

## مقاله پژوهشی

## سنتر، ارزیابی مورفولوژیکی و خواص نوری نانوذرات فریت‌های روی، منگنز-روی و کبالت-روی

عبدالمجید بایندری مقدم\*<sup>۱</sup>، سید علی هاشمی‌زاده<sup>۲</sup> و نفیسه گودرزی<sup>۲</sup>

۱- دانشکده علوم مهندسی، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، صندوق پستی: ۴۵۶۳-۱۱۱۵۵، تهران، ایران

۲- گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور استان تهران، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۳/۲۰، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۰۶/۱۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۷/۲۲

### چکیده

فریت‌های روی  $ZnFe_2O_4$ ، منگنز-روی  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  و کبالت-روی  $Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  از انواع فریت‌ها با ساختار اسپینل و از جمله مواد نرم مغناطیس هستند. در این پژوهش، هر سه نوع فریت مورد نظر به روش هم‌رسوبی از نمک‌های روی، منگنز، کبالت و آهن در محیط آبی و بدون دخالت حلال‌های ارگانیک سنتز شد. ساختار بلوری با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) و مورفولوژی نانوذرات با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مطالعه شد. مشخصه‌یابی نمونه‌های سنتز شده توسط پراش پرتو ایکس، در مقیاس  $2\theta$ ، در محدوده ۲۰ تا ۶۰ درجه و با تاباندن  $(CuK\alpha)$  با طول موج  $1.54056 \text{ \AA}$  ساختار مکعبی اسپینلی با گروه فضایی  $Fd3m$  را برای نمونه‌های سنتز شده نشان می‌دهد. اندازه بلورک‌ها با رابطه دبای-شرر حدود  $33 \text{ nm}$  محاسبه شد. بر اساس مطالعات وسیع میکروسکوپ الکترونی انجام شده، میانگین اندازه قطر ذرات برای  $ZnFe_2O_4$  در حدود  $71/86 \text{ nm}$ ، برای نانوذرات  $Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  حدود  $69/77 \text{ nm}$  و برای نانوذرات  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  در حدود  $68/49 \text{ nm}$  برآورد شد. لذا محاسبه اندازه بلورک‌ها و میانگین قطر ذرات برای هر سه نمونه نانوذرات فریت سنتز شده در این کار کمتر از  $100 \text{ nm}$  هستند. همچنین برای بررسی جذب امواج فرابنفش-مرئی (UV-Vis) و محاسبه گاف انرژی، طیف فرابنفش-مرئی انعکاسی نانوذرات سنتز شده، تهیه شد. خواص مغناطیسی نانوذرات، با رسم منحنی هیستریزاس نمونه‌ها توسط دستگاه مغناطومتر نمونه لرزشی (VSM) بررسی شد.

### واژه‌های کلیدی: نانوذرات، مورفولوژی، خواص فیزیکی، فریت‌ها.

### ۱- مقدمه

که متفاوت از حالت توده‌ای و بی‌شکل است، بسیار مورد توجه هستند. کنترل اندازه، شکل و بطور کلی مورفولوژی نانومواد جهت دست یافتن به خواص جدید از جمله این موارد است [۱-۵]. نانوفناوری رشته‌ای از دانش کاربردی و

توانمندی بررسی در مقیاس نانو حاصل پیشرفت در علوم بوده و مواد در ابعاد نانومتری به دلیل ظهور خواص جدید در آن‌ها

\* عهده‌دار مکاتبات: عبدالمجید بایندری مقدم

نشانی: تهران، خیابان ۱۶ آذر، دانشگاه تهران، دانشکده‌های فنی، دانشکده علوم مهندسی

تلفن: ۰۲۱-۶۱۱۱۲۱۵۳، دورنگار: ۰۲۱-۶۶۴۶۹۸۰۹، پست الکترونیکی: bayandori@ut.ac.ir

فناوری است که زمینه‌های تحقیقاتی گسترده‌ای را پوشش می‌دهد. موضوع اصلی آن نیز مهار ماده یا سامانه‌ها در ابعاد نانومتر است. این فناوری موجب تحول در عرصه علوم مختلف شده است و با بررسی تاثیر اندازه ذرات بر ویژگی‌های مواد آغاز گردیده و اکنون در سطوح بالاتری در حال پیشرفت است. کنترل ساختار نانومواد می‌تواند باعث ظهور خواص جدیدی از آن ماده شده و در ادامه منجر به توانایی‌های بالقوه دیگری شود. تحقیقات بنیادی و کاربردی نانوفناوری در شاخه‌های مختلفی در حال انجام است که یکی از این موارد سنتز نانوذرات است. به دلیل خواص منحصر بفرد شیمیایی، نوری و الکترونیکی، نانوذرات اکسید فلزی بسیار مورد توجه هستند. کاربردهای تجربی این نانوذرات در مدارهای الکترونیکی، کاتالیست‌های مولکولی، ذرات با گروه‌های عاملی چندگانه و بیوسنسورها به نتایج خوبی منجر شده است [۱۳-۶].

فریت‌ها جاذب امواج الکترومغناطیس هستند و ایجاد پوشش در سطح ادوات مختلف با استفاده از این مواد، سبب اختفا و ایمن‌سازی آنها می‌شود. ایجاد پوشش‌های جاذب امواج رادار و بکارگیری آنها در سطوح ادوات، در کنار طراحی بهینه برای کاهش سطح مقطع راداری، باعث تضعیف و جذب گستره مناسبی از امواج رادار شده و سبب رادارگریزی آنها می‌شود. نانوفریت‌ها به دلیل خواص قابل توجه فیزیکی و شیمیایی مواد مناسبی برای جذب امواج الکترومغناطیسی هستند [۱۴، ۱۵]. فرمول عمومی فریت‌ها  $MFe_xO_y$  است و  $M$  می‌تواند بسیاری از فلزات دو ظرفیتی مانند مس، نیکل، باریم یا منگنز باشد. این مواد از نظر ساختاری شامل فریت‌های (الف) هگزاگونال، (ب) اسپینل، (ج) گارنت و (د) پروسکایت هستند. برای ساخت آهنرباها از سه گروه اول استفاده می‌شود. (الف) فریت‌های هگزاگونال دارای فرمول عمومی  $MFe_{12}O_{19}$  هستند. اندازه و جهت میدان مغناطیسی آنها به راحتی تغییر نمی‌کند و از جمله مواد مغناطیسی سخت بوده و برای ساخت آهنرباهای دائمی مناسب‌اند.  $BaFe_{12}O_{19}$  (باریم هگزارفیت) با نام تجاری Ferroxdure از

مواد اصلی ساخت آهنرباهای فریت دائمی است.  $SrFe_{12}O_{19}$  و  $PbFe_{12}O_{19}$  دو نمونه دیگر از این مواد هستند. (ب) فریت‌های اسپینل با فرمول عمومی  $MFe_2O_4$  و دارای ساختار بلوری کانی اسپینل  $MgAl_2O_4$  و مکعبی شکل هستند. جهت‌گیری بلوری آنها تاثیری در مغناطش ماده نداشته و جهت میدان مغناطیسی آنها به آسانی تغییر می‌کند. از جمله مواد مغناطیسی نرم بوده و برای ساخت آهنرباهای موقت کاربرد دارند.  $NiFe_2O_4$ ،  $MgFe_2O_4$  و  $CuFe_2O_4$  نمونه‌هایی از فریت‌های اسپینل هستند. (ج) فریت‌های گارنت دارای فرمول عمومی  $M_3Fe_5O_{12}$  هستند و  $M$  یک عنصر خاکی کمیاب مانند ایتیم است. ساختار بلوری این مواد مشابه کانی گارنت و مکعبی شکل بوده و مغناطش آنها در جهت‌های مختلف نتایج متفاوتی دارد. گارنت آهن-ایتیم ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ) به دلیل ویژگی‌های مغناطیسی و مقاومت ویژه الکتریکی بالا در دستگاه‌های مخابراتی و سیستم‌هایی که در فرکانس‌های میکروویو کار می‌کنند کاربرد دارد [۲۰-۱۶]. کاهش بسیار زیاد ابعاد و افزایش نسبت سطح به حجم این ذرات باعث ظهور خواص شیمیایی و فیزیکی متفاوتی نسبت به حالت توده‌ای می‌شود. خواص فریت‌ها به اندازه ذرات و همچنین روش سنتز و فرآوری آنها بستگی دارد. کاربردهای زیست‌محیطی و زیست پزشکی نانو ساختارهای فریتی باعث توسعه بیشتر آنها شده است [۲۱، ۲۲]. فریت روی  $ZnFe_2O_4$  یک نیمه‌رسانا از نوع  $n$  است و به سبب نوار ممنوعه باریک توانایی جذب تقریباً تمام طیف‌های نور مرئی را در این ناحیه داراست. فریت روی جزء دسته اکسیدهای فلزی و دارای ساختار مکعبی اسپینل با فرمول عمومی  $AB_2O_4$  است. نانوذرات فریت روی به سبب دارا بودن خواص مغناطیسی، نوری، کاتالیستی و فوتوکاتالیستی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۲۳]. فریت کبالت-روی  $Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  یک ماده مغناطیسی نرم است و مغناطش اشباعی و حد استوک بالا دارد. این ماده تراوایی مغناطیسی مختلط بزرگ در یک ناحیه فرکانسی گسترده را نشان می‌دهد. این خاصیت، فریت کبالت-روی را به عنوان یک ماده جاذب با ضخامت کم، در

$Zn(NO_3)_2$  با غلظت  $M 0.04$ ،  $100$  میلی لیتر نمک  $Zn(NO_3)_2$  با غلظت  $M 0.02$ ،  $100$  میلی لیتر محلول  $Mn(NO_3)_2$  با غلظت  $M 0.02$  و  $300$  میلی لیتر محلول سود با غلظت  $M 0.52$  است. خواص مغناطیسی نمونه‌ها توسط دستگاه مغناطومتر نمونه لرزشی (VSM) مدل MDK6 اندازه گیری شد. آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذرات با استفاده از Philips DW3710 Cu-K $\alpha$  در شرایط  $50$  kV،  $20^\circ = 2\theta$  و  $250$  mA انجام شد. علاوه بر این، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و الکترونی عبوری (TEM) به ترتیب با استفاده از Philips model X-30 و Zeiss EM 10 C ثبت شدند.

## ۲-۲- تهیه نانوذرات فریت روی

ابتدا محلولی  $100$  میلی لیتری که نسبت به  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  دارای غلظت  $M 0.08$  و نسبت به نمک  $Zn(NO_3)_2$  با غلظت  $M 0.04$  است، تهیه شد. همچنین  $100$  میلی لیتر محلول سود با غلظت  $M 0.52$  تهیه شد. محلول سود روی همزن مغناطیسی تحت دمای  $85^\circ C$  تنظیم شد. محلول نمک آهن و روی قطره قطره به محلول سود افزوده شد و سپس در انتها به مدت  $2$  ساعت دیگر روی همزن گذاشته شد تا واکنش کامل شود. در پایان با صاف کردن، رسوبات را جدا کرده و چند بار با آب مقطر و اتانول شسته شد. محصول به مدت  $30$  دقیقه داخل آون با دمای  $50^\circ C$  گذاشته شد و رسوب‌ها پس از خشک شدن کامل در ظرف مناسبی ریخته و نگهداری شد.

## ۲-۳- تهیه نانوذرات فریت کبالت-روی و فریت

### منگنز-روی

$100$  میلی لیتر محلول آبی شامل  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  با غلظت  $M 0.08$ ،  $Zn(NO_3)_2$  با غلظت  $M 0.02$  و  $Co(NO_3)_2$  با غلظت  $M 0.02$  است، تهیه شد، علاوه بر این  $100$  میلی لیتر محلول سود با غلظت  $M 0.52$  نیز تهیه شد. محلول سود را روی همزن قرار داده و تحت دمای  $85^\circ C$  از محلول نمک آهن، کبالت و روی قطره قطره به محلول سود افزوده و به

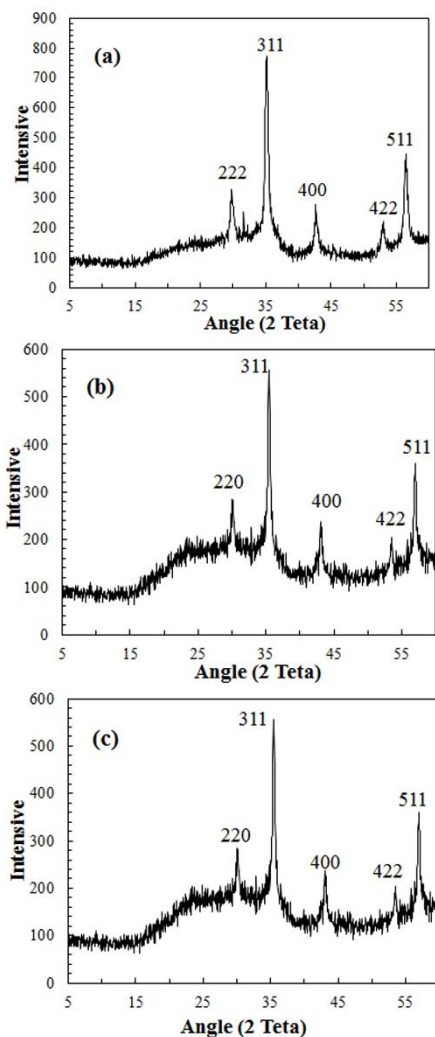
ناحیه فرکانسی بالا مطرح می‌سازد. نانوذرات فریت کبالت-روی در زمینه‌های مختلف پزشکی برای تشخیص و درمان سرطان، ادوات الکترونیک و سیستم‌های ذخیره اطلاعات کاربرد دارند [۲۴]. فریت‌های منگنز-روی  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  نیز از جمله فریت‌های نرم هستند که به دلیل مغناطش اشباع و نفوذپذیری اولیه بالا نسبت به سایر فریت‌ها، دارای اهمیت هستند. فریت منگنز-روی که شامل ترکیبات اکسیدی  $Fe_2O_3$ ،  $MnO$  و  $ZnO$  است، در ترانسفورماتورهای پالسی، القاگرها، ترانسفورماتورهای قدرت و هدهای ضبط مغناطیسی کاربرد دارد [۲۵]. خواص فیزیکی فریت‌های نرم و سخت، به روش‌های مختلف سنتز و فرآوری نانوذرات وابسته است. با تغییر روش تهیه نیز امکان دستیابی به ویژگی‌های مغناطیسی متفاوت وجود دارد. در واقع هر یک از این روش‌ها از ویژگی‌های خاصی برخوردارند و باعث ایجاد خواص مغناطیسی ویژه‌ای در نمونه تهیه شده می‌شوند. برای سنتز فریت‌های مختلف می‌توان به دو روش کلی سرامیکی [۲۶]، و روش‌های شیمی تر نظیر هیدروترمال [۲۷]، سل-ژل [۲۸]، هم‌رسوبی [۲۹] و احتراقی [۳۰] اشاره کرد. روش هم‌رسوبی شیمیایی یکی از روش‌های مقرون به صرفه و سریع برای تهیه نانوذرات است. مزیت اصلی این روش رسوب گذاری، کیفیت خوب نانوذرات تولید شده است [۳۱]. به این دلیل که فرآیند در مقیاس مولکولی و در محیط مایع انجام می‌شود، محصول نهایی در این روش با خلوص بلوری بالاتر، اندازه ذرات کوچکتر و دمای کمتر تشکیل می‌شود [۳۲، ۳۳].

در این پژوهش، نانوذرات مختلف فریت روی، کبالت-روی و منگنز-روی به روش هم‌رسوبی شیمیایی تهیه و رفتار نوری و مغناطیسی آنها بررسی شده است.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد و تجهیزات

مواد شیمیایی استفاده شده در اینکار شامل  $300$  میلی لیتر نمک  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  با غلظت  $M 0.08$ ،  $200$  میلی لیتر نمک



شکل ۱: طیف XRD حاصل از نمونه‌های (a)  $ZnFe_2O_4$ ، (b)  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  و (c)  $Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$

### ۳-۲- بررسی مورفولوژیکی

شکل ۲ مربوط به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانوذرات سنتز شده است. همچنین نمودار پراکندگی آماری نانوذرات نسبت به قطر آنها از مطالعات میکروسکوپ الکترونی حاصل شده است. این بررسی‌ها، نانوذرات کروی را با تراکم و انباشتگی ناشی از نیروهای واندروانسی و دوقطبی مغناطیسی نشان می‌دهد. مطابق با تصاویر، خوشه‌ها از ذرات ریز بهم چسبیده تشکیل شده‌اند. این پدیده به دلیل برهمکنش مغناطیسی بین ذرات است [۳۴، ۳۵].

مدت ۲ ساعت دیگر روی همزن می‌گذاریم تا واکنش کامل شود. با صاف کردن، رسوبات را جدا کرده و چند بار با آب مقطر و اتانول شستشو می‌دهیم. محصول را به مدت ۳۰ دقیقه داخل آون با دمای  $50^\circ C$  گذاشته تا رسوب‌ها بطور کامل خشک شوند. سپس رسوب‌ها را در ظرف مناسبی ریخته و نگهداری می‌کنیم. جهت تهیه نانوذرات فریت منگنز-روی نیز همین مراحل با جایگزینی نمک  $Mn(NO_3)_2$  با غلظت M ۰/۰۲ به جای نمک  $Co(NO_3)_2$  تکرار شد.

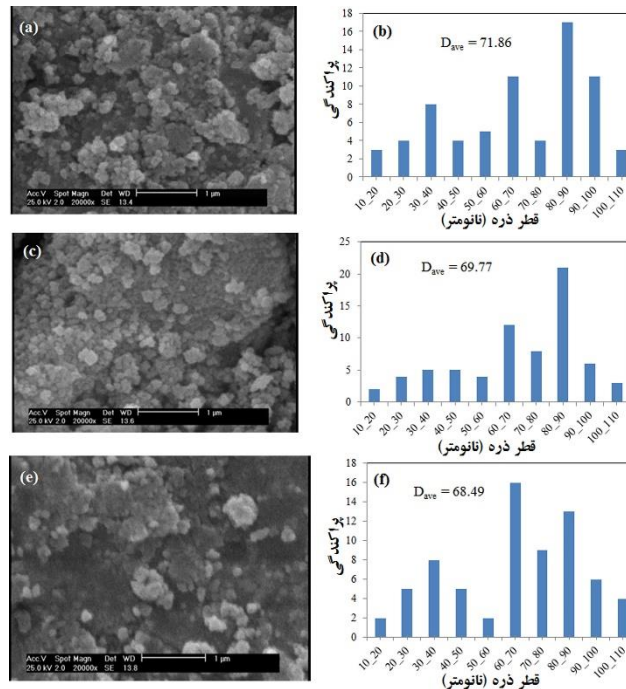
### ۳- نتایج و بحث

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

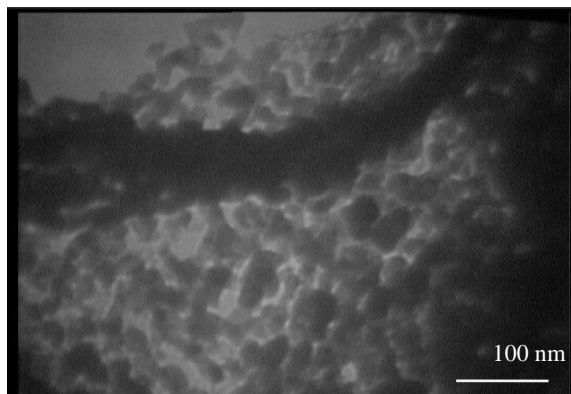
مشخصه‌یابی نمونه‌های سنتز شده از جمله ساختار و اندازه بلورک‌ها توسط پراش پرتو ایکس، در مقیاس  $2\theta$ ، در محدوده ۲۰ تا ۶۰ درجه و با تاباندن  $(CuK\alpha)$  با طول موج  $1.54056 \text{ \AA}$  انجام شد. طیف پراش پرتو ایکس برای هر سه نمونه در شکل ۱ قابل مشاهده است. حضور صفحات (۲۲۲)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲) و (۵۱۱) در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها، بر ساختار مکعبی اسپینلی با گروه فضایی  $Fd3m$  دلالت دارد. اندازه کریستال‌ها از الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به آنها و مشخصات مربوط به پیک اصلی که برای هر سه نمونه (۳۱۱) است و با استفاده از رابطه دبی-شرر  $D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$  برآورد شد. در این رابطه D اندازه بلورک‌ها،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس،  $\beta$  پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه و  $\theta$  زاویه پراش براگ است [۲۵]. نتایج این بررسی‌ها در جدول ۱ قابل مشاهده است.

جدول ۱: نتایج طیف XRD حاصل از نمونه‌ها.

ماده	زاویه $2\theta$	پهنای پیک به درجه	اندازه بلورک‌ها: nm
$ZnFe_2O_4$	۳۵/۱۳۰	۰/۰۴۴۵۱۸	۳۲
$Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	۳۵/۴۴۵	۰/۰۴۴۱۳۴	۳۳
$Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	۳۵/۴۷۰	۰/۰۴۴۱۱۷	۳۳

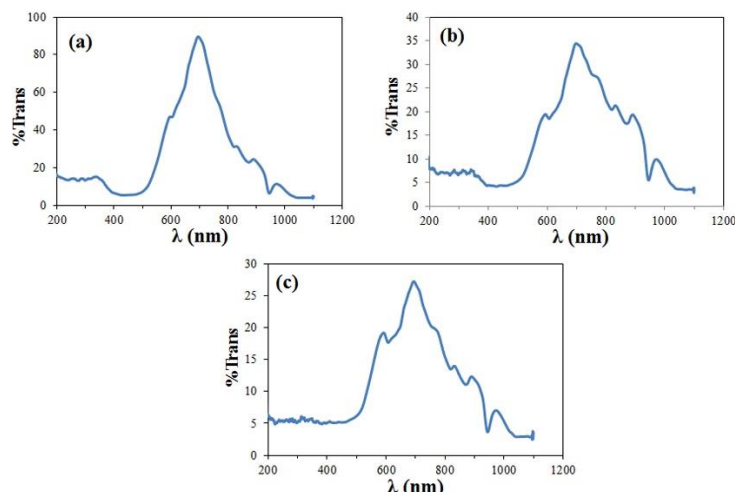


شکل ۲: (a) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانوذرات ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، (b) توزیع متناظر با قطر نانوذرات ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، (c) تصویر SEM نانوذرات Co<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، (d) توزیع متناظر با قطر نانوذرات Co<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، (e) تصویر SEM نانوذرات Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، (f) توزیع متناظر با قطر نانوذرات Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوذرات Co<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

میانگین اندازه ذرات برای ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> در حدود ۷۱/۸۶ nm، برای نانوذرات Co<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> حدود ۶۹/۷۷ nm و برای نانوذرات Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> در حدود ۶۸/۴۹ nm برآورد شد. همانطور که از تصاویر میکروسکوپ الکترونی نیز گویاست، میانگین قطر نانوذرات کمتر از ۱۰۰ nm است و اندازه‌های بدست آمده از رابطه دبای-شرر را تایید می‌کند. همچنین شکل ۳ مربوط به مطالعه نانوذرات Co<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> با میکروسکوپ TEM است که این بررسی نیز موثد نانوذراتی با میانگین قطر زیر ۱۰۰ nm است.



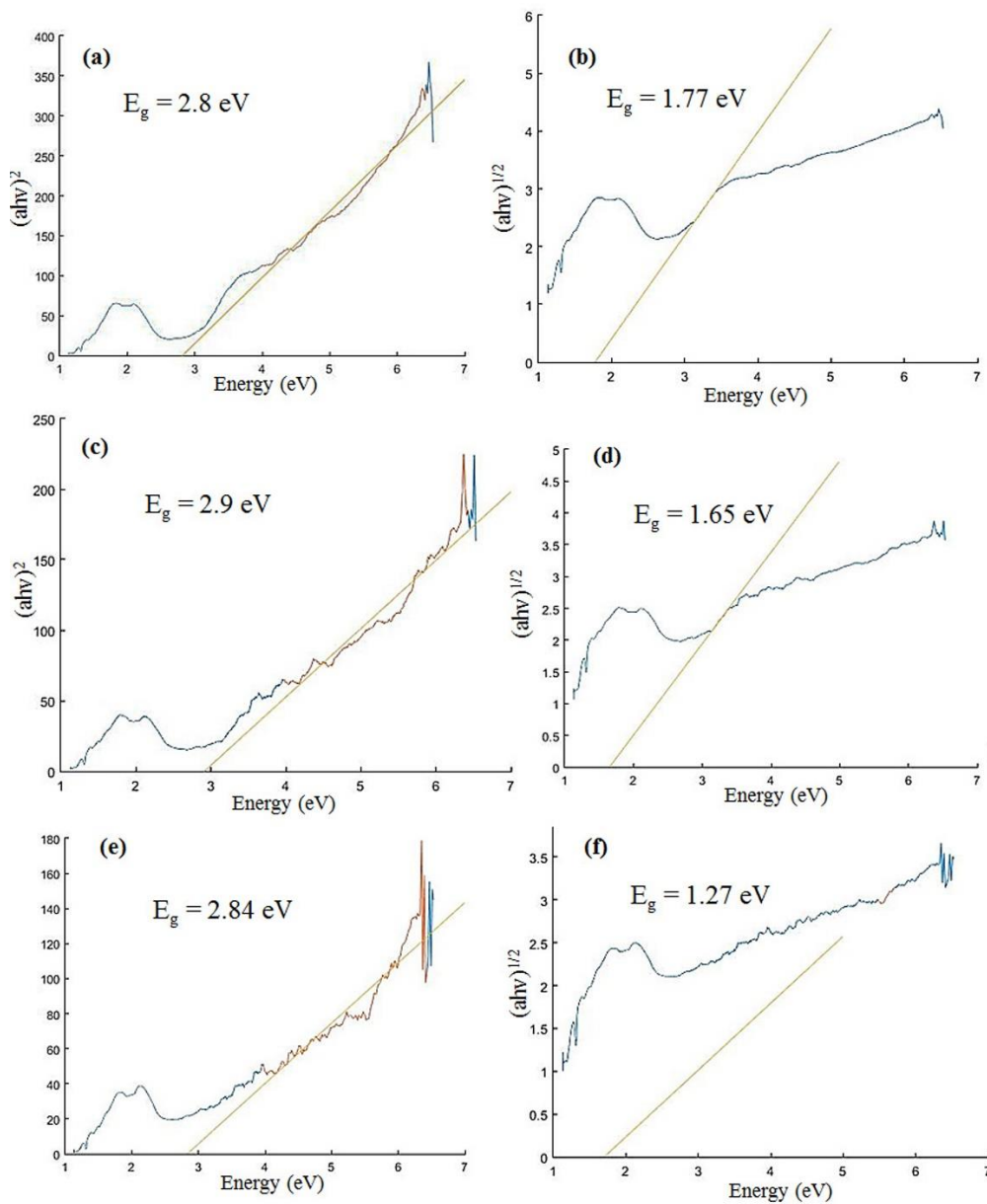
شکل ۴: طیف‌های فرابنفش-مرئی انعکاسی (UV-Vis) نمونه حاصل از، (a) نانوذرات  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، (b) نانوذرات  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  و (c) نانوذرات  $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

### ۳-۳- بررسی طیف فرابنفش-مرئی (UV-Vis)

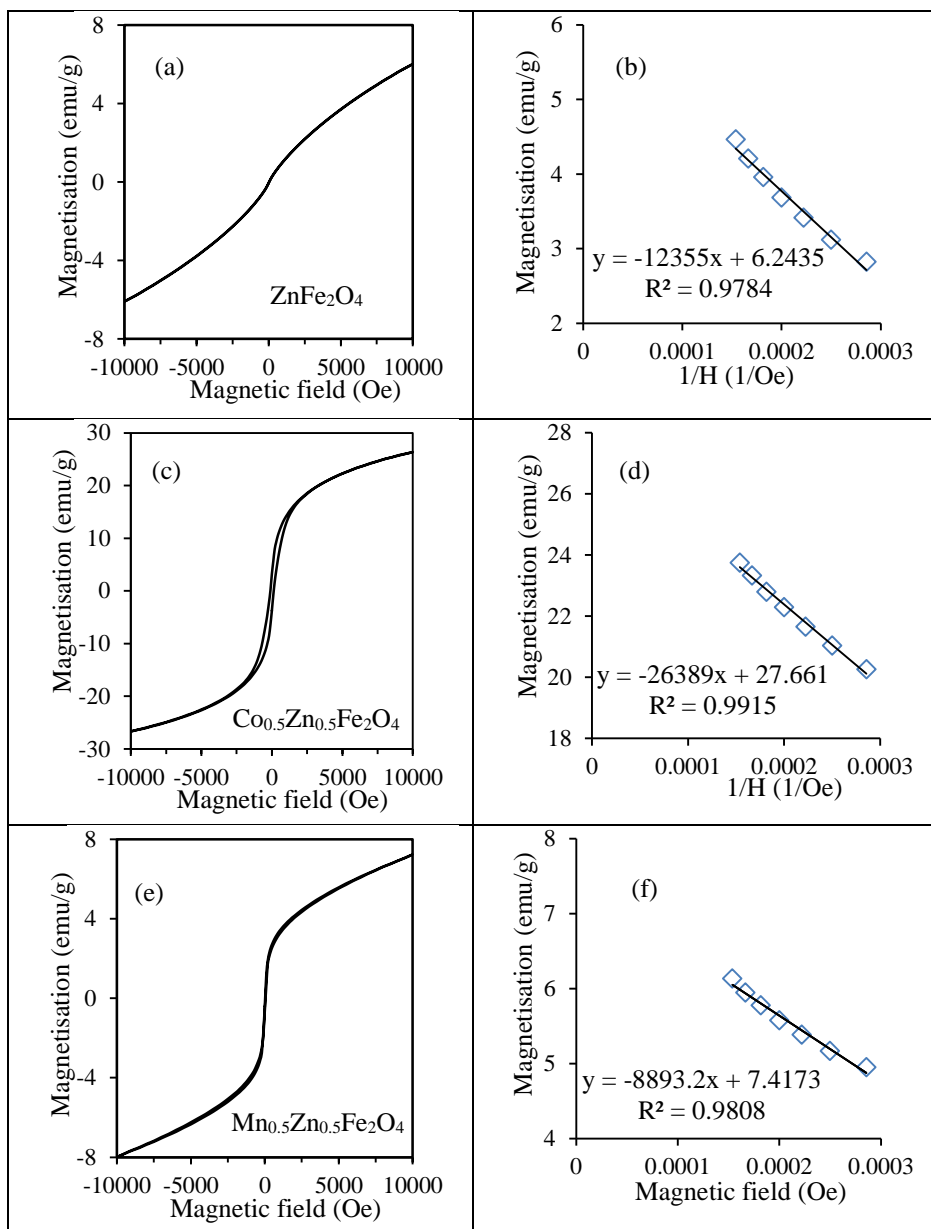
برای محاسبه گاف انرژی مستقیم و غیرمستقیم نانوذرات از اسپکتروسکوپی فرابنفش-مرئی استفاده شد. نمودار مربوط به طیف فرابنفش-مرئی انعکاسی نمونه‌های سنتز شده در شکل ۴ آورده شده است. قسمت ابتدایی منحنی‌ها بطور کامل گسترده شده است و هیچ ناهمواری مشاهده نمی‌شود که نشان دهنده جذب کامل در این نمونه‌هاست. باندگپ یک پارامتر مهم برای ویژگی‌های نوری و کاربردهای اپتیکی است. گاف انرژی نمونه‌ها با استفاده از طیف فرابنفش-مرئی و رابطه تاوک  $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = \alpha_0(h\nu - E_g)$  محاسبه شد. در این رابطه  $\alpha$  ضریب جذب،  $h\nu$  انرژی فوتون ورودی،  $\alpha_0$  یک ثابت و  $E_g$  گاف انرژی اپتیکی است.  $n$  شاخصی است که فرآیند جذب اپتیکی و نوع گاف انرژی را مشخص می‌کند. در رابطه بالا  $n=2$  برای گذار مجاز غیرمستقیم و  $n=1/2$  برای گذار مجاز مستقیم است [۳۶]. ضریب جذب مربوط به باندگپ نوری به عنوان تابعی از انرژی برای گاف مستقیم و گاف غیرمستقیم که می‌تواند از رابطه  $\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{I_0}{I} \right]$  بدست آید که در آن  $d$  طول مسیر و  $T$  گسیل است [۳۷]. در شکل ۵

باندگپ مستقیم و غیرمستقیم نمونه‌ها قابل مشاهده است. این نمونه‌های فریت دارای باندگپ مستقیم هستند [۳۸،۳۹]. بخش  $f$  از شکل ۵ مربوط به باندگپ مستقیم نانوذرات  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  است و شیب خط از بلندترین نقطه عطف نمودار رسم شده است. زیرا شیب خط در نقاط عطف دیگر، مقداری منفی دارد. همانطور که در جدول ۲ نشان داده شده است باندگپ نوری غیرمستقیم از باندگپ نوری مستقیم مقدار بیشتری دارد. مقدار باندگپ غیرمستقیم به پارامترهای بسیاری بستگی دارد که می‌توان به مواردی چون پارامترهای ساختاری، حضور ناخالصی و غیره اشاره کرد، بنابراین می‌توان افزایش گاف انرژی غیرمستقیم نانوبلورها را به افزایش پارامترهای ساختاری این نانوبلورها مانند ثابت شبکه نسبت داد. گاف انرژی در نانوذرات از اثرات کوانتومی اندازه و یا اثرات سطحی ناشی می‌شود. به همین دلیل گاف انرژی با تغییر اندازه ذرات ارتباط دارد.

طبق نظریه اثر محدودیت کوانتومی هر چه طول موج کمتر شود یا به عبارتی انرژی گاف زیادتر شود، اندازه ذرات کاهش یافته است [۴۰].



شکل ۵: (a) تخمین گاف انرژی غیرمستقیم نانوذرات ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (b) تخمین گاف انرژی مستقیم نانوذرات ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (c) تخمین گاف انرژی غیرمستقیم نانوذرات Co<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (d) تخمین گاف انرژی مستقیم نانوذرات Co<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (e) تخمین گاف انرژی غیرمستقیم نانوذرات Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و (f) تخمین گاف انرژی مستقیم نانوذرات Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



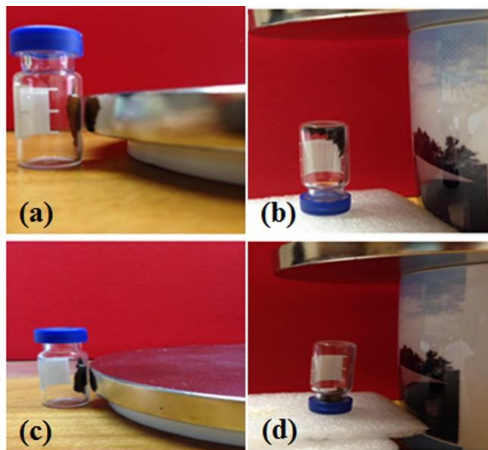
شکل ۶: (a, c, e) منحنی هیستریزیس نمونه‌های ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و (b, d, f) نمودار مغناطش بر حسب عکس میدان در میدان‌های اعمالی بزرگ.

شکل ۶ نتایج مربوط به اندازه‌گیری خواص مغناطیسی نمونه‌ها و همچنین حلقه‌های پسماند مغناطیسی مربوط به نمونه‌های سنتز شده با استفاده از مغناطومتر نمونه لرزشی (VSM) است. با توجه به این شکل، مغناطش نمونه‌ها در بیشینه میدان اعمال شده به حالت اشباع نمی‌رسد.

جدول ۲: مقایسه انرژی بندگپ غیرمستقیم و انرژی بندگپ مستقیم فریت‌ها.

ماده	بندگپ غیرمستقیم (eV)	بندگپ مستقیم (eV)
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	۲/۸	۱/۷۷
Co <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	۲/۹	۱/۶۵
Mn <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	۲/۸۴	۱/۲۷





شکل ۷: (a) تصویر خواص مغناطیسی  $ZnFe_2O_4$ ، (b) تصویر خواص مغناطیسی  $Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  و (c,d) تصاویر خواص مغناطیسی  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ .

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، سه نوع از نانوذرات فریت با توزیع قطر، مورفولوژی و گاف انرژی مناسب با روش ساده و موثر هم‌رسوبی شیمیایی سنتز شدند. با توجه به اهمیت و زیست‌سازگاری مناسب عنصر روی، فریت‌های مغناطیسی حاوی روی برای سنتز انتخاب شدند. طیف پراش پرتو ایکس ساختار اسپینلی فریت‌های بدست آمده را تایید کرد. با استفاده از طیف UV-Vis انعکاسی نیز مقدار گاف انرژی مستقیم و غیرمستقیم نانوذرات فریتی حاوی روی محاسبه شد که این مقدار به دلیل کاهش اندازه ذرات در مقیاس نانو است. گاف انرژی در نانوذرات از اثرات کوانتومی اندازه و یا اثرات سطحی ناشی می‌شود که با تغییر اندازه ذرات مرتبط است. دستیابی به باندگپ‌های مستقیم  $1.77 \text{ eV}$ ،  $1.65 \text{ eV}$  و  $1.27 \text{ eV}$  به ترتیب برای فریت‌های روی، کبالت-روی و منگنز-روی به دلیل کاهش اندازه ذرات در مقیاس نانو است، زیرا که با افزایش ابعاد ذرات باندگپ نیز کاهش می‌یابد. اندازه‌گیری خواص مغناطیسی نمونه‌ها و همچنین حلقه‌های پسماند مغناطیسی مربوط به نمونه‌های سنتز شده، خاصیت مغناطیسی قوی تری را برای نانوفریت‌های کبالت-روی نشان می‌دهد. بطوریکه مقدار مغناطش اشباع برای ذرات آن، حدود  $27/66 \text{ emu/g}$  است.

بنابراین برای بدست آوردن مغناطش اشباع، در بخش‌های (b, d, f) از شکل ۶ نمودارهای مغناطش بر حسب عکس میدان در میدان‌های اعمالی بزرگ برای نانوذرات مربوطه، رسم شد و با برون‌یابی آن، مقدار مغناطش اشباع برای نانوذرات  $ZnFe_2O_4$  در حدود  $6/24 \text{ emu/g}$ ، برای نانوذرات  $Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  حدود  $27/66 \text{ emu/g}$  و برای نانوذرات  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  در حدود  $7/42 \text{ emu/g}$  برآورد شد.

این بررسی‌ها خاصیت مغناطیسی قوی تری را برای نانوفریت‌های کبالت-روی نشان می‌دهد. این مقدار برای نانوفریت کبالت روی و کبالت-روی کپسوله شده با سیلیکا به ترتیب  $29 \text{ emu/g}$  و  $24/2 \text{ emu/g}$  گزارش شده است، بطوریکه حضور لایه سیلیکا در اطراف نانوذرات مقدار مغناطش اشباع را کاسته است [۴۱].

در ادامه رفتار مغناطیسی نمونه‌های نانوذرات فریت روی، فریت روی-کبالت و فریت روی-منگنز در دمای اتاق و با استفاده از آهن ربای نئودیمیوم بررسی شد. به این ترتیب که هر یک از نمونه‌ها در مجاورت میدان مغناطیسی حاصل از آهنربای نئودیمیوم قرار گرفتند. همانطور که در تصویر ۷ قابل مشاهده است، نانوفریت‌های سنتز شده دارای خاصیت مغناطیسی هستند و هنگامی که در مواجهه با میدان مغناطیسی هستند با آن هم‌راستا شده‌اند [۴۲].

در شکل ۷ بخش (a)، نانوذرات فریت روی جذب میدان مغناطیسی شده‌اند. نانوفریت روی دارای خاصیت دوقطبی مغناطیسی و نظم پارامغناطیس است. نانوفریت کبالت-روی همانطور که در شکل ۷ بخش (b)، نشان داده شده خاصیت مغناطیسی قوی تری از نانوذرات دیگر مورد بررسی دارد زیرا منگنز-روی (بخش‌های (c) و (d) از شکل ۷) جذب میدان می‌شوند، ولی نانوذرات کبالت-روی علاوه بر اینکه جذب میدان مغناطیسی شده‌اند بلکه نانوذرات در راستای خطوط میدان مغناطیسی نیز قرار گرفته‌اند که نشان از مقادیر مغناطش اشباع در شکل ۶ نیز هست. نانوفریت‌های کبالت-روی و منگنز-روی جزء فریت‌های نرم با نظم فری مغناطیس و ابرپارامغناطیس هستند.

## مراجع

- [22] M. Hoffman, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann, *Chemical Review*, **95**, 1995, 69.
- [23] H. Dutta, M. Sinha, Y.C. Lee, S.K. Pradhan, *Mat. Chem. Phys.*, **105**, 2007, 31.
- [24] G. Vaidyanathan, S. Sendhilnathan, R. Arulmurugan, *J. Magn. Mater.*, **313**, 2007, 293.
- [25] C.L. Sansom, P. Jones, R.A. Dorey, C. Beck, *J. Magn. Mater.*, **335**, 2013, 159.
- [26] Y. Liu, X. Liu, X. Wang, *J. Alloy Compd.*, **584**, 2014, 249.
- [27] K. Byrappa, T. Adschiri, *Prog. Crystal Grow. Charac. Mater.*, **53**, 2007, 117.
- [28] J. Parhizkar, M.H. Habibi, S.Y. Mosavian, *Silicon*, **11**, 2019, 1119.
- [29] V.V. Soman, V.M. Nanoti, D.K. Kulkarni, *Ceram. Int.*, **39**, 2013, 5713.
- [30] A.S. Molakeri, S. Kalyane, A.B. Kulkarni, S.N. Mathad, *Int. J. Self-Propagating High-Temp. Synth.*, **27**, 2018, 44.
- [31] M. Briens, "An Introduction to Materials Engineering and Science", John Wiley & Sons, New Jersey, 2004.
- [32] R.C. Pullar, *Prog. Mater. Sci.*, **57**, 2012, 1191.
- [33] M. Jamalian, A. Ghasemi, *J. Supercond. Novel Magn.*, **28**, 2015, 3293.
- [34] N. Kilsov, S.S. Srinivasan, Y. Emirov, E.K. Stefanakos, *Mater. Sci. Eng. B.*, **153**, 2008, 70.
- [35] M.D. Fun, P. Yuan, J.X. Zhu, T.H. Chen, A.H. Yuan, H.P. He, K.M. Chen, D. Li, *J. Magn. Mater.*, **321**, 2009, 3515.
- [36] M.Y. Rafique, Q.P. Li, M.Z. Iqbal, *Chin. Phys.*, **10**, 2013, 107101.
- [37] M.P. Mahabole, R.C. Aiyer, C.V. Ramakrishna, B. Sreedhar, R.S. Khairnar, *Bull. Mater. Sci.*, **28**, 2005, 535.
- [38] G.P. Joshi, N.S. Saxena, R. Mangal, A. Mishra, T.P. Sharma, *Bull. Mater. Sci.*, **26**, 2003, 387.
- [39] A. Kmita, D. Lachowicz, J. Zukrowski, M. Gajewska, W. Szczerba, J. Kuciakowski, S. Zapotoczny, M. Sikora, *Materials*, **12**, 2019, 1048.
- [40] P. Kumar, H.K. Malik, A. Ghosh, R. Thangavel, K. Asokan, *J. Appl. Phys. Lett.*, **102**, 2013, 221903.
- [41] L.O. Rusman, A.T. Puspitasari, E. Suharyadi, T. Kato, S. Iwata, *J. Magn.*, **24**, 2019, 149.
- [42] G. Murtaza, I. Ahmad, A. Hakeem, P. Mao, X. Guohua, M.T. Farid, G. Mustafa, M. Kanwal, M. Hussain, *Digest J. NanoMater. Biostructures*, **10**, 2015, 1393.
- [1] B. Grosjean, M. Bocquet, R. Vuilleumier, *Nature Commun.*, **10**, 2019, 1656.
- [2] M.J. Young, T. Kiryutina, N.M. Bedford, T.J. Woe, C.U. Segre, *Sci. Reports*, **9**, 2019, 2462.
- [3] Q. Li, X. Guo, M. Yuan, *Chem. Eng. J.*, **372**, 2019, 551.
- [4] Z. Xue, Y. Zhang, W. Yu, Y. Liu, X. Kou, *Anal. Chim. Acta*, **1069**, 2019, 1.
- [5] T. Arun, K. Prabakaran, R. Udayabhaskar, R.V. Mangalaraja, A. Akbari-Fakhrabadi, *Appl. Surf. Sci.*, **485**, 2019, 147.
- [6] D. Huang, B. Xu, J. Wu, P.C. Brookes, J. Xu, *Chem. Eng. J.*, **368**, 2019, 390.
- [7] J.J. Hu, Y.J. Cheng, X.Z. Zhang, *Nanoscale*, **10**, 2018, 22657.
- [8] C. Cao, Y. Chu, Y. Zhou, S. Qu, *Small*, **14**, 2018, 1803976.
- [9] D.J. Milliron, S.M. Hughes, Y. Cui, L. Manna, J. Li, L.W. Wang, A.P. Alivisatos, *Nature*, **430**, 2004, 190.
- [10] D.C. Look, *Mat. Sci. Eng. B*, **80**, 2001, 383.
- [11] A. Manikandan, L.J. Kennedy, M. Bououdina, J.J. Vijaya, *J. Magn. Mater.*, **349**, 2014, 249.
- [12] R.R. Kanna, N. Lenin, K. Sakthipandi, A.S. Kumar, *J. Magn. Mater.*, **453**, 2018, 78.
- [13] M.H. Aziz, M. Fatima, S. Ali, M. Atif, Z. Noreen, I. Ahmad, F. Shaheen, A. Ali, M. Baig, H. Ullah, G. Abbas, *Journal Nanoelectronics Optoelectronics*, **13**, 2018, 251.
- [14] R. Magisetty, A. Shukla, B. Kandasubramanian, *Journal Electronic Mater.*, **47**, 2018, 6335.
- [15] L. Ren, X. Liu, Q. Wang, L. Zhang, G. Deng, F. Zhou, J. Lu, *Dalton Trans.*, **46**, 2017, 2204.
- [16] M. Srivastava, S. Chaubey, A.K. Ojha, *Mater. Chem. Phys.*, **118**, 2009, 174.
- [17] O. Masala, R. Seshadri, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2005, 9354.
- [18] K. Praveena, K. Sadhana, S. Srinath, S.R. Murthy, *Mat. Res. Innovat.*, **18**, 2014, 69.
- [19] L. Wang, Z. Lu, J. Xue, L. Bai, M. Harder, *Phys. Rev. Appl.*, **11**, 2019, 044060.
- [20] K. An, V.S. Bhat, M. Mruczkiewicz, C. Dubs, D. Grundler, *Phys. Rev. Appl.*, **11**, 2019, 034065.
- [21] L.D. Tung, V. Kolesnicenko, G. Caruntu, Y. Remond, V.O. Golud, C.G. Oconnor, L. Spinu, *Physic B: Condensed Mater.*, **319**, 2002, 116.