بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز

بررسی رفتار اپتیکی نانوذرات فریت روی

فریبا احمدی، عمّار مهاجران، سجاد حمره و احمد یزدانی

دانشکده فیزیک دانشگاه تربیت مدرس، بزرگراه جلال آل احمد، تهران

چکیده - نانو فریت‌های اسپینلی، به دلیل کاربردهای فراوان در سال‌های اخیر توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده‌اند. در این مقاله به بررسی ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی نانوذرات فریت روی با فرمول عمومی $ZnFe_2O_4$ می‌پردازیم. ساختار فازی و بلوری را به کمک طیف پراش اشعه ایکس *(XRD)*، طیف سنجی تبدیل فوریه *(FTIR)* و طیف رامان بررسی می‌کنیم. طول موج جذب و گاف انرژی نانو ذرات فریت روی را از طیف *UV-Vis* محاسبه می‌کنیم.

کلید واژه- اسپینل، رفتار اپتیکی، خود احتراقی، گاف انرژی، نانوذرات فریت روی

Investigation of optical behaviour of Zinc ferrite nanoparticles

Fariba Ahmadi, Ammar Mohajeran, Sajad Hamreh, Ahmad Yazdani

Department of physics, Tarbiatmodares university, Tehran

Abstract- Because of rich applications, Spinel nanoferrites have attracted the attention of researchers in recent years. In this paper, we investigate structural and optical behaviour of Zinc ferrite nanoparticles with general formula of $ZnFe_2O_4$. We study Phase and crystalline structure with the help of X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy. We calculate the absorbance wavelength and energy gap of Zinc ferrite nanoparticles from UV-Vis measurement.

Keywords: Energy gap, Optical behaviour, Self- combustion, Spinel, Zinc ferrite nanoparticles

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-21]

۱- مقدمه

در بین نانو مواد، نانوذرات فریت‌ها دسته مهمی از مواد هستند که خواص الکتریکی، مغناطیسی و کاتالیستی گوناگونی دارند. نانوذرات فریت در زمینه‌ی زیست پزشکی، مگنتوالکتریک و حسگرهای گازی کاربردهای فراوانی دارند. فریت‌ها مواد نیمه‌رسانا با فرمول شیمیایی MFe_2O_4 هستند؛ که M یک کاتیون فلزی دو ظرفیتی هست .[۱]

فریت روی ($ZnFe_2O_4$)یک ساختار اسپینلی است؛ که کاتیون‌های Zn^{2+} در جایگاه‌های چهاروجهی قرار دارند. فریت روی از جمله مواد نیمه‌رسانا هست که از نظر شیمیایی و گرمایی پایدار بوده و گزینه مناسبی برای کاربردهایی از قبیل مواد مغناطیسی، کاتالیست‌ها، فوتوکاتالیست‌ها، تصویربرداری تشدید مغناطیسی و رنگ دانه‌ها است.[۲] در کاربردهایی که به آن‌ها اشاره کردیم اندازه نانوذرات یک پارامتر مهم است.اخیراً، نانوذرات فریت روی به دلیل وابستگی خواص فیزیکی و شیمیایی به اندازه‌ی این ذرات در مقایسه با نمونه‌ی توده‌ای خود، بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند . [۳]

روش‌های مختلفی مانند هم‌رسوبی، سُل‌ژل، هیدروترمال، خشک کردن انجمادی، احتراقی و تبخیری برای ساخت نانوذرات فریت روی وجود دارد. در بیشتر روش‌هایی که اشاره شد نیازمند مقدار زیادی مواد شیمیایی هستیم و زمان واکنش طولانی و بازده واکنش پایین است. به علاوه این واکنش‌ها مقداری مواد سمی نیز تولید می‌کنند که موجب آلودگی محیط زیست می‌شود.[۴]

در این مقاله ، نانوذرات فریت روی را به روش خود احتراقی تهیه کردیم و به بررسی رفتار اپتیکی این ماده می‌پردازیم.

۲- جزئیات آزمایش

۲-۱- مواد و وسایل

فرایند خوداحتراقی در مقایسه با روش‌های دیگر تهیه نانوذرات فریت روی، روشی سریع، ساده و از نظر مصرف انرژی و صرف زمان مقرون به صرفه می‌باشد. دمای بالا در این روش موجب خروج مواد فرّار آلوده کننده می‌شود؛ بنابراین محصولات خلوص زیادی دارند. در این روش سوخت، اکسیدکننده و دمای احتراق سه پارامتر مهم هستند. فرایند خوداحتراقی، واکنشی گرمازا وبه صورت فرایند اکسید و احیا بین سوخت و اکسید کننده است؛ بنابراین واکنش خود به خودی انجام می‌گیرد و نیز گرمازا بودن واکنش منجر به بالا رفتن دمای سیستم می‌شود. در نتیجه این فرایند "سنتز دما بالای خود به خودی" نامیده می‌شود.

ماده اکسید کننده (معمولاً نیترات فلزی $M(NO_3)_x$)به هنگام سوختن با آزاد کردن اکسیژن (از دست دادن الکترون) احیا شده و سوخت با به دست آوردن الکترون، اکسید می‌شود.[۵]

۲-۲- روش ساخت

مقادیری نیترات روی شش آبه ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$)، نیترات آهن نُه آبه ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$) و گلایسین را مطابق مقادیر به دست آمده از استوکیومتری وزن کرده؛ سپس ده برابر وزن یون‌های فلزی آب دیونیزه به آن‌ها افزوده و محلول را تهیه می‌کنیم. مقادیر به دست آمده از استوکیومتری در جدول ۱ آورده شده‌اند.

در تهیه‌ی این محلول نسبت بهینه گلایسین به نیترات را ۰/۴۴ در نظر گرفتیم.

جدول ۱:مقادیر وزنی مواد حل شونده در محلول

ماده	وزن(برحسب گرم)
نیترات روی شش آبه	۰/۵۹۴۹۲
نیترات آهن نُه آبه	۱/۶۱۶
گلایسین	۰/۵۲۸

محلول به دست آمده را به مدت۲۰ دقیقه حرارت می-دهیم؛تا آب‌ها تبخیرشود. پودر حاصل را در هاون می-ساییم.

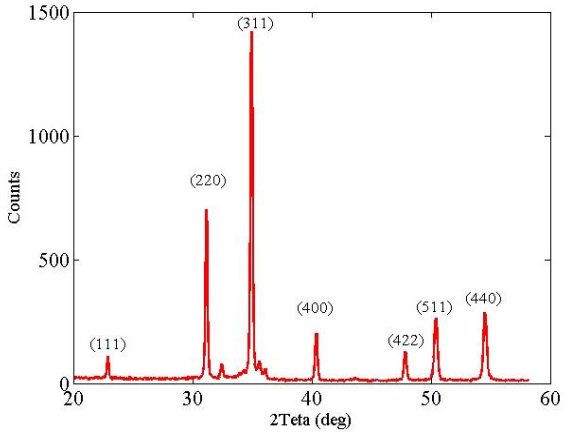
۳- بحث و بررسی نتایج

۳-۱- بررسی نتایج ساختاری

مشخصه یابی نمونه از جمله ساختار، ثابت شبکه و اندازه بلورک‌ها توسط دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD)، در مقیاس 2θ، بین ۲۰ تا ۶۰ درجه، با تاباندن$CuK\alpha$ به طول موج ۱/۵۴۰۵۶ آنگستروم صورت گرفت. طیف پراش

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-21]

اشعه X در شکل ۱ نشان داده شده است حضور صفحات (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) در الگوی پراش نانوذرات فریت روی، بر تشکیل ساختار مکعبی اسپینلی با گروه فضایی Fd3m دلالت دارد.



شکل ۱: الگوی پراش اشعه ایکس فریت روی

ماکسیمم شدت در زاویه ۳۴/۸۷ درجه مشاهده می‌شود.اندازه بلورک‌های فریت روی از الگوی پراش اشعه X ومشخصات مربوط به پیک اصلی (۳۱۱) و توسط معادله ۱ که معادله شرر نامیده می‌شود؛[۱] محاسبه و برابر با ۲۰ نانومتربه دست آمد.

$$L = {K\lambda}/{\beta\ cos\theta} \qquad (۱)$$

در این رابطه L اندازه بلورک‌ها، K ثابت شرر، λ طول موج اشعه X، β کل پهنای پیک اصلی (۳۱۱) در نصف ارتفاع و θ زاویه پراش براگ است. ثابت شرر برابر با ۰/۹ در نظر گرفته شده است.

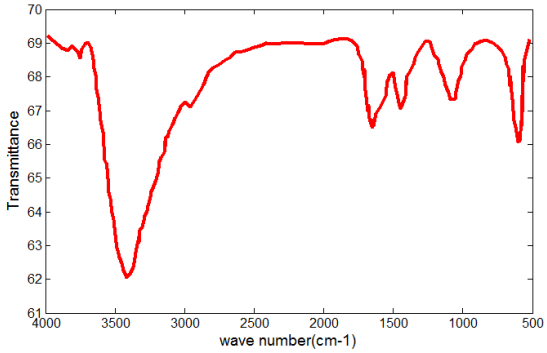
ثابت شبکه نمونه از معادله (۲) به دست می‌آید.[۶]

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \qquad (۲)$$

در این رابطه a ثابت شبکه، d فاصله صفحات براگ و (hkl) اندیس‌های میلر مربوط به صفحات براگ هستند. مقدار ثابت شبکه ۸/۴۴ آنگستروم به دست آمد.

۳-۲- بررسی طیف‌سنجی تبدیل فوریه FTIR

نتیجه طیف سنجی FTIR نمونه تهیه شده در شکل۲ آورده شده است. پیک‌ها در اعداد موج ۵۵۴/۲۴، ۱۰۳۱/۵۹، ۱۴۱۰/۱۷، ۱۶۲۴/۱۵، ۲۹۱۷/۵۸ و ۳۴۰۶/۵۹ مشاهده می‌شوند. هر یک از پیک‌ها با یک مد نوسانی متناظر بوده و نشان‌دهنده پیوندهای موجود در شبکه است. پیوندهای متناظر با اعداد موج cm^{-1} ۳۴۰۶/۵۹ و cm^{-1} (۱۶۲۴/۱۵-۲۹۱۷/۵۸) به ترتیب به مدهای نوسانی یون‌های Fe^{3+} در جایگاه‌های چهار وجهی و هشت وجهی مربوط می‌شوند. اعداد موج cm^{-1} ۱۴۱۰/۱۷-۳۴۰۶/۵۹ نشان‌دهنده فرکانس نوسانی یون فلزی دو ظرفیتی در جایگاه هشت وجهی است. مد نوسانی شبکه نیز با عدد موج cm^{-1} ۵۵۴/۲۴ مطابقت دارد.



شکل ۲: الگوی طیف‌سنجی FTIR نمونه فریت روی

با استفاده از آنالیزهای فاکتور گروه، نمایش کاهش‌ناپذیر ساختار اسپینلی فریت روی متعلق به گروه فضایی O_h^7(Fd3m) به شکل رابطه (۳) بیان می‌شود.[۷]

$$\Gamma = A_{1g} \oplus E_g \oplus F_{1g} \oplus 3F_{2g} \oplus 2A_{2u} \oplus 2E_u \oplus 4F_{1u} \oplus 2F_{2u} \qquad (۳)$$

این رابطه براساس تانسور رامان در بلورشناسی نوشته شده است. در این طیف، تنها پنج مد اصلی مرتبه اول $A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$ در بازه‌ی عدد موج۳۰۰ تا ۴۰۰۰ بر سانتی متر مشاهده شده است.

۳-۳- بررسی طیف رامان

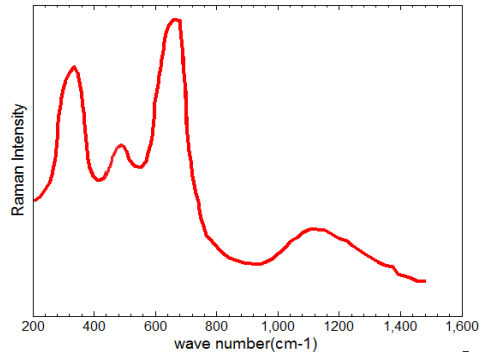
طیف رامان فریت روی در شکل۳ نشان داده شده است. فیت کردن نتایج نشان دهنده سه مد اصلی $3F_{2g}$ ، E_{2g}و A_{1g} است.

مطابق با رابطه ۳ انتظار می‌رود سه مد A، شش مد E و ده مد F داشته باشیم؛ یعنی در مجموع ۱۸ مد نوسانی در سیستم وجود داشته باشد. با توجه به این نکته که به‌ازای هر ذره ۳N درجه آزادی در سیستم تعریف می‌شود انتظار می‌رود در طیف رامان شش پیک مشاهده شود. در این

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-21]

طیف چهار پیک وجود دارد.

پیک مشاهده شده در اعداد موج بزرگ‌تر از $۶۰۰ cm^{-1}$ به دلیل قرارگیری اکسیژن در جایگاه چهاروجهی AO_4 است و مشخصه این مد نوسانی F_{2g} هست. پیک مشاهده شده در اعدادموج کمتر ($۳۲۹-۳۴۷cm^{-1}$و$۴۸۶-۴۹۷ cm^{-1}$) با جایگاه هشت وجهی BO_6 مرتبط می‌باشد و مدهای نوسانی E_{2g} و A_{1g} را نشان می‌دهند.

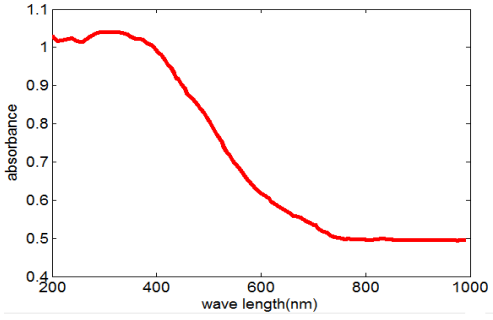


شکل ۳:طیف رامان فریت روی

مشابه نتایج مربوط به نمایش کاهش‌پذیر در طیف FTIR فریت روی در طیف رامان نیز مشاهده شده است.

۳-۴- بررسی طیف UV-Vis

نمودار مربوط به طیف UV-Vis در شکل۴ آورده شده است. در این نمودار شدت جذب نانو ذرات فریت روی مربوط به طول موج ۳۲۲/۱ نانومتر است. این پیک را می‌توان به آرایش‌های الکترونی متفاوت $3d^5$و$3d^4 4s^1$ یون‌های Fe^{3+} نسبت داد.



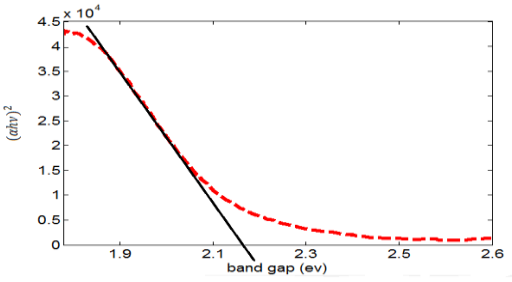
شکل ۴: الگوی طیف UV-Visفریت روی

گاف انرژی نانوذرات فریت روی با استفاده از رابطه ۴ محاسبه می‌شود. در این رابطه α ضریب جذب است.[۱]

$$\alpha h\upsilon = A(h\upsilon - E_g)^m \qquad (۴)$$

A یک مقدار ثابت، $h\upsilon$ انرژی تابش فرودی، E_g گاف نواری انرژی و m نشان‌دهنده نوع گذار است. مقدار mبرای گاف مستقیم $1/2$ و برای گاف غیرمستقیم 2 در نظر گرفته شده است.

در شکل۵ نمودار $(\alpha h\upsilon)^{1/m}$ برحسب انرژی تابش فرودی و به ازای $m = 1/2$، رسم شده است. با استفاده از روش برون‌یابی، محل قطع خط مماس بر منحنی با محورx ، تعیین کننده مقدار گاف انرژی است. از شکل ۵ واضح است که مقدار گاف انرژی نانو ذرات فریت روی برابر با ۲/۱۵ الکترون ولت است. گاف انرژی در نانوذرات از اثرات کوانتومی سایز و یا اثرات سطحی ناشی می‌شود، به همین دلیل گاف انرژی با تغییر اندازه ذرات ارتباط دارد.



شکل ۵: نمودار تخمین گاف انرژی فریت روی

۴- نتیجه‌گیری

نمودار پراش اشعه X، ساختار اسپینل مکعبی فریت روی را تأیید می‌کند. طیف سنجی رامان و FTIR نیز نشان دهنده حضور مدهای اپتیکی مربوط به گروه فضایی Fd3m هستند. گاف نواری نانو ذرات فریت روی مربوط به رفتار حدی کوانتومی آن‌ها است.

مراجع

[1]N.Kilsov. S.S. Srinivasan, Y. Emirov , and E.K.Stefanakos. " Optical absorbtion red and blue shifts in $ZnFe_2O_4$ nanoparticles" *Mater. Sci. Eng. B*, vol.153, pp. 70–77, (2008).
[2] M.P. Pileni, *Advanced Functional Materials*,vol.11 (2001) 323.
[3] J.M. Bai, J.P. Wang, *Applied Physics Letters*,vol.87 (2005) 152502.
[4] K.C.Patil, Combustion Synthesis, Current opinion in solid state and material science, Vol 6, 507-512, (2002).
[5] Weiding Li, Synthesis and characterization of nanocrystalline $CoAl_2O_3$ spinel powder by low temperature combustion, *Journal of the European Ceram Soc*,Vol 23,2289-2295,(2003).
[6] B. Sachin and B. Sambaji, "Synthesis , Characterization and Hydrophilic Properties of Nanocrystalline $ZnFe_2O_4$ Oxide," *Recent Sci.*, vol. 1, no. 3, pp. 202–206, (2012).
[7] M. D. P. Silva, F. C. Silva, F. S. M. Sinfrônio, A. R. Paschoal, E. N. Silva, and C. W. A. Paschoal, "The effect of cobalt substitution in crystal structure and vibrational modes of CuFe 2 O 4 powders obtained by polymeric precursor method," *J. Alloys Compd.*, vol. 584, pp. 573–580, (2014).

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-21]