



اثر اندازه و شکل بر دمای کوری نانوساختارها گادولینیم: شبیه‌سازی مونت کارلو

علیرضا محسنی بصیر | حمید دلاوری حسن کیاده* | رضا پورصالحی

بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش، اثر اندازه و شکل نانوساختار بر دمای کوری گادولینیم با شکل‌های کروی، نانومیله و لایه نازک بر اساس الگوریتم مونت کارلو و با استفاده از نرم‌افزار ومپایر شبیه‌سازی شده است. دمای کوری نانوذرات کروی گادولینیم با کاهش اندازه از ۱۰ به ۱ نانومتر، از ۲۸۹ کلوین به ۲۴۵ کلوین کاهش می‌یابد. مشاهده شد که دمای کوری نانومیله‌های گادولینیم، با افزایش قطر نانومیله در یک نسبت ابعادی ثابت و همچنین با طول ثابت، افزایش می‌یابد. همچنین، با افزایش ضخامت لایه نازک گادولینیم، دمای کوری افزایش می‌یابد. در نهایت، داده‌های شبیه‌سازی، با معادلات معرفی شده توسط سایر پژوهشگران تطبیق و ثابت معادلات استخراج می‌شود.

واژگان کلیدی: دمای کوری، اثر اندازه و شکل، گادولینیم، شبیه‌سازی مونت کارلو، ومپایر.

hamid.delavari@modares.ac.ir

خود را از دست داده و گرمادهی متوقف می‌شود و هنگامی که دما به کمتر از دمای کوری کاهش پیدا کند، گرمادهی از سر گرفته می‌شود. بدین ترتیب بدون کنترل بیرونی می‌توان از خطرات ناشی از افزایش دما جلوگیری کرد و دما را به طور مطلوب تنظیم کرد. همچنین، نانوذرات مغناطیسی به واسطه دمای کوری کاربردهای دیگری مانند سردسازهای مغناطیسی [۷]، گرمادرمانی خودکنترلی [۸-۱۰]، ضبط مغناطیسی به کمک گرما [۱۱] و کلیدزنی مغناطیسی [۱۲] دارند. در کاربردهای بیان شده، عناصر متفاوتی از جمله آهن، کبالت، نیکل و گادولینیم مورد استفاده قرار می‌گیرند. به عنوان مثال، عنصر گادولینیم در گرما درمانی سلول‌های سرطانی [۱۳] و سردسازهای مغناطیسی [۱۴] مورد استفاده قرار گرفته است.

پژوهش‌ها نشان داده است که عوامل متفاوتی از قبیل شکل [۱۵]، اندازه [۱۶] و ترکیب شیمیایی بر ویژگی مغناطیسی مواد به

۱- مقدمه

امروزه مواد مغناطیسی در طیف گسترده‌ای از فناوری مورد استفاده قرار می‌گیرند. این مواد کاربردهایی مانند تولید برق، ذخیره‌سازی اطلاعات، پردازش اطلاعات، باتری‌ها، اسپیکرها، کاتالیست‌ها، زیست حسگرها، دارورسانی هدفمند و درمان سرطان دارند [۱-۵]. مواد مغناطیسی در گستره وسیعی از دما به کار می‌روند، بنابراین، نوسانات گرمایی با توجه به دمای کوری مواد به‌طور مستقیم بر ویژگی مغناطیسی آنها تأثیرگذار است. دمای کوری مواد مغناطیسی موجب استفاده آن‌ها در کاربردهای متنوع فناورانه شده است. یکی از این کاربردها، حسگرهای مغناطیسی مورد استفاده در لوازم گرمایشی است [۶]. اساس کار این حسگرهای اینگونه است که با رسیدن دما به دمای کوری ماده مغناطیسی مورد استفاده در حسگر، ماده خاصیت مغناطیسی

کلاسیک، وابستگی مغناطش به دمای شبیه‌سازی شده با معادله ی ۴ به خوبی قابل برآزش است [۱۸]. که در آن β یک عدد ثابت است.

$$m(T) = \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\beta \quad (4)$$

در این پژوهش، نانوساختارهای گادولینیم با ساختار هگزگونال و شکل‌های نانوذره کروی، نانومیله و لایه نازک مورد بررسی قرار گرفت. نانوذرات کروی با اندازه‌های ۱ تا ۱۰ نانومتر و نانومیله‌ها با قطرهای ۲ تا ۹ و طول ۵۰ نانومتر و همچنین، نانومیله‌های با نسبت ابعادی ثابت ۵ و قطرهای ۲ تا ۹ نانومتر و لایه‌های نازک با ضخامت‌های ۱ تا ۹ نانومتر مورد بررسی قرار گرفت. برای ایجاد لایه نازک، یک صفحه 10×10 نانومتر با شرایط مرز دوره ای در راستای x و y در نظر گرفته شد و ضخامت صفحه در جهت z (۰۰۱) قرار داده شد.

در این پژوهش، تعداد ۱۰۰۰۰ گام برای رسیدن مغناطش به حالت پایدار و ۲۰۰۰۰ گام برای میانگین‌گیری مغناطش در هر مرحله و گام افزایش دما برابر با ۱ کلوین در نظر گرفته شد. اندازه سلول واحد، ثابت میرایی، اندرکنش تبدیلی، گشتاور اسپین اتمی و ثابت ناهمسانگردی برای عنصر گادولینیم به ترتیب برابر با 3.636 \AA ، ۱، $1.0^{-21} \times 1.28 \text{ J/link}$ ، $7.63 \mu_B$ J/atom، 5.93×10^{-24} است [۱۸]. همچنین، دمای کمینه و بیشینه برای شبیه‌سازی دمای کوری نانوذرات گادولینیم برابر با صفر و ۶۵۰ کلوین در نظر گرفته شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نانوذرات کروی

نمودار مغناطش برحسب دما برای نانوذرات کروی گادولینیم در شکل ۱ رسم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دما مغناطش کاهش می‌یابد. در دماهای بالاتر از دمای کوری مغناطش صفر نمی‌شود و به شکل یک دم دیده می‌شود. این پدیده ناشی از اثر اندازه محدود است. زیرا با توجه به اندازه کوچک سامانه، یک مغناطش خود به خودی لحظه‌ای ایجاد می‌شود که به شکل دم در نمودار پدیدار می‌شود.

خصوص دمای کوری مؤثر است. یکی از روش‌های بررسی اثر عوامل بیان شده بر دمای کوری نانوذرات مغناطیسی، شبیه‌سازی ویژگی مغناطیسی است. گسترش روز افزون نوآوری‌های رایانه‌ای، سخت افزاری و افزایش قابلیت‌های محاسباتی بسیار پیشرفته منجر به توجیه‌پذیری انجام شبیه‌سازی‌های پیچیده و زمان بر شده است. یکی از روش‌های شبیه‌سازی دمای کوری روش مونت کارلو است. روش مونت کارلو یک طبقه از الگوریتم‌های محاسبه‌گر است که برای محاسبه نتایج خود بر نمونه گیری‌های تکرار شونده تصادفی اتکاء می‌کند. گرایش به استفاده از روش های مونت کارلو زمانی بیشتر می‌شود که محاسبه پاسخ دقیق با کمک الگوریتم‌های قطعی ناممکن است [۱۷]. با توجه به اهمیت دمای کوری در کاربردهای بیان شده، در این پژوهش اثر اندازه و شکل نانوساختارهای گادولینیم به روش شبیه‌سازی مونت کارلو مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- روش محاسبات

برای شبیه‌سازی دمای کوری نانوذرات گادولینیم از مدل اسپین اتمی استفاده شد. در این مدل انرژی سیستم براساس هامیلتونی اسپین کلاسیک که به فرم معادله ی ۱ است محاسبه می‌شود [۱۸].

$$H_{exc} = - \sum_{i \neq j} J_{ij} S_i S_j \quad (1)$$

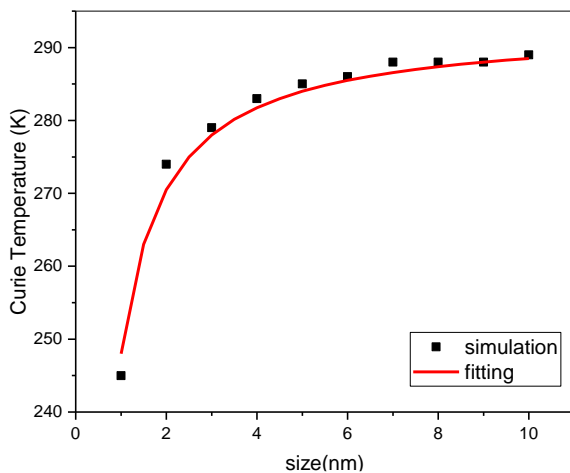
که در آن J_{ij} اندرکنش تبدالی بین اتم‌های جایگاه i و j، S_i یک بردار واحد نشان دهنده جهت اسپین موضعی لحظه‌ای و S_j جهت اسپین همسایه است. همچنین، بردار واحد نشان دهنده جهت اسپین از معادله ی ۲ به دست می‌آید.

$$S_i = \frac{\mu_s}{|\mu_s|} \quad (2)$$

اندرکنش تبدالی نیز از معادله ی ۳ به دست می‌آید [۱۹] که در آن T_c دمای کوری، k_B ثابت بولتزمن، z عدد همسایگی و ϵ فاکتور اصلاح است.

$$J_{ij} = \frac{3k_B T_c}{\epsilon z} \quad (3)$$

محاسبات عددی با استفاده از نرم‌افزار ومپایر انجام شد [۲۰]. ویژگی وابسته به دما برای یک سامانه با استفاده از الگوریتم هینز و نواک مونت کارلو محاسبه شد [۱۸ و ۲۱]. برای مدل اسپین



شکل ۲: دمای کوری بر حسب اندازه ذرات کروی گادولینیم

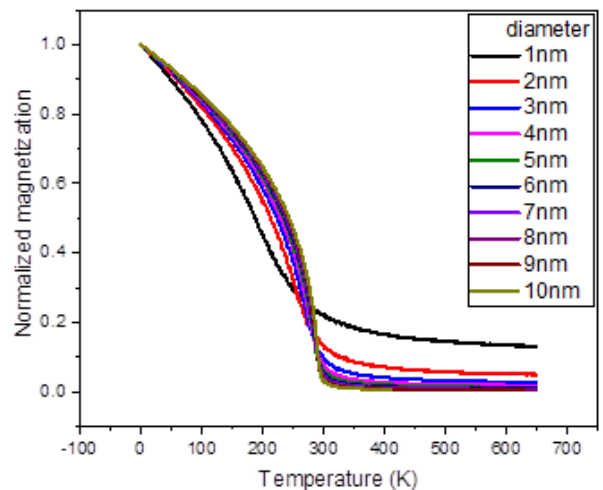
۲-۳- لایه نازک

دمای کوری شبیه‌سازی شده لایه نازک گادولینیم برحسب ضخامت در شکل ۳ آورده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش ضخامت، دمای کوری لایه نازک گادولینیم افزایش می‌یابد. در واقع با افزایش ضخامت، لایه نازک به حالت انبوه ماده نزدیک شده و اثرات اتم‌های سطحی و گشتاورهای مغناطیسی مربوط به آن‌ها کاهش می‌یابد. در واقع با افزایش تعداد اتم‌های عمود بر سطح، انرژی تبادل مغناطیسی افزایش می‌یابد که منجر به افزایش مغناطش لایه نازک می‌شود.

فارل و همکارانش [۲۴] و ژانگ و همکارانش [۲۵] نسبت بین دمای کوری لایه نازک و حالت انبوه ماده را با معادله‌ی ۶ توصیف کرده‌اند. که در آن T_c^t دمای کوری لایه نازک است. λ و C_0 نیز اعدادی ثابت‌اند.

$$\frac{T_c^t}{T_c^b} = 1 - C_0 t^{-\lambda} \quad (6)$$

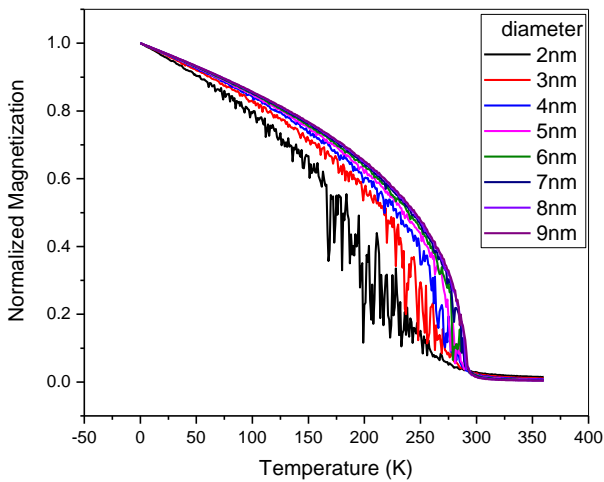
با برازش منحنی بر داده‌های شبیه‌سازی شده می‌توان مقادیر λ و C_0 را به دست آورد. λ و C_0 برای لایه نازک گادولینیم به ترتیب برابر با ۰/۱۰۶۳ و ۱/۷۴۶ است.



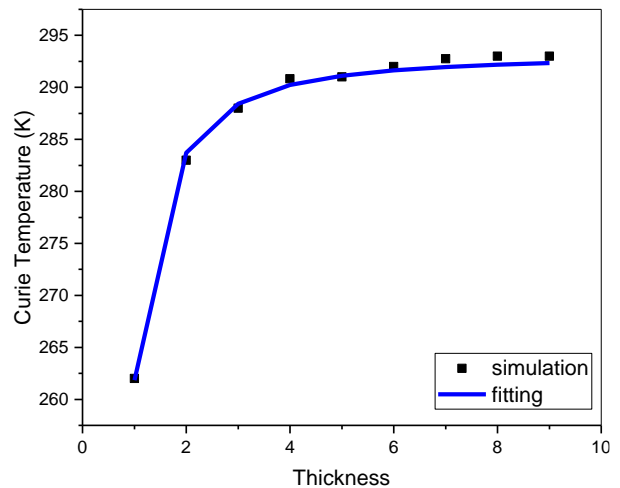
شکل ۱: مغناطش بر حسب دما برای نانوذرات کروی گادولینیم

همچنین، در شکل ۱ مشاهده می‌شود که مغناطش ذره یک نانومتری کاهش شدیدی نسبت به دما دارد و با افزایش اندازه، شیب کاهش مغناطش بر حسب افزایش دما، کاهش می‌یابد. همچنین، مقدار مغناطش باقیمانده پس از دمای کوری نیز با افزایش اندازه ذرات کاهش می‌یابد. زیرا با افزایش اندازه ذرات اثر اندازه محدود که به صورت مغناطش لحظه‌ای است کاهش می‌یابد. دمای کوری برای نانو ذرات کروی گادولینیم محاسبه و در شکل ۲ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش اندازه ذرات دمای کوری به صورت توانی افزایش می‌یابد و پس از رسیدن به یک بیشینه (دمای کوری انبوه ماده) ثابت می‌شود. کاو [۲۲] و ژیانگ [۲۳] و همکارانشان بیان کرده‌اند که دمای کوری نانوذرات کروی با اندازه ذره (D) با معادله‌ی ۵ تطابق دارد. در این معادله T_c^b و T_c^n به ترتیب دمای کوری نانوذره و انبوه گادولینیم است. با برازش منحنی بر داده‌های شبیه‌سازی شده، β برای نانوذرات کروی گادولینیم برابر ۰/۱۵۳۶ به دست آمد.

$$\frac{T_c^n}{T_c^b} = 1 - \frac{\beta}{D} \quad (5)$$



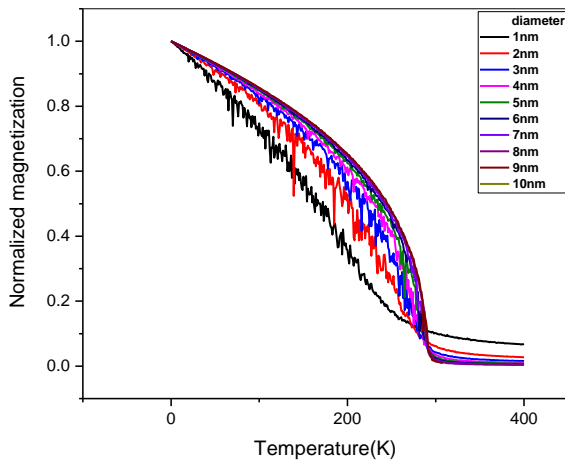
شکل ۴: نمودار مغناطش بر حسب دما برای نانومیله‌های گادولینیم با طول ثابت ۵۰ نانومتر



شکل ۳: دمای کوری لایه نازک گادولینیم بر حسب ضخامت

۳-۳- نانومیله

نمودار مغناطش بر حسب دما برای نانومیله‌های گادولینیم در شکل ۴ و ۵ رسم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نانومیله با قطر ۱ نانومتر و طول ۵ نانومتر کاهش مغناطش بیشتری نسبت به دما دارد و با افزایش قطر، شیب کاهش مغناطش بر حسب افزایش دما، کاهش می‌یابد. همچنین، مقدار مغناطش باقیمانده پس از دمای کوری نیز با افزایش قطر نانومیله کاهش می‌یابد. زیرا با افزایش قطر نانومیله اثر اندازه محدود که به صورت مغناطش لحظه‌ای نمایان می‌شود، کاهش می‌یابد. افزون‌بر آن، مشاهده می‌شود که برخلاف نانوذرات کروی، در نانومیله‌ها مغناطش دارای نوسانات زیادی است. همچنین، مشاهده می‌شود که با افزایش نسبت ابعادی (نسبت طول به قطر) نانومیله، نوسانات افزایش می‌یابد. با افزایش نسبت منظر، نسبت سطح به حجم افزایش می‌یابد و اثر اتم‌های سطح و گشتاورهای مغناطیسی مربوط به آن‌ها موجب ایجاد این نوسانات می‌شود. گشتاورهای روی سطح تمایل به چرخش دارند و فقط به‌طور لحظه‌ای با گشتاورهای داخلی ذره هم راستا می‌شوند. به همین دلیل، مغناطش به‌طور لحظه‌ای در حال تغییر است که به صورت نوسان در نمودار مغناطش بر حسب دما نمایان می‌شود.



شکل ۵: مغناطش بر حسب دما برای نانو میله‌های گادولینیم با نسبت ابعادی ۵

دمای کوری برای نانو میله‌های گادولینیم محاسبه و در شکل ۶ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش اندازه قطر نانومیله دمای کوری به صورت توانی افزایش می‌یابد. همچنین مشاهده می‌شود، دمای کوری نانومیله‌های گادولینیم در یک نسبت ابعادی ثابت، با افزایش قطر نانومیله‌ها افزایش می‌یابد. با برآزش یک صفحه منحنی بر نمودار سه‌بعدی دمای کوری بر حسب اندازه قطر و طول نانومیله‌ها می‌توان معادله‌ی $\frac{T_c^n}{T_c^b} = 1 - \alpha \frac{D+h}{Dh}$ را برای نانومیله‌ها ارائه کرد. که در آن D قطر نانومیله و h طول آن است. α برای نانومیله‌های گادولینیم برابر 0.2103 به دست آمد.

magnetic nanoparticles,” International materials reviews, 49, 125-170, 2004.

[2] K. Raj, and R. Moskowitz, “Commercial applications of ferrofluids,” Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 85, 233-245, 1990.

[3] H. Zeng, J. Li, J. P. Liu, Z. L. Wang, and S. Sun, “Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly,” Nature, 420, 395-398, 2002.

[4] E.A. Perigo, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio, F. Plazaola, and F. J. Teran, “Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia,” Applied Physics Reviews, 2, 041302, 2015.

[5] J. Taracson, and M. Armand, “Issues and challenges facing lithium ion batteries,” nature, 414, 359-367, 2001.

[6] T. Todaka, T. Kishino, and M. Enokizono, “Low Curie temperature material for induction heating self-temperature controlling system,” Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 320, 702-707, 2008.

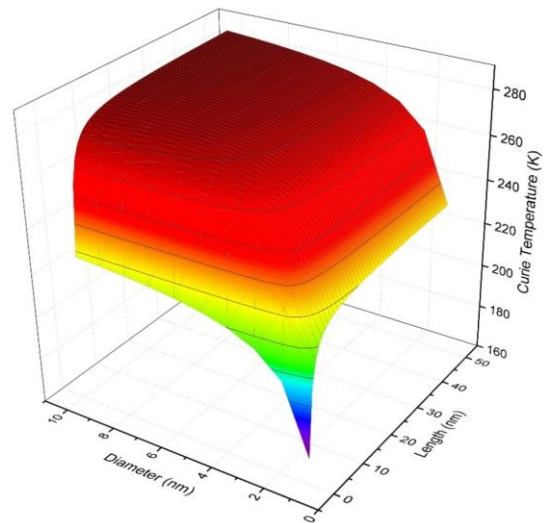
[7] O. Tegus, E. Brück, K. Buschow, and F. De Boer, “Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications,” Nature, 415, 150-152, 2002.

[8] M. Bañobre-López, A. Teijeiro, and J. Rivas, “Magnetic nanoparticle-based hyperthermia for cancer treatment,” Reports of Practical Oncology & Radiotherapy, 18, 397-400, 2013.

[9] M. Salimi, S. Sarkar, R. Saber, H. Delavari, A. M. Alizadeh, and H. T. Mulder, “Magnetic hyperthermia of breast cancer cells and MRI relaxometry with dendrimer-coated iron-oxide nanoparticles,” Cancer nanotechnology, 9, 7-15, 2018.

[10] K.W. Baumann, J.M. Baust, K.K. Snyder, J. G. Baust, and R. G. Van Buskirk, “Characterization of Pancreatic Cancer Cell Thermal Response to Heat Ablation or Cryoablation,” Technology in cancer research & treatment, 16, 393-405, 2017.

[11] D. Weller, G. Parker, O. Mosendz, A. Lyberatos, D. Mitin, N. Y. Safonova, and M.



شکل ۶: دمای کوری نانومیله‌های گادولینیم برحسب اندازه قطر و طول آن‌ها

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، مغناطش نانوذرات گادولینیم با روش مونت کارلو و با نرم‌افزار ومپایر مورد شبیه‌سازی قرار گرفت. دمای کوری این نانوذرات با اندازه‌های متفاوت و سه شکل نانوذره کروی، نانومیله و لایه نازک مورد بررسی قرار گرفت. مشخص شد که شیب کاهش مغناطش برحسب دما، با کاهش اندازه نانوذرات افزایش می‌یابد. در نانوذرات برخلاف حالت انبوه ماده، در دماهای بالاتر از دمای کوری مغناطش صفر نمی‌شود و یک مغناطش خودبه‌خودی اندک باقی می‌ماند که این مغناطش خودبه‌خودی با کاهش اندازه نانوذرات افزایش می‌یابد. همچنین، دمای کوری نانوذرات کروی گادولینیم با کاهش اندازه از ۱۰ به ۱ نانومتر، از ۲۸۹ به ۲۴۵ کلین رسید. دمای کوری نانوذرات کروی با معادله‌ی $\frac{T_c^n}{T_c^b} = 1 - \frac{\beta}{D}$ قابل تخمین است که β برای گادولینیم ۰/۱۵۳۶ است. دمای کوری نانومیله‌ها را می‌توان با معادله‌ی $\frac{T_c^n}{T_c^b} = 1 - \alpha \frac{D+h}{Dh}$ تخمین زد. α برای گادولینیم برابر ۰/۲۱۰۳ است. در نهایت، دمای کوری لایه نازک‌ها را می‌توان با معادله‌ی $\frac{T_c^t}{T_c^b} = 1 - C_0 t^{-\lambda}$ تخمین زد. λ و C_0 به ترتیب برای گادولینیم ۱/۷۴۶ و ۰/۱۰۶۳ است.

مراجع

[1] M. Willard, L. Kurihara, E. Carpenter, S. Calvin, and V. Harris, “Chemically prepared

nanomaterials,” Journal of Physics: Condensed Matter, 26, 103202-103223, 2014.

[19] D. Garanin, “Self-consistent Gaussian approximation for classical spin systems: Thermodynamics,” Physical Review B, 53, 17, 11593-11605, 1996.

[20] "VAMPIRE software package, Version 4. Available from <http://vampire.york.ac.uk/>."

[21] D. Hinzke, and U. Nowak, “Monte Carlo simulation of magnetization switching in a Heisenberg model for small ferromagnetic particles,” Computer physics communications, 121, 334-337, 1999.

[22] L.-F. Cao, X. Dan, M.-x. Guo, H. Park, and T. Fujita, “Size and shape effects on curie temperature of ferromagnetic nanoparticles,” Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 17, 1451-1455, 2007.

[23] S. Xiong, W. Qi, Y. Cheng, B. Huang, M. Wang, and Y. Li, “Universal relation for size dependent thermodynamic properties of metallic nanoparticles,” Physical Chemistry Chemical Physics, 13, 10652-10660, 2011.

[24] M. Farle, K. Baberschke, U. Stetter, A. Aspelmeier, and F. Gerhardter, “Thickness-dependent curie temperature of Gd (0001)/W (110) and its dependence on the growth conditions,” Physical Review B, 47, 11571-11574, 1993.

[25] R. Zhang, and R. F. Willis, “Thickness-dependent curie temperatures of ultrathin magnetic films: effect of the range of spin-spin interactions,” Physical review letters, 86, 2665-2668, 2001.

Albrecht, “FePt heat assisted magnetic recording media,” Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, 34, 060801-0608012, 2016.

[12] T. Ostler, J. Barker, R. Evans, R. Chantrell, U. Atxitia, O. Chubykalo-Fesenko, S. El Moussaoui, L. Le Guyader, E. Mengotti, and L. Heyderman, “Ultrafast heating as a sufficient stimulus for magnetization reversal in a ferrimagnet,” Nature communications, 3, 666-672, 2012.

[13] N.D. Thorat, R. A. Bohara, S. A. Tofail, Z. A. Alothman, M. J. Shiddiky, M. S. A Hossain, Y. Yamauchi, and K. C. W. Wu*, “Superparamagnetic Gadolinium Ferrite Nanoparticles with Controllable Curie Temperature–Cancer Theranostics for MR-Imaging-Guided Magneto-Chemotherapy,” European Journal of Inorganic Chemistry, 28, 4586-4597, 2016.

[14] I.A. de Castro, A. F. Chrimes, A. Zavabeti, K. J. Berean, B. J. Carey, J. Zhuang, Y. Du, S. X. Dou, K. Suzuki, and R. A. Shanks, “A Gallium-Based Magnetocaloric Liquid Metal Ferrofluid,” Nano letters, 17, 7831-7838, 2017.

[15] A.G. Kolhatkar, Y.-T. Chen, P. Chinwangso, I. Nekrashevich, G. C. Dannangoda, A. Singh, A. C. Jamison, O. Zenasni, I. A. Rusakova, and K. S. Martirosyan, “Magnetic Sensing Potential of Fe₃O₄ Nanocubes Exceeds That of Fe₃O₄ Nanospheres,” ACS omega, 2, 8010-8019, 2017.

[16] X. He, W. Zhong, C.-T. Au, and Y. Du, “Size dependence of the magnetic properties of Ni nanoparticles prepared by thermal decomposition method”, Nanoscale research letters, 8, 446-456, 2013.

[۱۷] س.ا. جلیلی، شبیه سازی های رایانه ای (دینامیک مولکولی و مونت کارلو)، تهران: انتشارات دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، ۱۳۹۵.

[18] R.F. Evans, W. J. Fan, P. Churemart, T. A. Ostler, M. O. Ellis, and R. W. Chantrell, “Atomistic spin model simulations of magnetic



Size and Shape Effect on the Curie temperature of Gadolinium of Nanostructures: Monte Carlo Simulation

A.R. Mohseni Basir, H. Delavari H.*, R. Poursalehi

Department of Materials Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, P.O. Box 14115-143, Iran

Abstract: In this research, the effect of nanostructure size and shape on the Curie temperature of gadolinium (Gd) nanostructures with spherical, nanorod and thin film is simulated based on the Monte Carlo algorithm using Vampire software. The Curie temperature of spherical Gd nanoparticles decreases from 289 K to 245 K by reducing the diameter size of Gd nanoparticle from 10 nm to 1 nm. It was observed that the curvature temperature of gadolinium nanorods increases with increasing nanorod diameter at a constant dimensional ratio as well as with constant length. In addition, the Curie temperature increases by increasing the thickness of Gd thin film. Finally, the simulation data are extracted from the equations presented by other researchers in the equation.

Keywords: Curie Temperature, Size and Shape Effect, Gadolinium, Monte Carlo Simulation, Vampire.