

بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نانوبلورهای فریت نیکل آلاینده با روی

شهباز تهرانی، فاطمه؛ دادمهر، وحید؛ حسینی اکبرنژاد، راضیه؛ قلی پور، سمیه

آزمایشگاه پژوهشی مغناطیس و ابررسانا-گروه فیزیک-دانشگاه الزهرا، کدپستی ۱۹۹۳۸۹۱۱۷۶، تهران-ایران

چکیده

نانو بلورهای مغناطیسی $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ با میزان آرایش $x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$ توسط روش سل-ژل ساخته شدند. خواص ساختاری و اپتیکی نمونه‌ها توسط پراش اشعه X (XRD) اندازه‌گیری فوتولومینسانس (PL) و طیف سنجی UV-Vis بررسی شد. تحلیل پراش اشعه X توسط نرم افزار MAUD نشان می‌دهد که ثابت شبکه با افزایش آرایش Zn^{2+} به علت بزرگتر بودن شعاع یونی روی در مقایسه با شعاع یونی نیکل، افزایش یافته و یون های Zn^{2+} جانشین یون های Fe^{3+} در بخش های چهار وجهی شده اند. اندازه بلورک ها از معادله شرر در گستره ۱۹/۶-۱/۴ نانومتر بدست آمد. گاف انرژی مستقیم و غیرمستقیم نانوبلورهای $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ توسط اندازه گیری PL و UV-Vis محاسبه شد، که گاف انرژی غیرمستقیم نمونه‌ها با افزایش میزان آرایش Zn^{2+} افزایش یافته است.

The structural and optical properties of zinc doped nickel ferrite nanocrystals

Shahbaz Tehrani, Fatemeh; Daadmehr, Vahid; Hosseini Akbarnejad, Razieh; Gholipour, Somayyeh
Magnet & superconducting Res. Lab., Physics department, Alzhara University, P.C.1993891176 Tehran-Iran

Abstract

Magnetic $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) nanocrystals were synthesized by sol-gel method. The structural and optical properties of samples have been investigated by X-Ray diffraction (XRD), Photoluminescence (PL), and UV-Vis spectrometer. Investigation of the X-ray diffraction by MAUD software indicated the lattice parameter increased with the increase in Zn^{2+} content that attributed to the bigger ionic radius of Zn^{2+} in comparison to Ni^{2+} and the Zn^{2+} ions substituted to the Fe^{3+} ions in the tetrahedral sites. The crystallite size was calculated using Scherer's formula in the range of 1.4-19.6 nm. The direct and indirect band gaps of $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanocrystals were calculated by PL and UV-Vis measurements that the indirect band gap of samples increased with the increase of Zn^{2+} content.

PACS No. 78, 81.

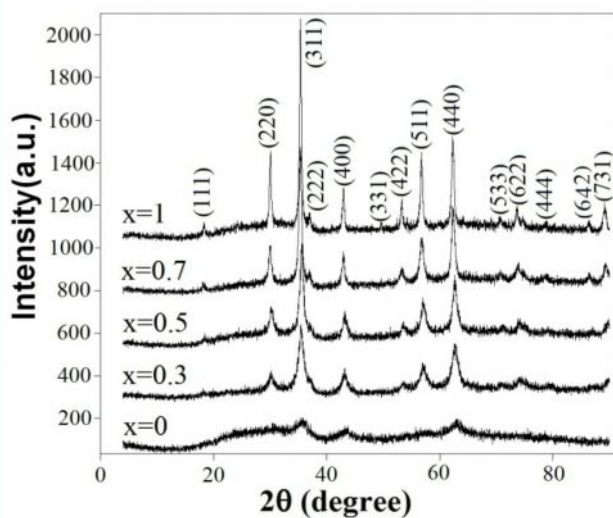
مقدمه

در سالهای اخیر نانوذرات مغناطیسی به سبب دارا بودن کاربرد های فراوان و خصوصیات مغناطیسی منحصر به فرد و متفاوت از مواد مغناطیسی توده ای، مورد توجه و بررسی قرار گرفته اند. فریت های اسپینلی با فرمول کلی MFe_2O_4 (که در آن M یون فلزی دو ظرفیتی است)، دارای کاربردهای بسیاری در سرد کننده های مغناطیسی، سنسورهای گازی و رطوبتی، صنایع پلیمر و رنگ، درمان سرطان، جداسازی DNA، دارو رسانی هدف مند و غیره می باشند [۱-۴]. در میان فریت های اسپینلی، فریت های نیکل آلاینده با روی، به علت وادارندگی پایین و مقاومت بالا، دارای بیشترین کاربرد در دستگاههای میکروویو، مبدل های توان، آنتن های برق گیر و غیره است [۵]. به علاوه، فریت ها به عنوان گروه مهمی از مواد نیمه رسانا، دارای خواص اپتیکی مهمی بوده و تا به حال تحقیقات فراوانی در زمینه بررسی خواص اپتیکی این مواد در حالت لایه نازک و توده ای صورت گرفته است [۶ و ۷]. در این

مقاله سنتز نانو بلور های فریت نیکل آلاینده با روی به روش سل-ژل و بررسی اثر جانشینی Zn^{2+} بر خواص ساختاری و اپتیکی فریت نیکل را طی فرآیند نانویی شدن مورد بررسی قرار می دهیم.

آزمایشات تجربی

در ساخت نانو بلورهای $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ با میزان آرایش $x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$ بر اساس علم وزن سنجی، مقادیر معینی از نیترات روی $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (۹۹٪)، نیترات آهن $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و نیترات نیکل $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (۹۸٪) و اسید سیتریک $C_6H_8O_7$ را جداگانه در آب غیر یونی حل کرده تا محلول هایی با غلظت نیم مولار به دست آید. نسبت مولی نیترات ها به اسید سیتریک ۱:۱ است. محلول نیترات آهن، نیترات نیکل و نیترات روی را قطره قطره به محلول اسید سیتریک اضافه کرده و مرتب هم می زنیم. تنظیم pH یکی از مهمترین عوامل ساخت در روش سل-ژل است، لذا با اضافه کردن چند قطره اتیلن دی آمین، pH محلول نهایی را روی یک تنظیم می کنیم. محلول را



شکل ۱: الگوی پراش اشعه X نمونه های $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

MAUD و براساس تحلیل ریتولد، طیف XRD نمونه ها را ظرفیت سازی نمودیم. جدول ۱ مقادیر اندازه بلورک ها، ثابت شبکه و چگونگی توزیع کاتیون ها را در زیر شبکه های چهار وجهی و هشت وجهی، به ازای میزان آرایش های مختلف Zn^{2+} نشان می دهد. همان طور که در جدول ۱ مشاهده می شود، با افزایش میزان آرایش روی، ثابت شبکه نمونه ها افزایش می یابد. علت افزایش ثابت شبکه را می توان ناشی از این دانست که با افزایش میزان آرایش روی، از آن جایی که شعاع یونی Zn^{2+} (0.82 \AA) از شعاع یونی Ni^{2+} (0.69 \AA) بزرگتر می باشد، در نتیجه جانشینی یون های Zn^{2+} به جای Ni^{2+} در نانوبلورها، منجر به انبساط شبکه و افزایش ثابت شبکه می شود. به علاوه، با افزایش آرایش روی، یون های Zn^{2+} جانشین یون های Fe^{3+} در بخش های چهار وجهی شده و باعث انتقال یون های آهن از بخش های چهار وجهی به بخش های هشت وجهی می شوند.

شکل ۲ طیف فوتولومینسانس (PL) نانوبلورهای سنتز شده $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ را در دمای اتاق نشان می دهد. همان طور که در شکل مشاهده می نمایید، ۵ باند انتشاری در طیف نانوبلورهای سنتز شده مذکور وجود دارد. موقعیت باندهای انتشاری در محدوده طول موج های $460/89$ ، $518/93$ و $541/94$ نانومتر به ازای میزان آرایش های مختلف Zn^{2+} ثابت بوده و به گذار یون های Fe^{3+} به صورت $3d^5 \rightarrow 3d^3 4s$ نسبت داده می شوند که در مرجع [۸] برای لایه نازک $ZnFe_2O_4$ در محدوده طول موج های

جهت ژل شدن در دمای $70^\circ C$ قرار داده و مرتب هم می زنیم تا ژل قهوه ای رنگی به دست آید. سپس نمونه را جهت انجام فرایند خشک شدن در کوره در دمای $135^\circ C$ به مدت ۲۴ ساعت قرار می دهیم. محصول حاصل از این مرحله را خوب ساییده و در دمای بین $300-600^\circ C$ به مدت ۴ ساعت به ازای میزان آرایش های مختلف Zn^{2+} جهت کلسینه شدن قرار می دهیم. مشخصه یابی نمونه ها، توسط دستگاه پراش اشعه X مدل PW1800 متعلق به شرکت Philips، در مقیاس 2θ ، $4-90$ درجه، با تابش $(CuK\alpha)$ به طول موج $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ انجام شد. خصوصیات اپتیکی نانوبلورهای سنتز شده توسط دستگاه طیف فوتولومینسانس (PL) ساخت شرکت VARIAN، مدل CARY ECLIPSE و طیف سنجی UV-Vis مدل Lambada35 متعلق به شرکت Perkin-Elmer اندازه گیری شد.

نتایج و بحث

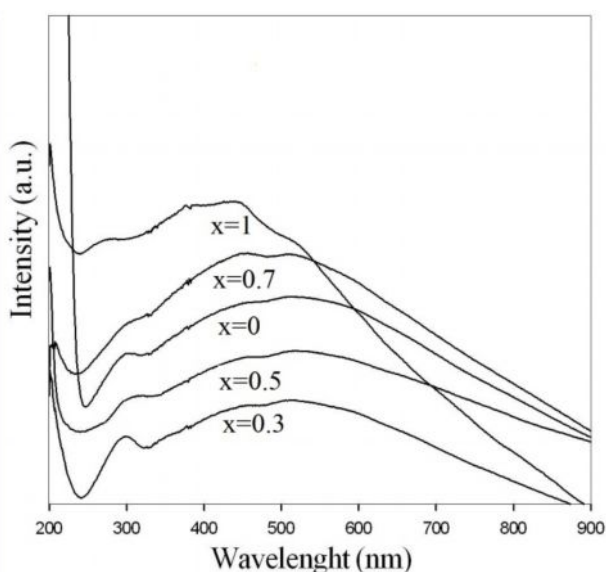
شکل ۱ الگوی پراش اشعه X نانو بلور های $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ را نشان می دهد. وجود صفحات اصلی (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۵۱۱) و هم چنین صفحات فرعی (۱۱۱)، (۲۲۲)، (۳۳۱)، (۳۳۱)، (۵۳۳)، (۶۲۲)، (۴۴۴)، (۶۴۲) و (۷۳۱) در الگوی پراش نمونه ها، نشان دهنده تشکیل ساختار مکعبی اسپینلی با گروه فضایی $Fd3m$ است که با مقادیر ثبت شده در کارت های استاندارد JCPDS مطابقت دارد. نمونه ها به صورت ساختار اسپینلی تک فازی بوده به طوری که هیچ قله اضافه، جز اصلی غیر واکنشی و ناخالصی در نمونه ها دیده نمی شود. به ازای آرایش $x=0$ قله های اصلی، مربوط به ساختار اسپینل مکعبی $NiFe_2O_4$ با گروه فضایی $Fd3m$ و برای $x=1$ همه قله های مربوط به ساختار اسپینل مکعبی $ZnFe_2O_4$ با همان گروه فضایی تشکیل شده است. خطوط پراش در نمونه های آلاینده با Zn^{2+} ($0 < x < 1$) نشان دهنده شکل گیری ساختارهای اسپینل ترکیبی مابین $ZnFe_2O_4$ و $NiFe_2O_4$ می باشد.

از روی الگوی پراش اشعه X و مشخصات قله (۳۱۱) در تمامی نمونه ها و با استفاده از معادله شرر، می توان اندازه بلورک ها، را محاسبه نمود. به منظور تحلیل ساختاری، بررسی توزیع کاتیونی و تعیین ثابت شبکه نمونه ها، با استفاده از نرم افزار

جدول ۱: توزیع کاتیونی و مقادیر اندازه بلورک ها، ثابت شبکه، گاف انرژی مستقیم و غیر مستقیم به ازای میزان آرایش های مختلف Zn^{2+}

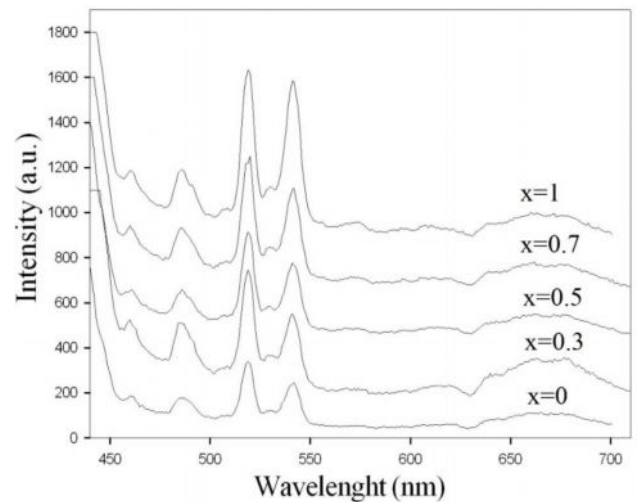
میزان آرایش Zn^{2+} ($x=0-1$)	توزیع کاتیونی بدست آمده توسط نرم افزار MAUD	اندازه بلورک ها (nm)	ثابت شبکه (Å)	گاف انرژی مستقیم (eV)	گاف انرژی غیرمستقیم (eV)
۰	$(Fe_{1.0}^{3+})_{tet}[Ni_{1.0}^{2+}, Fe_{1.0}^{3+}]_{oct}$	$1/4 \pm 0/1$	$3/3400$	$2/55$	$1/85$
$0/3$	$(Zn_{0.3}^{2+}, Fe_{0.7}^{3+})_{tet}[Ni_{0.7}^{2+}, Fe_{1.3}^{3+}]_{oct}$	$6/2 \pm 0/1$	$3/3701$	$2/55$	$1/87$
$0/5$	$(Zn_{0.5}^{2+}, Fe_{0.5}^{3+})_{tet}[Ni_{0.5}^{2+}, Fe_{1.5}^{3+}]_{oct}$	$9/8 \pm 0/1$	$3/3899$	$2/57$	$1/87$
$0/7$	$(Zn_{0.7}^{2+}, Fe_{0.3}^{3+})_{tet}[Ni_{0.3}^{2+}, Fe_{1.7}^{3+}]_{oct}$	$13/5 \pm 0/2$	$3/4000$	$2/57$	$1/88$
۱	$(Zn_{1.0}^{2+})_{tet}[Fe_{1.0}^{3+}, Fe_{1.0}^{3+}]_{oct}$	$19/6 \pm 0/4$	$3/4300$	$2/57$	$1/90$

گاف انرژی غیرمستقیم نانوبلورهای $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ را می توان به افزایش پارامترهای ساختاری این نانوبلورها مانند ثابت شبکه با افزایش میزان آرایش Zn^{2+} نسبت داد. با مقایسه مقادیر گاف انرژی مستقیم و غیرمستقیم بدست آمده برای نانوبلورهای سنتز شده $ZnFe_2O_4$ با مقادیر مربوط به نانوسیم های $ZnFe_2O_4$ که در مرجع [۹] به ترتیب برابر با $2/23$ و $1/73$ الکترون ولت گزارش شده است، در می یابیم که نانوبلورهای فریت روی سنتز شده دارای گاف انرژی مستقیم و غیرمستقیم بیشتری می باشند. به منظور بررسی دقیق تر خواص اپتیکی نانو بلورهای سنتز شده، از طیف سنجی UV-Vis استفاده نمودیم. شکل ۳ طیف جذبی نانوبلورهای $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ را در ناحیه UV نشان می دهد.



شکل ۳: طیف جذبی نانوبلورهای $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ در ناحیه UV

530 و 470 نانومتر گزارش شده است. علاوه بر این، باندهای انتشاری پهن موجود در محدوده طول موج های 660 و 484 نانومتر را می توان به ترتیب به وجود گاف های انرژی غیرمستقیم و مستقیم در نانوبلورهای سنتز شده $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ نسبت داد. با استفاده از طول موج باندهای مذکور و رابطه $E=hc/\lambda$ ، مقادیر گاف های انرژی غیرمستقیم و مستقیم نانوبلورهای سنتز شده را محاسبه نموده و به ازای میزان آرایش های مختلف Zn^{2+} در جدول ۱ نشان داده شده است. همان طور که در جدول ملاحظه می نمایم، مقادیر گاف انرژی غیرمستقیم با افزایش آرایش میزان Zn^{2+} افزایش می یابد. مقدار گاف انرژی غیرمستقیم به پارامترهای بسیاری بستگی دارد که می توان به مواردی چون پارامترهای ساختاری، حضور ناخالصی ها و غیره اشاره نمود. لذا، افزایش



شکل ۴: طیف فوتولومینسانس نانوبلورهای $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ در دمای اتاق

نتیجه گیری

نانوبلورهای $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ با میزان آرایش های مختلف $x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$ به روش سل-ژل تهیه شدند. مشخصه یابی نمونه ها توسط تحلیل پراش اشعه X و اندازه گیری خواص اپتیکی آن ها توسط طیف سنجی PL و UV-Vis انجام شد. تحلیل پراش اشعه X نشان می دهد که تمام نمونه ها دارای ساختار مکعبی اسپینلی، بدون وجود هیچ ناخالصی می باشند. اندازه بلورک ها توسط رابطه شرر در گستره $19/6-1/4$ نانومتر به دست آمد. برای تحلیل ساختاری، بررسی توزیع کاتیونی و تعیین ثابت شبکه نمونه ها، با استفاده از نرم افزار MAUD و براساس تحلیل ریتولد، طیف XRD نمونه ها را ظریف سازی کردیم. پارامتر شبکه، با افزایش میزان آرایش Zn^{2+} به علت بزرگتر بودن شعاع یونی روی افزایش می یابد. به علاوه، اندازه گیری خصوصیات اپتیکی نانوبلورهای سنتز شده توسط اندازه گیری PL و UV-Vis نشان می دهد که مقدار گاف انرژی غیرمستقیم با افزایش میزان آرایش Zn^{2+} افزایش می یابد.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه کمال تشکر را دارند.

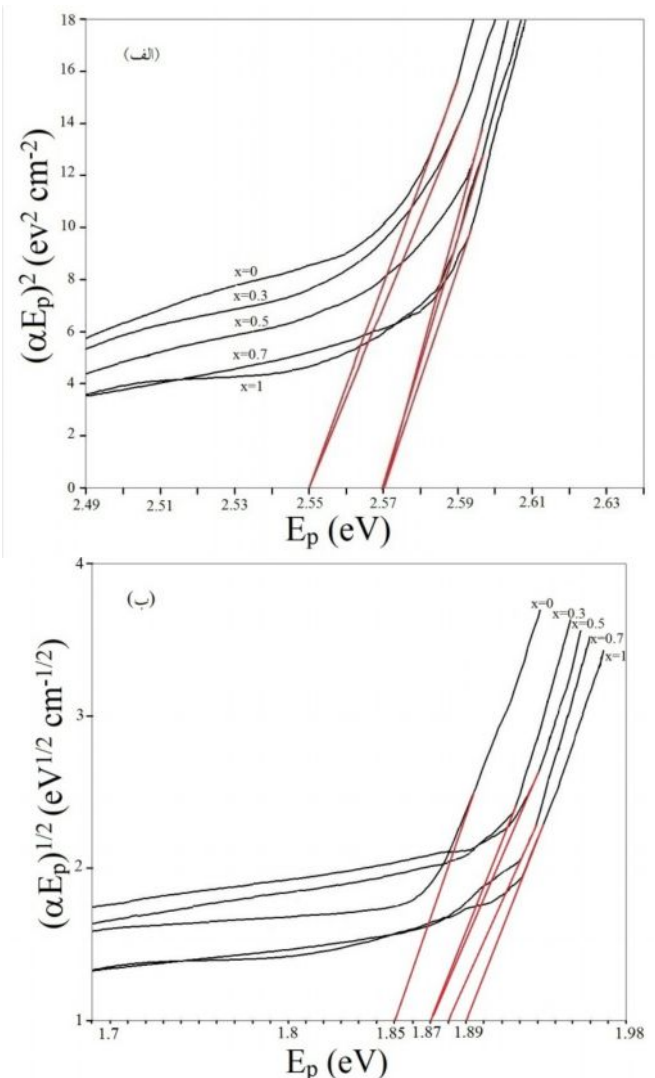
مراجع

- [1] U.R. Lima, M. C. Nasar, R. S. Nasar, M. C. Rezende, J. H. Araujo, *J. Magn. Magn. Mater.* **320** (2008) 1666-1670.
- [2] T. Krishnaveni, B. RajiniKanth, V. Seetha Rama Raju, S.R. Murthy, *J. Alloys Compd.* **414** (2006) 282-286.
- [3] S. Y. Zhao, R. Qiao, X.L. Zhang, *J. Phys. Chem.* **C111**(2007) 7875.
- [4] P. C. Dorsey, P. Lubitz, D. B. Chrisey, J.S. Horwitz, *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 6338-6354.
- [5] C.Y. Tsay, K.S. Liu, T.F. Lin, I.N. Lin, *J. Magn. Magn. Mater.* **209** (2000) 189-192.
- [6] J.A. Toledo-Antonio, N. Nava, M. Martinez, X. Bokhimi, *Appl. Catal. A* **234** (2002) 137-144.
- [7] S.M. Chavan, M.K. Babrekar, S.S. More, K.M. Jadhav, *J. Alloys Compd.* **507** (2010) 21-25.
- [8] D. Gao, Z. Shi, Y. Xu, J. Zhang, G. Yang, J. Zhang, X. Wang, D. Xue, *Nanoscale Res. Lett.* **5** (2010) 1289.
- [9] P.S. Patil, L.D. Kadam, C.D. Lokhande, *Thin Solid Films* **272** (1996) 29-32.

I. Band

E-mail: daadmehr@alzahra.ac.ir

گاف انرژی مستقیم و غیر مستقیم نمونه ها را می توان با استفاده از داده های جذب و معادله $\alpha E_p = A(E_p - E_g)^q$ [9] که در آن E_p انرژی فوتون، A ثابتی که به مشخصات ماده بستگی دارد و q که وابسته به طبیعت گذار می باشد، محاسبه نمود. از برازش خطی داده های $(\alpha E_p)^2$ و $(\alpha E_p)^{1/2}$ برحسب E_p می توان به ترتیب گاف انرژی مستقیم و غیرمستقیم نانوبلورهای سنتز شده را بدست آورد. گاف انرژی مستقیم و غیر مستقیم نانوبلورهای $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ در شکل ۴ نشان شده است. همان طور که در شکل مشاهده می نمایید، مقادیر گاف انرژی مستقیم و غیر مستقیم نانوبلورهای سنتز شده با مقادیر بدست آمده از اندازه گیری PL مطابقت دارد.



شکل ۴: گاف انرژی مستقیم (الف) و غیرمستقیم (ب) نانوبلورهای $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$