بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی

خواص نوری نانوذرات مگنتیت سنتز شده در اندازه‌های مختلف با روش همرسوبی اصلاح شده در حضور میدان مغناطیسی خارجی

ندا ایران‌پور انارکی، رضا پورصالحی

گروه نانومواد، دانشکده‌ی مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

چکیده –خواص ویژه‌ی نوری و الکترونیکی نانوذرات اکسیدفلزی در کاربردهای نوری و ادوات الکترونیکی مختلف مورد توجه هستند. پژوهش‌ها وابستگی این خواص به اندازه‌ی ذرات را نشان می‌دهند. در این پژوهش، از طریق روش همرسوبی در حضور میدان مغناطیسی خارجی، نانوذرات مگنتیت در اندازه‌های ۳۱، ۲۷، ۲۵، ۲۳ و ۱۹ نانومتر سنتز شده و مقدار شکاف اترژی در دو حالت مستقیم و غیرمستقیم محاسبه شد. بر اساس نتایج، با افزایش شدت میدان مغناطیسی و کاهش اندازه‌ی نانوذرات، مقدار شکاف انرژی در هر دو حالت مستقیم و غیرمستقیم افزایش می‌یابد که این مساله از محدودیت‌های کوانتومی ناشی از تغییر اندازه نانوذرات سرچشمه می‌گیرد.

کلید واژه- خواص نوری، شکاف انرژی، نانوذرات مگنتیت، همرسوبی

Optical Properties of Magnetite Nanoparticles Synthesized in Different Sizes by Modified Co-precipitation Method in Presence of External Magnetic Field

Neda Iranpour Anaraki, Reza Poursalehi

Nanomaterial Group, Material Engineering Department,Tarbiat Modares University, Tehran

Abstract- The special optical properties of metal oxide nanoparticles are the most considered properties of these particles in optical applications and electronic devices. In this research, at first magnetite nanoparticles with ***۳۱, ۲۷, ۲۵, ۲۳*** and ***۱۹*** nanometer sizes were synthesized by modified co-precipitation method in presence of an external magnetic field and then their direct and indirect band gaps were calculated. As the results showed, with increasing the intensity of magnetic field and decreasing of nanoparticles sizes, direct and indirect band gaps have increased, that is due to the quantum limit which is originated from changing in nanoparticles sizes.

Keywords: Band gap, Co-precipitation, Magnetite nanoparticles, Optical properties

[Downloaded from opsi.ir on 2024-04-18]

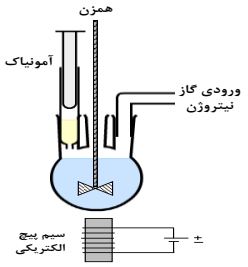
این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

۱- مقدمه

نانوذرات اکسیدفلزی، به دلیل خواص ویژه‌ی نوری خود در سال‌های اخیر در کاربردهای نوری و الکترونیکی مختلف بسیار موردتوجه بوده‌اند. در این نانوذرات با کاهش ابعاد، ساختار الکترونیکی و ترازهای انرژی به خصوص تراز رسانش و پایین‌ترین تراز خالی، تغییرات زیادی خواهند داشت. جذب و نشر نوری حاصل از گذار بین این نوارها با تغییر فاصله‌ی بین آن‌ها تغییر داشته که باعث تغییر در خواص نوری خواهد شد. بنابراین نیم رساناها و فلزات، به خصوص، با تغییر اندازه‌ی آن‌ها تغییر زیادی را در خواص نوری مثل رنگ و شکاف انرژی از خود نشان می‌دهند[۳-۱]. از میان روش‌های زیادی که برای سنتز نانوذرات اکسیدفلزی روش همرسوبی یکی از رایج‌ترین و ساده‌ترین روش‌هاست[۴]. در این پژوهش نانوذرات نیم‌رسانای مگنتیت در پنج اندازه‌ی متفاوت با روش همرسوبی اصلاح شده با حضور میدان مغناطیسی خارجی، سنتز شده و مقدار شکاف انرژی در دو حالت مستقیم و غیرمستقیم برای آن‌ها محاسبه شده است. با کاهش اندازه نانوذرات، مقدار شکاف انرژی در هر دو حالت افزایش می‌یابد.

۲- مواد و روش‌ها

تمام مواد به کار برده شده در این کار از درجه‌ی آزمایشگاهی بوده‌اند. در این آزمایش از آب دو بار یونیزه استفاده شد همچنین پیش از شروع کار مقدار آب مورد نیاز با عبور گاز نیتروژن از آن اکسیژن‌زدایی شد. شمایی از چیدمان سنتز در شکل ۱ نشان داده شد. چیدمان سنتز شامل یک بالون سه دهانه، همزن مکانیکی، ورودی گاز نیتروژن، سرنگ برای ورود آمونیاک و پیچه‌ی الکتریکی برای ایجاد میدان مغناطیسی خارجی است. پنج نمونه، یکی بدون اعمال میدان مغناطیسی و بقیه با حضور میدان مغناطیسی خارجی با شدت‌های ۰/۱۳ و ۰/۰۹ و ۰/۰۴ و ۰/۰۱ تسلا سنتز شد. میدان مغناطیسی خارجی به وسیله پیچه‌ای با جریان‌های متفاوت ایجاد شد و شدت آن نیز با حسگر اثر هال اندازه‌گیری شد. میدان مغناطیسی خارجی از همان ابتدای انجام آزمایش در مرکز ظرف آزمایش و به صورت عمود بر محیط آزمایش اعمال شده و تمامی مراحل بعدی سنتز در هر پنج نمونه یکسان انجام شده است.



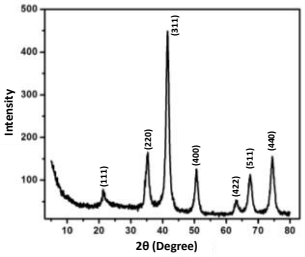
شکل ۱: چیدمان آزمایش برای سنتز نانوذرات مگنتیت به روش همرسوبی اصلاح شده با حضور میدان مغناطیسی خارجی

در سنتز نانوذرات به روش همرسوبی، نسبت مولی یون‌های آهن II و III و هم چنین غلظت کل یون‌ها در محلول از موارد تاثیرگذار در اندازه‌ی نانوذرات سنتز شده و خلوص آن‌ها هستند. در این پژوهش نسبت مولی نمک های III به II، ۱/۷ به ۱ و غلظت کل یون‌ها در محلول ۰/۰۰۲ مول در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول انتخاب شده است. بعد از حل شدن کامل نمک‌ها، با افزودن اسید HCl دو مولار، pH اولیه محلول تا ۲ کاهش یافته و سپس محلول آمونیاک ۲۵٪ جرمی، به صورت قطره قطره به آن اضافه شد و تا رسیدن به pH نهایی ۱۰ ادامه یافت. با افزودن هر قطره از باز، رنگ محلول به تدریج تیره‌تر می‌شود. در نهایت ۰/۱ میلی‌لیتر اولئیک اسید به محلول افزوده شد و به مدت ۸۰ دقیقه در حالت هم خوردن رها شد. در پایان سنتز محلول کلوییدی سیاه رنگ حاوی نانوذرات Fe_3O_4 به دست آمد. طیف عبور نوری مریی-فرابنفش با دستگاه Spectrophotometer SPUV-۲۶ UV-VIS، تعیین اندازه و مورفولوژی نانوذرات با استفاده از عکس‌برداری میکروسکوپ الکترونی با دستگاه HITACHI S-۴۱۶۰ و تعیین فاز بلوری نانوذرات با استفاده از پراش پرتو X با دستگاه Philips-X'Pert MPD و تابش Co (λ=۱/ ۷۸۸۹۷) بر روی نمونه‌ها انجام شده است.

۳- تجزیه و تحلیل داده ها

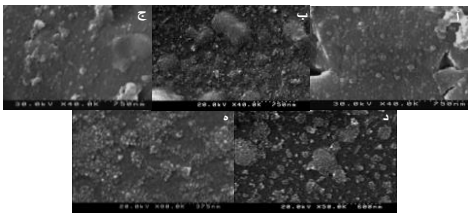
کلویید بدست آمده بسیار پایدار بوده و طیف‌سنجی مریی-فرابنفش نیز نشان داد که حتی بعد از گذشت یک ماه، این کلویید همچنان پایداری خود را حفظ کرده است. برای تعیین فاز بلوری نمونه از طیف‌سنجی پراش پرتوی X استفاده شد که طیف بدست آمده در شکل ۲ نشان داده شده است.

[Downloaded from opsi.ir on 2024-04-18]



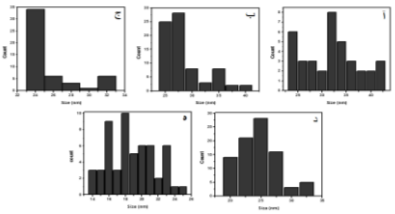
شکل ۲: طیف پراش پرتوی ایکس برای نانوذرات مگنتیت سنتز شده به روش همرسوبی اصلاح شده در حضور میدان مغناطیسی

با توجه به پیک‌های مشخص شده در طیف بدست آمده و بنابر [۵]، هیچ بیشینه‌ی مربوط به فازهای میانی در نمونه مشاهده نشده است و نمونه‌ها از خلوص خوبی برخوردار هستند. در شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های نانوذرات سنتز شده در میدان‌های مغناطیسی متفاوت دیده می‌شود.

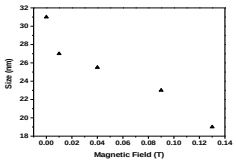


شکل ۳: تصویر SEM از پنج نمونه سنتز شده در میدان مغناطیسی با شدت : آ) ۰ ب) ۰/۰۱ ج) ۰/۰۴ د)۰/۰۹ ه)۰/۱۳ تسلا

شکل ظاهری نانوذرات در همه‌ی نمونه‌ها کروی بوده و توزیع اندازه ذرات آن‌ها تقریبا باریک است که در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی میانگین اندازه ذرات برای نمونه بدون اعمال میدان مغناطیسی خارجی، ۳۱ نانومتر، برای نمونه با میدان مغناطیسی خارجی ۰/۰۱ تسلا، ۲۷ نانومتر، برای نمونه با میدان مغناطیسی خارجی ۰/۰۴ تسلا، ۲۵ نانومتر، برای نمونه با میدان مغناطیسی خارجی ۰/۰۹ تسلا، ۲۳ نانومتر و برای نمونه‌ی پنجم با میدان مغناطیسی ۰/۱۳ تسلا، ۱۹ نانومتر است. همان طور که به روشنی مشاهده می‌شود با کاهش میدان مغناطیسی خارجی، میانگین اندازه نانوذرات سنتز شده افزایش می‌یابند(شکل۵).

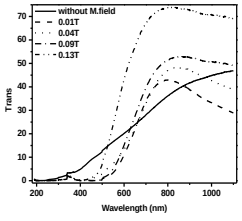


شکل ۴: نمودار توزیع ذرات برای پنج نمونه سنتز شده در میدان مغناطیسی با شدت: آ) ۰ ب) ۰/۰۱ ج) ۰/۰۴ د)۰/۰۹ ه)۰/۱۳ تسلا



شکل ۵: نمودار اندازه نانوذرات سنتز شده برحسب شدت میدان مغناطیسی خارجی اعمال شده

اندازه ذرات تابع دو سازوکار جوانه‌زنی و رشد هستند. در این آزمایش دلیل کاهش اندازه نانوذرات در حضور میدان مغناطیسی خارجی را می‌توان تاثیر میدان بر رشد ذرات بیان کرد. علاوه بر این میدان خارجی نانوذرات را از محیط فعال رشد خارج کرده و این نیز عامل دیگری برای کاهش اندازه نانوذرات به شمار می‌رود. برای بررسی پایداری و خواص نوری نانوذرات سنتز شده از طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش استفاده شد. طیف عبور نمونه‌ها در شکل ۶ نشان داده شد. طیف عبور نوری نانوذرات نشان‌دهنده‌ی خاصیت نیم رسانایی این نانوذرات است که با تغییر شدت میدان مغناطیسی خارجی طیف‌ها تغییر کرده‌اند که این نشان‌دهنده‌ی تفاوت در شکاف انرژی نانوذرات است. تفاوت در شکاف انرژی به طور عمده از محدودیت‌های کوانتومی ناشی از تغییر اندازه نانوذرات سرچشمه می‌گیرد که با نتایج به دست آمده از تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری سازگار است.



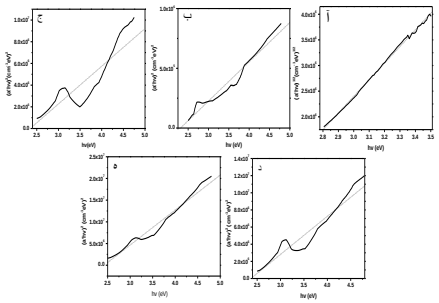
شکل ۶: طیف عبور نوری برای پنج نمونه سنتز شده در میدان مغناطیسی با شدت: آ) ۰ ب) ۰/۰۱ ج) ۰/۰۴ د)۰/۰۹ ه)۰/۱۳ تسلا

[Downloaded from opsi.ir on 2024-04-18]

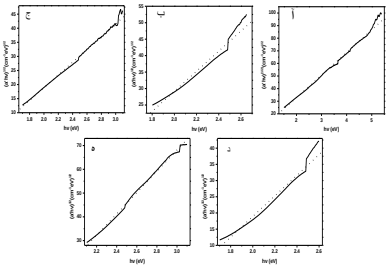
با استفاده از داده‌های بدست آمده از این مشخصه‌یابی، شکاف انرژی نانوذرات را در دو حالت مستقیم و غیرمستقیم می‌توان محاسبه نمود. در اینجا از روش تاوک برای محاسبه شکاف انرژی استفاده شده است. در این روش از طریق معادله زیر و برون‌یابی نمودارهای بدست آمده، مقادیر شکاف انرژی محاسبه می‌شود که در شکل های ۷ و ۸ نشان داده شده است.

$$(\alpha h\nu)^n = A^*(E_g - h\nu) \qquad (۱)$$

که در این معادله A^*، عدد ثابت، $h\nu$، انرژی فوتون، α، ضریب جذب و E_g مقدار شکاف انرژی است و مقدار n برای حالت مستقیم ۲ و برای حالت غیرمستقیم ۱/۲ است.



شکل ۷:محاسبه شکاف انرژی مستقیم برای پنج نمونه سنتز شده در میدان مغناطیسی با شدت: آ) ۰ ب) ۰/۰۱ ج) ۰/۰۴ د)۰/۰۹ ۰ ه)۰/۱۳ تسلا



شکل ۸: محاسبه شکاف انرژی غیرمستقیم برای پنج نمونه سنتز شده در میدان مغناطیسی با شدت: آ) ۰ ب) ۰/۰۱ ج) ۰/۰۴ د)۰/۰۹ ۰ ه)۰/۱۳ تسلا

نتایج بدست آمده از این محاسبات در جدول ۱ نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود با کاهش اندازه نانوذرات، مقدار شکاف انرژی در هر دو حالت مستقیم و غیرمستقیم افزایش می‌یابد که نشاندهنده‌ی وابستگی خواص نوری و الکترونیکی نانوذرات به اندازه‌ی آن‌ها و اثرات کوانتومی ناشی از آن است[۶].

جدول ۱. مقادیر شکاف انرژی مستقیم و غیرمستقیم برای نانوذرات سنتز شده با اندازه‌های مختلف با روش همرسوبی اصلاح شده در حضور میدان مغناطیسی خارجی

شدت میدان مغناطیسی(T)	اندازه نانوذرات(nm)	شکاف انرژی مستقیم(eV)	شکاف انرژی غیرمستقیم(eV)
بدون میدان	۳۱	۲/۲۶	۰/۱۷
۰/۰۱	۲۷	۲/۳۱	۱/۰۴
۰/۰۴	۲۵	۲/۳۴	۱/۱۷
۰/۰۹	۲۳	۲/۳۶	۱/۴۱
۰/۱۳	۱۹	۲/۴۲	۱/۴۹

۴- نتیجه‌گیری

نانوذرات مگنتیت با روش همرسوبی اصلاح شده در حضور میدان مغناطیسی خارجی در اندازه های ۳۱، ۲۷، ۲۵، ۲۳ و ۱۹ نانومتر سنتز شده و سپس با استفاده از روش تاوک و طیف عبور نوری-فرابنفش این نانوذارت مقدار شکاف انرژی مستقیم و غیرمستقیم برای آنها محاسبه شد. با توجه به مقادیر به دست آمده، با افزایش شدت میدان مغناطیسی و کاهش اندازه‌ی نانوذرات، مقدار شکاف انرژی در هر دو حالت افزایش می یابد. این نتایج وابستگی خواص نوری و الکترونیکی نانوذرات به اندازه‌ی آن‌ها و اثرات کوانتومی ناشی از آن را نشان می‌دهد. بنابراین با کنترل اندازه نانوذرات سنتز شده می‌توان خواص آن‌ها را نیز کنترل و انتخاب نمود.

مراجع

[۱] T. Turkki. "*Studies On Preparation And Properties Of Nanophase Metal Oxides*", Ph.D. Dissertation, Dep of Materials Science, Royal Institute of Technology, Stochholm, Sweden, ۱۹۹۹.

[۲] R. W. Kelsall, I. W. Hamley, M. Geoghegan, *Nanoscale Science and Technology*, John Wiley & Sons Ltd, England ۲۰۰۵.

[۳] K. L.Kelly, E. Coronado, L. Zhao, G.C. Schatz, "*The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape and Dielectric Environment*" **Journal of Physical Chemistry** ۱۰۷, ٦٦٨-٦٧٧, ۲۰۰۳.

[٤] Mahnaz Mahdavi, Mansor Bin Ahmad, "*Synthesis, Surface Modification and Characterisation of Biocompatible Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications*", **Molecules**, Vol.۱۸, Pp.۷٥۳۳-۷٥٤۸, ۲۰۱۳.

[٥] Cristina Blanco-Andujar, "*Elucidating the morphological and structural evolution of iron oxide nanoparticles formed by sodium carbonate in aqueous medium*", **J. Mater. Chem.**, ۲۲, ۱۲٤۹۸-۱۲٥۰٦, ۲۰۱۲.

[٦] H.El Ghandoor, H. M. Zidan,"*Synthesis and Some Physical Properties of Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles*", **Int. J. Electrochem. Sci.**,۷, ٥۷۳٤ – ٥۷٤٥, ۲۰۱۲.

[Downloaded from opsi.ir on 2024-04-18]