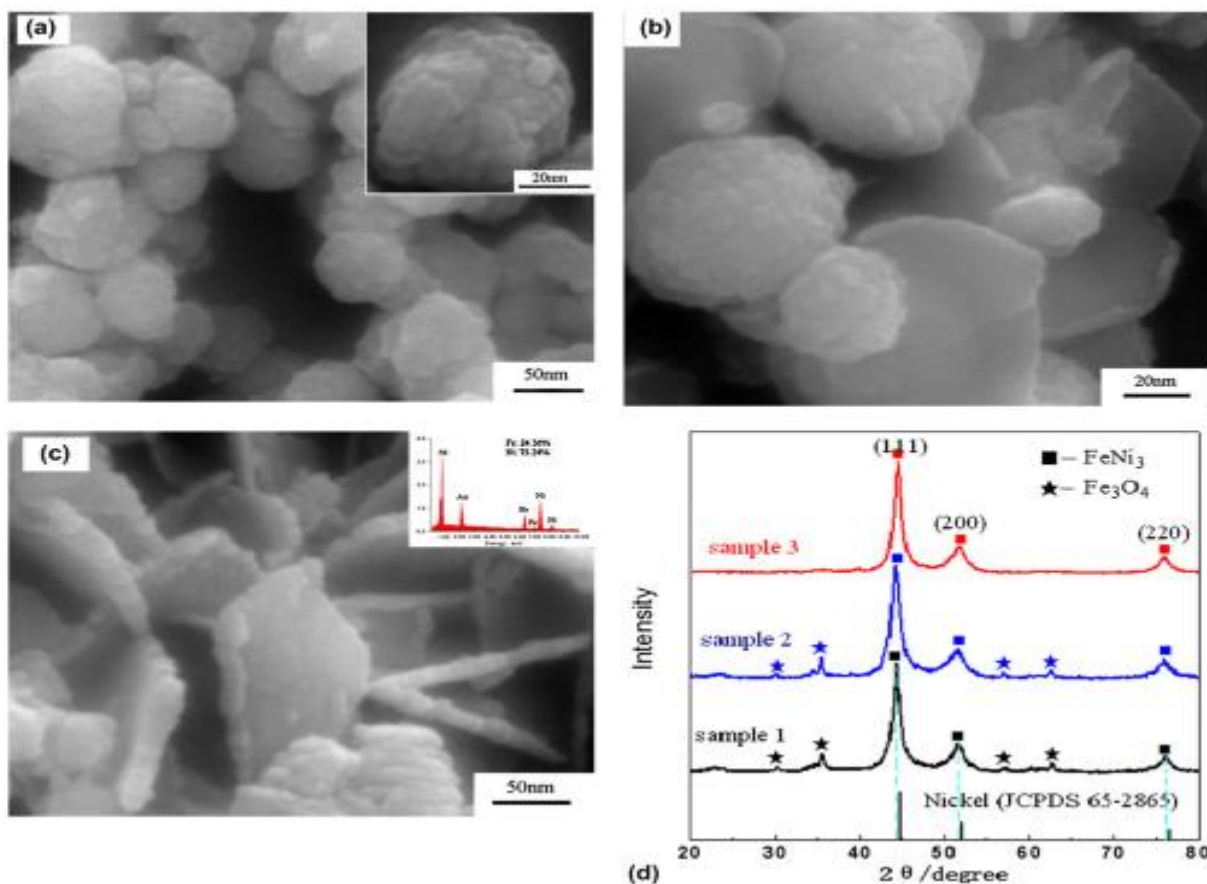
در آزمایش دوم، نمونه ۲ با همزدن به مدت ۳۰ دقیقه سنتز شد، تصاویر SEM در شکل ۲-۱۱ (b) (

نشان داد که هر دوی ذرات کروی و صفحه مانند به دست آمده. که شکل ذرات از کروی به صفحه‌ای تبدیل می‌شود. قطر صفحات از ۳۰ تا ۸۰ نانومتر بود. برخی صفحه‌های لبه‌دار پیچ خورده مشخص شده در شکل (۱۱-۲) (b) به دلیل انرژی بالای سطح آن بودند.

نمونه ۳ دارای مورفولوژی صفحه مانند است. تصاویر SEM که در شکل (۱۱-۲) (c) نشان داده است انتقال کامل از کروی به صفحه‌ای تخت تحت نیروی محرکه قوی ناشی از پرتوافکنی امواج فراصوت است. صفحه‌ها دارای به قطر ۱nm، ضخامت حدود ۱۴nm داشتند.

الگوهای پراش ایکس اشعه مربوط به ذرات در شکل (۱۱-۲) (d) نشان داده شده است، که نشان می‌دهد همه‌ی الگوها، قله‌های پراش را در $44/16^\circ$ ، $51/46^\circ$ ، $75/78^\circ$ 2θ نشان می‌دهند که مربوط به صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) ساختار مکعبی fcc، FeNi_3 با کد (۶۵-۳۲۴۴) است، با این حال، الگوهای پراش اشعه ایکس از نمونه ۱ و ۲ در شکل (۱۱-۲) (d) چهارقله پراش دیگر را در $30/16^\circ$ ، $35/7^\circ$ ، $57/1^\circ$ $2\theta = 62/98^\circ$ ، مربوط به فاز Fe_3O_4 نشان می‌دهد اما نمونه ۳ تنها الگوی معمولی FeNi_3 را نشان می‌دهد که نانو ذرات آلیاژ FeNi_3 تحت تابش امواج فراصوت نسبتاً خالص بودند.

طیف‌سنجی انرژی پراکندگی اشعه ایکس، در شکل ۱۱-۲ نمونه ۳ نشان داد که نمونه آماده شده تحت تابش امواج فراصوت هر دو قله نیکل و آهن را نشان می‌دهد. نسبت اتمی نیکل به آهن $24/36$: $75/65$ اندازه‌گیری شد که به نسبت اولیه $\text{Ni}^{2+}:\text{Fe}^{2+}$ بسیار نزدیک بود.



شکل ۲-۱۱: تصاویر FESEM نمونه‌های ۱ (a)، ۲ (b)، ۳ (c) با ۰/۱۶ مول بر لیتر هیدرازین هیدرات در $\text{pH} = 12/5$ و الگوی

پراش اشعه ایکس نمونه‌ها (d) [۱۶]

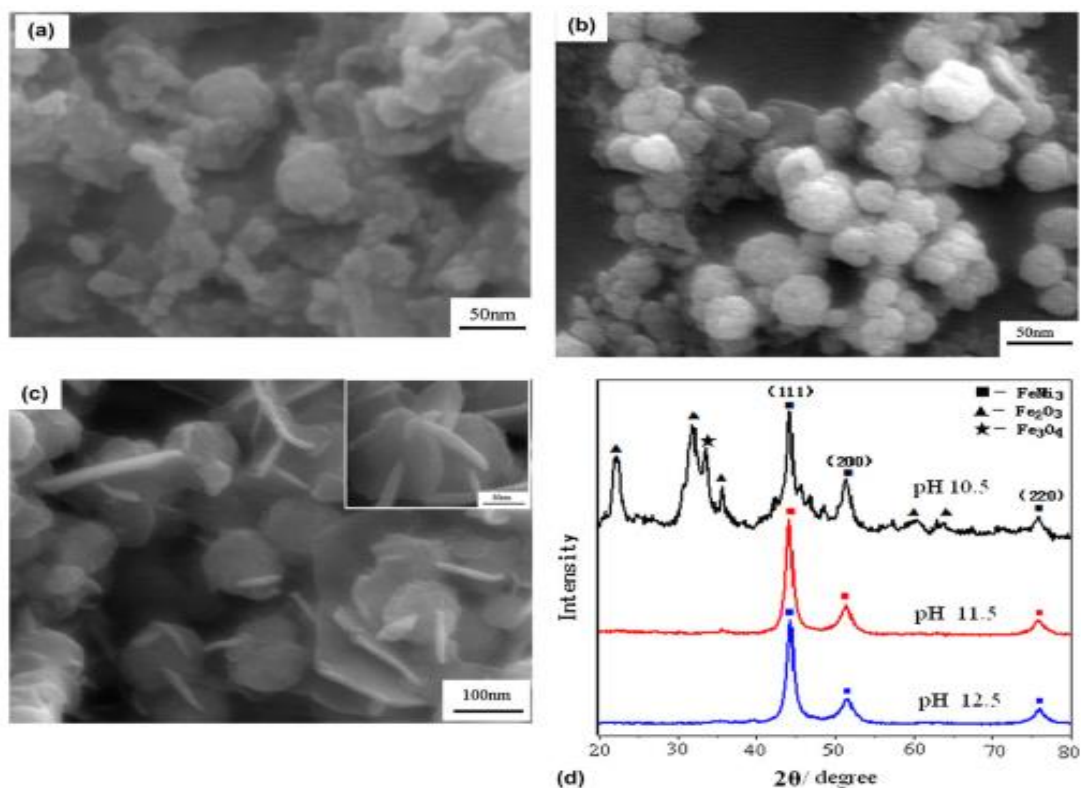
۲-۱-۴-۲ بررسی تأثیر غلظت سدیم هیدروکسید

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و الگوی پراش اشعه ایکس سه نمونه به دست آمده با مقدار pH متفاوت در صورتی که دیگر شرایط واکنش ثابت است در شکل ۲-۱۲ نشان داده شده است. در $\text{pH} ۱۰/۵$ ، تجمع نامنظم در شکل ۲-۱۲ (a) مشاهده شد. الگوی پراش اشعه ایکس در شکل ۲-۱۲ (d) نشان داد که Fe_3O_4 با فاز کریستالی FeNi_3 همزیستی دارند.

هنگامی که مقدار pH به ۱۱/۵ افزایش یافت، نانوذرات نسبتاً خالص FeNi_3 با مورفولوژی کروی همانطور

که در شکل ۲-۱۲ (b) و الگوی پراش در شکل ۲-۱۲ (d) نشان داده شده است به دست آمد. قطر ذرات در حدود ۲۰-۴۰ nm بود. با افزایش pH بیشتر به ۱۲/۵، مورفولوژی کروی به صفحه‌ای تبدیل شده است. برخی از صفحات ساختار شبکه بهم پیوسته‌اند (شکل ۲-۱۲ (c)).

الگوی پراش آن در شکل نشان می‌دهد که هیچ قله‌ی دیگری به جز سه قله در زوایای $51/5^\circ$ ، $75/9^\circ$ و $44/3^\circ$ وجود نداشت. مشخص شد که غلظت سدیم هیدروکسید بر ساختار و مورفولوژی ذرات تأثیر مهمی دارد.



شکل ۲-۱۲: تصاویر SEM نانوذرات باروش آلتراسونیک در PH ۱۰/۵ (a)، ۱۱/۵ (b) و ۱۲/۵ (c) با ۰/۱۶ مول بر

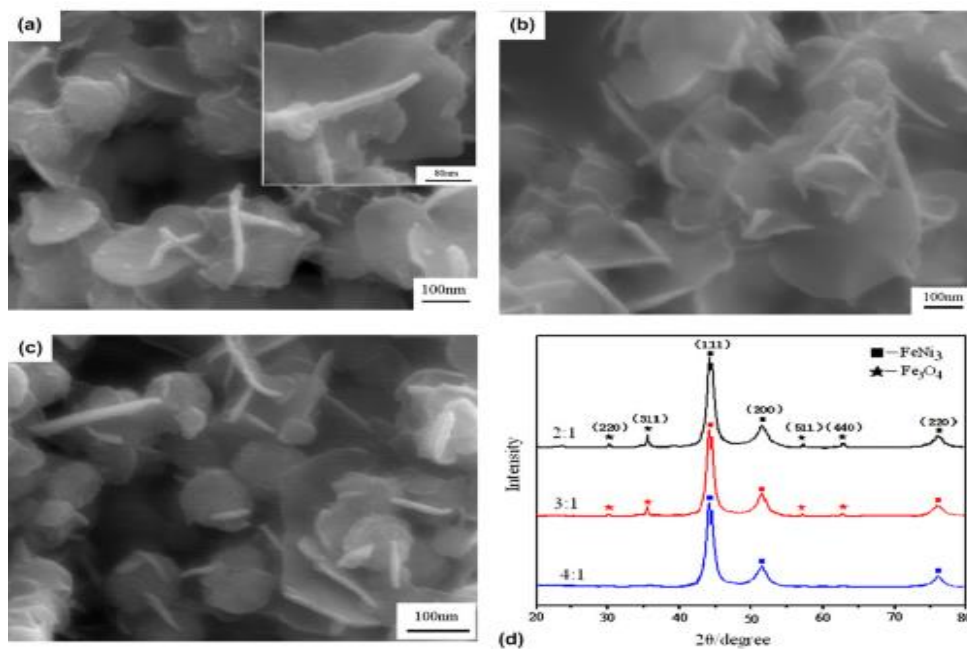
لیتر هیدرازین هیدرات و الگوی پراش اشعه ایکس ذرات (d) [۱۶]

۲-۴-۱ بررسی تأثیر میزان هیدرازین هیدرات

برای بررسی بیشتر در این کار، تأثیر هیدرازین بر مورفولوژی ذرات با نسبت مولی مختلف هیدرازین هیدرات ($N_2H_4.H_2O$) به یون‌های فلزی (Fe^{2+} و Ni^{2+}) مورد بررسی قرار گرفت. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۲-۱۳ نشان داد که مورفولوژی کلیه محصولات مانند صفحه کوچک با افزایش نسبت مولی N_2H_4 به یون‌های فلزی بوده و این نشان می‌دهد که غلظت هیدرازین در شکل ذرات از نظر کمی تأثیر دارد. الگوی پراش اشعه ایکس در شکل ۲-۱۳(d) نشان داد که ذرات $FeNi_3$ نسبتاً خالص با افزایش هیدرازین هیدرات قابل تهیه هستند.

هنگامی که نسبت مولی $N_2H_4.H_2O$ به یون‌های فلزی (Fe^{2+} و Ni^{2+}) ۲:۱ بود، صفحه به قطر حدود ۳۱۵nm و ضخامت ۱۷nm به دست آمد که در شکل ۲-۱۳(a) قابل مشاهده است. الگوی پراش اشعه ایکس مربوطه در شکل ۲-۱۳(d) نشان داد که Fe_3O_4 با فاز بلوری $FeNi_3$ همزیستی دارد.

هنگامی که نسبت مولی به ۴:۱ افزایش یافت همانطور که در شکل ۲-۱۳(c) نشان داده شده است متوسط قطر صفحه‌ها، به حدود ۹۶nm کاهش یافته و قله‌های مشخص برای $FeNi_3$ در شکل ۲-۱۳(d) نشان می‌دهد که افزایش این نسبت قادر به کاهش کامل یون‌های فلزی برای ذرات $FeNi_3$ خالص است.



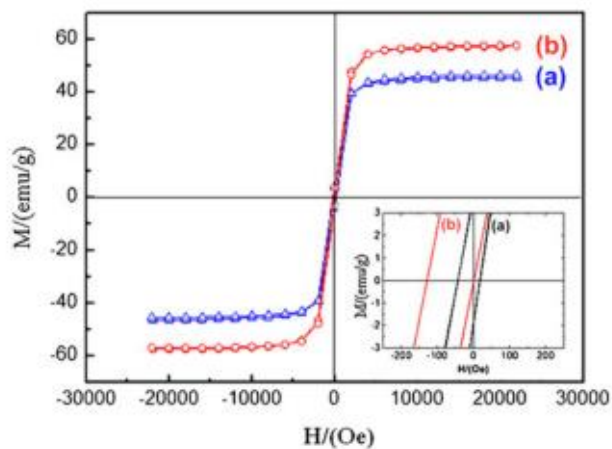
شکل ۲-۱۳: تصاویر SEM بانسبتهای مولی یونهای فلزی (Fe^{2+} و Ni^{2+}) (a) ۲:۱، (b) ۳:۱، (c) ۴:۱ و

الگوی پراش اشعه ایکس [۱۶]

۲-۴-۲ خواص مغناطیسی

حلقه پسماند مغناطیسی دمای اتاق در شکل نشان داده شده است که نشان می‌دهد که نمونه‌ها در دمای

اتاق فرومغناطیسی بوده‌اند.



شکل ۲-۱۴: حلقه پسماند (a) کرو و (b) صفحه‌ای [۱۶]

مقادیر مغناطش اشباع و نیروی وادارنگی ذرات کروی و صفحه‌ای در جدول ۲-۲ ذکر شده است :

جدول ۲-۲: مقادیر مغناطش اشباع و نیروی وادارنگی [۱۶]

FeNi ₃ particles	Spherical	Platelet	Ref. 28
Saturation magnetization, M_s (emu/g)	43.0	59.0	0.17
Coercive force, H_c (Oe)	57.0	120.0	87.12

این نشان می‌دهد که نانوذرات صفحه‌ای FeNi₃ مغناطش اشباع بالاتر (تقریباً حدود ۱/۵ برابر) و افزایش نیروی وادارنگی مغناطیسی (حدود ۲ برابر) نسبت به نمونه‌های باذرات کروی دارند.

۳ فصل سوم

روش ها، دستگاه ها و ابزارهای اندازه گیری

۱-۳ مقدمه

برای اینکه بتوانیم خواص فیزیکی و شیمیایی ماده‌ای را بررسی کنیم به ابزارهای دقیق نیازمندیم. در این فصل به روش‌های رشد نانومواد (روش‌های سنتز متفاوت) که به اختصار به توضیح هر کدام پرداختیم، معرفی و نحوه اندازه‌گیری دستگاه‌های استفاده شده برای مشخصه‌یابی‌های خواص ساختاری، اپتیکی و مغناطیسی پودرهای FeNi_3 شامل پراش اشعه ایکس^۱ (XRD)، طیف‌نگاری نوری^۲ (UV-Vis)، میکروسکوپ الکترونی روبشی اثرمیدان^۳ (FESEM)، مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی^۴ (VSM) و همچنین بقیه ابزارها و دستگاه‌های استفاده شده، پرداخته شده است.

۲-۳ روش‌های رشد نانومواد

۱-۲-۳ روش مایکروویو

امواج ریز در طیف امواج الکترومغناطیسی در ناحیه فرکانسی بین $0.3 \text{ MGH} - 300 \text{ GHz}$ و یا طول موجی بین $1 \text{ mm} - 1 \text{ m}$ قرار گرفته‌اند. تابش میکروموج امروزه در عرصه‌هایی مانند پزشکی (کشف و توسعه مواد دارویی)، مصرف خانگی و صنعتی پرکاربرد است.

این امواج با تابش مستقیمی که به ماده دارند مولکول‌ها و دوقطبی‌های الکتریکی را به نوسان در می‌آوردند و این باعث بالا رفتن ناگهانی دما می‌شود. از آنجایی که این فرآیند وابسته به رسانندگی گرمایی ظرف نیست، گرمای زیادی بوجود می‌آید که به چرخش دوقطبی یا رسانش یونش پاسخ می‌دهد. امواج ریز بسیار

^۱ X-ray Diffraction

^۲ UV-Vis Spectroscopy

^۳ Field Emission Scanning Electron Microscope

^۴ Vibrating Sample magnetometer

سریع انرژی را در کمتر از یک نانو ثانیه انتقال می‌دهند سپس یک حالت غیرتعادلی به وجود می‌آید که نتیجه آن افزایش ناگهانی دماست. فرآیند انتقال انرژی گرمایی ناشی از امواج ریز درون یک ظرف شیشه‌ای و به صورت متناوب انجام می‌گیرد. در این فرآیند مواد اولیه با سرعت زیادی گرم می‌شوند و در نتیجه دمای مواد واکنش دهنده بسیار بالا می‌رود تاجایی که شرایط برای احتراق آن به وجود می‌آید. از مزایای این روش می‌توان به، افزایش دمای سریع، گرم شدن یکنواخت و گرادیان دمایی پایین، کم بودن زمان فرآیند و به صرفه بودن روش آزمایش اشاره کنیم [۳۵].

به طور کلی برهمکنش مواد با امواج میکروویو به سه دسته طبقه بندی می‌شوند:

(الف) دسته اول موادی هستند که دارای اتلاف دی الکتریک پایینی هستند و امواج میکروویو را بدون هیچ اتلافی از خود عبور می‌دهند.

(ب) گروه دوم موادی هستند که امواج بدون هیچ‌گونه نفوذی در آن‌ها تماماً بازتاب می‌شوند.

(ج) این دسته از مواد دارای اتلاف دی الکتریک بالا هستند و امواج میکروویو را جذب می‌کنند [۳۶].

مشکل مربوط به غیریکنواخت بودن گرمایش را گرمایش با میکروویو می‌تواند به طور مؤثر کاهش دهد. همچنین چون استفاده از تابش میکروویو باعث افزایش سرعت فرایند گرمایش اولیه (رساندن محلول به دمای مورد نیاز برای شروع واکنش) می‌شود، در نتیجه واکنش سریع‌تر انجام می‌شود. علاوه بر این، با توجه به کاهش زمان مورد نیاز برای انجام واکنش‌های شیمیایی از چندین ساعت به چند دقیقه، استفاده از این نوع گرمایش باعث بازدهی بهینه انرژی نیز خواهد شد. با انتخاب صحیح حلال، واکنش‌گرها، عوامل پوشش دهنده و دیگر شرایط واکنش مانند دما، فشار و فرکانس امواج می‌توان به صورت گزینش پذیر مواد اولیه را گرم کرد و نانو ساختار مشخص را تولید نمود. این ویژگی‌ها موجب شده استفاده از امواج میکروویو به عنوان یک روش گرمایش مؤثر، زیست سازگار و مقرون به صرفه برای سنتز نانومواد مختلف به صورت روز افزون

در حال افزایش باشد به نحوی که حتی برخی سنتزها با استفاده از مایکروویوهای خانگی انجام می‌شوند. البته لازم به ذکر است که در برخی موارد بلورینگی و خواص نوری ترکیبات سنتز شده با این روش کمتر از روش‌های دیگر خواهد بود [۳۷].

۳-۲-۲ سل-ژل^۱

یکی از روش‌های شیمیایی تر^۲ برای سنتز انواع نانوساختارها بویژه نانوذرات اکسید فلزی به‌صورت پودر و لایه می‌باشد، روش سل-ژل احتمالاً به مطالعات ابلمن^۳ و گراهام^۴ روی ژل سیلیکا در سال ۱۸۴۷ و ۱۸۶۴ برمی‌گردد. آن‌ها مشاهده کردند تتراکلرید سیلیکون (SiCl_4) که در ظرفی رها کردند، ابتدا هیدرولیز^۵ و سپس به ژل تبدیل شد. البته ناگفته نماند که بخش عمده‌ای از کار در علم کلئیدها، در اواسط دهه‌ی ۱۸۰۰ انجام گرفت [۳۸].

از این روش برای تولید نانوذرات و معمولاً در دمای اتاق انجام می‌شود. موادی که در این روش مورد نیاز است نمک فلزات (از قبیل کلریدها، نیترات‌ها و استات‌ها) هستند که تحت واکنش‌های مختلف هیدرولیز و پلیمریزاسیون قرار می‌گیرند. در این روش باید ابتدا محلول سل را تهیه کنیم و سپس به وسیله گرمادهی در ابتدا دماهای پائین و با گذشت زمان و افزایش دما به ژل تبدیل می‌شود، ژل تهیه شده در دماهای مناسب پس از خشک‌سازی اولیه به پودر تبدیل می‌کنیم.

^۱ sol-gel

^۲ Wet Chemical Method

^۳ Ebelman

^۴ Graham

^۵ Hydrolysis

۳-۲-۳ گرماآبی

این روش به عنوان یکی از مهم‌ترین روش‌ها در تولید مواد پیشرفته است. به عنوان مشهودترین و عمومی‌ترین مزیت آن تولید مواد نانوساختار است که کاربردهای گسترده‌ای در صنایع الکترونیک، ذخیره کننده داده‌ها به صورت مغناطیسی، بیوداروها و ... وجود دارد.

واژه گرماآبی از معنای زمین شناسی سرچشمه گرفته و این واژه توسط زمین شناس بریتانیایی سر رودریک موریکسون^۱ به کار برده شده است. او توضیح داد واکنش آب در دما و فشار بالا می‌تواند پوسته زمین را تغییر دهد و باعث ایجاد صخره‌ها و انواع سنگ‌های معدنی شود.

فرآیند گرماآبی را می‌توانیم این‌گونه تعریف کنیم که هر واکنشی که در حضور حلالی مثل آب و غیره همگن نمی‌شود را می‌توان تحت فشار و دمای بالا حل کرد و سپس موادی که در شرایط معمولی نسبتاً نامحلول‌اند، بلوری می‌شوند. با استفاده از این تکنیک می‌توان فرآیندهایی مانند ساخت بلورهای بسیار کوچک و خالص تک کریستال‌های بزرگ و ... را در این محیط انجام داد و به این دلیل در بین روش‌های مختلف، گرماآبی جایگاه ویژه‌ای نسبت به سایر روش‌های معمولی دارد.

برای تهیه مواد به این روش به ظرفی با تحمل فشار بالا نیازمندیم (ظرف فولادی استیل ضدزنگ). ویژگی‌های یک اتوکلاو برای فرآیند گرماآبی به شرح زیر باید باشد:

۱- مقاوم بودن نسبت به معرف‌های اکسیداسیون، اسیدها و بازها

۲- مجموعه‌ای ساده با به کارگیری راحت و آسان

^۱ . Sir Roderick Murchisan

۳- گنجایش نامحدود برای محدوده دمایی و فشاری مورد نیاز

۴- استحکام کافی برای ایجاد دما و فشار بالا در مدت زمان طولانی (مقاوم در برابر ایجاد خطر برای

محقق)

۵- اندازه مناسب برای بدست آوردن گرادیان دمایی مورد نظر

روش گرمایی برای تهیه ذرات با خلوص بالا و با شکل کنترل شده و عیوب بلوری کم، گزینه درستی می باشد.

۳-۳ دستگاه‌ها و روش‌های مشخصه یابی

۱-۳-۳ پراش پرتو ایکس (XRD)

پراش پرتو X متداول‌ترین روش برای تشخیص ماهیت و ساختار مواد بلوری می باشد و با استفاده از آن می توان اطلاعاتی نظیر فازهای تشکیل شده، نوع ساختارهای بلوری، ثابت‌های شبکه بلوری و اندازه بلورک‌ها را به دست آورد. پرتو X در طیف امواج الکترومغناطیس در محدوده بین پرتو گاما و فرابنفش قرار دارد و برای یک ماده خاص الگوی پراش پرتو X مانند اثر انگشت آن ماده می ماند. طول موج پرتو ایکس از مرتبه فواصل بین اتم‌ها در مواد بلوری است و در نتیجه این مواد می توانند نقش توری را برای پرتو ایفا کنند. اختلاف راه پرتوهای X که به دو صفحه متوالی بلور برخورد می کند اگر مضرب درستی از طول موج پرتو فرودی باشد، یک طرح پراش خواهیم داشت که با رابطه براگ^۱ (۱-۳) بیان می شود [۳۹].

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1-3)$$

^۱ Bragg

که در این رابطه d فاصله بین صفحات بلوری هم خانواده و θ زاویه ی براگ، λ طول موج پرتو X فرودی، hkl اندیس‌های میلر و n مرتبه‌ی پراش (عدد صحیح) می‌باشند. حال با در نظر گرفتن نوع ساختار برای مثال مکعبی می توان ثابت‌های شبکه را با استفاده از رابطه (۲-۳) به دست آورد [۳۹].

$$d = \frac{a}{(l^2 + h^2 + k^2)^{1/2}} \quad (2-3)$$

همچنین با استفاده از رابطه دبای-شرر (۳-۳) می توان اندازه متوسط بلورک (D) را به کمک پهنای خط‌های پراش به دست آورد [۴۰].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3-3)$$

که در رابطه فوق λ طول موج پرتو X فرودی، θ زاویه‌ی براگ (موقعیت زاویه‌ای قله پراش) و پهنای زاویه‌ای قله پراش در نصف شدت بیشینه (FWHM) بر حسب رادیان است. در شکل ۱-۳ دستگاه مشخصه‌یابی پراش پرتو ایکس مستقر در دانشگاه الزهرا که در این پایان نامه از آن استفاده شده نشان داده است. از نتایج مربوط به آنالیز ساختاری نمونه‌ها، می‌توان کمیت‌های دیگری مثل کرنش (ϵ) و چگالی دررفتگی (δ) را محاسبه کرد. کمیت کرنش ϵ با استفاده از اطلاعات مربوط به قله‌های پراش از رابطه‌ی (۴-۳) به دست می‌آید.

$$\epsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (4-3)$$

همچنین چگالی در رفتگی‌ها δ (تعداد در رفتگی‌ها در واحد حجم بلور) از رابطه‌ی (۵-۳) به دست می‌آید [۴۱].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (5-3)$$

در این رابطه D ابعاد بلورک می‌باشد. کاهش اندازه بلورک‌ها سبب افزایش عرض قله‌های پراش و کاهش شدت آن شده و بر اثر جهت گیری ترجیحی دانه‌ها در ساختار، شدت برخی از قله‌ها افزایش و برخی دیگر کاهش می‌یابد. یکی از ایرادهای استفاده از روش شرر برای محاسبه اندازه بلورک‌ها این است که پهن‌شدگی قله‌ها را تنها به اندازه بلورک‌ها مربوط می‌کنند در حالیکه مطالعات نشان می‌دهد که پهنای قله علاوه بر اندازه بلورک‌ها به کرنش‌های شبکه بلوری هم مربوط است. ویلیام سون – هال اندازه بلورک‌ها و کرنش‌های درون شبکه ای را عامل پهن شدگی قله‌های حاصل از پراش پرتو ایکس معرفی کردند. بر اساس نظر ارائه شده توسط ویلیام سون – هال عرض قله در نصف شدت بیشینه تابعی از اندازه بلورک و هم‌چنین کرنش‌های درون شبکه‌ای می‌باشد :

$$\beta = \beta_S + \beta_D \quad (۶-۳)$$

در این رابطه β_D و β_S به ترتیب پهن شدگی قله بر اثر اندازه بلورک و کرنش‌های شبکه‌ای می‌باشند. بر اساس معادله استوکس سهم اندازه بلورک‌ها در پهن شدگی قله (β_D) برابر با عکس اندازه دانه، ($\frac{1}{D}$) است. کرنش‌های شبکه ای سبب کاهش و یا افزایش فاصله بین صفحات بلوری می‌شوند.

برای تعیین اندازه متوسط بلورک‌ها و کرنش از رابطه ویلیام سون-هال (۷-۲) نیز می‌توان استفاده نمود [۴۲]. این رابطه به شکل زیر است:

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + \epsilon \sin \theta \quad (۷-۳)$$

در این رابطه β پهنای قله پراش در نصف بیشینه، D اندازه بلورک، ϵ کرنش شبکه و λ طول موج مورد استفاده می‌باشند. اگر داده‌های مربوط به کمیت $\beta \cos \theta$ بر حسب کمیت $4 \sin \theta$ برای چندین قله در الگوی پراش پرتو ایکس را به دست آورده و نمودار $\beta \cos \theta - 4 \sin \theta$ را برای نقاط رسم کنیم سپس می

توانیم از روی شیب این نمودار مقدار کرنش و از روی عرض از مبدا آن اندازه بلورک را تعیین نماییم.



شکل ۳-۱: تصویر پراش پرتو ایکس (xrd) موجود در دانشگاه الزهرا

۳-۳-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM)

یکی دیگر از آنالیزهایی که می‌توان با استفاده از آن نمونه را از نظر مورفولوژی بررسی کرد میکروسکوپ الکترونی اثر میدان است که در آن باریکه الکترون‌های گسیل شده ناشی از گسیل گرما یونی از یک رشته تنگستنی یا فیلامان است، که از اعمال یک میدان الکتریکی برای تولید پرتو الکترونی مبتنی بر پدیده تونل زنی استفاده می‌شود که نتیجه آن افزایش بزرگنمایی، و حد تفکیک است.

معمولا برای به دست آوردن بهره هرچه بیشتر برای تولید جریان الکترونی لازم است از فلزی با نوک بسیار تیز استفاده کنیم و برای جلوگیری از اکسید شدن نوک فلز به خلاء بسیار بالا نیاز می‌باشد. در اثر برخورد

باریکه الکترونی با ماده، الکترون های ثانویه ایجاد می شوند. پرتو الکترون های ثانویه که از نزدیکی سطح ساطع می شوند حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطح و توپوگرافی سطح نمونه ها هستند، در حالی که پرتوهای الکترونی پراکنده اطلاعاتی درباره ترکیبات شیمیایی ماده را دارا می باشند [۴۳].

برای برقراری اتصال الکتریکی میان نمونه و پایه، معمولاً سطح نمونه با یک لایه نازک از جنس طلا، کربن یا آلایژ طلا پوشیده می شود. همچنین درمورد نمونه های پودری لازم است که بر روی یک لایه نازک از جنس رسانا پخش شده و کاملاً خشک شوند [۴۴]. در شکل ۳-۲ تصویری از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدان (FESEM) که در این پایان نامه استفاده شده است و همچنین یک طرح شماتیک از اجزای آن نشان داده شده است.



شکل ۳-۲: دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود

۳-۳-۳ مشخصه یابی اپتیکی (UV-Vis)

طیف سنجی نوری روشی کمی جهت تعیین میزان بازتاب و عبور و جذب ماده برحسب تابعی از طول موج است. با اطلاعات حاصل از این طیف سنج، می توان پارامترهای اپتیکی همچون: ضریب جذب، گاف نواری

اپتیکی و ضخامت لایه را تعیین کنیم. با استفاده از دستگاه طیف سنجی فرابنفش - مرئی (UV-Vis) در بازه‌ی طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰ نانومتر رفتار جذبی و عبوری نمونه‌ها بررسی می‌شود. در ابتدا باید دستگاه را کالیبره کنیم. برای این کار در دو جایگاهی که در دستگاه تعبیه شده است، دو قطعه از زیرلایه مورد استفاده را قرار داده و صفر دستگاه را تنظیم می‌کنیم. بعد از کالیبره کردن دستگاه، عبور یا جذب نمونه‌ها بر حسب طول موج‌های مختلف را می‌توانیم اندازه‌گیری کنیم. برای این کار در یک جایگاه نمونه‌ی مورد نظر و در جایگاه دیگر زیرلایه مورد استفاده را قرار می‌دهیم. هنگامی که نور از نمونه عبور می‌کند، دستگاه شدت نور عبوری را بر حسب تابعی از طول موج به ما می‌دهد. به نسبت شدت نور عبوری (I) به شدت نور (I_0)، عبور (T) گفته می‌شود. با استفاده از داده‌های این دستگاه، گاف نواری ماده را می‌توان محاسبه کرد. شکل ۳-۳ تصویری از دستگاه اسپکتروفوتومتر را که از آن جهت مشخصه‌یابی اپتیکی نمونه‌ها استفاده شده است، نشان می‌دهد.



شکل ۳-۳: دستگاه مشخصه‌یابی اپتیکی (UV-Vis) واقع در دانشگاه صنعتی

شاهرود

۳-۳-۴ گاف نواری^۱ اپتیکی

گاف انرژی به ناحیه‌ای از طیف انرژی در ساختار نواری یک جامد گفته می‌شود که در آن ناحیه هیچ حالت الکترونی نمی‌تواند وجود داشته باشد. به طور کلی به حد فاصل بین انرژی بین لبه‌ی بالای نوار ظرفیت و لبه‌ی پایین نوار رسانش گاف انرژی گفته می‌شود. این انرژی در حقیقت انرژی لازم برای آزاد کردن یک الکترون است که در خارجی‌ترین لایه‌ی الکترونی قرار دارد. با استفاده از طیف عبور یا جذب می‌توان گاف نواری ماده را تعیین کرد.

با استفاده از داده‌های طیف جذب (a) می‌توان ضریب جذب (α)، نمونه را به کمک رابطه (۳-۸) تعیین کرد:

$$\alpha = 2/303 \ a/t \quad (۳-۸)$$

که در آن t ضخامت سلول حاوی محلول FeNi_3 که برابر با ۱ سانتی متر است. برای تعیین بزرگی گاف نواری مستقیم E_g از رابطه تاک استفاده می‌شود:

$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (۳-۹)$$

در این رابطه A یک مقدار ثابت و $h\nu$ انرژی است. در صورتی که گاف نواری لایه مورد نظر مستقیم باشد، $m=2$ و در صورت غیرمستقیم بودن، $m=0.5$ خواهد بود. از این معادله می‌توان در خصوص تعیین بزرگی گاف نواری و نیز نوع آن از طریق برون‌یابی بخش خطی نمودار $(\alpha h\nu)^m$ بر حسب $h\nu$ در انرژی‌های بالا با محور افقی ($\alpha h\nu=0$) استفاده کرد.

^۱. Band gap

۴-۳ مغناطش سنج نمونه‌ی ارتعاشی^۱ (VSM)

خواص مغناطیسی امروزه مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته. سیستم مغناطیس سنج نمونه‌ی ارتعاشی به‌عنوان مهم‌ترین دستگاه مشخصه‌یابی رفتار مغناطیسی مواد مختلف از جمله دیامغناطیس، پارامغناطیس، فرومغناطیس و فری‌مغناطیس با استفاده از سه متغیر زمان، دما و میدان مغناطیسی در شکل‌های مختلف پودر، جامد، لایه نازک، تک بلور و مایع را اندازه‌گیری می‌کند [۴۴]. اساس کار این دستگاه، ایجاد ولتاژ القایی در یک سیم پیچ در اثر ارتعاش نمونه‌ی مغناطیسی اطراف سیم‌پیچ است. در این دستگاه، نمونه از یک طرف به انتهای یک میله‌ی غیرمغناطیسی و از طرف دیگر به یک موتور نوسان ساز متصل می‌باشد. مبنای اندازه‌گیری مغناطش، سیگنال حاصل از نوسانات مکانیکی نمونه می‌باشد که در یک سری سیم‌پیچ القا می‌شود. نمونه را در یک میدان مغناطیسی مستقیم و یکنواخت قرار گرفته و



شکل ۴-۳: دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی (VSM) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود

به‌طور مکانیکی و با حرکت سینوسی ارتعاش پیدا می‌کند. در شکل ۴-۳ دستگاه VSM که جهت

^۱ Vibration Sample Magnetometry

اندازی گیری نمونه های این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته است مشاهده می شود.

۵-۳ دستگاه مایکروویو

برای سنتز به روش مایکروویو از دستگاهی با مدل LG – CC-3081NR/01 با فرکانس ۲/۴۵ GHZ با قابلیت تنظیم متغیرهایی چون زمان، دما و توان، آزمایشگاه نانو در دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شد، در شکل ۵-۳ تصویر آن مشهود می باشد.



شکل ۵-۳: دستگاه مایکروویو موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود

۶-۳ کوره الکتریکی

برای رساندن نمونه ها به دمای مورد نیاز از کوره محفظه ای AZAR که در دانشگاه صنعتی شاهرود موجود بود استفاده شد (شکل ۵-۳). دقت دمایی این کوره 1°C بوده و قابلیت برنامه ریزی با گام های زمانی و دمایی متفاوت را دارد آخرین دمای قابل تنظیم برای این کوره 1500°C می باشد.



شکل ۳-۶: تصویر کوره واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود

۷-۳ دستگاه شست و شو نمونه

بعد از محلول سازی نمونه و قرار دادن در کوره برای شست و شوی نمونه جهت رفع ناخالصی‌های موجود در نمونه، از دستگاه سانتریفیوژ ساخت پل ایده‌آل تجهیزات ایران، واقع در آزمایشگاه نانو دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شد (شکل ۳-۷). در این دستگاه زمان و تعداد دورها در هر ثانیه قابل تنظیم می‌باشد.



شکل ۷-۳: دستگاه سانتریفیوژ واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود

۴ فصل چهارم

روش های تهیه و مشخصه یابی نمونه ها، نتایج و بحث

۴-۱ مقدمه

در این فصل روش‌های سنتز پودر FeNi_3 ارائه می‌گردد. سپس مشخصه‌یابی‌های انجام شده و نتایج حاصل از آن مورد بررسی قرار می‌گیرد. آنالیزها جهت بررسی ساختاری، مورفولوژی، خواص اپتیکی و خواص مغناطیسی انجام شد.

۴-۲ روش‌های سنتز نمونه‌ها

در این پایان‌نامه ابتدا پودرهای FeNi_3 با پیش ماده نیترات‌های آهن و نیکل به روش گرماآبی، میکروویو و سل‌ژل سنتز شدند، پس از مشاهده مشخصه‌یابی ساختاری نمونه‌ها مشاهده شد که کیفیت نمونه‌ها جهت تعیین درستی تشکیل ساختاری آن پایین بوده بنابراین در ادامه از پیش ماده‌های دیگر همچون کلریدهای آهن و نیکل استفاده شد.

۴-۲-۱ مواد اولیه

برای تهیه پودرهای FeNi_3 به روش گرماآبی از نیترات آهن و نیکل، گلوکز، هیدرازین هیدرات، آب مقطر دوبار تقطیر شده بعنوان حلال، اتانول بدون آب و سدیم هیدروکسید استفاده شد. به روش میکروویو از نیترات آهن و نیکل، آب مقطر دوبار تقطیر شده بعنوان حلال و اسید اوره به عنوان سوخت استفاده شد. برای روش سل‌ژل علاوه بر نیترات‌ها از اسید سیتریک هم استفاده شد. مشخصات مواد اولیه استفاده شده در جدول ۴-۱ آمده است. تمامی این مواد ساخت شرکت مرک آلمان با درصد خلوص بالا بودند.

جدول ۴-۱: لیست مواد شیمیایی مورد استفاده

جرم مولی (g/mol)	ترکیب شیمیایی	نام ماده
۲۹۰/۸۱	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	نیتрат نیکل
۴۰۴	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	نیترات آهن
۶۰/۰۶	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	اسید اوره
۱۹۲/۱۲۴	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	اسید سیتریک
۳۲/۰۴	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	هیدرازین هیدرات
۴۰	NaOH	سدیم هیدروکسید
۱۹۸/۸۴	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	کلرید آهن
۱۲۹/۶۹	NiCl_2	کلرید نیکل

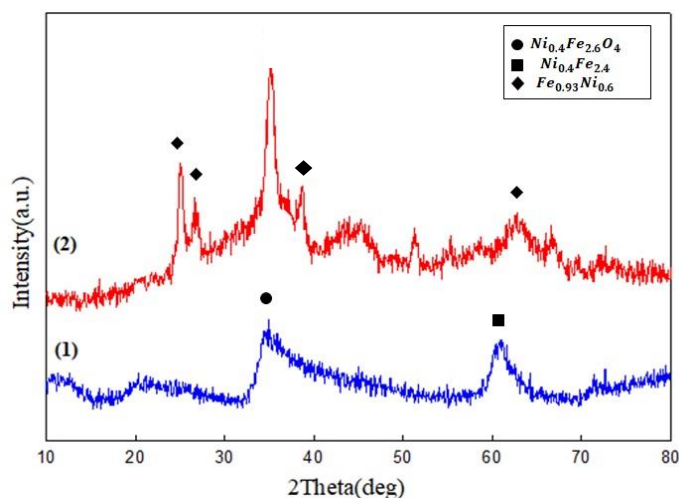
۴-۲-۲ تهیه پودر FeNi_3 به روش گرماآبی

در این روش برای تهیه پودر مورد نظر از دو محلول سازی استفاده کردیم، برای هردو محلول، ابتدا نیترات آهن ۹ آبه با جرم ۱/۷۱ گرم در ۲۵ میلی لیتر آب مقطر دوبار تقطیر شده ترکیب نموده، پس از حل شدن محلول، نیترات نیکل ۶ آبه با جرم ۴/۳۵ گرم به آن اضافه نمودیم و برای نیم ساعت منتظر ماندیم تا محلول کاملاً حل شود و بعد از آن ۱ گرم گلوکز به آن اضافه نمودیم. محلول جدید ۱ ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا کاملاً همگن شوند. سپس ۲۵ میلی لیتر اتانول بدون آب به آن اضافه نمودیم و منتظر ماندیم

تا کاملاً همگن شود، هیدرازین هیدرات را بصورت قطره‌ای به محلول اضافه کردیم، اضافه کردن ۲ میلی لیتر هیدرازین هیدرات ۲ ساعت بطول انجامید، pH محلول را اندازه‌گیری کرده و مشاهده شد pH نزدیک به ۴ می‌باشد، برای رسیدن به pH مورد نظر که حدود ۱۱ می‌باشد، ۵۰ قطره NaOH اضافه کردیم، که بعد از آن تغییر رنگ هم در محلول مشاهده شد. محلول حاصل به مدت دو ساعت روی همزن قرار گرفت تا کاملاً حل شود. سپس درون ظرف‌های تفلون مورد نظر ریختیم تا درون اتوکلاوهای مخصوص و در دو دمای یکسان 180°C و زمان‌های متفاوت ۸ ساعت (۱) و ۱۰ ساعت (۲) قرار دهیم. بعد از گذشت زمان‌های مورد نظر محلول را از کوره برای شست‌وشو و عملیات خشک‌سازی خارج کردیم، شست‌وشو با اتانول و آب مقطر هر کدام ۴ بار و با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ انجام شد، بعد از شست‌وشو نمونه را در دمای اتاق خشک نموده و به پودر تبدیل کردیم.

۴-۲-۱ مطالعه خواص ساختاری نمونه‌های تهیه شده به روش گرماآبی

نمونه‌های ۸ ساعت (۱) و ۱۰ ساعت (۲) را از نظر ساختاری بررسی کردیم، همانطور که در شکل ۴-۱ مشاهده می‌شود هیچ فازی از FeNi_3 برای نمونه (۱) تشکیل نشده است، دو قله در 34.6° و 60.2° که به ترتیب مربوط به فاز اولیه ناخالصی $\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$ و فاز اولیه آلیاژ آهن-نیکل ($\text{Fe}_{2.4}\text{Ni}_{0.4}$) با کد استاندارد ۰۸۷۷-۰۱۸ تشکیل شده است. با افزایش زمان پخت فقط دو قله مربوط به تشکیل فاز FeNi_3 با کد استاندارد ۳۲۴۴-۶۵ در زاویه 51.4° و 35.5° می‌باشد و بقیه قله‌ها مربوط به فاز اولیه تشکیل آلیاژ آهن-نیکل ($\text{Fe}_{0.93}\text{Ni}_{0.06}$) با کد استاندارد ۱۰۸۸-۰۴۴ می‌باشد.



شکل ۴-۱: الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های ۱۸۰ درجه و در زمان ۸ ساعت (۱) و ۱۰ ساعت (۲)

۳-۲-۴ تهیه پودر FeNi_3 به روش مایکروویو

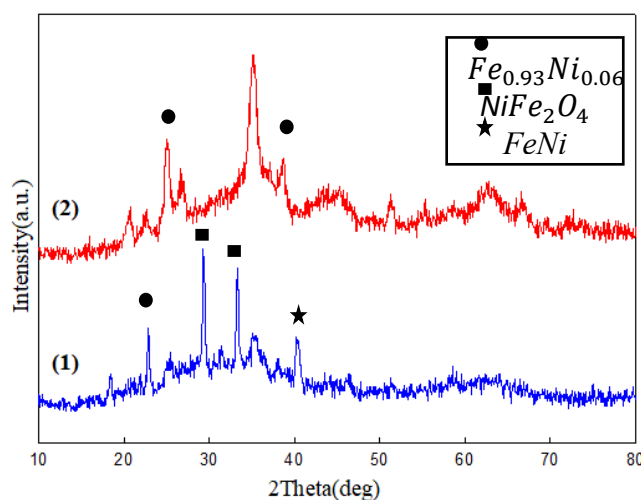
در این روش برای تهیه پودر مورد نظر، ابتدا نیترات آهن ۹ به با جرم ۲/۰۲ گرم در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر دوبار تقطیر شده ریختیم. سپس نیترات نیکل ۶ به با نسبت ۳ نسبت به نیترات آهن ۹ به و جرم ۴/۳۶۲ به آن اضافه نمودیم و به مدت یک ساعت بر روی همزن مغناطیسی با دمای ۵۰ درجه سانتی گراد قرار دادیم، سپس اسیداوره را با نسبت ۲ به کل و به جرم ۲/۴۰۲۴ گرم به محلول اضافه نمودیم و دمای همزن را به ۶۵ درجه سانتی گراد رساندیم. محلول بمدت سه ساعت تاجایی که محلول کاملاً همگن شود روی همزن قرار داشت. سپس محلول را درون مایکروویو تنظیم شده به توان ۷۲۰w و زمان ۲۰min روی صفحه‌ی دایره‌ای شکل آن قرار دادیم. بعد از گذشت ۷ دقیقه احتراق را مشاهده کردیم. پودر حاصل را بعد از خنک شدن، آسیاب کردیم. مقداری از پودر را برای بازپخت در کوره خلأ و دمای ۵۰۰ °C قرار دادیم.

۴-۲-۴ مطالعه خواص ساختاری پودرهای تهیه شده به روش مایکروویو

نمونه‌های بدون بازپخت (۱) و با بازپخت (۲) را از نظر ساختاری بررسی کردیم، همانطور که در شکل ۴-۲ مشاهده می‌شود قله‌های مربوط به فاز FeNi_3 برای نمونه (۱) تنها در زاویه ۳۵/۵ با شدت کم تشکیل شده

است، در این نمونه درزواپای 33° و 38° به ترتیب با شماره کارت‌های استاندارد $0.10-0.325$ و $0.074-0.1913$ و 0.1 قله‌هایی از $NiFe_2O_4$ و در 24° با شماره کارت $0.44-1.088$ قله‌ای از $Fe_{0.93}Ni_{0.06}$ و در 40° با شماره کارت $0.18-0.645$ قله‌ای از $FeNi$ دیده می‌شود.

شکل ۴-۲ تصویر الگوی اشعه ایکس برای نمونه‌ای که در خلأ و در دمای $500^{\circ}C$ بازپخت شده (۲) نشان می‌دهد که در زاویه‌های $51/3$ و $35/5$ قله‌های مربوط به فاز $FeNi_3$ با شماره استاندارد $3244-65$ تشکیل شده و قله‌هایی در زاویه 26 و $38/7$ درجه مشاهده می‌شود که مربوط به فازهای اولیه تشکیل آلیاژ نیکل-آهن ($Fe_{0.93}Ni_{0.06}$) با شماره کارت استاندارد $0.44-1.088$ می‌باشد. قله‌های کوچک دیگری نیز مشاهده می‌شوند که مربوط به ناخالصی‌های دیگر می‌باشند.



شکل ۴-۲: الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های بدون بازپخت (۱) و بازپخت شده در $500^{\circ}C$ درجه سانتی گراد (۲)

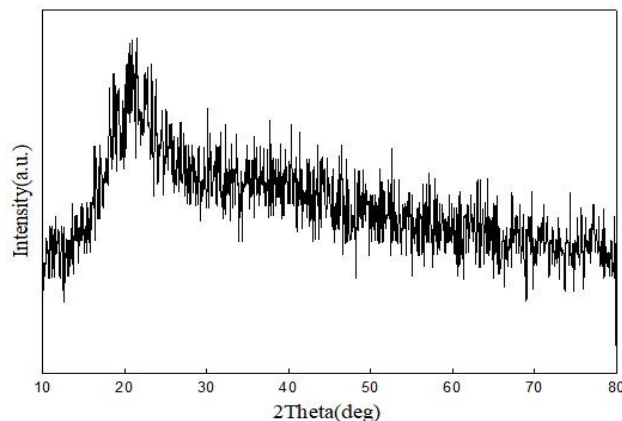
۴-۲-۵ تهیه پودر $FeNi_3$ به روش سل ژل

در این روش برای تهیه پودر $FeNi_3$ ، ابتدا 0.3 مول نیتрат نیکل ۶ آبه درون 100 میلی لیتر اتانول ریختیم و روی همزن مغناطیسی قرار داده‌ایم. وقتی کاملاً حل شد 0.1 مول نیترات آهن ۹ آبه به آن اضافه نمودیم. بعد از گذشت یک ساعت که نیترات‌ها کاملاً حل شدند، 0.9 مول اسیدسیتریک به آن اضافه کردیم. پس

از اینکه سل شفاف شد، عملیات خشک سازی به مدت ۶ ساعت در دمای 100°C انجام شد تا ژل مناسب شکل بگیرد، سرانجام پودرهای خشک شده سابیده و در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت بازپخت کردیم.

۴-۲-۶ مطالعه خواص ساختاری پودرهای تهیه شده از روش سل ژل

الگوی پراش اشعه ایکس نمونه تهیه شده به روش سل ژل در شکل ۴-۳ نشان داده شده است. این نمونه همانطور که مشاهده می شود دارای ساختار بلوری نمی باشد و آمورف است.



شکل ۴-۳: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه تهیه شده با روش سل ژل و حلال اتانول

لذا باتوجه به تصاویر طرح های پراش نمونه های تهیه شده به روش های فوق و تغییر شرایط سنتز که موفق نشدیم نمونه ی بلوری با خلوص بالا تهیه نمائیم، در ادامه پیش ماده های استفاده شده را تغییر دادیم.

۴-۲-۷ تهیه نمونه ها به روش گرما آبی

در سنتز به روش گرما آبی ابتدا 0.0752 گرم کلرید آهن را درون 35 میلی لیتر آب مقطر دوبار تقطیر شده حل کردیم که نتیجه ی آن محلول روشنی به رنگ شیری بود. سپس 0.1515 گرم کلرید نیکل را به محلول اضافه کردیم و همچنان روی همزن مغناطیسی قرار داشت تا محلول کاملاً حل شود که به رنگ شیری مایل به نارنجی درآمد. سپس محلول سدیم هیدروکسید را قطره قطره به محلول اضافه کردیم. pH محلول قبل

از افزودن سدیم هیدروکسید حدود ۱/۷ و بعد از اضافه کردن ۵ ml سدیم هیدروکسید و ۳ ml هیدرازین هیدرات حدود ۱۱ شد. سپس محلول را درون تفلون‌های مخصوص ریخته و سپس در اتوکلاو و درون کوره قرار دادیم. و در زمان‌ها و دماهای مختلف پخت گردید. سپس در دمای محیط سرد گردید و محلول از اتوکلاو خارج گردید. محصول حاصل با دستگاه سانتروفیوژ و اتانول و آب مقطر چندین بار جهت از بین بردن ناخالصی شست‌وشو شد.

۳-۴ بررسی اثر زمان پخت و تغییر غلظت بر روی خواص فیزیکی نمونه‌های

تهیه شده FeNi_3 به روش گرماآبی

برای تهیه پودر موردنظر به روش گرماآبی از دو محلول ۳۵ میلی لیتر آب مقطر و ۰/۳۰ گرم کلرید نیکل و ۰/۱۵ گرم کلرید آهن و سدیم هیدروکسید ۳ مولار و ۵ مولار و هیدرازین هیدرات استفاده شد. پس از پایان محلول سازی، نمونه حاصل را با دو زمان پخت مختلف در کوره قرار داده ایم، پس از آن، شست‌وشو و بعد از عملیات خشک کردن آسیاب نموده و برای بررسی خواص ساختاری توسط (XRD)، خواص مغناطیسی توسط (VSM)، ریخت شناسی نمونه‌ها توسط (FESEM) و مشخصات اپتیکی نمونه‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. مشخصات نمونه‌های تهیه شده در جدول ۴-۲ آمده است. نمودارهای A_1 و A_2 در دمای پخت ثابت 100°C و غلظت ثابت سدیم هیدروکسید ولی زمان پخت ثابت ۱۰ و ۱۵ ساعت تهیه شده‌اند و نمونه‌های A_3 و A_4 با همین شرایط ولی با غلظت سدیم هیدروکسید تهیه شده‌اند.

جدول ۴-۲: مشخصات نمونه‌های $FeNi_3$ مورد مطالعه.

نام نمونه	زمان پخت (ساعت)	دمای پخت ($^{\circ}C$)	غلظت سدیم هیدروکسید (مولاریته)
A_1	۱۰	۱۰۰	۵
A_2	۱۵	۱۰۰	
A_3	۱۰	۱۰۰	۳
A_4	۱۵	۱۰۰	

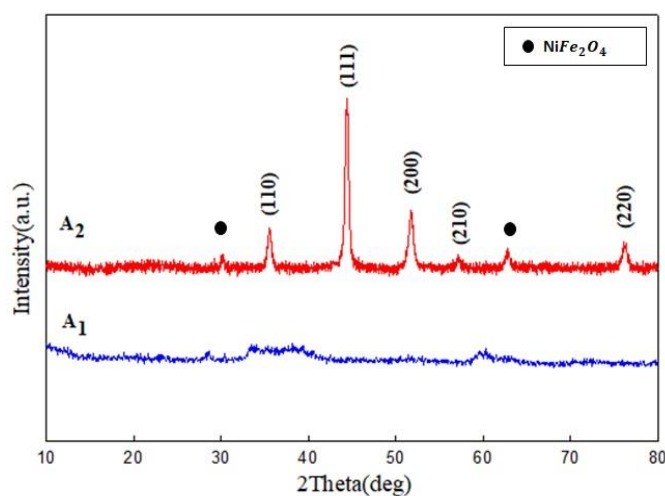
۴-۳-۱ مطالعه ساختاری نمونه‌ها

۴-۳-۱-۱ غلظت ۵ مولار از سدیم هیدروکسید

الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های تهیه شده سدیم هیدروکسید با غلظت ۵ مولار در شکل ۴-۴ نشان داده شده است. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه A_1 به ما نشان داد که هیچگونه قله‌های پراش مربوط به فاز $FeNi_3$ مشاهده نمی‌شود و نمونه آمورف می‌باشد. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه A_2 نشان داد که قله‌های متعلق به آلیاژ آهن نیکل، فاز $FeNi_3$ (با شماره کارت استاندارد ۳۲۴۴-۶۵) در زوایای $^{\circ}35/53$ ، $^{\circ}44/4$ ، $^{\circ}51/68$ و $^{\circ}57/17$ و $^{\circ}76/12$ ظاهر که متناظر با پراش از صفحات بلوری (ساختار مکعبی) (110) ، (111) ، (200) ، (210) و (220) می‌باشند [۳۲]. قله‌های واقع در زوایای $^{\circ}30/14$ و $^{\circ}62/77$ مربوط به فاز ناخالصی $NiFe_2O_4$ (با شماره کارت استاندارد ۰۸۷۵-۰۰۳) است. با استفاده از پردازش الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌ها مشخص شد که برای این نمونه‌ها با افزایش زمان پخت فازهای ناخالص کمتر شده

و در نتیجه خلوص نمونه‌ها افزایش یافت.

مقادیر متوسط اندازه بلورک و کرنش با استفاده از رابطه (۳-۷)، ویلیامسون-هال و ثابت شبکه نیز با استفاده از رابطه براگ (۳-۱) و فرمول مربوط به ساختار مکعبی (۳-۲) برای نمونه A_2 محاسبه و در جدول ۴-۳ گزارش شده است. همچنین برای رسم نمودار ویلیامسون هال از سه قله پراش از صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) بدست آمده و نمودار حاصل در شکل ۴-۵ نشان داده شده است. همانطور که گفته شد برای A_1 هیچ فازی از $FeNi_3$ دیده نشده اما با گذشت زمان مقدار بلورینگی نمونه افزایش یافته است. درصد خلوص فازهای خالص و ناخالص با کمک رابطه ۴-۱ با استفاده از سطح زیرمنحنی الگوهای پراش اشعه

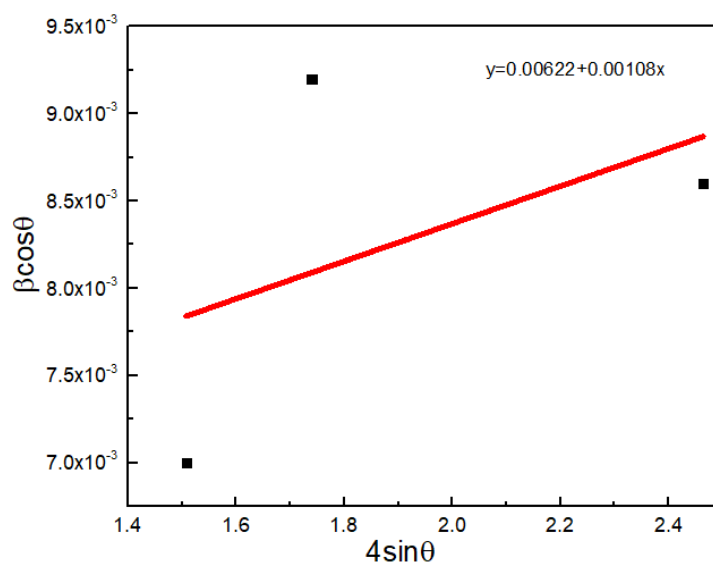


شکل ۴-۴: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های A_1 و A_2 .

ایکس محاسبه شدند. در رابطه (۴-۱) A_i [۴۱] سطح زیرمنحنی قله‌های فاز $FeNi_3$ یا ناخالصی و A_{tot} سطح کل زیرمنحنی الگوی پراش می‌باشد.

$$\text{درصد فاز} = \frac{\sum A_i}{A_{\text{tot}}}$$

(۱-۴)



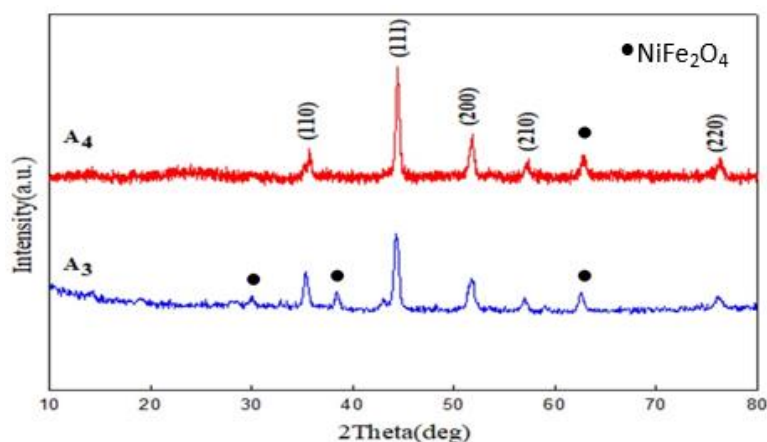
شکل ۴-۵ نمودار ویلیامسون هال نمونه A_2

جدول ۳-۴: مقادیر اندازه متوسط دانه، کرنش و ثابت شبکه نمونه A_2 .

غلظت سدیم هیدروکسید (مولار)	نمونه	$a(\text{\AA})$ (ثابت شبکه)	$D(\text{nm})$ (اندازه بلورک)	$\varepsilon \times 10^{-3}$ (کرنش)	درصد خلوص
۵	A_2	۳/۵۳۳	۲۲/۳۵	۱/۰۸	۹۲/۲

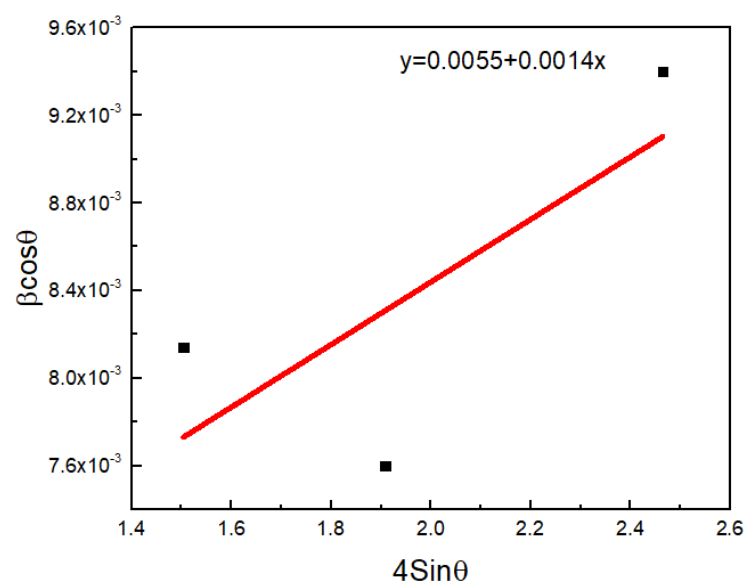
۴-۳-۱-۲ غلظت ۳ مولار از سدیم هیدروکسید

الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های A_3 و A_4 در شکل ۴-۶ نشان داده شده است. بررسی الگوهای پراش اشعه ایکس این نمونه‌ها نشان دادند که نمونه‌ها دارای فاز $FeNi_3$ (با شماره کارت استاندارد ۳۲۴۴-۶۵) با قله‌هایی در زوایای $35/31^\circ$ ، $44/29^\circ$ ، $51/82^\circ$ و $57/01^\circ$ و $76/09^\circ$ مطابق با پراش از صفحات بلوری (110) ، (111) ، (200) ، (210) و (220) ، به همراه فاز ناخالصی $NiFe_2O_4$ (با شماره کارت استاندارد ۰۸۷۵-۰۰۳) در زوایای $30/02^\circ$ ، $38/41^\circ$ و $62/57^\circ$ متبلور شده‌اند، همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود با افزایش زمان پخت بلورینگی نمونه افزایش و فاز ناخالص و درصد حضور ناخالصی کاهش یافته است.

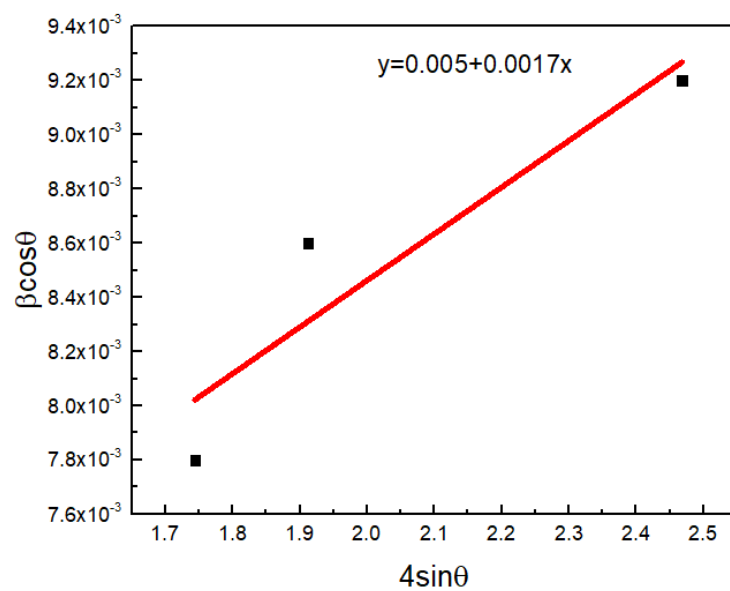


شکل ۴-۶: الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های A_3 و A_4 .

مقدار ثابت شبکه، درصد خلوص، کرنش و اندازه متوسط بلورک‌ها با استفاده از رابطه (۳-۲) و (۳-۷) محاسبه و در جدول ۴-۴ گزارش شده است. درصد خلوص فازهای خالص و ناخالص با کمک رابطه ۴-۱ با استفاده از سطح زیرمنحنی طیف پراش اشعه ایکس محاسبه شدند. همچنین برای رسم نمودار ویلیامسون هال نمونه A_3 از سه قله پراش از صفحات (111) ، (210) و (220) و نمونه A_4 از سه قله پراش از صفحات (200) ، (210) و (220) بدست آمده و نمودارهای حاصل در شکل‌های ۴-۷ و ۴-۸ نشان داده شده‌اند.



شکل ۴-۷: نمودار ویلیامسون هال نمونه A_3



شکل ۴-۸: نمودار ویلیامسون هال نمونه A_4

جدول ۴-۴: مقادیر ثابت شبکه، اندازه متوسط بلورکها، درصد خلوص و کرنش نمونه های A_3 , A_4 .

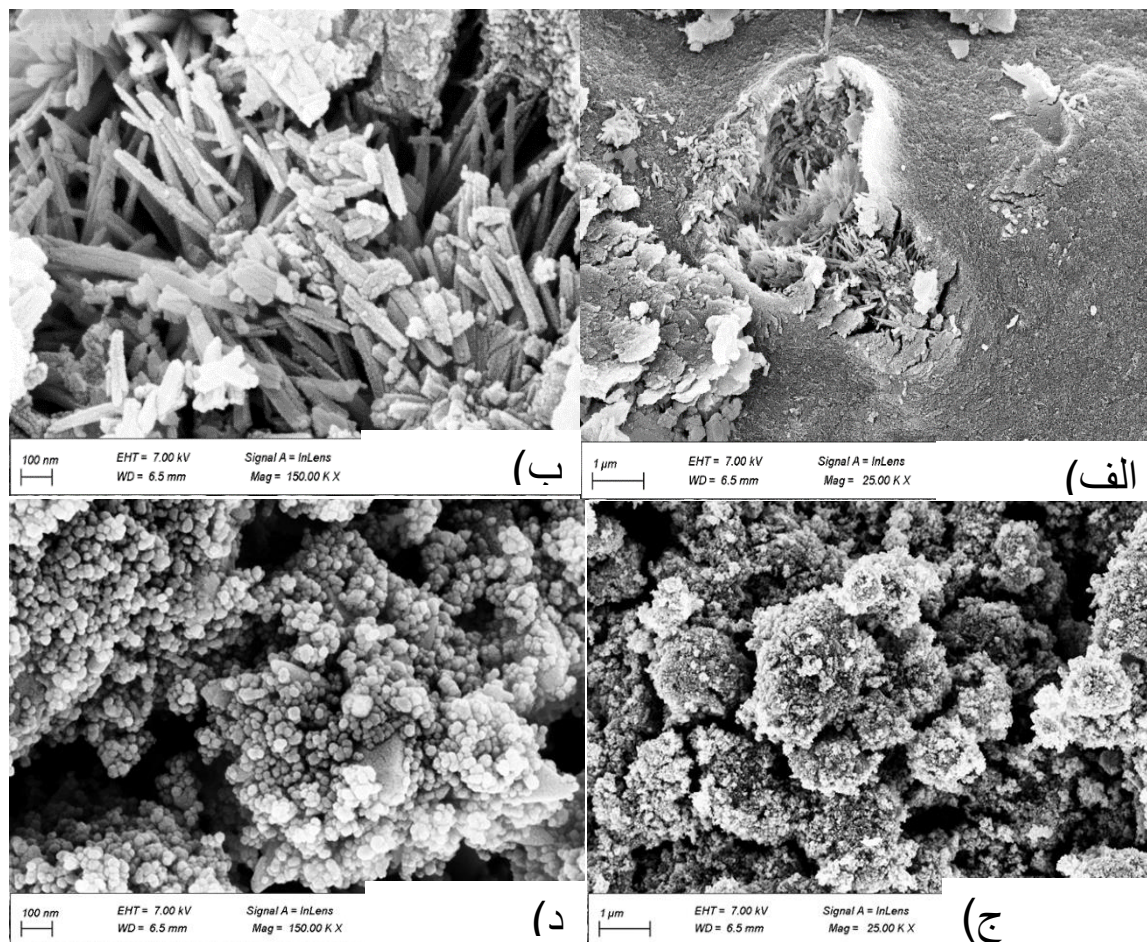
درصد خلوص	$\varepsilon \times 10^{-3}$ (کرنش)	D(nm) (اندازه بلورک)	a(A°) (ثابت شبکه)	نمونه	غلظت سدیم هیدروکسید (مولار)
۸۶/۷	۱/۴	۲۵/۲۰	۳/۵۳۱	A_3	۳
۸۹/۳	۱/۷	۲۷/۷۲	۳/۵۳۱	A_4	

در اندازه ثابت شبکه تغییر محسوسی مشاهده نمی شود. تیزی قله ها نشان می دهد اندازه بلورکها با افزایش زمان واکنش کمی بهبود می یابد.

۴-۳-۲ مطالعه مورفولوژی سطح نمونه ها

۴-۳-۲-۱ با غلظت ۵ مولار از سدیم هیدروکسید

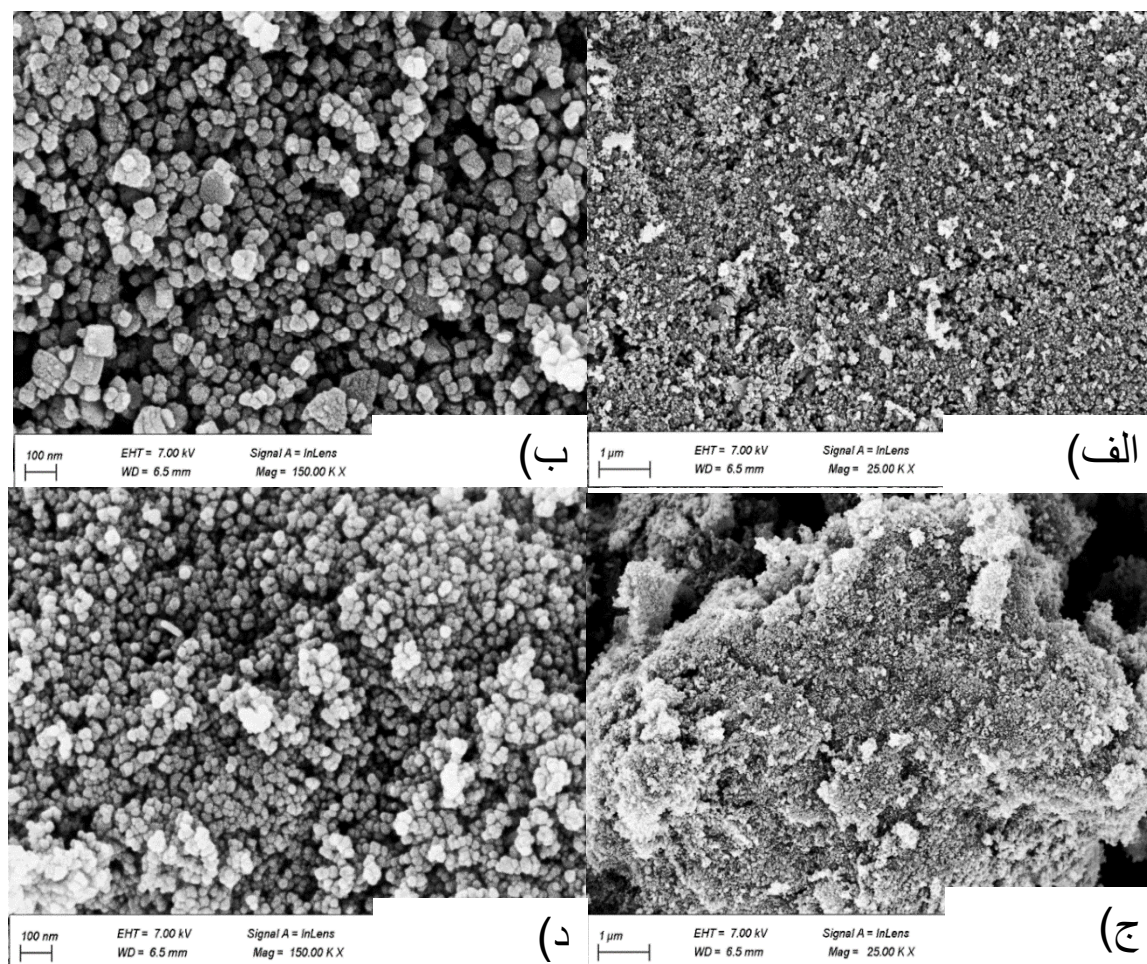
تصاویر ثبت شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه های A_1 و A_2 در دو مقیاس ۱۰۰ نانومتر و ۱ میکرومتر در شکل ۴-۹ نشان داده شده است. همانطور که در تصویر نمایان است برای نمونه ای که ۱۰ ساعت در کوره قرار داشت (A_1) نمونه به شکل نانومیل (با قطر متوسط ۴۸/۶ نانومتر) رشد کرده است. تصاویر FESEM نمونه A_2 نشان می دهد که ذرات بصورت کروی با اندازه متوسط حدود ۲۵ نانومتر رشد نموده اند.



شکل ۴-۹: تصاویر FESEM نمونه‌های (الف) A_1 و (ج) A_2 .

۴-۳-۲ با غلظت ۳ مولار از سدیم هیدروکسید

تصاویر ثبت شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌هایی A_3 و A_4 در دو مقیاس ۱۰۰ نانومتر و ۱ میکرومتر در شکل ۴-۱۰ نشان داده شده است. در نمونه A_3 (ب، مقیاس ۱۰۰ نانومتر) ذرات بصورت شبه کروی و با اندازه حدود ۵۰ نانومتر می‌باشند. در نمونه A_4 ذرات بصورت کروی با اندازه متوسط ۲۰ نانومتر درآمدند. افزایش زمان پخت باعث شد نمونه دارای دانه بندی یکنواخت‌تری می‌باشد.



شکل ۴-۱۰: تصاویر FESEM نمونه‌های (الفوب) A₃ و (جود) A₄.

۳-۳-۴ مطالعه خواص اپتیکی نمونه‌ها با استفاده از طیف عبور و جذب

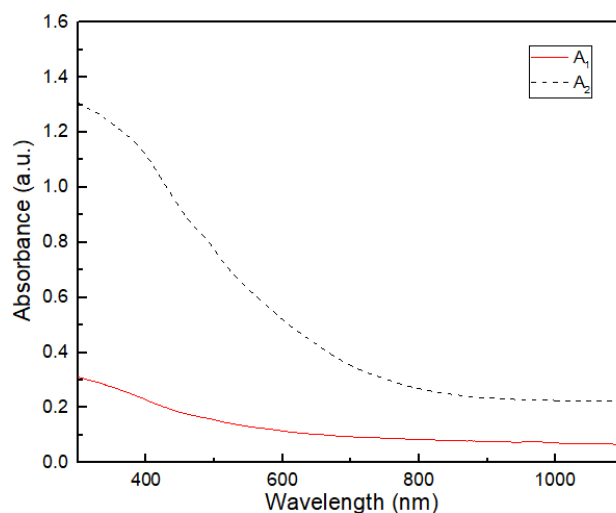
اپتیکی

باتوجه به آلیاژ فلزی بودن نمونه FeNi₃ درمورد خواص اپتیکی آن در گزارشات دیگران اطلاعاتی مشاهده نشده است [۲۲]، اما با توجه به حضور ناخالصی NiFe₂O₄ در نمونه‌ها خواص اپتیکی نمونه‌های رشد داده شده با سدیم هیدروکسید باغلظت‌های ۳ و ۵ مولار زمان پخت ۱۰ و ۱۵ ساعت بررسی شدند. بدین منظور طیف‌های جذب و عبور نمونه‌ها در ناحیه طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰ نانومتر توسط دستگاه طیف‌سنج نوری موجود در آزمایشگاه نانو دانشگاه صنعتی شاهرود اندازه‌گیری شدند. برای انجام این تست ابتدا ۰/۰۱ گرم از

پودرهای نمونه‌های بدست آمده را به ۵ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه نمودیم سپس به مدت ۱ ساعت در التراسونیک جهت دیسپرس^۱ قرار دادیم. سپس طیف‌های عبور و جذب نوری آن‌ها اندازه‌گیری شد.

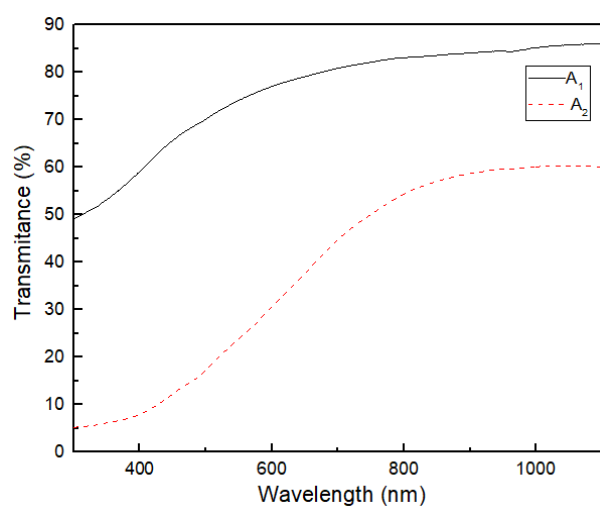
۱-۳-۳-۴ با غلظت ۵ مولار از سدیم هیدروکسید

طیف‌های جذب و عبور نمونه‌های A_1 و A_2 در شکل‌های ۱۱-۴ و ۱۲-۴ رسم شده‌اند. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان پخت نمونه طیف عبور کاهش و جذب افزایش پیدا کرده است. برای محاسبه ضریب جذب و گاف انرژی نمونه‌ها، از رابطه‌های (۸-۳) و (۹-۳) استفاده شد.

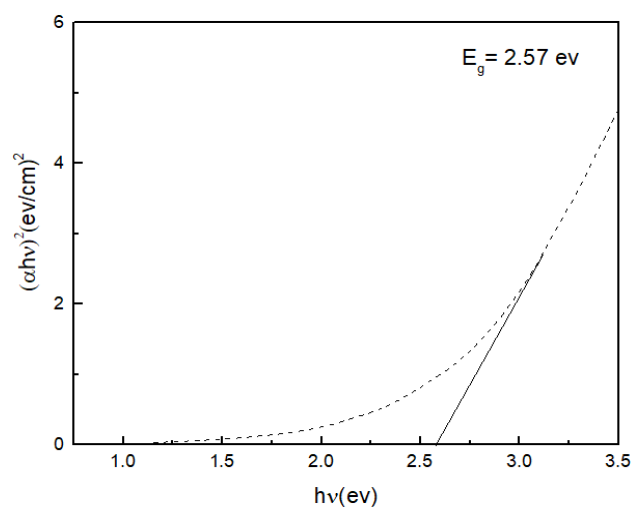


شکل ۱۱-۴: طیف‌های جذب برحسب طول موج برای نمونه‌های ۵ مولار، A_1 و A_2

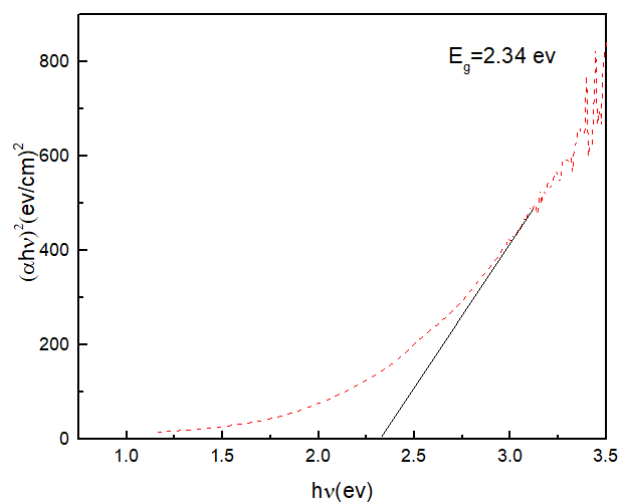
^۱ Disperse



شکل ۴-۱۲: طیف‌های عبور بر حسب طول موج برای نمونه‌های ۵ مولار، A₁ و A₂



شکل ۴-۱۳: نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی ($h\nu$) نمونه A₁



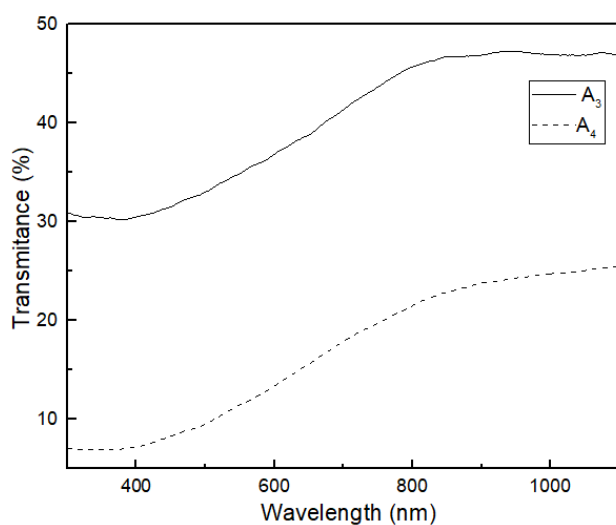
شکل ۴-۱۴: نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی $(h\nu)$ نمونه A_2 .

برای بدست آوردن گاف انرژی نمونه‌ها، پس از رسم نمودارها، همانطور که در شکل‌های ۴-۱۳ و ۴-۱۴ مشاهده می‌شود از برون‌یابی قسمت خطی نمودار، استفاده شد. همانگونه که پیش‌بینی می‌شد مقادیر به دست آمده آمده برای E_g در توافق با مقادیر گاف نواری گزارش شده از پژوهش دایلیپ^۱ و همکاران برای فاز ثانویه $NiFe_2O_4$ می‌باشد [۴۵]. تفاوت در مقدار گاف نواری مربوط به میزان فاز ناخالصی در نمونه‌ها می‌باشد.

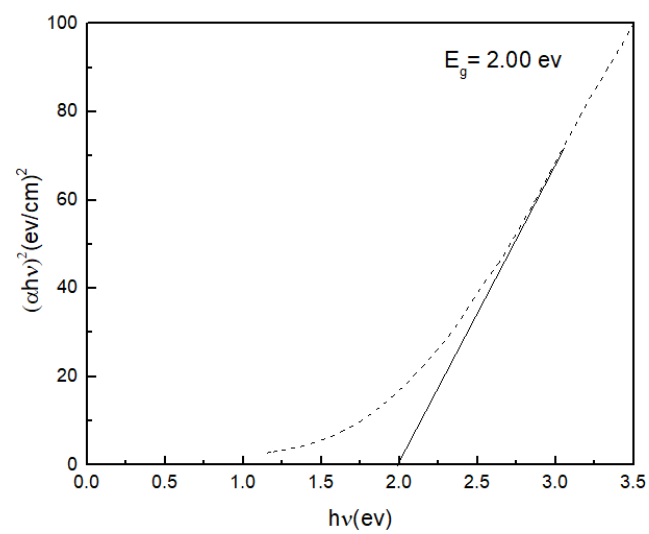
^۱ Dileep

۲-۳-۳-۴ با غلظت ۳ مولار از سدیم هیدروکسید

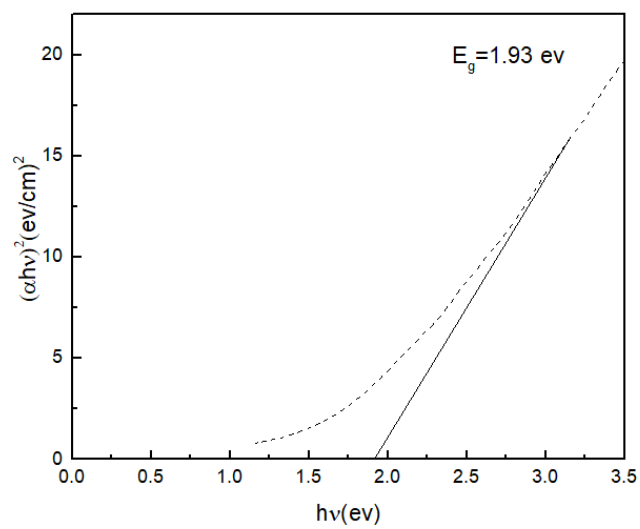
طیف‌های عبور و جذب نمونه‌های A_3 و A_4 در شکل‌های ۱۵-۴ و ۱۶-۴ رسم شده اند. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان پخت ماده طیف عبور کاهش و جذب افزایش پیدا کرده است. با توجه به حضور ناخالصی $NiFe_2O_4$ در نمونه‌ها محاسبه ضریب جذب و گاف انرژی آن‌ها به شیوه ای که در بخش قبلی اشاره شد، انجام گرفت.



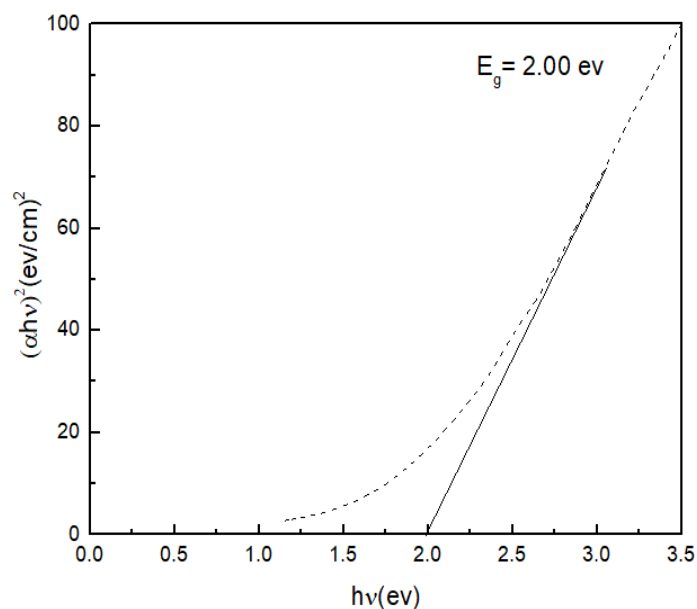
شکل ۱۵-۴: طیف‌های عبور برحسب طول موج برای نمونه‌های ۳ مولار، A_3 و A_4 .



شکل ۴-۱۶: طیف‌های جذب بر حسب طول موج برای نمونه‌های ۳ مولار، A_3 و A_4 .



شکل ۴-۱۷: نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی $(h\nu)$ نمونه A_3 .



شکل ۴-۱۸: نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی $(h\nu)$ نمونه A_4 .

پس از رسم $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ ، همانطور که در شکل‌های ۴-۱۷ و ۴-۱۸ مشاهده می‌شود، گاف انرژی نمونه‌ها پس از برون‌یابی قسمت خطی نمودار، محاسبه گردید. همانگونه که پیش‌بینی می‌شد مقادیر بدست آمده برای E_g نزدیک به مقادیر گاف نواری گزارش شده از پژوهش کومبیا و همکاران برای فاز ثانویه NiFe_2O_4 می‌باشد [۴۶]. همانطور که نتایج نشان دادند نمونه‌ها دارای درصدهای مختلفی از فاز نالسی بودند که این تغییرات گاف مشاهده شده به همین دلیل است.

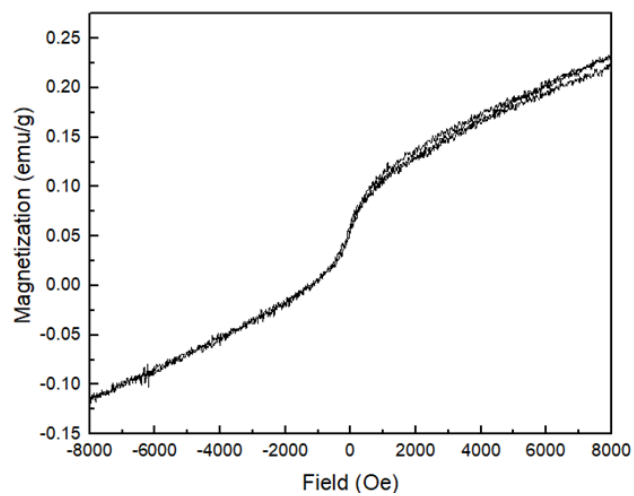
۴-۳-۴ مطالعه خواص مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از مغناطیس سنج

نمونه ارتعاشی

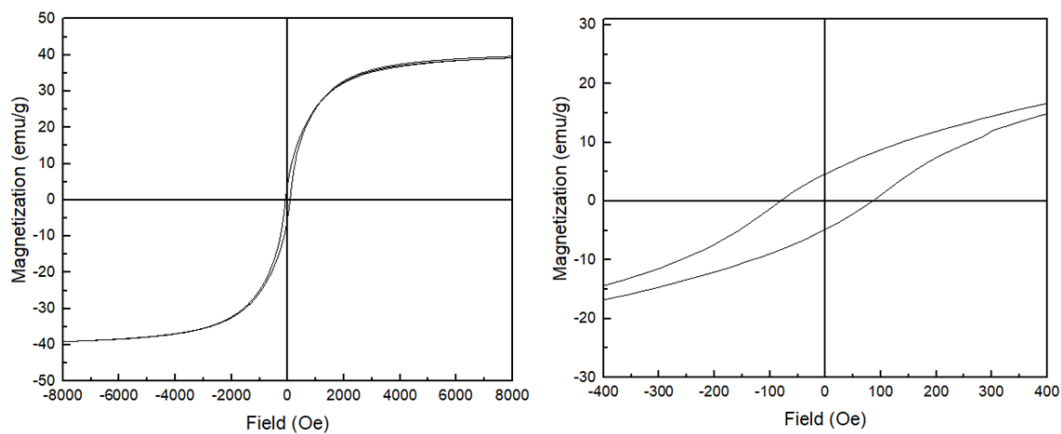
خواص مغناطیسی نمونه‌ها توسط یک دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی VSM در دمای اتاق مورد مطالعه قرار گرفت.

۴-۳-۱ با غلظت ۵ مولار از سدیم هیدروکسید

در شکل ۴-۱۹ حلقه پسماند مغناطیسی ثبت شده در دمای اتاق برای نمونه A_1 نمایش داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در محدوده میدان‌های اعمالی حدود ۸۰۰۰- تا ۸۰۰۰ اورستد نمونه A_1 بصورت خطی تغییر کرده و نمونه به اشباع مغناطیسی نمی‌رسد، یعنی خواص مغناطیسی قوی از خود نشان نمی‌دهد و رفتار آن نشانگر ماده پارامغناطیس می‌باشد. نتایج الگوی پراش اشعه ایکس این نمونه نشان داد که آمورف می‌باشد. هیچگونه فازی از ماده مورد نظر یافت نشد. اما در نمونه A_2 که در شکل ۴-۲۰ نمایش داده شده است، نمونه در میدان اعمالی به اشباع رسید. حلقه پسماند متقارن می‌باشد و همانطور که انتظار می‌رفت مغناطش اشباع بالایی مشاهده شد. مقدار کم M_r/M_s نشانگر این است که ماده فرومغناطیس نرم می‌باشد.



شکل ۴-۱۹: حلقه پسماند نمونه A_1 .



شکل ۴-۲۰: حلقه پسماند نمونه A_2 (سمت چپ) و قسمت بزرگ شده حلقه در میدان‌های کم (سمت راست).

مقادیر مغناطش اشباع، مغناطش باقیمانده و میدان وادارندگی در جدول ۴-۵ نمایش داده شده است.

جدول ۴-۵: مقادیر مغناطش اشباع ، مغناطش باقیمانده و میدان وادارندگی نمونه A_2

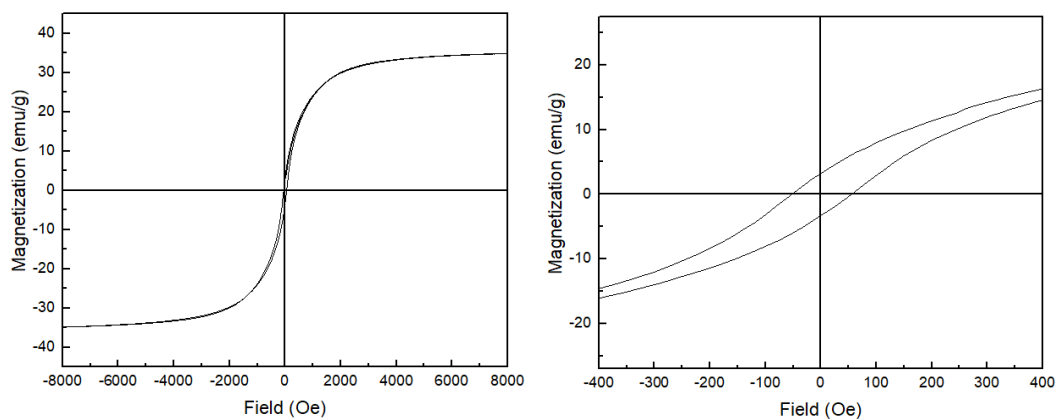
مغناطش اشباع (emu/g) (Ms)	مغناطش باقیمانده (emu/g) (Mr)	نیروی وادارندگی (Oe) (H_c)	نام نمونه	غلظت(مولار)
۳۹/۶۰	۴/۷۰	۸۲/۲۰	A_2	۵

۴-۳-۲ با غلظت ۳ مولار از سدیم هیدروکسید

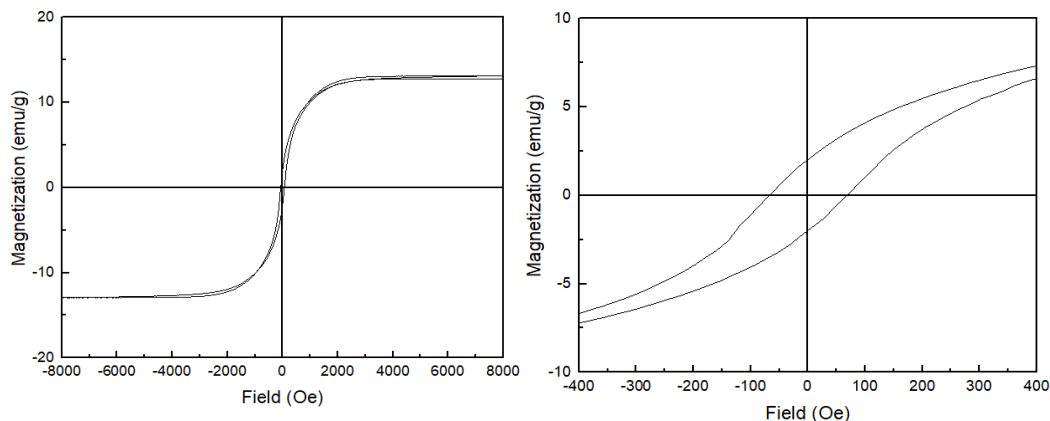
در شکل ۴-۲۱ و ۴-۲۲ حلقه‌های پسماند مغناطیسی ثبت شده در دمای اتاق برای نمونه A_3 و A_4 نمایش داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود به ازای میدان‌های اعمالی حدود ۶۰۰۰ اورستند هردو نمونه به اشباع مغناطیسی می‌رسند، یعنی خواص مغناطیسی قوی از خود نشان می‌دهند و حلقه‌ی پسماند نسبت به میدان مغناطیسی صفر متقارن می‌باشد. شکل‌ها نشانگر این است که ماده فرومغناطیس نرم می‌باشد.

با استفاده از داده‌های شکل ۴-۲۱ و ۴-۲۲، پارامترهای مغناطیسی استخراج و در جدول ۴-۶ ذکر شده است. همانطور که جدول ۴-۶ نشان می‌دهد با افزایش زمان پخت نیروی وادارندگی کاهش و مغناطش اشباع زیاد می‌شود. این نتیجه با نتایج حاصل شده از الگوی پراش اشعه ایکس، که با افزایش زمان پخت اندازه بلورک افزایش یافته است و با نتایج جینگ^۱ و همکاران [۲۲] در توافق می‌باشد.

^۱ Papan Jing



شکل ۴-۲۱: حلقه پسماند نمونه A_3 (سمت چپ) و قسمت بزرگ شده حلقه در میدان‌های کم (سمت راست).



شکل ۴-۲۲: حلقه پسماند نمونه A_4 (سمت چپ) و قسمت بزرگ شده حلقه در میدان‌های کم (سمت راست).

جدول ۴-۶: مقادیر مغناطش اشباع ، مغناطش باقیمانده و نیروی وادارندگی نمونه‌های A_3 و A_4 .

غلظت سدیم هیدروکسید (مولار)	نام نمونه	نیروی وادارندگی (H_c) (Oe)	مغناطش باقیمانده (M_r) (emu/g)	مغناطش اشباع (M_s) (emu/g)
۳	A_3	۶۷/۵۰	۲/۰۰	۱۳/۵۰
	A_4	۵۴/۲۰	۳/۴۶	۳۵/۸۰

۴-۴ بررسی اثر دمای پخت و تغییر غلظت بر روی خواص فیزیکی

نمونه‌های تهیه شده FeNi_3 به روش گرماآبی

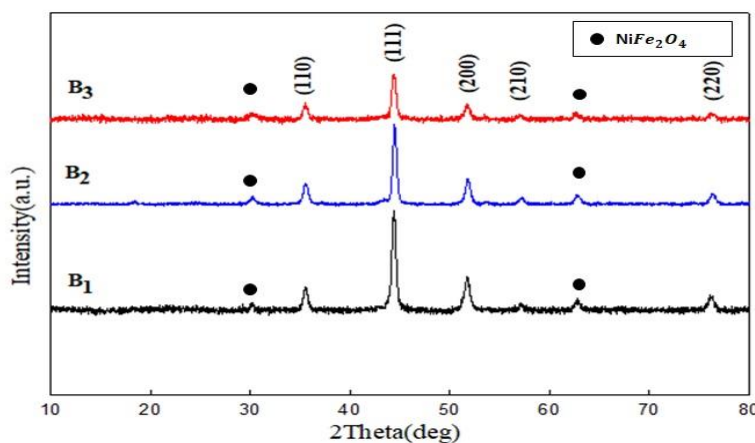
برای تهیه پودر مورد نظر به روش گرماآبی از سه محلول ۳۵ میلی لیتر آب مقطر و ۰/۳ گرم کلرید نیکل و ۰/۱۵ گرم کلرید آهن و سدیم هیدروکسید ۳ و ۵ مولار و هیدرازین هیدرات استفاده شد. پس از پایان محلول سازی در سه دمای 100°C ، 120°C و 150°C به مدت ۱۵ ساعت در کوره قرار داد شدند، سپس شست و شو داده شده و خشک سازی شدند. و در ادامه بعد از عملیات خشک سازی آسیاب شدند و خواص ساختاری، مورفولوژی، مشخصات اپتیکی، مغناطیسی نمونه‌ها بررسی شدند. مشخصات نمونه‌های موردنظر در جدول ۴-۷ آمده است.

جدول ۴-۷: مشخصات نمونه‌های FeNi_3

غلظت سدیم هیدروکسید (مولار)	نام نمونه	زمان پخت (ساعت)	دمای پخت ($^\circ\text{C}$)
۵	B ₁	۱۵	۱۰۰
	B ₂	۱۵	۱۲۰
	B ₃	۱۵	۱۵۰
۳	B ₄	۱۵	۱۰۰
	B ₅	۱۵	۱۲۰
	B ₆	۱۵	۱۵۰

۱-۴-۴ مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها

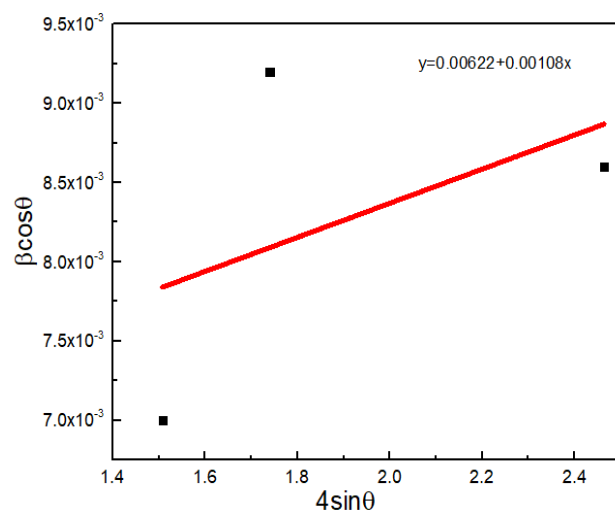
۱-۴-۴-۱ با غلظت ۵ مولار از سدیم هیدروکسید



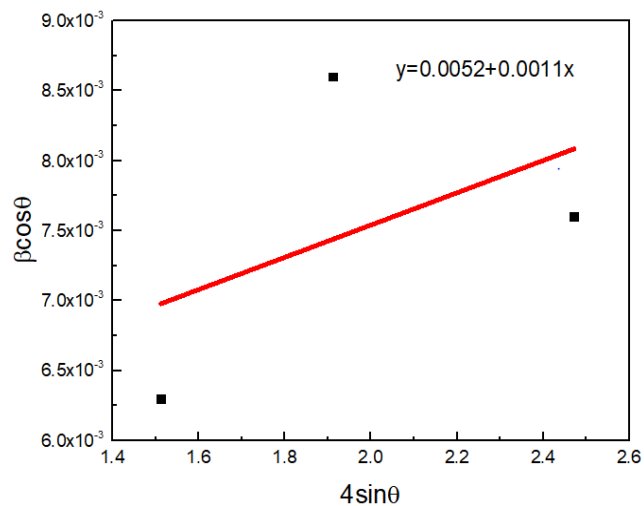
شکل ۴-۲۳: طرح الگوی پراش اشعه نمونه‌ها با غلظت ۵ مولار

الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های B_1 ، B_2 و B_3 در شکل ۴-۲۳ نشان داده شده است. بررسی الگوهای پراش اشعه ایکس این نمونه‌ها نشان دادند که نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی $FeNi_3$ (با شماره کارت استاندارد ۳۲۴۴-۶۵) با قله‌هایی در زوایای $35/53^\circ$ ، $44/4^\circ$ ، $51/68^\circ$ ، $57/17^\circ$ و $76/12^\circ$ درجه مطابق با پراش از صفحات بلوری (110) ، (111) ، (200) ، (210) و (220) هستند [۳۲]. همانطور که در شکل مشخص شده است نمونه‌ها دارای درصدی فاز ثانویه $NiFe_2O_4$ (با شماره کارت استاندارد ۰۸۷۵-۰۰۳) با قله‌های پراش در زوایای $30/14^\circ$ و $62/77^\circ$ می‌باشند. همانطور که نشان داده شده با افزایش دما شدت قله‌های ناخالصی موجود کم شده است و در نمونه B_3 با رساندن دما به $150^\circ C$ تقریباً از بین رفته است. همانطور که در جدول ۴-۸ می‌بینیم با افزایش دمای پخت اندازه بلورک نمونه افزایش یافته است. مقادیر کرنش و اندازه بلورک با استفاده از فرمول ویلیامسون-هال و ثابت شبکه با استفاده از فرمول براگ و فرمول ساختار مکعبی و درصد خلوص فازهای خالص و ناخالص با کمک رابطه (۴-۱) با استفاده از سطح زیرمنحنی طیف پراش اشعه ایکس محاسبه شدند. همچنین برای رسم نمودار ویلیامسون-هال برای نمونه B_1 از سه قله پراش

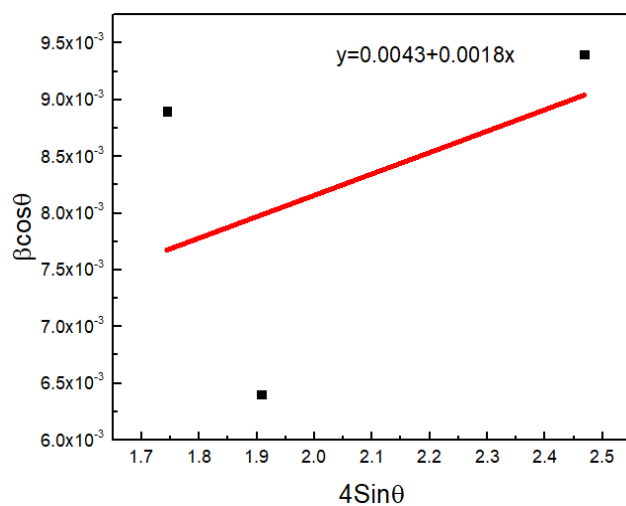
از صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) و برای نمونه B₂ از سه قله پراش از صفحات (۱۱۱)، (۲۱۰) و (۲۲۰) و برای نمونه B₃ از سه قله پراش از صفحات (۲۰۰)، (۲۱۰) و (۲۲۰) به دست آمده اند و نمودارهای حاصل در شکل های ۲۴-۴، ۲۵-۴ و ۲۶-۴ نشان داده شده است.



شکل ۲۴-۴: نمودار ویلیامسون هال نمونه B₁



شکل ۲۵-۴: نمودار ویلیامسون هال نمونه B₂

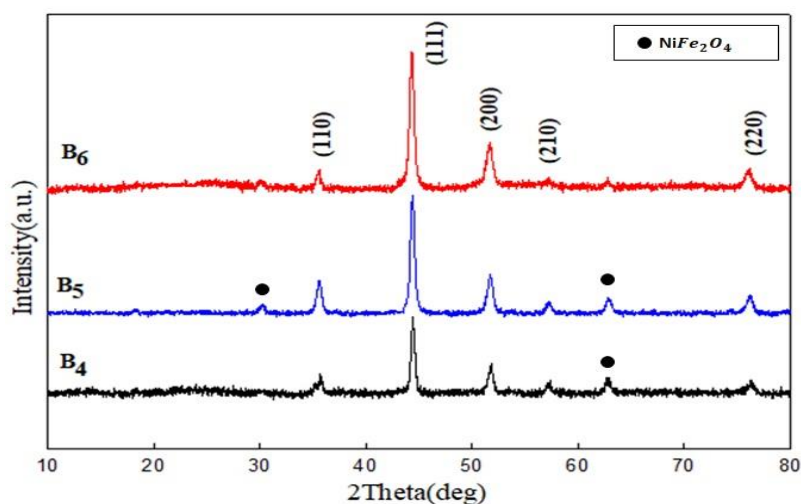


شکل ۴-۲۶: نمودار ویلیامسون هال برای نمونه B₃

جدول ۴-۸: کرنش، اندازه متوسط بلورک و ثابت شبکه نمونه‌ها

غلظت سدیم هیدروکسید (مولار)	نمونه	a(Å) (ثابت شبکه)	D(nm) (اندازه بلورک)	$\varepsilon \times 10^{-3}$ (کرنش)	درصد خلوص
۵	B ₁	۳/۵۳۳	۲۲/۳۵	۱/۰۸	۹۲/۱
	B ₂	۳/۵۳۱	۲۶/۶۰	۱/۱	۸۷/۲
	B ₃	۳/۵۱۱	۳۲/۲۳	۱/۸	۸۲/۵

۴-۱-۲ با غلظت ۳ مولار از سدیم هیدروکسید



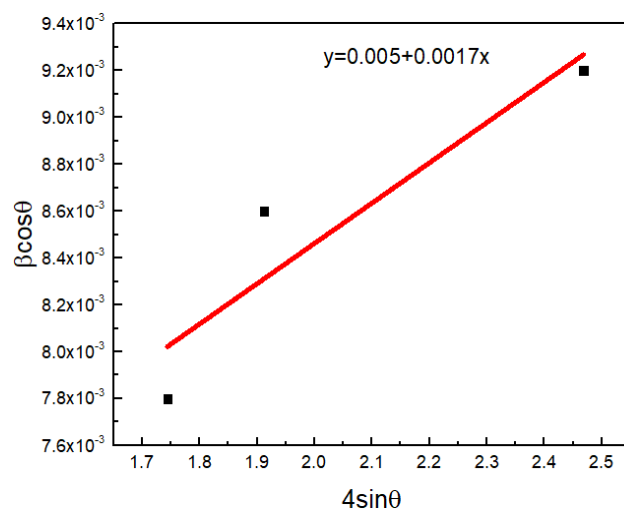
شکل ۴-۲۷: طرح الگوی پراش نمونه‌ها با غلظت ۳ مولار.

الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های B_4 ، B_5 و B_6 در شکل ۴-۲۷ نشان داده شده است. بررسی الگوهای پراش اشعه ایکس این نمونه‌ها نشان دادند که نمونه‌ها دارای فاز خالص $FeNi_3$ (با شماره کارت استاندارد ۳۲۴۴-۶۵) در زوایای $35/53^\circ$ ، $44/4^\circ$ ، $51/68^\circ$ و $57/17^\circ$ و $76/12^\circ$ درجه مطابق با پراش از صفحات بلوری (110) ، (111) ، (200) ، (210) و (220) ، به همراه فاز ناخالصی $NiFe_2O_4$ (با شماره کارت استاندارد ۰۸۷۵-۰۰۳) در زوایای $30/14^\circ$ و $62/77^\circ$ درجه متبلور شده‌اند، اما در نمونه B_6 با افزایش دما به ۱۵ درجه سانتی‌گراد قله‌های مربوط به ناخالصی خیلی کم شده است. با افزایش دما اندازه بلورک نمونه‌ها افزایش یافته و این گواه بر بلورینگی بیشتر نمونه می‌باشد.

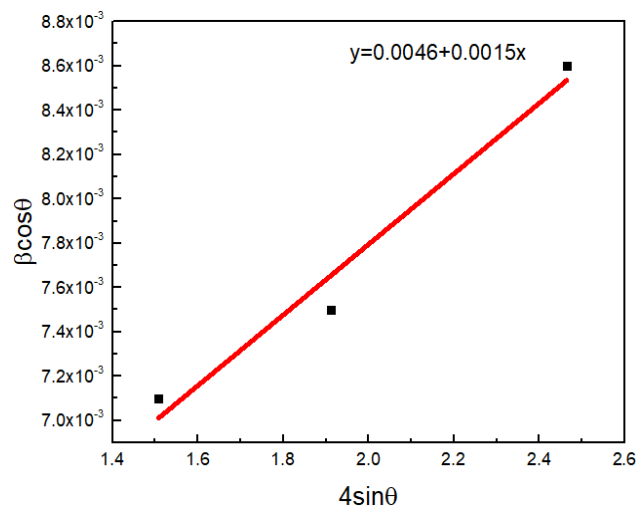
در جدول ۴-۹ مقادیر کرنش و اندازه بلورک با استفاده از فرمول ویلیامسون-هال و ثابت شبکه با استفاده از فرمول براگ و فرمول ساختار مکعبی و درصد خلوص فازهای خالص و ناخالص با کمک رابطه (۴-۱) با استفاده از سطح زیرمنحنی طیف پراش اشعه ایکس محاسبه شدند. همچنین برای رسم نمودار ویلیامسون هال نمونه B_4 از سه قله پراش از صفحات (200) ، (210) و (220) و همچنین برای نمونه B_5 از سه قله

پراش از صفحات (۱۱۱)، (۲۱۰) و (۲۲۰) و همچنین برای نمونه‌ی B_6 (۱۱۰)، (۱۱۱) و (۲۱۰) بدست آمده و نمودارهای حاصل در شکل‌های ۲۸-۴، ۲۹-۴ و ۳۰-۴ نشان داده شده‌اند.

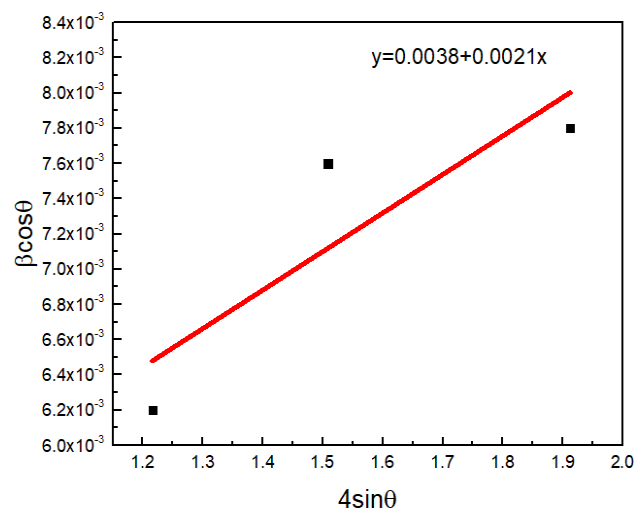
همانطور که نتایج نشان می‌دهند در مقادیر ثابت شبکه بلوری تغییری دیده نمی‌شود اما اندازه بلورک با افزایش دمای نمونه افزایش یافته است.



شکل ۲۸-۴: نمودار ویلیامسون هال نمونه B_4



شکل ۲۹-۴: نمودار ویلیامسون هال نمونه B_5



شکل ۴-۳: نمودار ویلیامسون هال نمونه B₆

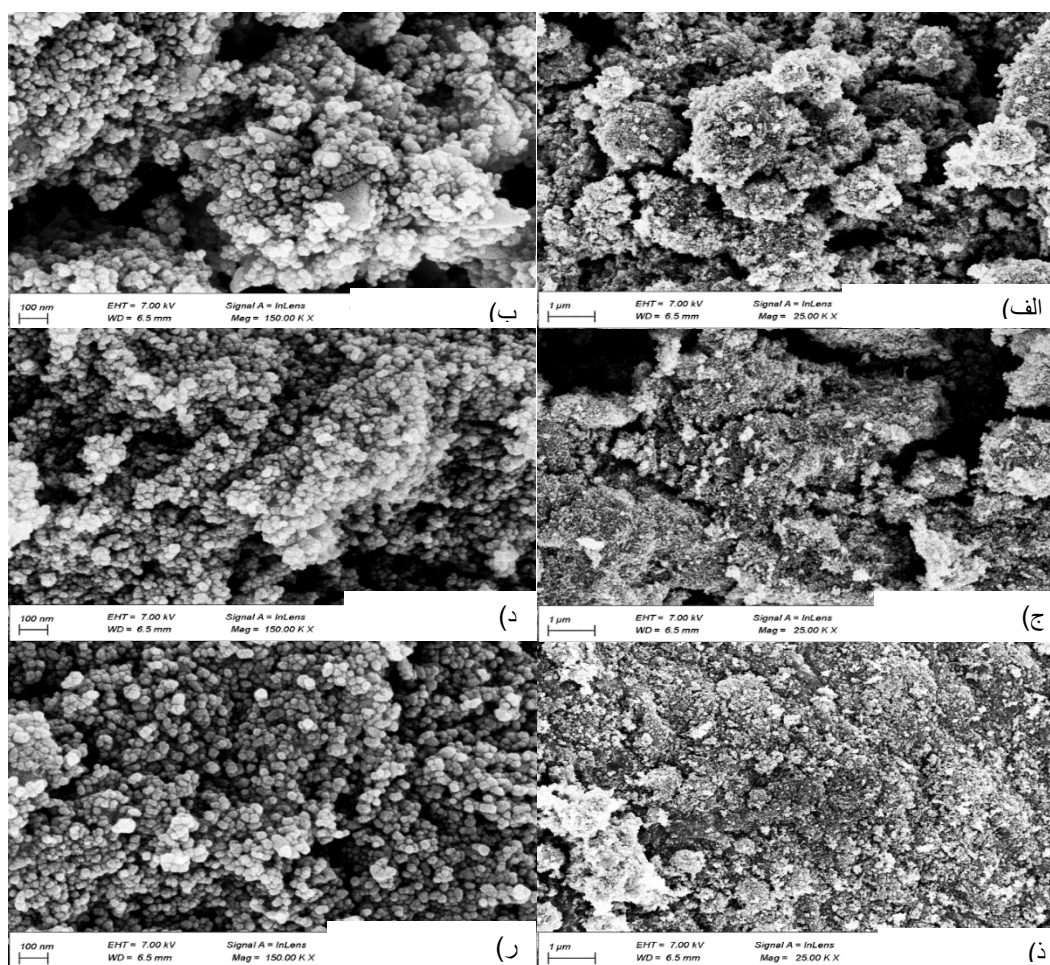
جدول ۴-۹: اندازه متوسط بلورک، ثابت شبکه و کرنش نمونه‌ها

غلظت سدیم هیدروکسید (مولار)	نمونه	a(A°) (ثابت شبکه)	D(nm) (اندازه بلورک)	$\epsilon \times 10^{-3}$ (کرنش)	درصد خلوص
۳	B ₄	۳/۵۳۱	۲۷/۷۲	۱/۷	۹۰/۳
	B ₅	۳/۵۳۲	۳۰/۱۳	۱/۵	۸۹/۸۸
	B ₆	۳/۵۳۲	۳۶/۴۷	۲/۱	~ ۱۰۰

۲-۴-۴ بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها

۱-۲-۴-۴ با غلظت ۵ مولار از سدیم هیدروکسید

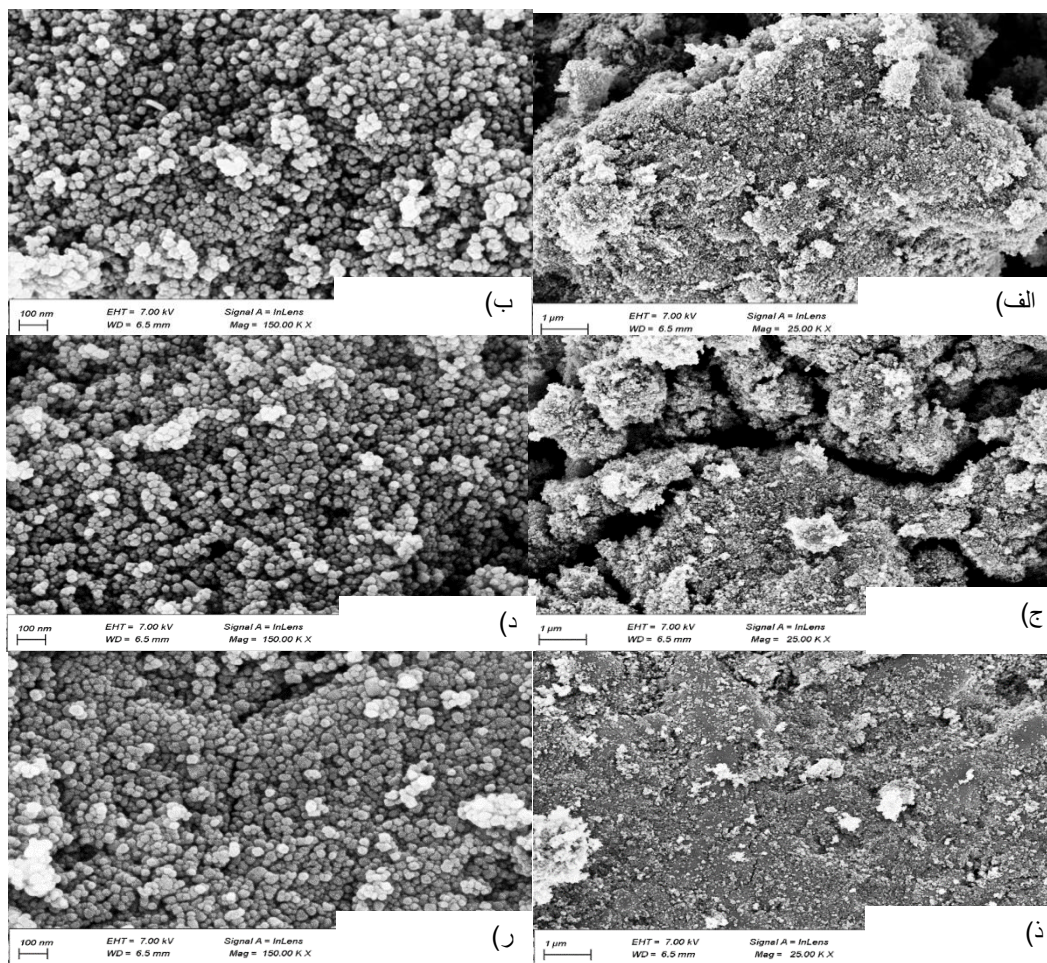
تصاویر ثبت شده از سطح نمونه‌های B_1 ، B_2 و B_3 در دو مقیاس ۱۰۰ نانومتر و ۱ میکرومتر در شکل ۴-۳۱ نشان داده شده است، چنانچه پیداست سطح نمونه‌ها متشکل از دانه‌هایی بهم چسبیده بوده که با افزایش دمای نمونه، اندازه دانه نمونه‌های سنتز شده به مرور در نمونه‌های B_1 و B_2 در حدود ۲۵ نانومتر و سرانجام با افزایش دما به ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد در نمونه B_3 تقریباً به ۳۵ نانومتر افزایش یافته است. بطور کلی نمونه B_3 دارای سطح یکپارچه تر و فضای خالی کمتری نسبت به دو نمونه دیگر است.



شکل ۴-۳۱: تصاویر FESEM نمونه‌ها B₁(الفوب) ، B₂(جود) و B₃(ذور)

۴-۲-۲ با غلظت ۳ مولار از سدیم هیدروکسید

تصاویر ثبت شده از سطح نمونه‌های B₄، B₅ و B₆ در دو مقیاس ۱۰۰ نانومتر و ۱ میکرومتر در شکل ۴-۳۲ نشان داده شده است، چنانچه از تصاویر ۱۰۰ نانومتری نمونه‌ها پیداست ذرات کروی شکل هستند که با افزایش دما فضای خالی موجود در نمونه‌ها کمتر شده و سطح یکپارچه‌تری را مشاهده می‌کنیم و همچنین اندازه دانه‌ها از حدود ۲۰ نانومتر در B₄ به حدود ۳۵ نانومتر در B₅ و سرانجام به ۵۰ نانومتر تقریباً در B₆ رسیده است.



شکل ۴-۳: تصاویر FESEM نمونه‌های ۳ مولار (الفوب) B_4 ، (جود) B_5 ، (ذور) B_6

۴-۳-۳ مطالعه خواص اپتیکی نمونه‌ها با استفاده از طیف جذب اپتیکی

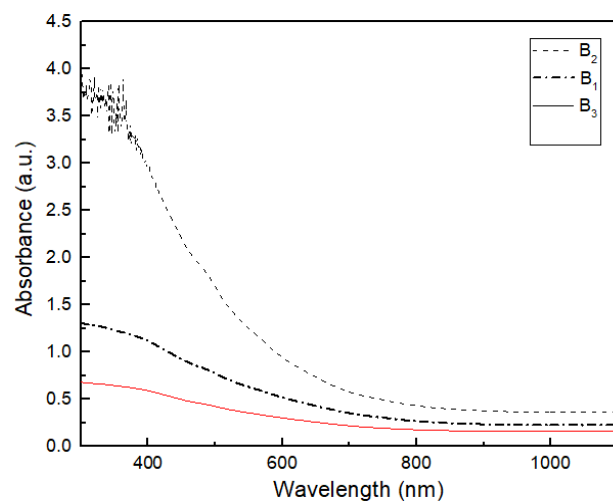
با توجه به حضور ناخالصی $NiFe_2O_4$ در نمونه‌ها خواص اپتیکی نمونه‌های رشد داده شده با سدیم هیدروکسید با غلظت‌های ۳ و ۵ دمای پخت ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، طیف‌های جذب و عبور نمونه‌ها در ناحیه طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰ نانومتر توسط دستگاه طیف‌سنج نوری موجود در آزمایشگاه نانو دانشگاه صنعتی شاهرود اندازه‌گیری شدند. برای انجام این تست ابتدا ۰/۰۱ گرم از پودرهای نمونه‌های به

دست آمده را به ۵ میلی لیتر آب مقطر اضافه نمودیم سپس به مدت ۱ ساعت در التراسونیک جهت دیسپرس^۱ قرار دادیم. سپس طیف‌های عبور و جذب نوری آن‌ها اندازه‌گیری شد.

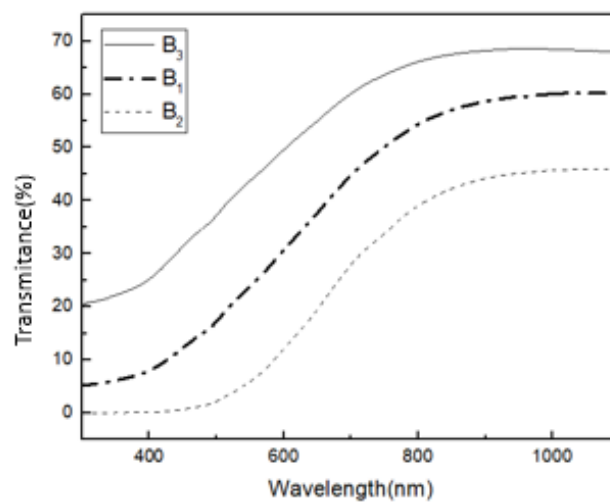
۴-۳-۱ با غلظت ۵ مولار از سدیم هیدروکسید

طیف‌های جذب و عبور نمونه‌های B_1 ، B_2 و B_3 در شکل‌های ۴-۳۳ و ۴-۳۴ رسم شده‌اند. همانطور که برای طیف جذب مشاهده می‌شود برای هر سه نمونه با کاهش طول موج مقدار جذب افزایش پیدا می‌کند. مقدار جذب در نمونه B_2 بیشتر از B_1 و نمونه B_1 بیشتر از B_3 می‌باشد. برای نمونه B_2 و B_1 لبه‌ی جذب در نزدیکی طول موج ۷۰۰ نانومتر می‌باشد. برای نمونه B_3 لبه‌ی جذب از طول موج ۶۰۰ نانومتر شروع به افزایش می‌کند و به بیشترین مقدار خود می‌رسد، که نسبت به دو نمونه‌ی دیگر کمتر می‌باشد. تغییرات جذب و گاف نواری حاصل از این آنالیز وابسته به درصد حضور فاز ناخالصی $NiFe_2O_4$ می‌باشد [۴۵].

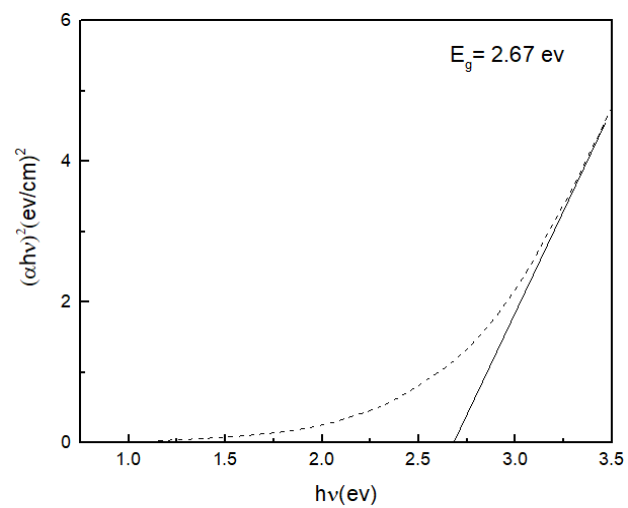
^۱ Disperse



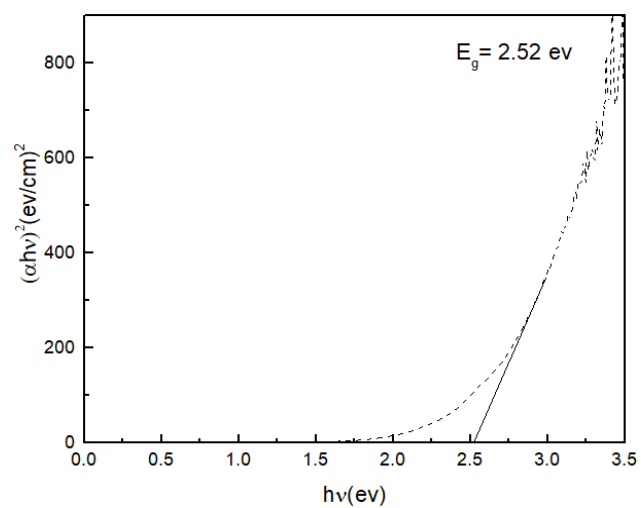
شکل ۳۳-۴: طیف‌های جذب برحسب طول موج برای نمونه‌های تهیه شده با غلظت ۵ مولار



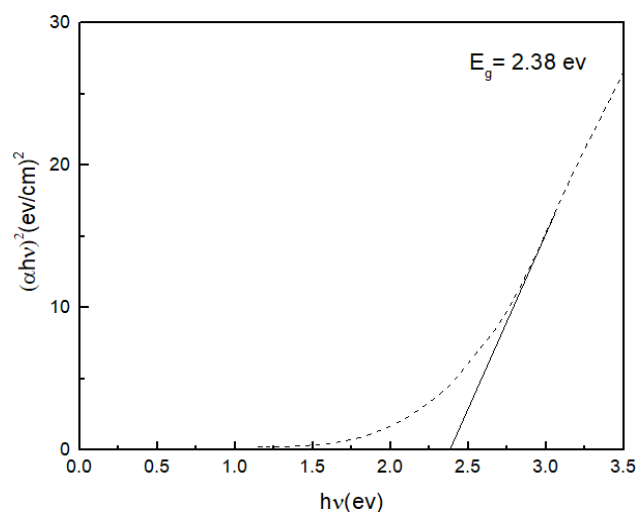
شکل ۳۴-۴: طیف‌های عبور برحسب طول موج برای نمونه‌های تهیه شده با غلظت ۵ مولار



شکل ۴-۳: نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی $(h\nu)$ نمونه B_1



شکل ۴-۳: نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی $(h\nu)$ نمونه B_2

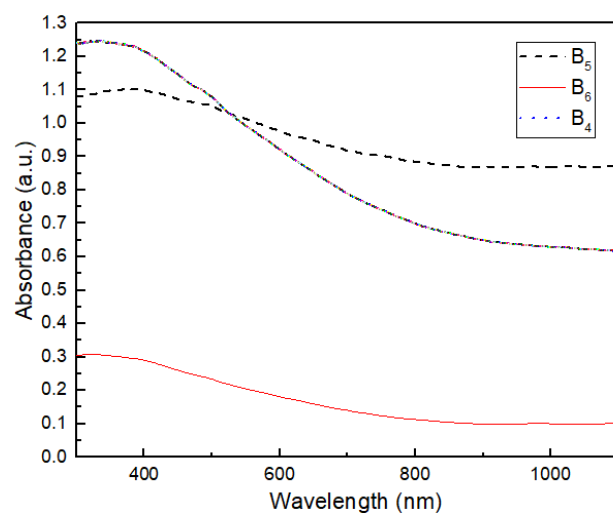


شکل ۴-۳۷: نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی $(h\nu)$ نمونه B_3

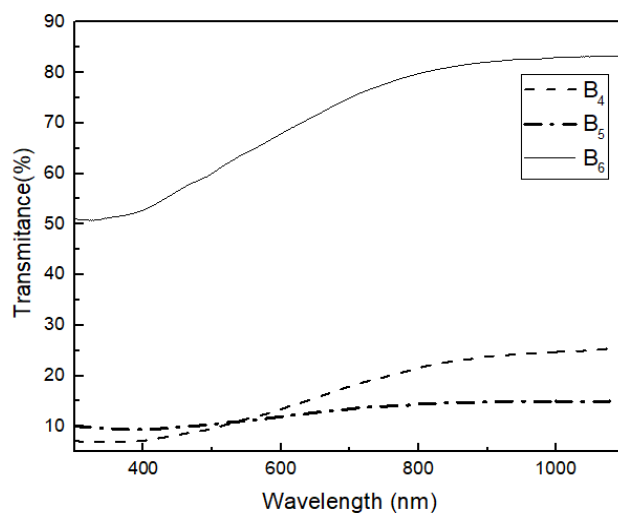
محاسبه گاف انرژی نمونه‌ها، با روشی که در بخش ۴-۳-۳ گفته شده انجام شد. نمودارهای مربوطه در شکل‌های ۴-۳۵ و ۴-۳۶ و ۴-۳۷ نشان داده شده است. همانگونه که پیش‌بینی می‌شد مقادیر به دست آمده برای E_g در توافق با مقادیر گاف نواری گزارش شده از پژوهش دایلیپ و همکاران برای فاز ثانویه $NiFe_2O_4$ می‌باشد [۴۵].

۴-۳-۲ با غلظت ۳ مولار از سدیم هیدروکسید

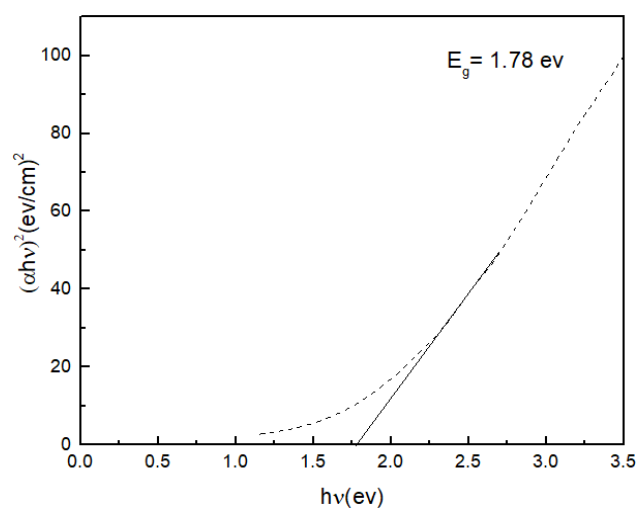
طیف‌های جذب و عبور نمونه‌های B_4 ، B_5 و B_6 در شکل‌های ۴-۳۸ و ۴-۳۹ رسم شده اند. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش دمای پخت، خلوص بیشتر و افزایش بلورینگی ماده طیف جذب در محدوده مرئی ۴۰۰ تا نزدیکی ۶۰۰ نانومتر کاهش و عبور افزایش پیدا کرده است.



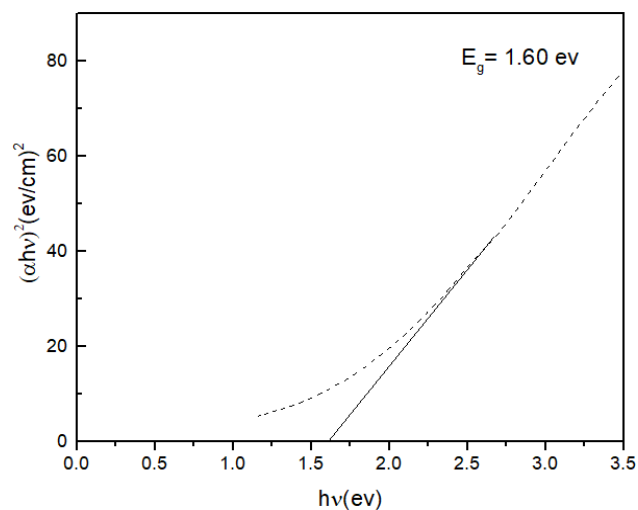
شکل ۴-۳۸: طیف‌های جذب برحسب طول موج برای نمونه‌های تهیه شده با غلظت ۳ مولار



شکل ۴-۳۹: طیف‌های عبور برحسب طول موج برای نمونه‌های تهیه شده با غلظت ۳ مولار



شکل ۴-۴۰: نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی $(h\nu)$ نمونه B_4



شکل ۴-۴۱: نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی $(h\nu)$ نمونه B_5

برای محاسبه ضریب جذب از رابطه (۳-۸) و برای محاسبه گاف انرژی از رابطه (۳-۹) استفاده گردید. نمودار $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ رسم شد و پس از برون‌یابی قسمت خطی نمودار، گاف انرژی محاسبه گردید. نمودارهای مربوطه در شکل‌های ۴-۴۰ و ۴-۴۱ نشان داده شده است. همانگونه که در نتایج الگوهای پراش اشعه ایکس حضور ناخالصی NiFe_2O_4 را مشاهده کردیم، تغییرات جذب و مقادیر گاف نواری بدست آمده

از وابسته به میزان حضور همان ناخالصی می‌باشد [۴۷].

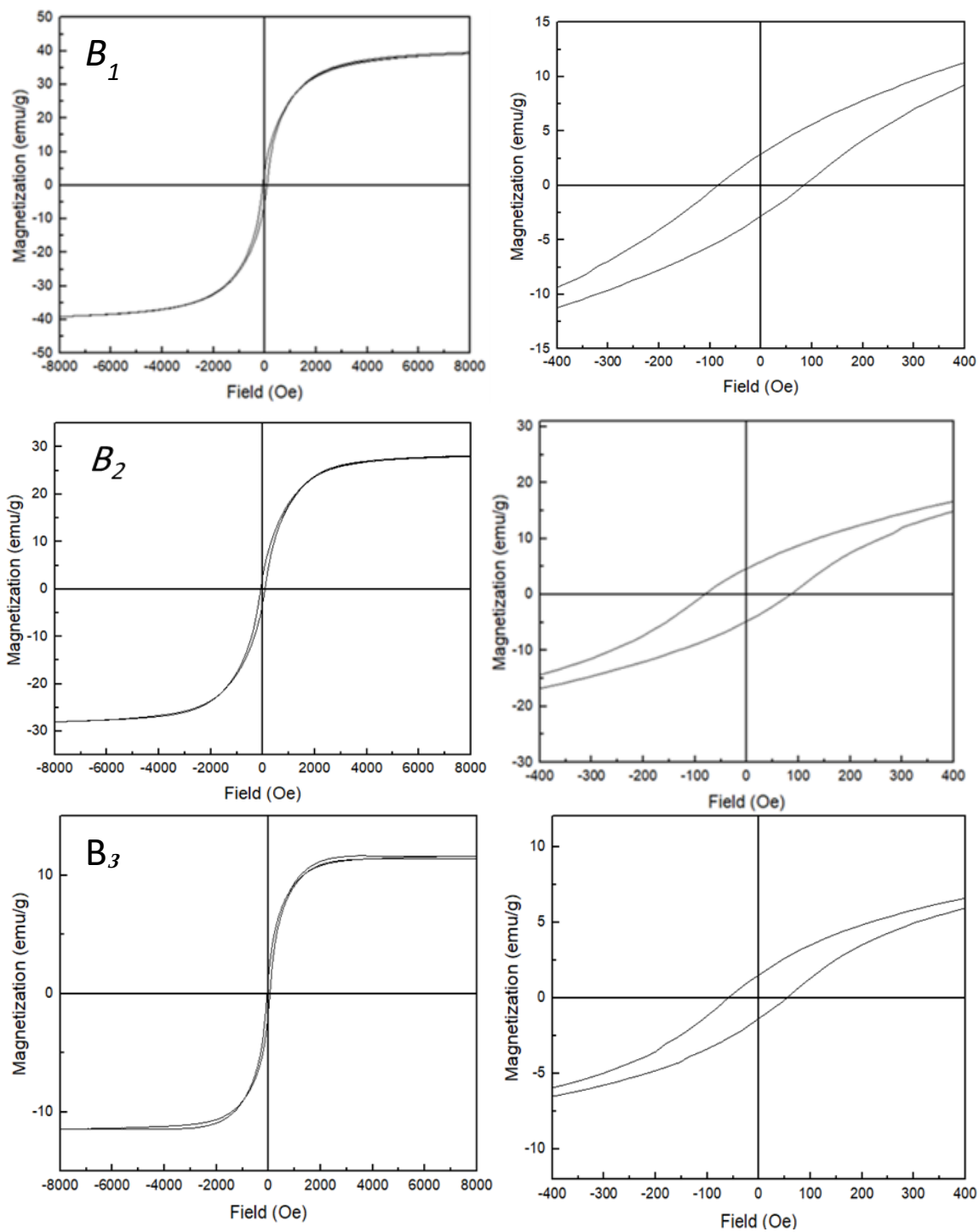
۴-۴-۴ مطالعه خواص مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از مغناطیس سنج

نمونه ارتعاشی

خواص مغناطیسی نمونه‌های سری B توسط یک دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی VSM در محدوده میدان مغناطیسی ۸۰۰۰ تا ۸۰۰۰- اورستد بررسی شد.

۴-۴-۴-۱ با غلظت ۵ مولار از سدیم هیدروکسید

در شکل ۴-۴۲ حلقه‌های پسماند مغناطیسی ثبت شده در دمای اتاق برای نمونه‌های B_1 ، B_2 و B_3 نمایش داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود به ازای میدان‌های اعمالی حدود ۸۰۰۰ اورستد نمونه‌ها به اشباع مغناطیسی می‌رسند، رفتار فرومغناطیس خواص مغناطیسی از خود نشان می‌دهد و حلقه‌ها مغناطیسی متقارن هستند. تغییرات میدان وادارندگی با اندازه نتایج حاصل از XRD نمونه‌ها که با افزایش دمای پخت، اندازه بلورک (بدست آمده با رابطه ویلیامسون-هال) افزایش یافت نیروی وادارندگی کوچکتری مشاهده می‌کنیم، این نتیجه با نتایج حاصل از پژوهش جینگ و همکاران در توافق می‌باشد [۲۲]. تغییرات مغناطش اشباع می‌تواند محتمل بر تغییرات نزولی درصد خلوص نمونه‌ها باشد و همچنین این تغییرات با افزایش دما کاهش می‌یابد که با نتایج پژوهش جعفری و همکاران همسان می‌باشد [۴۸].



شکل ۴-۴: حلقه‌های پسماند نمونه‌های تهیه شده با غلظت ۵ مولار (سمت چپ) قسمت بزرگ شده حلقه‌ها در میدان‌های کم (سمت راست)

در جدول ۴-۱۰ مقادیر مغناطش اشباع، نیروی وادارندگی و مغناطش باقیمانده نمونه‌های تهیه شده با غلظت ۵ مولار مشاهده می‌شود.

جدول ۴-۱۰: مقادیر مغناطش اشباع و مغناطش باقیمانده و نیروی وادارندگی

مغناطش اشباع (M_s) (emu/g)	مغناطش باقیمانده (M_r) (emu/g)	میدان وادارندگی (H_c) (Oe)	نام نمونه	غلظت سدیم هیدروکسید (مولار)
۳۹/۶	۴/۷	۸۲/۴	B ₁	۵
۲۷/۴	۲/۸	۸۲/۱	B ₂	
۱۱/۶	۱/۴	۵۷/۱	B ₃	

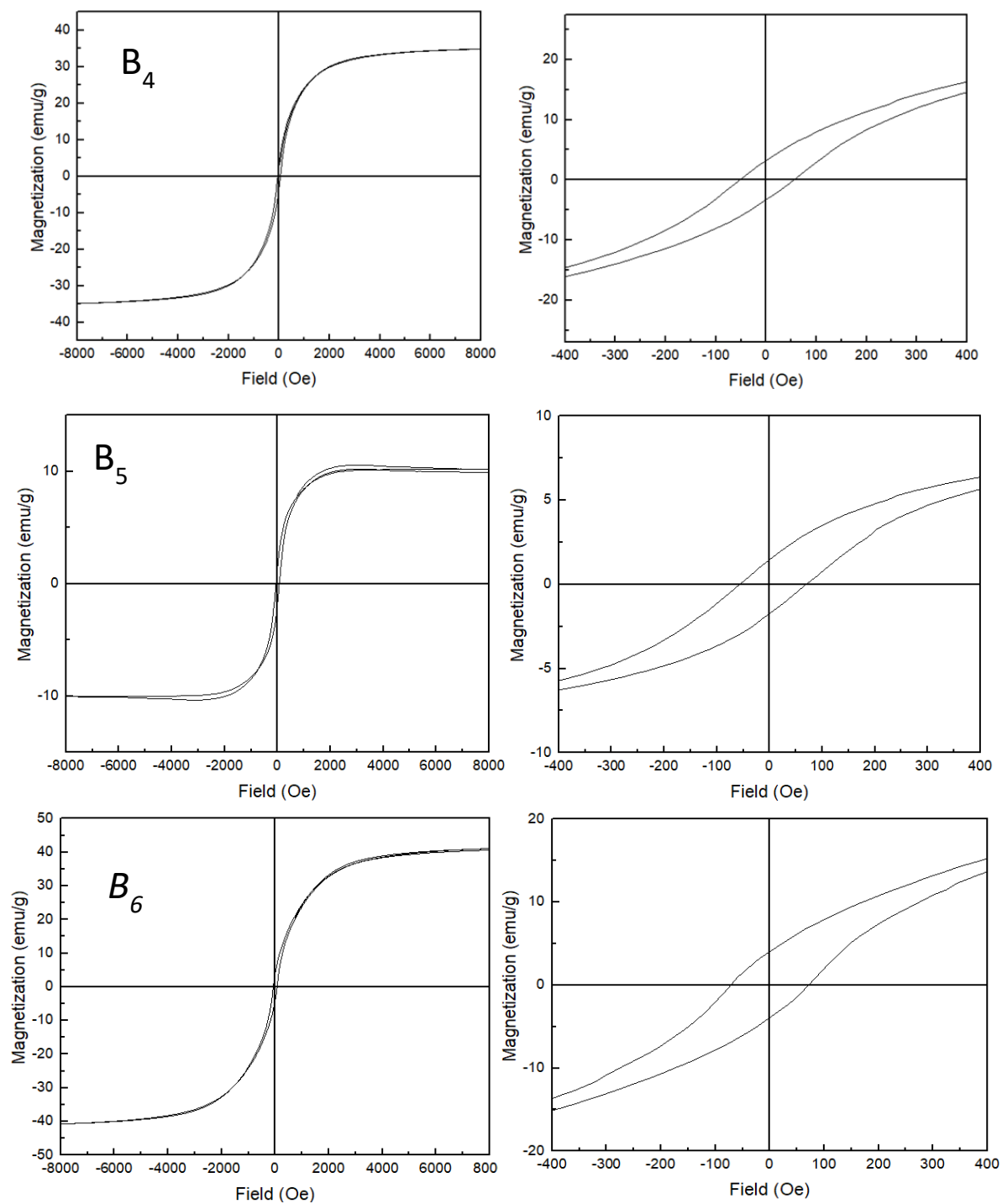
۴-۴-۲ با غلظت ۳ مولار از سدیم هیدروکسید

در شکل ۴-۴۳ حلقه‌های پسماند مغناطیسی ثبت شده در دمای اتاق برای نمونه‌های B₄، B₅ و B₆ نمایش داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در بازه میدان‌های اعمالی نمونه‌ها به اشباع مغناطیسی رسیده، رفتار فرومغناطیسی را از خود نشان می‌دهند. افزایش و کاهش مقدار M_s را می‌توان محتمل بر افزایش و کاهش درصد خلوص نمونه‌ها دانست، همانطور که در نتایج XRD مشاهده شد، درصد خلوص نمونه B₅ نسبت به نمونه B₄ و نهایتاً از نمونه تقریباً خالص B₆ کمتر می‌باشد در نتیجه مغناطش اشباع پائین‌تری از آن انتظار می‌رفت، در نمونه B₆ وقتی درصد خلوص به حداکثر مقدار خود می‌رسد مغناطش اشباع افزایش می‌یابد. همچنین ممکن است کاهش مغناطش به اختلال در سطح نمونه‌ها ممکن است مربوط باشد. احتمالاً وادارندگی بزرگتر می‌تواند به دلیل تأثیر سختی مواد فرومغناطیس نرم بوده [۴۹] و از تغییرات کرنش نمونه‌ها

حاصل شده باشد. از دلایل دیگر این تغییرات تأثیر شکل و اندازه و ناهمسانگردی مغناطیسی بلوری ذاتی نانوبلورهای FeNi_3 در مقایسه با پرمالوی بی نظم است [۳۴, ۴۸]. در جدول ۴-۱۱ مقادیر مغناطش اشباع، میدان وادارندگی و مغناطش باقیمانده نمونه‌ها با غلظت ۳ مولار را مشاهده می‌شود.

جدول ۴-۱۱: مقادیر مغناطش اشباع و مغناطش باقیمانده و نیروی وادارندگی

مغناطش اشباع (M_s) (emu/g)	مغناطش باقیمانده (M_r) (emu/g)	نیروی وادارندگی (H_c) (Oe)	نام نمونه	غلظت سدیم هیدروکسید (مولار)
۳۵/۲	۳/۴	۵۴/۲	B ₄	۳
۱۰/۰	۱/۶	۶۵/۳	B ₅	
۴۰/۱	۴/۰	۷۲/۰	B ₆	



شکل ۴-۴: حلقه‌های پسماند نمونه‌های تهیه شده با باغلظت ۳ مولار (سمت چپ) و قسمت بزرگ شده حلقه‌ها در

میدان‌های کم (سمت راست)

۴-۵ نتیجه گیری

در این تحقیق به مطالعه خواص ساختاری، مورفولوژی سطح، اپتیکی و مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده با روش گرماآبی پرداخته شد.

در ابتدا سعی شد نمونه‌ها با استفاده از روش میکروویو و سل ژل با استفاده از پیش ماده‌های نیترات نیکل و نیترات آهن تهیه شوند اما با توجه به اندازه‌گیری و بررسی طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌های اولیه و عدم تشکیل فاز خالص FeNi_3 ، در ادامه کار از پیش ماده کلریدهای آهن و نیکل و با روش گرماآبی که روشی آسان و کم هزینه می‌باشد برای تهیه نمونه‌های موردنظر استفاده گردید. در ادامه‌ی کار ابتدا خواص FeNi_3 تهیه شده با زمان‌های پخت متفاوت و غلظت‌های ۳ و ۵ مولار از سدیم هیدروکسید مورد مطالعه قرار گرفت. مطالعه طیف‌های پراش اشعه ایکس نمونه‌ها نشان داد که نمونه‌ها از فاز آمورف به فاز مکعبی با گروه فضایی $\text{pm}3\text{m}$ شکل گرفته‌اند. همچنین با توجه به مقادیر به دست آمده از محاسبه اندازه متوسط بلورک‌ها مشخص گردید که با افزایش زمان پخت اندازه بلورک‌ها افزایش می‌یابد. بررسی مورفولوژی نمونه‌ها نیز نشان داد که نمونه تهیه شده در ۱۵ ساعت نسبت به نمونه‌ی دیگر از یکنواختی بهتری برخوردار است. بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها نشان داده است که برای نمونه FeNi_3 همانگونه که انتظار می‌رفت (به دلیل آلیاژ فلزی) هیچ گافی مشاهده نشده است و گاف‌های موجود در نمونه مربوط به فاز ناخالصی NiFe_2O_4 می‌باشد. در مطالعه خواص مغناطیسی نمونه‌ها مشاهده شد که وقتی نمونه FeNi_3 سنتز شد، نمونه‌ها خاصیت فرومغناطیسی نرم از خود نشان می‌دهند و به اشباع مغناطیسی می‌رسند و مقادیر میدان وادارندگی با اندازه بلورک‌ها در توافق می‌باشد. در ادامه کار با افزایش دمای پخت نمونه و غلظت‌های ۳ و ۵ مولار از سدیم هیدروکسید مورد مطالعه قرار گرفت. مطالعه طیف‌های پراش اشعه ایکس نمونه‌ها نشان داد با افزایش دمای پخت اندازه بلورک افزایش و نمونه به بلورینگی بالایی رسید. بررسی مورفولوژی نمونه‌ها نمایانگر افزایش

اندازه دانه، نظم بیشتر و اشکال کروی تر می باشد. خواص مغناطیسی نمونه با بررسی حلقه پسماند مغناطیسی آنها مورد مطالعه قرار گرفت و مشاهده شد که نمونه ها دارای خاصیت فرومغناطیسی نرم هستند و همانند نمونه های قبلی به اشباع می رسند. میدان وادارندگی برای نمونه های با غلظت ۵مولار از سدیم هیدروکسید کاهش و برای نمونه های با غلظت ۳مولار افزایش یافت. از بررسی غلظت های سدیم هیدروکسید این چنین نتیجه حاصل شد که با افزایش دما و زمان پخت نمونه ها با غلظت ۳مولار، به دلیل مغناطش اشباع بالاتر و همچنین درصد خلوص بیشتر و اندازه دانه بزرگتر و یکنواخت تر نمونه های مناسب تری بدست آمده اند.

۴-۶ پیشنهادات

برای سنتز پارامترهایی از ماده حائز اهمیت هستند. در این پایان نامه به تأثیر برخی از پارامترها از جمله غلظت سدیم هیدروکسید، دمای پخت و زمان پخت پرداختیم. حال برای سنتز آسان تر می توان با قرار دادن نمونه در دماهای بالای پخت و بازپخت و تغییر نسبت های هیدرازین هیدرات و تغییر روش سنتز به اسپاترینگ پرداخت.

- [1] F. J. O. Charles P. Poole, Jr., Introduction to Nanotechnology. 2003.
- [2] B. D. Cullity and C. D. Graham, Introduction to Magnetic Materials. 2011.
- [٣] نصرتي.محمدرضا، عابدينى.محمد، الكتريسيته ومغناطيس. انتشارات صفار.
- [4] C. . Kittle, Introduction to Solid State Physics, vol. 79, no. 12. 1976.
- [5] V. Dvořák, “A Thermodynamic Theory of Gadolinium Molybdate,” Phys. Status Solidi, vol. 46, no. 2, pp. 763–772, 1971, doi: 10.1002/pssb.2220460236.
- [6] H. B. Sharma, S. Bobby Singh, and N. Boinis Singh, “Structural and optical properties of low temperature synthesized nanostructured BiFeO₃ thin films,” Phys. B Condens. Matter, vol. 406, no. 3, pp. 351–353, 2011, doi: 10.1016/j.physb.2010.10.058.
- [7] H. Adawi, “Surface Effect of Ferromagnetic Nanoparticles on Transition Between Single- and Multi-Domain Structure or Between Single- Domain Structure and Superparamagnetic Phase Surface Effect of Ferromagnetic Nanoparticles on Transition Between Single- and Multi-Do,” no. December 2016, 2017, doi: 10.13140/RG.2.2.16349.00481.
- [8] D. S. Mathew and R. S. Juang, “An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions,” Chem. Eng. J., vol. 129, no. 1–3, pp. 51–65, 2007, doi: 10.1016/j.cej.2006.11.001.
- [٩] هومن. شكراللهى، خواص مغناطيسى مواد. انتشارات تحت جمشيد، ١٣٩٤.
- [10] P. H. Abelson, “Materials science and engineering,” Science (80-.), vol. 232, no. 4757, p. 1485, 1986, doi: 10.1126/science.232.4757.1485.
- [11] X. G. Liu et al., “(Fe, Ni)/C nanocapsules for electromagnetic-wave-absorber in the whole Ku-band,” Carbon N. Y., vol. 47, no. 2, pp. 470–474, 2009, doi: 10.1016/j.carbon.2008.10.028.

- [12] X. G. Liu et al., “Influence of a graphite shell on the thermal and electromagnetic characteristics of FeNi nanoparticles,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 3, pp. 891–897, 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2009.11.011.
- [13] Y. Sun et al., “A facile synthesis of FeNi₃@C nanowires for electromagnetic wave absorber,” *J. Alloys Compd.*, vol. 586, pp. 688–692, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.10.063.
- [14] J. Lee et al., “Simple synthesis of functionalized superparamagnetic magnetite/silica core/shell nanoparticles and their application as magnetically separable high-performance biocatalysts,” *Small*, vol. 4, no. 1, pp. 143–152, 2008, doi: 10.1002/sml.200700456.
- [15] Z. Hou, Y. Liu, J. Xu, and J. Zhu, “Surface engineering of magnetic iron oxide nanoparticles by polymer grafting: synthesis progress and biomedical applications,” *Nanoscale*, vol. 12, no. 28, pp. 14957–14975, 2020, doi: 10.1039/d0nr03346d.
- [16] G. Hongxia, C. Hua, L. Fan, Q. Zhenping, C. Suping, and N. Zuoren, “Shape-controlled synthesis of FeNi₃ nanoparticles by ambient chemical reduction and their magnetic properties,” *J. Mater. Res.*, vol. 27, no. 11, pp. 1522–1530, 2012, doi: 10.1557/jmr.2012.67.
- [17] N. D. Mathur, *Magnetic Materials: Fundamentals and Device Applications*, vol. 56, no. 12, 2003.
- [18] R. Kodama, “Magnetic nanoparticles,” *Magn. Magn. Mater.*, vol. 200, pp. 359–372, 1999.
- [19] A. Behvandi, H. Shokrollahi, B. Chitsazan, and M. Ghaffari, “Magnetic and structural studies of mechanically alloyed nanostructured Fe₄₉Co₄₉V₂ powders,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 24, pp. 3932–3937, 2010, doi: 10.1016/j.jmmm.2010.08.025.
- [20] Y. C. Chen, F. C. Zheng, Y. L. Min, T. Wang, and Y. G. Zhao, “Synthesis and properties of magnetic FeNi₃ alloyed microchains obtained by hydrothermal reduction,” *Solid*

State Sci., vol. 14, no. 7, pp. 809–813, 2012, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2012.04.006.

- [21] B. Schleede and H. Micklitz, “pressure-induced antiferromagnetic in fcc Fe- Ni invar alloy”. *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 72, pp. 253–257, 1988, doi:10.1016/0304-8853(88)90219-3
- [22] P. Jing et al., “Dependence of phase configurations, microstructures and magnetic properties of iron-nickel (Fe-Ni) alloy nanoribbons on deoxidization temperature in hydrogen,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. November, pp. 1–9, 2016, doi: 10.1038/srep37701.
- [23] H. You, S. Yang, B. Ding, and H. Yang, “Synthesis of colloidal metal and metal alloy nanoparticles for electrochemical energy applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 7, pp. 2880–2904, 2013, doi: 10.1039/c2cs35319a.
- [24] Y. Zhao, C. Ni, D. Kruczynski, X. Zhang, and J. Q. Xiao, “Exchange-Coupled Soft Magnetic FeNi—SiO₂ Nanocomposite.,” *ChemInform*, vol. 35, no. 23, pp. 3691–3693, 2004, doi: 10.1002/chin.200423016.
- [25] X. Lu, G. Liang, and Y. Zhang, “Synthesis and characterization of magnetic FeNi 3 particles obtained by hydrazine reduction in aqueous solution,” vol. 139, pp. 124–127, 2007, doi: 10.1016/j.mseb.2007.01.055.
- [26] H. Chen, C. Xu, G. Zhao, and Y. Liu, “Template-free formation of urchin-like FeNi₃ microstructures by hydrothermal reduction,” *Mater. Lett.*, vol. 91, pp. 75–77, 2013, doi: 10.1016/j.matlet.2012.09.040.
- [27] G. Auvert and M. Auvert, “Chemical Bonds between Charged Atoms in the Even-Odd Rule and a Limitation to Eight Covalent Bonds per Atom in Centered-Cubic and Single Face-Centered-Cubic Crystals,” *Open J. Phys. Chem.*, vol. 05, no. 04, pp. 93–105, 2015, doi: 10.4236/ojpc.2015.54010.
- [28] I. Chicina, “SOFT MAGNETIC NANOCRYSTALLINE / NANOSTRUCTURED MATERIALS PRODUCED BY MECHANICAL ALLOYING ROUTES,” pp. 103–105.

- [29] M. B. Gawande et al., “First application of core-shell Ag@Ni magnetic nanocatalyst for transfer hydrogenation reactions of aromatic nitro and carbonyl compounds,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 4, pp. 1050–1054, 2013, doi: 10.1039/c2ra22143h.
- [30] S. Eroglu, S. C. Zhang, and G. L. Messing, “Synthesis of nanocrystalline Ni-Fe alloy powders by spray pyrolysis,” *J. Mater. Res.*, vol. 11, no. 9, pp. 2131–2134, 1996, doi: 10.1557/JMR.1996.0271.
- [31] O. Dominguez, Y. Champion, and J. Bigot, “Liquidlike Sintering Behavior of Nanometric Fe and Cu Powders: Experimental Approach,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 29, no. 12, pp. 2941–2949, 1998, doi: 10.1007/s11661-998-0201-3.
- [32] Q. Liao, R. Tannenbaum, and Z. L. Wang, “Synthesis of FeNi₃ alloyed nanoparticles by hydrothermal reduction,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 29, pp. 14262–14265, 2006, doi: 10.1021/jp0625154.
- [33] G. Abellán, J. A. Carrasco, E. Coronado, and H. Prima-García, “Synthesis of FeNi₃ nanoparticles in benzyl alcohol and their electrical and magnetic properties,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 70, no. 2, pp. 292–299, 2014, doi: 10.1007/s10971-014-3319-3.
- [34] T. Han, C. Xu, and H. Chen, “Simple synthesis of novel mushroom-like FeNi₃ microstructures by a hydrothermal reduction,” *Mater. Res. Innov.*, vol. 23, no. 1, pp. 39–42, 2019, doi: 10.1080/14328917.2017.1362509.
- [35] P. Yadoji, R. Peelamedu, D. Agrawal, and R. Roy, “Microwave sintering of Ni-Zn ferrites: Comparison with conventional sintering,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 98, no. 3, pp. 269–278, 2003, doi: 10.1016/S0921-5107(03)00063-1.
- [36] D. Agrawal, “Microwave sintering of ceramics, composites and metallic materials, and melting of glasses,” *Trans. Indian Ceram. Soc.*, vol. 65, no. 3, pp. 129–144, 2006, doi: 10.1080/0371750X.2006.11012292.

- [37] S. Horikoshi and N. Serpone, “Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications,” *Microwaves Nanoparticle Synth. Fundam. Appl.*, 2013, doi: 10.1002/9783527648122.
- [38] L. L. Hench and J. K. West, “The sol-gel process,” in *chemical reviews*, 1990, pp. 33–72.
- [39] B. Fultz and J. M. Howe, *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. 2008.
- [40] A. Sawaby, M. S. Selim, S. Y. Marzouk, M. A. Mostafa, and A. Hosny, *Structure, optical and electrochromic properties of NiO thin films*, vol. 405, no. 16. 2010.
- [41] E. N. Kaufmann, *Characterization of materials*, vol. 71, no. 9. 2005.
- [42] R. J. Beane, “Using the scanning electron microscope for discovery based learning in undergraduate courses,” *J. Geosci. Educ.*, vol. 52, no. 3, pp. 250–253, 2004, doi: 10.5408/1089-9995-52.3.250.
- [43] D. McMullan, “Scanning electron microscopy 1928–1965,” *Scanning*, vol. 17, no. 3, pp. 175–185, 1995, doi: 10.1002/sca.4950170309.
- [44] P. Heinz-Helmut, “UV-VIS Spectroscopy and Its Applications “.Springer Science & Business Media, 2013 , doi:10.1007/978-3-642-77477-5
- [45] K. Dileep, B. Loukya, N. Pachauri, A. Gupta, and R. Datta, “Probing optical band gaps at the nanoscale in NiFe₂O₄ and CoFe₂O₄ epitaxial films by high resolution electron energy loss spectroscopy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 10, pp. 0–8, 2014, doi: 10.1063/1.4895059.
- [46] K. Kombaiah, J. J. Vijaya, L. J. Kennedy, and K. Kaviyarasu, “Catalytic studies of NiFe₂O₄ nanoparticles prepared by conventional and microwave combustion method,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 221, pp. 11–28, 2019, doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.09.012.
- [47] M. Srivastava, A. K. Ojha, S. Chaubey, and A. Materny, “Synthesis and optical

characterization of nanocrystalline NiFe_2O_4 structures,” J. Alloys Compd., vol. 481, no. 1–2, pp. 515–519, 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.03.027.

- [48] M. Nirouei, A. Jafari, and K. Boustani, “Magnetic and Structural Study of FeNi_3 Nanoparticles: Effect of Calcination Temperature,” J. Supercond. Nov. Magn., vol. 27, no. 12, pp. 2803–2811, 2014, doi: 10.1007/s10948-014-2727-5.

[۴۹] علی. رستم نژادی، نانومغناطیس: مبانی و روشهای مشخصه یابی، ۱۳۹۲.

Abstract

In this thesis, we have studied the structure, surface morphology, optical and magnetic properties of FeNi_3 powder samples prepared in an easy and low cost hydrothermal method. For characterization of the samples, a field emission scanning electron microscope (FESEM) a X-Ray diffractometer, a vibrating sample magnetometer (VSM) and an UV-Vis spectrophotometer were used. Powder samples were prepared using iron chloride ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), nickel chloride (NiCl_2), sodium hydroxide (NaOH) and hydrazine hydrate ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). The results from XRD patterns indicated formation of FeNi_3 cubic crystal with Pm_3m space group structure and lattice constant $a = b = c = 3.537 \text{ \AA}$. FESEM images showed the nanoparticles have spherical shape. Examination of the magnetic properties of the samples by VSM confirmed that the samples have a ferro-magnetic phase at room temperature. The band gap of the prepared samples was measured and the results showed the samples have bandgaps in the range of about 1.7 –2.7, which indicates the effect of NiFe_2O_4 secondary phase in samples.

Keywords: Hydrothermal, Ferromagnetic, FeNi_3 , Morphology, magnetic properties



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

M.Sc. Thesis in Solid State of Physics

Synthesis and characterization of nanostructured FeNi₃

By:

Zahra Zalnezhad

Supervisor:

Dr. Mohammad ebrahim GHazi

Dr. Morteza Izadi fard

October 2020

