



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



## سنتز و مطالعه طیف سنجی پس پراکندگی رامان کامپوزیت $NiFe_2O_4$ /نانولوله های چنددیواره کربنی به عنوان جاذب مایکروویو

مرضیه پریشانی<sup>۱</sup>، رسول ملک‌فر<sup>۱</sup>، اکبر چراغی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، بخش فیزیک

<sup>۲</sup>دانشگاه شهید ستاری، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک

چکیده - در این تحقیق به مطالعه طیف‌سنجی ساختار  $NiFe_2O_4$  (NFO) پرداخته شده است و به منظور بررسی قابلیت‌های جذب امواج مایکروویو این ساختار، با نانولوله‌های کربنی ترکیب گردیدند. به همین منظور NFO به روش سل-زل در دو دمای متفاوت سنتز گردید و توسط امواج فراصوتی نانولوله‌های کربنی در میان ذرات فریت نیکل پخش گردید. به منظور مشخصه‌یابی ساختاری و مشخصه‌های مربوط به میزان جذب امواج توسط نمونه از تحلیل‌هایی همچون طیف‌سنجی پس پراکندگی رامان، انتقال فوریه مادون قرمز (FTIR)، پراش اشعه ایکس (XRD) و تحلیلگر شبکه (NA) استفاده گردید. در طیف رامان مدهای فعال مربوط به نمونه و در تحلیل XRD ساختار فریت نیکل به وضوح مشخص گردید. با توجه به تحلیل طیف NA میزان تأثیر حضور نانولوله‌ها بر خواص جذب امواج نمونه تعیین گردید.

کلیدواژه- طیف سنجی رامان، فریت نیکل، نانولوله‌های کربنی.

## The synthesis and investigation into the back scattering Raman spectroscopy of $NiFe_2O_4$ /multiwalled carbon nanotubes as microwave absorber

Marziye Parishani<sup>1</sup>, Rasoul Malekfar<sup>1</sup>, Akbar Cheraghi<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Basic Sciences, University of Tarbiat Modares, Tehran, P.O. Box 14115-175, I.R. Iran.

<sup>2</sup> Department of Basic Sciences, University of Shahid Sattari, Tehran, I.R. Iran.

**Abstract-** In this research, laser spectroscopy of  $NiFe_2O_4$  (NFO) have been studied and to study of microwave absorption properties, they were combined with multiwalled carbon nanotubes. For this purpose, NFO were synthesized by the sol-gel method at different temperatures and carbon nanotubes were dispersed in the Nickel ferrite particles by ultrasonication. In order to characterize the structure and wave absorption by the sample, different analysis such as back scattering Raman spectroscopy, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and Network Analyzer (NA) was used. Active modes in Raman spectra of the sample and in XRD analysis clearly revealed nickel ferrite structure. According to the spectrum analysis of NA, the effect of carbon nanotubes on the absorption properties of waves of the sample was determined.

**Keywords:** Raman Spectroscopy, Nickel ferrite, Carbon nanotubes.

## ۱- مقدمه

فریت‌ها مواد مغناطیسی هستند که به سبب کاربری‌های متنوع، کارایی بالای الکترومغناطیسی در ناحیه وسیع فرکانسی بسیار سودمند می‌باشند [۱]. در سال‌های اخیر با توجه به استفاده بیش از حد از ابزارهای الکترونیکی همچون تلفن همراه، رایانه‌های شخصی و سامانه‌های راداری، مسئله تداخل امواج الکترومغناطیسی و آسیب‌های ناشی از آن توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. به همین منظور تحقیق درباره مواد جاذب امواج الکترومغناطیسی به طور فزاینده‌ای در حال پیشرفت و گسترش است [۲].

در میان مواد جاذب امواج، مواد فریتی نرم مغناطیسی به سبب دارا بودن ویژگی‌هایی همچون اشباع‌شدگی مغناطیسی بالا، حد اسنوک (Snoek's limit) قابل توجه، اجبارشدگی مغناطیسی (coercivity) بالا، پایداری شیمیایی بالا و مقاومت در برابر خوردگی می‌توانند گزینه مناسبی در زمینه تحقیق درباره مواد جاذب باشند [۲].

به همین منظور در این تحقیق با توجه به بررسی طیف رامان هر ماده به عنوان اثر انگشت آن، به بررسی ساختاری یکی از انواع این مواد به نام فریت نیکل پرداخته شده است و همچنین به دلیل خواص فیزیکی-شیمیایی ویژه موجود در نانولوله‌های کربنی همچون سبک وزن بودن، مقاوم در برابر خوردگی، استحکام مکانیکی و انعطاف پذیری بالا و عملکرد الکتریکی بی‌نظیر آن [۳]، بر اساس تحلیل طیف تحلیلگر شبکه به بررسی تأثیر حضور این نانولوله‌ها در جذب امواج مایکروویو نمونه فریت نیکل پرداخته شده است.

## ۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش به منظور ساخت ذرات فریت نیکل از روش سل-ژل بهره بردیم. نمک‌های نیتراتی عناصر آهن ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) و نیکل ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) را به

عنوان مواد اولیه انتخاب گردید. همچنین از سیتریک اسید به عنوان سورفکتانت و عامل چسبندگی ساختارهای منفرد اولیه به یکدیگر و آب دیونیزه به عنوان حلال استفاده گردید.

در ابتدا نمک‌های نیتراتی نیکل و آهن و سیتریک اسید را به نسبت مولی به ترتیب ۳:۲:۱ با یکدیگر با استفاده از حلال ترکیب و در یک دمای معینی به مدت ۶ ساعت در حال همزدن باقی‌ماند. سپس در دمای مشخصی برای تشکیل ژل خشک به مدت ۲۴ ساعت نگاه داشته شد. ژل خشک قبل از فرآیند حرارت دهی در دستگاه آسیاب آسیاب سیاره ای قرار گرفت تا ساختار نهایی دارای ذرات ریزتر و یکنواخت‌تر گردد. سپس نمونه آسیاب شده در کوره قرار گرفت و برنامه حرارت دهی آن طوری تنظیم گردید که ابتدا به دمای  $400^\circ\text{C}$  برده می‌شد و سپس به مدت یک ساعت و نیم در همین دما قرار گرفت و سپس به دو دمای نهایی متفاوت  $950^\circ\text{C}$  و  $1050^\circ\text{C}$  در دو نمونه مجزا برده شد و در این دو دما به مدت ۴ ساعت باقی ماند و سپس به دمای اتاق بازگشت. لازم به ذکر است تمام مراحل حرارت‌دهی با نرخ  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  انجام گرفت.

در مرحله نهایی به منظور به دست آوردن ترکیب فریت با نانولوله‌ها، از درصد وزنی ۵ درصد برای نانولوله‌ها نسبت به کل نمونه نهایی استفاده گردید. سپس با استفاده از حلال اتانول و دستگاه اولتراسونیک نانولوله‌ها را در میان ذرات فریتی پخش و برای خشک شدن در هوای آزاد قرار داده شد.

## ۳- بحث و بررسی نتایج

تحلیل طیف رامان:

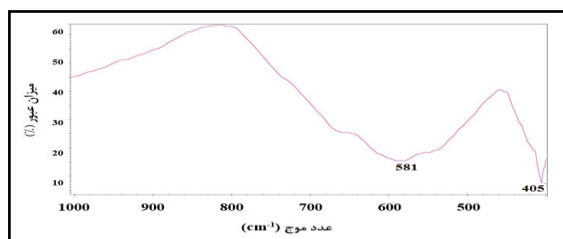
همانطور که می‌دانیم براساس طیف رامان، هر ساختار بلوری دارای برجسب‌های متفاوتی برای مدهای فعال رامان خود هستند و این ترکیب متفاوت از مدها، مشخصه هر ساختار می‌باشد و به عنوان اثر انگشت آن ساختار نام برده می‌شود. به همین منظور برای بررسی تشکیل

بر این اساس پیک‌های رامان مشاهده شده در ناحیه  $660-720\text{ cm}^{-1}$  مدهای مربوط به گروه چهاروجهی (T-site) و آنهایی که در ناحیه  $460-660\text{ cm}^{-1}$  موجود هستند مربوط به مدهای گروه هشت وجهی (O-site) فریت‌ها می‌باشند [۴].

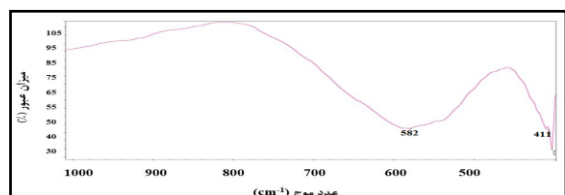
تفاوت میان این دو طیف در این است که مدهای مربوطه در دمای پایین‌تر با شدت کمتر ظاهر گردیده‌اند و از طرفی دیگر هم مدهای اضافی ظاهر گردیده‌اند که می‌توان به ناکاملی ساختار و وجود ترکیبات ناخالصی همچون  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  نسبت داد. در کنار هر یک از این مدها ممکن است قله کوچکی (شانه مانند) ظاهر گردد که به ساختار اسپینلی معکوس فریت نیکل نسبت داده می‌شود که در مدها به صورت مدهای  $E_g$  و  $A_{1g}$  ظاهر می‌گردد.

تحلیل طیف های FTIR:

برای بررسی گروه های عاملی موجود در ترکیب از آنالیز FTIR استفاده می‌شود. هر ترکیب یا پیوند در یک عدد موج مشخصه‌ی پیوندش در اثر نیروی تابش داده شده، به ارتعاش در می‌آید که این پدیده در طیف به صورت جذب نمایان می‌شود. به همین منظور در شکل (۳) و (۴) به صورت مقایسه‌ای طیف FTIR نمونه فریت نیکل در دو دمای  $950\text{ }^\circ\text{C}$  و  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  نمایش داده شده است.

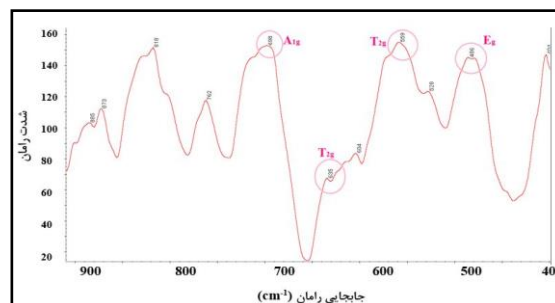


شکل ۳: طیف FTIR نمونه فریت نیکل سنتز شده در دمای  $950\text{ }^\circ\text{C}$

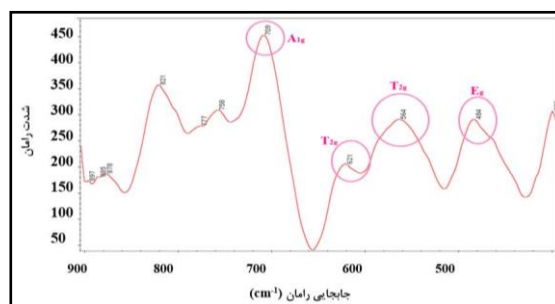


شکل ۴: طیف FTIR نمونه فریت نیکل سنتز شده در دمای  $1050\text{ }^\circ\text{C}$

ساختار نمونه فریت نیکل و شناسایی مدها طیف پراکندگی رامان مربوط به هر دو نمونه تهیه شده در دو دمای متفاوت در شکل‌های (۱) و (۲) نشان داده شده است.



شکل ۱: طیف پراکندگی رامان نمونه فریت نیکل تهیه شده در دمای  $950\text{ }^\circ\text{C}$



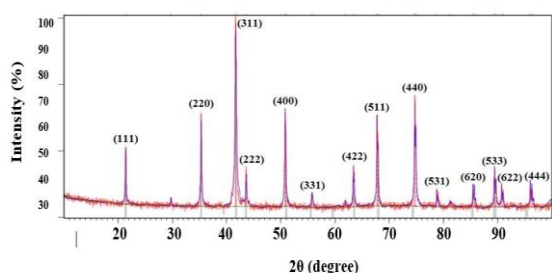
شکل ۲: طیف پراکندگی رامان نمونه فریت نیکل تهیه شده در دمای  $1050\text{ }^\circ\text{C}$

با توجه به اینکه اکسیدهای اسپینلی فلزات رسانا به دو گروه عادی و معکوس تقسیم می‌گردد، فریت نیکل دارای ساختار اسپینل معکوس می‌باشد و دارای تقارن اولیه  $O_h^7$  و گروه فضایی  $Fd\bar{3}m$  می‌باشد. نظریه گروه ۴۲ مد ارتعاشی مربوط به ساختار اسپینلی را پیش‌بینی می‌کند که به صورت رابطه (۱) نمایش داده می‌شود [۱]:

$$A_{1g}(R) + E_g(R) + T_{1g}(in) + 3T_{2g}(R) + 2A_{2u}(in) + 2E_u(in) + 4T_{1u}(IR) + 2T_{2u}(in) \quad (1)$$

که در این رابطه نمایه‌های R، IR، و in به ترتیب نشان‌دهنده مدهای رامان، فروسرخ و غیرفعال می‌باشد. با توجه به ساختار فریت نیکل که یون‌های  $\text{Fe}^{3+}$  در مکان‌های چهاروجهی و یون‌های  $\text{Fe}^{3+}$  باقی مانده و  $\text{Ni}^{2+}$  به طور معادل در مکان‌های هشت وجهی قرار گرفته‌اند،

نمایش داده شده است.



شکل ۶: الگوی پراش اشعه ایکس فریت نیکل (1050 °C)

این الگو منطبق بر الگوی ساختار بلوری  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (استاندارد JCPDS با شماره کارت ۱۴۸۵-۴۴) می باشد و ساختار شبکه بلوری به صورت مکعب مرکز وجهی (fcc) و اندازه میانگین بلورها کوچکتر از 100 nm حاصل شد.

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش فریت نیکل به روش سل-ژل در دو دمای متفاوت سنتز گردید و نانولوله های کربنی توسط امواج فراصوتی در میان ذرات فریت نیکل پخش شدند. به منظور تعیین ساختار و مشخصه یابی مدهای ارتعاشی مربوط به نمونه طیف سنجی پس پراکندگی رامان و FTIR انجام شد و مدهای مربوط به نمونه به طور کامل در این طیف ها مشخص گردید. با توجه به اهمیت جاذب های امواج الکترومغناطیسی در صنایع مختلف، به بررسی طیف تلفات بازتاب نمونه و اهمیت تأثیر حضور نانولوله ها در کنار ذرات فریت نیکل پرداخته شد که به صورت محسوسی وجود نانولوله ها بر خاصیت جذب امواج فریت نیکل مؤثر بوده است و داده های ذخیره شده طیفی مؤید این ادعا می باشند.

#### مراجع

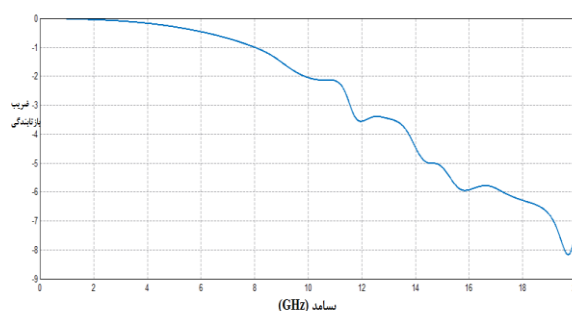
- [1] Dixit G., et al., *Structural, magnetic and optical studies of nickel ferrite thin films*, **Advanced Materials Letters**. 3(1) (2012).
- [2] Zhu W., et al., *Electromagnetic and microwave-absorbing properties of magnetic nickel ferrite nanocrystals*, **Nanoscale**. 3(7) (2011) 2862-2864.
- [3] Wang Z. and G.-L. Zhao, *Microwave Absorption Properties of Carbon Nanotubes-Epoxy Composites in a Frequency Range of 2-20 GHz*, **Open Journal of Composite Materials**. 3 (2013) 17.
- [4] Hosterman B.D., *Raman spectroscopic study of solid solution spinel oxides*, 2011.

با توجه به رابطه (۱) چهار پیوند فعال IR برای این ساختار وجود دارد که به ترتیب در نواحی  $\nu_2$  ( $525-390 \text{ cm}^{-1}$ )،  $\nu_1$  ( $630-560 \text{ cm}^{-1}$ )،  $\nu_3$  ( $380-335 \text{ cm}^{-1}$ ) و  $\nu_4$  ( $300-200 \text{ cm}^{-1}$ ) ظاهر می گردد که دو باند در ناحیه فروسرخ دور (Far-IR) می باشند و قابل مشاهده نمی باشند.

نوارهای  $\nu_1$  و  $\nu_2$  به ترتیب به ارتعاشات چهار وجهی و هشت وجهی کاتیون های سه ظرفیتی ( $\text{Fe}^{3+}$ ) نسبت داده می شوند. مقایسه میان دو طیف این را آشکار می کند که در نمونه در دمای  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  مدهای مشخصه دارای شدت بیشتر و عدم وجود مدهای اضافی می باشد که می توان این را به تشکیل کامل ساختار بلوری NFO نسبت داد.

تحلیل طیف NA:

طیف تحلیلگر شبکه که در شکل (۵) نمایش داده شده است، میزان جذب امواج در ناحیه بسامدی ۲۰-۲ میلی هرتز گیگاهرتز مربوط به نمونه  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$  را مشخص می کند که با توجه به مقایسه ای که نسبت به نمونه منفرد فریت نیکل انجام شد، تغییر محسوسی در میزان جذب ترکیب نسبت به نمونه منفرد مشاهده گردید و می توان نتیجه گرفت که ترکیب مورد نظر دارای قابلیت های شاخص و مطلوبی برای کاربری به عنوان پوشش های جاذب راداری می باشد.



شکل ۵: تلفات بازتاب نمونه فریت نیکل/نانولوله های چنددیواره کربنی

در پایان به منظور شناسایی فاز بلوری و ساختار تشکیل شده، از الگوی پراش اشعه ایکس نمونه فریت نیکل در دمای  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  استفاده شده است که در شکل (۶)