

ลักษณะเฉพาะด้านอำนาจแม่เหล็กตกค้างของอนุภาค แม่เหล็กนาโนสังเคราะห์

Remanent Magnetization Characteristics of Synthetic Magnetic Nanoparticles

นุชรีย์ ชมเชย (Nucharee Chomchoey) * ดร. ไตรภพ ผ่องสุวรรณ (Dr. Tripob Bhongsuwan) **

ดรุณี ผ่องสุวรรณ (Darunee Bhongsuwan) ***

บทคัดย่อ

สังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนจาก 3 วิธี ได้แก่ การตกตะกอนร่วมของสารละลาย FeSO_4 กับ FeCl_3 (วิธี A) การตกตะกอนร่วมของสารละลาย FeCl_2 กับ FeCl_3 (วิธี B) และ กระบวนการโซล-เจล (วิธี C) จากค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กตั้งต้นของสารพบว่าอุณหภูมิ 400°C เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซล-เจล ลักษณะเฉพาะทางแม่เหล็กตรวจสอบโดยการวัดค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก การศึกษาสมบัติฮิสเตอร์ซิสแม่เหล็ก การเหนี่ยวนำและการลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิดไอโซเทอร์มัล (IRM) และชนิดเทอร์มัล (TRM) พบว่าที่อุณหภูมิห้องสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์จากทั้ง 3 วิธีแสดงสมบัติของโดเมนแม่เหล็กพารายังยวดเป็นส่วนใหญ่ โดยมีโดเมนเดี่ยวเสถียรผสมเล็กน้อย สารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซล-เจลจะมีสัดส่วนของอนุภาคแม่เหล็กพารายังยวดมากกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

ABSTRACT

Magnetic nanoparticles were synthesized by three methods, namely, precipitation of ferrous sulfate/ferric chloride solution (Method A), precipitation of ferrous/ferric chloride solution (Method B), and sol-gel process (Method C). The magnetic susceptibility of synthetic particles prepared by sol-gel process showed that the annealing temperature of 400°C was the optimum. Characterizations of the synthetic magnetic nanoparticles by using the measurement of the initial magnetic susceptibility, magnetic hysteresis, acquisition of the isothermal remanent magnetization (IRM) and thermoremanent magnetization (TRM), AF and thermal demagnetization of TRM and IRM showed that at room temperature, the synthetic magnetic nanoparticles prepared from the three methods were in the range of

* มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

** รองศาสตราจารย์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

*** ผู้ช่วยศาสตราจารย์ หลักสูตรวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

unstable single domain state or superparamagnetic with small amount of the stable single domain particles. The magnetic nanoparticles prepared by the sol-gel gave a higher proportion of superparamagnetic particles than those from co-precipitation routes.

คำสำคัญ : อำนาจแม่เหล็กตกค้าง ฮิสเตอร์ซิสแม่เหล็ก แม่เหล็กพาราแมกเนติก

Key Words : Remanent magnetization, Magnetic hysteresis, Superparamagnetic

บทนำ

อนุภาคแม่เหล็กระดับนาโนเมตร (MNPs : magnetic nanoparticles) ได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากการนำอนุภาคแม่เหล็กนาโนมาประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ เช่น ด้านการแพทย์ มีการนำอนุภาคแม่เหล็กนาโนมาใช้เป็นสารนำวิถีควบคุมการนำส่งยา (drug delivery) การรักษามะเร็งด้วยความร้อน (magnetic hyperthermia) เพิ่มความคมชัดในการถ่ายภาพ MRI (magnetic resonance imaging) (Gupta et al., 2005) ด้านสิ่งแวดล้อมมีการนำอนุภาคแม่เหล็กนาโนเป็นวัสดุร่วมในการดูดซับโลหะหนักในน้ำเสีย (Oliveira et al., 2003) หรือใช้เป็นตัวติดตามศึกษาการชะล้างของดิน (Ventura et al., 2001) นอกจากนี้พบว่ามีการนำอนุภาคแม่เหล็กนาโนมาใช้กันอย่างกว้างขวางในวงการอิเล็กทรอนิกส์ โดยใช้เป็นตัวกลางบันทึกข้อมูลในอุปกรณ์บันทึกข้อมูลเชิงแม่เหล็ก (magnetic record) เช่น เทปบันทึกภาพและเสียง ดิสเก็ตบันทึกข้อมูลคอมพิวเตอร์ เป็นต้น

กระบวนการสังเคราะห์รวมถึงเงื่อนไขที่ใช้ในการสังเคราะห์ และการศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคแม่เหล็กนาโนจึงมีความสำคัญ เพราะส่งผลโดยตรงต่อขนาดอนุภาค โครงสร้างผลึก สมบัติทางแม่เหล็ก ฯลฯ ดังนั้นจึงพบว่ามีงานวิจัยที่รายงานเกี่ยวกับวิธีการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนหลายวิธี โดยส่วนใหญ่เน้นการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กให้มีขนาดอนุภาคเล็กมากๆ (เล็กกว่า 30 นาโนเมตร) และมีสมบัติแม่เหล็กแบบพาราแมกเนติก (superparamagnetism)

กระบวนการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนที่นิยมมากวิธีหนึ่งคือวิธีการตกตะกอนร่วมของ ferrous iron (Fe^{2+}) กับ ferric iron (Fe^{3+}) ในสารละลายเบส และสัดส่วนโมล $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$ เท่ากับ 1 : 2 เป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน เนื่องจากให้ขนาดอนุภาคในช่วง 2-20 นาโนเมตร (Iida et al., 2007) นอกจากนี้ค่าความเป็นกรดเบสของสารละลายและอุณหภูมิที่ใช้ในการตกตะกอนเป็นปัจจัยสำคัญที่ต้องคำนึงถึง (Murbe et al., 2008) โดยงานวิจัยส่วนใหญ่จะควบคุมการเกิดปฏิกิริยาในสุญญากาศและเติมสารลดแรงตึงผิว ตัวเติมออกซิเจน ตัวลดออกซิเจน หรือสารที่ช่วยในการกระจายตัว เพื่อลดขนาดอนุภาคและเพิ่มประสิทธิภาพในการนำไปประยุกต์ใช้

กระบวนการโซล-เจล ก็เป็นอีกวิธีหนึ่งที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโน เนื่องจากสารที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 30 นาโนเมตร และมีความบริสุทธิ์สูง แต่สารที่สังเคราะห์ได้ต้องผ่านกระบวนการเผาในสุญญากาศเพื่อเปลี่ยนแปลงเฟสของสาร ดังนั้นอุณหภูมิในการเผาก็เป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อขนาดอนุภาคและสมบัติเฉพาะของอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ขึ้น (Xu et al., 2007)

งานวิจัยนี้เลือกใช้วิธีตกตะกอนร่วมและวิธีโซล-เจล ในการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโน โดยเน้นการศึกษาลักษณะเฉพาะของสารที่สังเคราะห์ด้วยการศึกษาอำนาจแม่เหล็กตกค้างของสารในสถานะต่างๆ ร่วมกับการศึกษาสมบัติฮิสเตอร์ซิสแม่เหล็กที่นิยมใช้กันอยู่ในปัจจุบัน

วัตถุประสงค์

เพื่อสังเคราะห์และศึกษาลักษณะเฉพาะทางแม่เหล็กของอนุภาคแม่เหล็กนาโน

อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

งานวิจัยนี้ใช้เงื่อนไขในการสังเคราะห์ 3 วิธี คือ

วิธี A ละลาย 14 mmol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ และ 28 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ในน้ำกลั่น 400 ml หยด 5M NaOH ปริมาตร 100 ml (0.05 ml/s) (pH 13) อุณหภูมิในการตกตะกอนเท่ากับ 70°C ทำการทดลองในอ่างควบคุมอุณหภูมิ กวนผสมอย่างสม่ำเสมอ (450 rpm) นำตะกอนที่ได้มากรองด้วยกระดาษกรอง ล้างด้วยน้ำกลั่น และอบแห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

วิธี B ทำการทดลองในลักษณะเดียวกับ วิธี A แต่ใช้ ferrous iron คือ $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ แทน $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ โดยใช้ 0.01 mol $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และ 0.02 mol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น

วิธี C (Sol-gel process) ละลาย $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0.2 mol ใน ethylene glycol 100 ml ที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง กวนผสมจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน (sol) ปรับอุณหภูมิเป็น 80°C หลังจากสารเปลี่ยนสถานะเป็น gel นำไปอบแห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง นำสารที่ได้มาเผาโดยการแปรค่าอุณหภูมิเผาเป็น 300, 400 และ 500°C ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและเฟสปลอมปนของสารศึกษาโดยใช้เครื่อง X-ray diffraction (XRD, Rigaku, D/Max-RA, Japan) ขนาดผลึก (crystallite size) และขนาดอนุภาคศึกษาโดยใช้วิธี X-ray line broadening ร่วมกับเทคนิคของ Brunauer-Emmett-Teller : BET (Coulter, SA3100, USA) คุณสมบัติเฉพาะทางแม่เหล็กศึกษาโดยวิธีการทำฮีสเตอร์ซิสแม่เหล็กด้วย Vibrating Sample Magnetometer (VSM, Lakeshore, 7400, USA) โดยทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง วัดค่าสภาพรับไว้ได้ทาง

แม่เหล็กตั้งต้น (ค่า k) ด้วยเครื่องวัดสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก Spinning Kappabridge (KLY-3S, AGICO, Czech Republic) ซึ่งมีความไวในระดับ 10^{-8} SI และใช้เครื่องวัดแมกนีไทเซชันตกค้างแบบ Spinner magnetometer (JR-6, AGICO, Czech Republic) ในการเหนี่ยวนำอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิดไอโซเทอร์มัล (IRM) และชนิดเทอร์มัล (TRM) การลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างศึกษาโดยใช้เครื่องลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิดใช้ความร้อน (Magnetic measurement, MMTD 18, UK) ร่วมกับเครื่องลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิดสนามแม่เหล็กสลับ (Molspin, AC Shielded demagnetizer, UK)

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

1. ผลการวัดค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กตั้งต้น

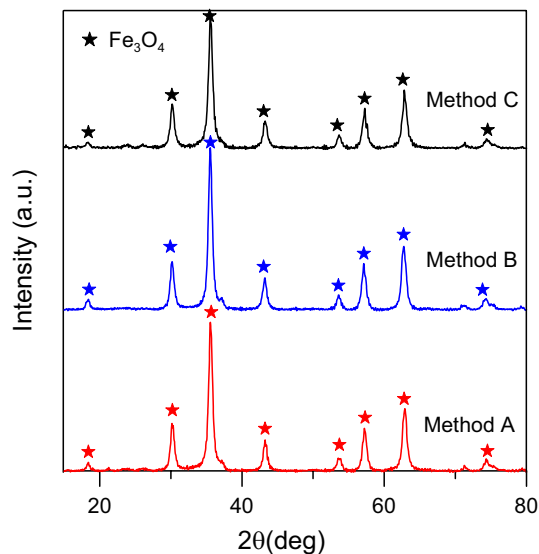
จากการวัดค่าสภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กตั้งต้นของสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธี A วิธี B และวิธี C ที่อุณหภูมิเผา 300, 400 และ 500°C พบว่ามีค่า k เท่ากับ 69866.0, 78608.4, 4353.0, 113207.5 และ 81776.7 μSI ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่สูงมากสามารถสรุปได้ว่าสารสังเคราะห์ดังกล่าวเป็นสารแม่เหล็ก หากพิจารณาเฉพาะสารที่สังเคราะห์โดยวิธี C จะพบว่าที่อุณหภูมิเผา 300 และ 500°C สารจะมีค่า k น้อยกว่าเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 400°C มาก ดังนั้นในลำดับต่อไปผู้วิจัยจะแสดงผลการทดสอบสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยวิธี C เฉพาะที่อุณหภูมิเผา 400°C เท่านั้น

(หมายเหตุ ค่า k คือ สภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็ก (magnetic susceptibility) ไม่มีหน่วยในระบบ SI, μSI คือ $\times 10^{-6}\text{SI}$)

2. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD

ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่าสารแม่เหล็กสังเคราะห์จากทั้ง 3 วิธี แสดงแบบฉบับ XRD ของ magnetite (Fe_3O_4) (PDF # 019-0629)

(รูปที่ 1) ที่ค่อนข้างบริสุทธิ์ หรือหากมีมลทินอื่นก็มีในปริมาณน้อย จนไม่สามารถแสดงแบบฉบับ XRD ของสารมลทินนั้นได้ หรืออาจเป็นสารอื่นที่มีแบบฉบับ XRD คล้ายกับของ magnetite เนื่องจากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD อาจมีขีดจำกัดที่ไม่สามารถวิเคราะห์แยกสารที่มีแบบฉบับ XRD เหมือนกันได้ เช่น กรณีสารแม่เหล็กแมกนีไทต์ (magnetite, Fe_3O_4) และแมกนีไมต์ (maghemite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) เป็นต้น (Lv et al., 2008) อย่างไรก็ตามสารแม่เหล็กทั้ง 2 ชนิด อาจเกิดร่วมกันในการสังเคราะห์ครั้งนี้ก็เป็นได้



รูปที่ 1 แบบฉบับ XRD สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารแม่เหล็กสังเคราะห์วิธี A, B และ C

จากข้อมูลเชิงเลขแสดงแบบฉบับ XRD ของสารแม่เหล็กสังเคราะห์จากทั้ง 3 วิธีสามารถคำนวณหาขนาดผลึก (crystallite size) โดยใช้สมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ในสมการที่ (1) ด้วยวิธี X-ray line broadening (Sun et al., 2007)

$$d_{XRD} = \frac{K\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (1)$$

โดยที่

d_{XRD} คือ crystallite size ที่คำนวณจาก XRD (นาโนเมตร)

K คือค่าคงที่ขึ้นกับขนาดและรูปร่างของเม็ดผลึก ($K \sim 0.90$)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ใช้ (กรณีนี้คือ Cu, $K_{\alpha 1}$ เท่ากับ 0.154059 นาโนเมตร)

B คือ full width at half maximum (FWHM) เนื่องจากขนาดของผลึก

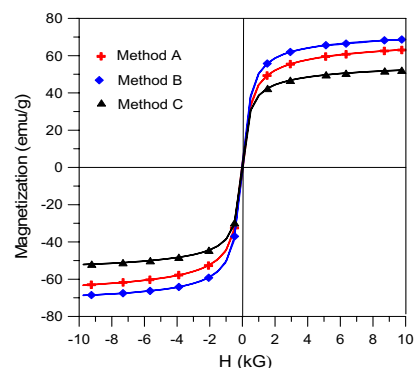
θ_B คือ มุมการเลี้ยวเบน

พบว่าสารแม่เหล็กจากทั้ง 3 วิธี มีขนาดผลึกประมาณ 12 nm ซึ่งมีขนาดใกล้เคียงกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller : BET (Dutz et al., 2007) โดยสมการที่ (2)

$$d_{BET} = \frac{6}{\rho As} \quad (2)$$

(เมื่อ ρ คือ ความหนาแน่น และ As คือ พื้นที่ผิว) ซึ่งมี ขนาดอนุภาค ประมาณ 11 nm (ตารางที่ 1) สอดคล้องกับงานวิจัยที่ระบุว่า ขนาดผลึก และขนาดอนุภาคจะมีค่าใกล้เคียงกันในกรณีที่อนุภาคมีขนาดเล็กกว่า 40 nm (Murbe et al., 2007)

3. ผลการทดสอบสมบัติฮิสเทอรีซิสแม่เหล็ก



รูปที่ 2 วงฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ของสารแม่เหล็ก สังเคราะห์ตามวิธี A, B และ C

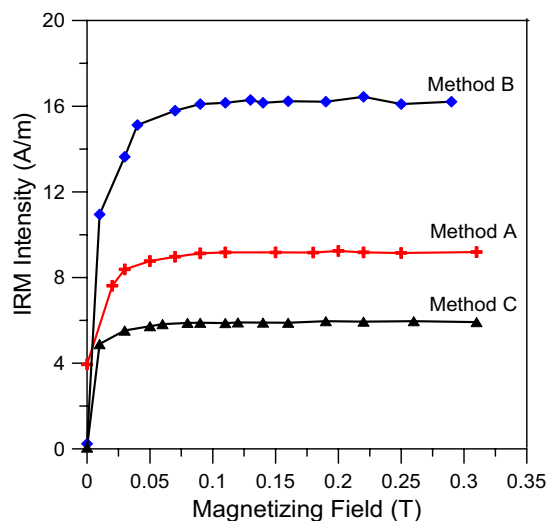
จากกราฟฮิสเตอร์ิซิสแม่เหล็ก (รูปที่ 2) แสดงให้เห็นว่าสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วย วิธี A วิธี B และ วิธี C มีพฤติกรรมเป็นสารแม่เหล็กแบบเฟอร์โร (ferromagnetic) โดยมีค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว (Ms) เท่ากับ 63.2, 68.7 และ 52.2 emu/g ตามลำดับ (ตารางที่ 1) แม้จะมีค่าต่ำกว่าค่า Ms ของแมกนีไทซ์บริสุทธิ์ (93 emu/g) (Iida et al., 2007) โดยคาดว่าจะเกิดแมกนีไต์ร่วมด้วยในการสังเคราะห์

อัตราส่วนระหว่างค่าแมกนีไทเซชันตกค้างอิ่มตัว ต่อค่าแมกนีไทเซชันอิ่มตัว (M_r/M_s) และค่าสภาพลบล้างทางแม่เหล็ก (coercivity, H_c) ของสารสังเคราะห์ พบว่ามีค่าต่ำมากและใกล้เคียงกันทั้ง 3 วิธี (ตารางที่ 1) บ่งชี้ว่าสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์จากทั้ง 3 วิธี มีลักษณะหรือชนิดของโดเมนแม่เหล็ก (magnetic domain) ชนิดเดียวกัน คือ Unstable Single Domain (USD) หรือ ที่เรียกว่าสภาพแม่เหล็กพารายิงยวด (superparamagnetic, SP) เป็นส่วนใหญ่ และมีบางส่วนที่มีลักษณะโดเมนแบบ Stable Single Domain (SSD) (Dunlop et al., 1997) อย่างไรก็ตาม ค่า critical size ของ SP อยู่ที่ประมาณ 30 nm ส่วนของ SSD จะอยู่ที่ประมาณ 50 nm (Dunlop et al., 1973) ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าสารแม่เหล็กสังเคราะห์จากทั้ง 3 วิธี มีลักษณะโดเมนเป็นแบบ SP ที่อุณหภูมิต่ำ และจากค่า k พบว่าสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธี C ด้วยกระบวนการโซล-เจล จะมีสัดส่วนของอนุภาค SP มากกว่าสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธี A และ วิธี B ขณะที่สารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยวิธี B จะมีสัดส่วนของอนุภาค SSD มากกว่าอีกสองวิธี

4. ผลการเหนี่ยวนำอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิดไอโซเทอร์มัล

จากกราฟการเหนี่ยวนำ IRM (รูปที่ 3) พบว่าสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์จากทั้ง 3 วิธี แสดงความเป็นสารแม่เหล็กชนิดเฟอร์โร ชนิดอ่อน (soft)

เนื่องจากสามารถเหนี่ยวนำ IRM จนถึงค่าอิ่มตัว (SIRM) ได้ง่าย โดยมีค่า SIRM เป็น 9.194, 16.210 และ 5.918 A/m สำหรับวิธี A วิธี B และ วิธี C ตามลำดับ โดยสารแม่เหล็กสังเคราะห์ที่มีสภาพโดเมนแบบ SP อาจจะมีการสลายตัวไปก่อนวัดการเหนี่ยวนำ IRM (เนื่องจากระยะเวลานับจากเวลาเหนี่ยวนำถึงเวลาวัด IRM ห่างกันประมาณ 5 นาที) ดังนั้นค่า IRM ที่วัดได้จึงแสดงถึงสมบัติของสัดส่วนของอนุภาคแม่เหล็กที่อยู่ในสภาพโดเมนแบบ SSD



รูปที่ 3 การเหนี่ยวนำ IRM ของสารแม่เหล็กสังเคราะห์วิธี A, B และ C

5. ผลการลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้าง IRM ด้วยพลังงานความร้อน

ผลการวิเคราะห์กราฟการลบล้าง IRM ด้วยความร้อนพบว่า สารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยวิธี A น่าจะเป็นแมกนีไต์ เนื่องจากมีค่าอุณหภูมิคูรี (Curie temperature : T_c) ในช่วง 580 - 600°C (รูปที่ 4) ซึ่งเป็นค่า T_c ของแมกนีไต์ นอกจากนั้นค่า k ของสารระหว่างการเผามีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่อเทียบกับค่า k ของสารก่อนเผา (ตารางที่ 1 รูปที่ 5) จึงสรุปได้ว่าสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยวิธี A เป็นแมกนีไต์ตั้งแต่ก่อนนำมาเผา

โดยอาจมีบางส่วนเกิดการออกซิไดซ์ของแมกนีไทต์ (SP) ที่มีปนอยู่ เกิดเป็นแมกนีไมต์ (SP) และเปลี่ยนเป็นแมกนีไมต์ (SSD) ค่า IRM ที่เหลืออยู่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 675 °C น่าจะแสดงถึงเฟสของ α -Fe ที่มีค่า T_c 765 °C (Dunlop et al., 1997)

กรณีสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยวิธี B ผลการวิเคราะห์กราฟการลบล้าง IRM ด้วยความร้อนพบว่า น่าจะเป็นแมกนีไทต์ เนื่องจากพบว่ามี T_c

ประมาณ 560 °C (รูปที่ 4) และค่า k ของสารมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่อเทียบกับค่า k ของสารก่อนเผา (ตารางที่ 1 รูปที่ 5) โดยมีอนุภาคขนาดใหญ่ของแมกนีไทต์ (SSD) ในสัดส่วนที่มากพอสมควร ค่า IRM ที่เหลืออยู่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 675 °C น่าจะแสดงถึงเฟสของ α -Fe ที่มีค่า T_c 765 °C (Dunlop et al., 1997)

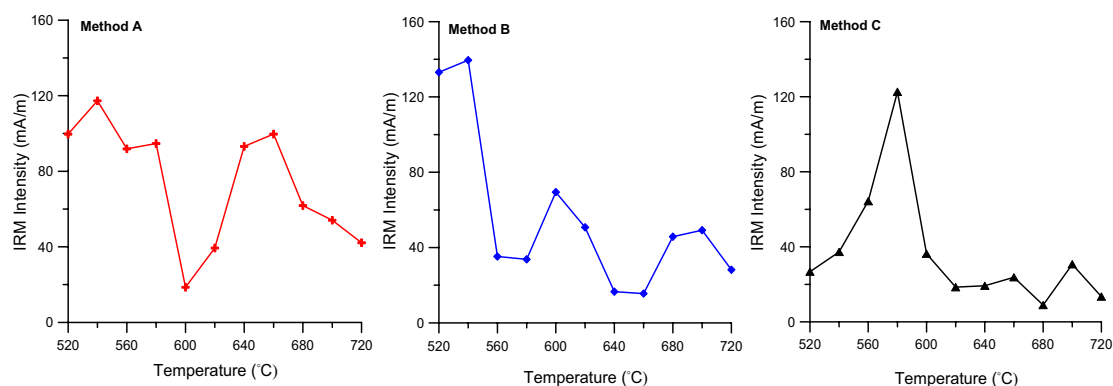
ตารางที่ 1 ค่าพื้นที่ผิว ขนาดอนุภาค ค่า k และสมบัติฮิสเตอร์ซิสแม่เหล็กของสารแม่เหล็กที่เตรียมด้วยวิธี A, B และ C

วิธี	As (m^2g^{-1})	d_{BET} (nm)	d_{XRD} (nm)	k (μSI)	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (G)	Mr/Ms
A	104.49	11.48	12.7	69986.6	63.2	2.4	34.0	0.0387
B	114.22	10.50	12.7	78608.4	68.7	2.2	27.6	0.0325
C	106.50	11.26	12.2	113207.5	52.2	1.3	21.1	0.0258

โดยที่

- As คือ พื้นที่ผิว (specific surface area)
- d_{BET} คือ particle size ที่วิเคราะห์ตามวิธี ของ BET
- d_{XRD} คือ crystallite size ที่คำนวณจาก XRD
- k คือ สภาพรับไว้ได้ทางแม่เหล็กตั้งต้น
- Ms คือ Saturation magnetization
- Mr คือ Remanent magnetization
- Hc คือ Coercivity

ส่วนสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธี C พบว่าน่าจะเป็นแมกนีไมต์ที่เกิดจากแมกนีไทต์ (SP) ที่เป็นสารสังเคราะห์เดิมที่มีอยู่มากเมื่อสังเคราะห์ด้วยวิธี C แต่เกิดการออกซิไดซ์กลายเป็นแมกนีไมต์ (SP) ในระหว่างการเผาโดยสังเกตจากค่า k ของสารก่อนเผามีค่าสูงมากกว่าค่า k ของสารหลังเผา (ตารางที่ 2 รูปที่ 5) ค่า IRM ที่เหลืออยู่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 675 °C น่าจะแสดงถึงเฟสของ α -Fe เช่นเดียวกัน



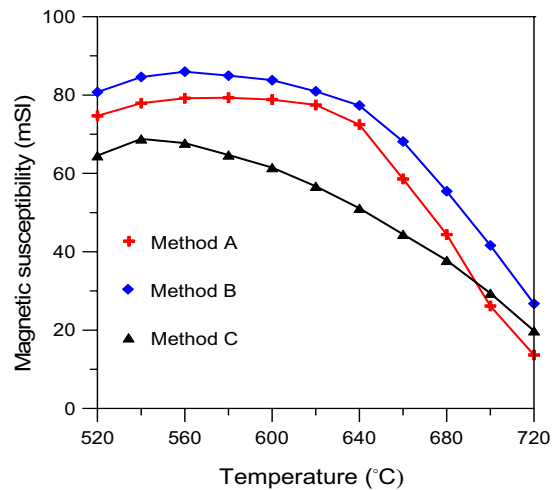
รูปที่ 4 การลบล้าง IRM ด้วยความร้อนของสารแม่เหล็กสังเคราะห์วิธี A, B และ C

6. การลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิด IRM และ TRM ด้วยสนามแม่เหล็กสลับ

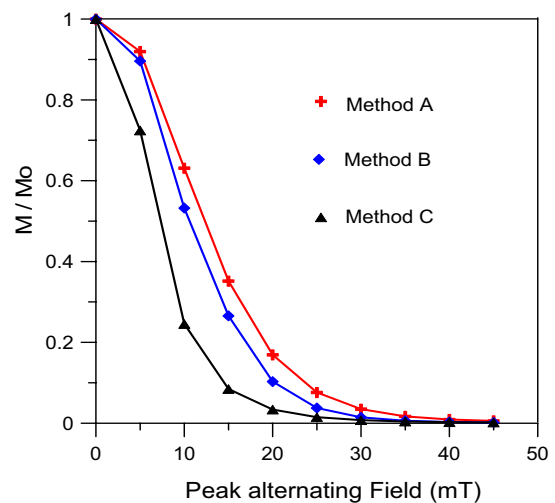
พบว่าสนามแม่เหล็กสลับขนาด 30 mT สามารถลบล้าง IRM ของสารแม่เหล็กสังเคราะห์จากวิธี A, B และ C ได้เกือบทั้งหมด (รูปที่ 6) แสดงว่าสารแม่เหล็กสังเคราะห์ที่ตั้งต้นประกอบด้วยสารแม่เหล็กชนิด อ่อนเช่น แมกนีไทต์ (SP-SSD) และแมกนีไมต์ (SP-SSD) โดยไม่มีสารแม่เหล็กชนิด “แข็ง” (hard) เช่น ฮีมาไทต์ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

ค่าสนามลบล้างกึ่งกลาง (Median Destructive Field, MDF) ของสารแม่เหล็กสังเคราะห์ด้วยวิธี A, B และ C มีค่าประมาณ 12.5, 10 และ 7.5 mT ตามลำดับ แสดงถึงสัดส่วนของอนุภาค SSD ต่อ SP นั่นคือสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยวิธี A และวิธี B มีสัดส่วนของ อนุภาค SSD สูงกว่าในสารแม่เหล็กสังเคราะห์วิธี C ซึ่งสัมพันธ์กับค่า k และ crystallite size ที่บ่งชี้ว่าสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยวิธี C แสดงพฤติกรรมเป็น SP สูงสุด

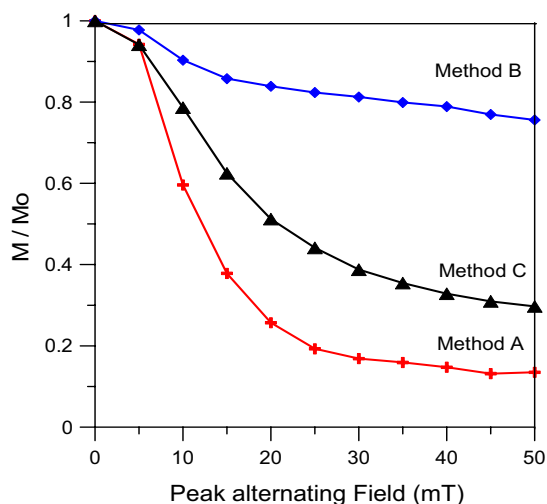
ส่วนผลการลบล้าง TRM พบว่าสารแม่เหล็กสังเคราะห์จากวิธี A วิธี B และ วิธี C มีค่าแมกนีไทเซชันตกค้าง TRM ที่มีความแข็งแกร่งมากกว่า IRM ทั้งนี้เนื่องจาก TRM เกิดโดยการเหนี่ยวนำขึ้นที่อุณหภูมิสูงทำให้สารสังเคราะห์เดิมถูกออกซิไดซ์ได้ง่าย เช่น กรณีที่ 1 อนุภาค SP เปลี่ยนสภาพเป็นอนุภาค SSD ที่คงทนต่อสนามแม่เหล็กลบล้างที่สูงขึ้น และกรณีที่ 2 แมกนีไทต์และแมกนีไมต์เกิดการออกซิไดซ์กลายเป็นฮีมาไทต์ ซึ่งเป็นสารแม่เหล็กชนิดแข็ง (hard magnetic) ที่สามารถคงทนต่อสนามลบล้างระดับ 100 mT (รูปที่ 7) แสดงให้เห็นว่าสารแม่เหล็กสังเคราะห์ดั้งเดิมจากทั้ง 3 วิธี มีการแปรสภาพเมื่อผ่านการเผา เกิดองค์ประกอบของ hard magnetic ขึ้นในสาร เรียงจากน้อยไปมากคือ วิธี A วิธี C และ วิธี B ตามลำดับ



รูปที่ 5 การเปลี่ยนแปลงของค่า k ในระหว่างการลบล้าง IRM ด้วยความร้อน ของสารแม่เหล็กสังเคราะห์ วิธี A, B และ C



รูปที่ 6 การลบล้าง IRM ด้วยสนามแม่เหล็กสลับ 0-100 mT ของสารแม่เหล็กสังเคราะห์วิธี A, B และ C



รูปที่ 7 การลบล้าง TRM ด้วยสนามแม่เหล็กสลับ 0-100 mT ของสารแม่เหล็กสังเคราะห์วิธี A, B และ C

สรุปผลการวิจัย

จากการวัดค่าสภาพัฒน์ได้ทางแม่เหล็กตั้งต้น พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็กนาโนด้วยวิธีโซล-เจล คืออุณหภูมิ 400 °C ขนาดผลึก (crystallite size) ที่คำนวณจากเทคนิค XRD และขนาดอนุภาคที่คำนวณจากเทคนิค BET มีค่าใกล้เคียงกัน โดยมีค่าประมาณ 11-12 nm และจากการศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคแม่เหล็กนาโนสังเคราะห์ โดยใช้เทคนิคฮิสเตอร์ซิสแม่เหล็กกับการวัดค่าสภาพัฒน์ได้ทางแม่เหล็กตั้งต้น และการทดสอบการเหนี่ยวนำและการลบล้างอำนาจแม่เหล็กตกค้างชนิดไอโซเทอร์มัล (IRM) และชนิดเทอร์มัล (TRM) พบว่าสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธี A เป็นแมกนีไทต์ วิธี B เป็นแมกนีไทต์ และวิธี C เป็นแมกนีไทต์ และมีแนวโน้มเกิดร่วมกันทั้งสองชนิดจากกระบวนการออกซิเดชัน ลักษณะโดเมนแม่เหล็กส่วนใหญ่ของสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์จากทั้ง 3 วิธีมีสภาพแม่เหล็กพารายังยวด (SP) และมีบางส่วนเป็นโดเมนเดี่ยวเสถียร (SSD) ที่อุณหภูมิห้อง โดยสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยวิธี C มีสัดส่วนของ SP

ในสัดส่วนที่สูงกว่าสารแม่เหล็กที่สังเคราะห์ด้วยวิธี A และวิธี B

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (ศน.) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) สำหรับทุนสนับสนุนการวิจัยในครั้งนี้ และขอขอบคุณหลักสูตรวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์ด้านสถานที่และอุปกรณ์ที่จำเป็นในการทำปฏิบัติการ ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่อนุเคราะห์ให้ใช้เครื่องทดสอบสมบัติทางแม่เหล็ก

เอกสารอ้างอิง

- Dunlop, DJ. 1973. Superparamagnetic and single-domain threshold size in magnetite. *J. Geophys. Res.* 78(11), 1780-1793.
- Dunlop, DJ., Ozdemir, O. 1997. *Rock Magnetism, Fundamentals and Frontiers*, Cambridge University Press. 573.
- Dutz, S., Hergt, R., Murbe, J., Muller, R., Zeisberger, M., Andra, W., Topfer, J., Bellemann, ME. 2007. Hysteresis losses of magnetic nanoparticle powders in the single domain size range. *J. Magnetism and Magnetic Materials.* 308:305-312.
- Gupta, AK., Gupta, M. 2005. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *J. Biomaterials.* 26:3995-4021.
- Iida, H., Takayanagi, K., Nakanishi, T., Osaka, T. 2007. Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis. *J. Colloid and Interface Science.* 314:274-280.

- Lv, B., Xu, Y., Wu, D., San, Y. 2008. Preparation and properties of magnetic iron oxide nanotubes. *J. Particuology*. 6:334-339.
- Murbe, J., Rechtenbach, A., Topfer, J. 2008. Synthesis and physical characterization of magnetite nanoparticles for biomedical applications. *J. Materials Chemistry and Physics*. 110:426-433.
- Oliveira, Luiz CA., Rios, Rachel VRA., Fabris, Jose D., Sapag, K., Garg, Vijayendra K., Lago, Rochel M. 2003. Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *J. Applied Clay Science*. 22:169-177.
- Sun, YK., Ma, M., Zhang, Y., Gu, N. 2005. Synthesis of nanometer-size maghemite particles from magnetite. *J. Colloids and Surface*. 245:15-19.
- Ventura, E., Nearing, NA., Norton, LD. 2001. Developing a magnetic tracer to study soil Erosion. *Catena*. 43: 277 - 291.
- Xu, J., Yang, H., Fu, W., Du, K., Sui, Y., Chen, J., Zeng, Y., Li, M., Zou, G. 2007. Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol-gel method. *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 309:307-311.