

تأثیر بازپخت و سورفکتانت بر خواص مغناطیسی و اپتیکی نانوذرات ابرپارامغناطیسی نیکل فریت

نسیم یوسف پور نوینی^۱، سید حمیدرضا شجاعی^{۱*}، توکل توحیدی^۲ و کاظم جمشیدی قلعه^۳

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه مهندسی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

۲- مجتمع پژوهشی شمالغرب کشور (بناب)، پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

۳- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۱۰/۱۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۲/۱۲/۱۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۲/۱۲/۲۵

چکیده

نانوذرات نیکل فریت به روش هم‌رسوبی سنتز شده و تأثیر بازپخت، سورفکتانت بر ساختار، خواص اپتیکی (از جمله طیف جذب، گاف نواری و فوتولومینسانس) و خواص مغناطیسی نانوذرات مورد بررسی قرار گرفته است. بررسی ویژگی‌های ساختاری، ریخت‌شناسی، خواص اپتیکی و مغناطیسی این نانوذرات، به ترتیب، از طریق آنالیزهای الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی جذبی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) و VSM انجام گرفته است. طبق نتایج حاصل مشاهده گردید که این نانوذرات خاصیت ابرپارامغناطیسی را دارا می‌باشند و به طوری که بعد از اضافه کردن سورفکتانت CTAB، پایدارکننده اسید تارتاریک و بازپخت در دمای 580°C ، اشباع مغناطیسی افزایش یافته است و از طرفی گاف نواری نمونه اصلاح شده توسط CTAB-اسید تارتاریک کاهش می‌یابد به این صورت که گاف نواری مربوط به نیکل فریت قبل و بعد از اصلاح شدن در محدوده 2.07 eV - 2.05 eV می‌باشد. از طرفی، به کمک روش‌های ویلیامسون-هال و شرر اندازه ذرات نانو ساختارهای نیکل فریت در فاز مکعبی، به ترتیب در حدود 9.4 nm الی 22 nm محاسبه شد. بنابراین بر اساس نتایج پراش پرتو ایکس کاهش شدید اندازه نمونه با استفاده از CTAB-اسید تارتاریک را در مقایسه با نمونه خالص نشان داد. همچنین، آنالیز عنصری طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس این ادعا را تایید می‌کند که نانو مواد در خلوص بالا تهیه شده‌اند و طبق نتایج فوتولومینسانس مشاهده شد که طول موج تحریک 380 nm بهترین و خوش رفتارترین طیف‌ها را تولید می‌کند. شایان ذکر است که بازپخت و سورفکتانت استفاده شده بر ساختار و مورفولوژی نیکل فریت تأثیر گذاشته است.

واژه‌های کلیدی: ابرپارامغناطیسی، نیکل فریت، فوتولومینسانس، خواص اپتیکی، خواص مغناطیسی.

۱- مقدمه

بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند و از بین آن‌ها نانوذرات فریت به دلیل کاربردهای وسیع‌شان در پزشکی از جمله برای تحویل دارو و هایپرترمی در درمان بیماری‌های سرطانی بسیار مورد توجه هستند. اکسیدهای نوع اسپینل MFe_2O_4 اغلب با

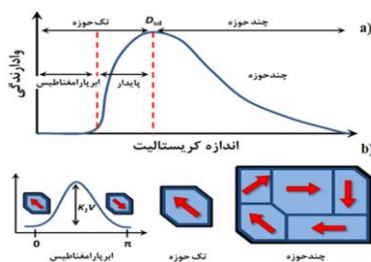
اکسیدهای نانو کریستالی نوع اسپینل MFe_2O_4 ، که M یک فلز دو ظرفیتی است، به دلیل خواص مغناطیسی جدید خود،

* **عهده‌دار مکاتبات:** سید حمیدرضا شجاعی

نشانی: گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه مهندسی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

تلفن: ۰۴۱-۳۳۴۵۹۰۷۴، دورنگار: ۰۴۱-۳۳۲۲۴۹۵۰، پست الکترونیکی: shojaei@sut.ac.ir

(دمین) جدا می‌کنند. شکل‌گیری و پایداری حوزه‌ها با مصرف انرژی همراه است. وقتی اندازه ذره به قطر بحرانی کاهش می‌یابد ذرات تک دامنه تشکیل می‌شوند که تشکیل دیواره در این شرایط از نظر انرژی مناسب نیست [۵]. همچنین اندازه دانه بر میدان معکوس (وادارندگی) تاثیر می‌گذارد [۱۱]. همان‌طور که در شکل (a-1) نشان داده شده است، برای ذرات بسیار کوچکی که قطر آن‌ها کمتر از قطر بحرانی فوق پارامغناطیس D_{spm} است، گشتاور مغناطیسی پایدار نیست و بنابراین (Hc) وادارندگی صفر است. با این حال، در محدوده بین D_{spm} و قطر بحرانی یک دامنه واحد D_{sd} پایدار است. سرانجام، برای منطقه چند حوزه‌ای، Hc با افزایش قطر ذرات کاهش می‌یابد. بنابراین، نانوذره مغناطیسی وقتی قطر آن برابر D_{sd} باشد حداکثر Hc را دارد و وقتی قطر آن از D_{spm} کوچک‌تر شود، فوق پارامغناطیس می‌شود [۱۲]. تمام گشتاورهای مغناطیسی برای ذرات تک دامنه با محور ناهمسانگردی تراز شده است، بنابراین انرژی تبادل و انرژی ناهمسانگردی صفر است و انرژی مغناطیسی تنها انرژی غالب است. دلیل چنین چیدمانی از این واقعیت ناشی می‌شود که انرژی حرارتی در ذرات کوچک‌تر قادر به غلبه بر انرژی ناهمسانگردی است. بنابراین، مغناطیس دیگر در یک پیکربندی پایدار نیست (ترکیبات ابر پارامغناطیس بطور ذاتی غیرمغناطیسی هستند، اما قادرند در حضور یک میدان خارجی، مغناطیسی شوند). نانوذرات با یک ناهمسانگردی تک محوری بطور تصادفی جهت مغناطیس شدن خود را برعکس می‌کنند. این اثر توسط انرژی حرارتی ایجاد می‌شود [۱۳،۱۴].



شکل ۱: (a) شمایی از وابستگی خاصیت وادارندگی به اندازه نانوذرات و (b) سد پتانسیل به چرخش مغناطیس [۱۵].

فرمول AB_2O_4 نشان داده می‌شوند که در آن A و B به ترتیب در شبکه اکسیژن fcc به ترتیب به چهار وجهی و هشت وجهی اشاره می‌کنند [۳-۱]. این ترکیبات اغلب ساختاری از اسپینل معکوس را تشکیل می‌دهند، به طوری که یون‌های Fe^{3+} محل A را اشغال کرده و یون‌های M^{2+} و Fe^{3+} باقی مانده محل B را اشغال می‌کنند. شناخته شده است که در مقیاس نانو توزیع مجدد یا وارونگی کاتیون‌ها بین سایت‌های چهار وجهی و هشت ضلعی ممکن است رخ دهد [۴،۵]، که باعث می‌شود تحقیقات فریت‌های نانو کریستالی بسیار مورد توجه باشد. همچنین فریت‌ها به دلیل تطبیق پذیری، هزینه کم و عملکرد الکترومغناطیسی بالا در محدوده فرکانس وسیع، مواد مغناطیسی مفیدی هستند. فریت‌های اسپینل به دلیل خواص ویژه مغناطیسی، الکتریکی و نوری جالب‌ترین اکسیدهای مغناطیسی هستند [۶،۷]. در میان فریت‌های مختلف، فریت نیکل در مقیاس نانو یک ماده مغناطیسی نرم با میدان اجبار کم، مقاومت الکتریکی بالا، ضریب انبساط زیاد، مغناطش اشباع بالا، نفوذپذیری بالا و تلفات جریان گردابی کم است. از این رو ماده مناسبی برای کاربردهای مغناطیسی و مغناطیسی نوری است. بر اساس تحقیقات انجام گرفته توسط محققان مختلف مشخص شده است که نانوذرات $NiFe_2O_4$ می‌توانند رفتار فوق پارامغناطیسی از خود در دمای اتاق نشان دهند [۴-۷]. نانوذرات نیکل فریت دارای زیست‌سازگاری خوبی هستند و هنگامی که اندازه آن‌ها از مقدار به خصوصی کوچک‌تر باشد، دارای خواص ابرپارامغناطیسی قوی (رفتار شدید پارامغناطیسی با اشباع بالا، پذیرفتاری بالا، وادارندگی، پسماند صفر) هستند [۸-۱۰].

اندازه ذرات تاثیر زیادی بر رفتار مغناطیسی مواد دارد. با افزایش اندازه ذره، تعداد حوزه‌ها افزایش می‌یابد، بنابراین انرژی مغناطیسی کاهش می‌یابد، در حالی که دیوارهای حوزه بیشتری نیز، تبادل (اندرکنش) و انرژی‌های ناهمسانگردی را افزایش می‌دهند. دیواره‌های حوزه دارای یک پهنای مشخصی هستند و گروهی از اسپین‌های هم جهت را که به شکل هماهنگ عمل می‌کنند در قالب یک ناحیه

انفعالات دافعه کافی در سیستم واکنش است. با توجه به ویژگی های سطح NP عامل دار، نانو کامپوزیت های مغناطیسی عامل دار شده با سورفکتانت را می توان به راحتی به محلول در روغن، محلول در آب تقسیم کرد. با توجه به معرفی ترکیبات آلی، نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده توسط ترکیبات آلی نه تنها دارای خواص مغناطیسی پایه نانوذرات مغناطیسی هستند، بلکه زیست سازگاری خوبی دارند. مولکول های آلی می توانند گروه دیگری مانند آلدئیدها، هیدروکسیل ها، کربوکسیل ها و گروه های آمینه را برای استفاده بیشتر فراهم کنند و می توانند با مواد بیولوژیکی فعال مانند آنتی بادی ها، پروتئین ها، DNA، آنزیم ها و موارد مشابه ترکیب شوند [۱۸].

آنجتا و همکارانش در سال ۲۰۱۷ [۱۹] از تاثیر دمای بازپخت بر ویژگی های ساختاری و مغناطیسی نانوفریت های $NiFe_2O_4$ که به روش سل-ژل تهیه شده بود مشاهده کردند که با افزایش دمای بازپخت اندازه ذرات افزایش یافته و خواص دیگر نانوذرات نیز تغییر می یابد. نیتیکا و همکارانش در سال ۲۰۲۱ [۲۰]، اثر دماهای مختلف بازپخت بر روی خواص ساختاری، نوری و مغناطیسی نانوذرات $ZnFe_2O_4$ تهیه شده با استفاده از روش هم رسوبی مورد بررسی قرار داده و نشان دادند که با افزایش دمای بازپخت، تبلور و اندازه متوسط کریستالیت نانوذرات افزایش یافت و به دلیل افزایش کریستالیت و کاهش کرنش شبکه آن ها را به یک کاندید بالقوه برای استفاده در حسگرها گزارش دادند. از طرفی، طبق منحنی های M-H انتقال فاز مغناطیسی از سوپر پارامغناطیس به فری مغناطیسی مشاهده کردند. دیپاک کومار دینکار و همکارانش در سال ۲۰۱۸ [۱۶]، از گلیسرول و NaOH به ترتیب به عنوان سورفکتانت و عوامل رسوب دهنده برای سنتز نانوذرات مغناطیسی $NiFe_2O_4$ استفاده کردند. طبق تصاویر FESEM، مورفولوژی سطح ترکیبی از شکل کروی و هشت وجهی بسته به غلظت گلیسرول به عنوان سورفکتانت شده است. همچنین، با افزایش غلظت سورفکتانت، دمای کوری و اشباع مغناطیسی نانوذرات افزایش یافته است [۱۶]. گفتنی است در سال های اخیر، ویژگی های ساختاری کامپوزیت های

در ساده ترین حالت طبق شکل (b-۱) فرض می شود که ناهمسانگردی تک محوری موثر وجود دارد که مانند یک سد پتانسیل در مقابل چرخش مغناطش ذره عمل می کند. در یک ذره تک حوزه با ثابت ناهمسانگردی K، حجم V در حضور میدان مغناطیسی خارجی H، انرژی سد پتانسیل با رابطه ۱ داده می شود:

$$E_a = KVs \sin^2(\theta) - \mu B C \cos(\alpha - \theta) \quad (1)$$

که $B = \mu_0 H$ ، در رابطه فوق θ و α به ترتیب زاویه بین بردار مغناطش و میدان اعمالی با محور آسان ذره است، KV انرژی سد پتانسیلی است که در غیاب میدان مغناطیسی اعمالی دو حالت تعادل $\theta = 0$ ، $\alpha = 0$ را از هم جدا می کند.

قابل ذکر است که نانوذرات مغناطیسی خود دارای سطح آبگریز هستند، بنابراین با یکدیگر تعامل خواهند کرد تا خوشه های بزرگ تر با اندازه بزرگ تر را تشکیل دهند، ولی اصلاح سطح توسط سورفکتانت، منجر به کاهش اندازه ذره می شود. از طرفی اصلاح سطح نانوذرات فریت نیکل نه تنها سمیت را کاهش می دهد، بلکه اجازه می دهد تا نانوذرات ها پراکنده شوند [۱۵]. بنابراین، انتخاب سورفکتانت و مقدار مناسب آن برای تنظیم اندازه و مورفولوژی نانوذرات مغناطیسی عامل و فاکتور مهمی می باشد [۱۶]. تکنیک های مختلفی برای تهیه ذرات فریت استفاده می شود، مانند روش احتراق اسید سیتریک، روش سل-ژل، روش تجزیه حرارتی، روش هیدروترمال، روش هم رسوبی [۱۷].

در طول این مدت، بسیاری از محققین علمی، نانوذرات مغناطیسی را مورد مطالعه قرار داده اند تا بتوانند عملکردهای خاص تری داشته باشند و دامنه کاربردها را گسترش دهند. عامل دار کردن سطح ترکیبات آلی بر روی نانوذرات مغناطیسی یک موضوع داغ بوده و کاربردهای بالقوه زیادی دارد. برای جلوگیری از تجمع نانوذرات مغناطیسی، می توان علاوه بر اصلاح مناسب نانوذرات مغناطیسی، حلال مناسبی را نیز برای سیستم واکنش انتخاب کرد و در نهایت یک کلونید پایدار بدست آورد. این عمدتاً به دلیل بدست آوردن فعل و

مدت دو ساعت در آون با دمای 80°C جهت خشک شدن قرار داده شدند. سپس برای بهبود شرایط بلوری، نمونه‌ها به مدت سه ساعت و نیم در کوره تحت دمای 580°C قرار داده شدند. سپس یک نمونه دیگر نیز با سورفکتانت CTAB سنتز گردید به این صورت که محلول‌های نیکل نیترات و آهن نیترات و $0/5$ میلی لیتر اسید تارتاریک ($0/1$ مول بر لیتر) و $0/728$ گرم ستریمونیوم با هم به هم زده شده و اجازه داده شد تا به دمای اتاق ($37-35^{\circ}\text{C}$) و $\text{PH}=10$ برسد و به مدت دو ساعت این فرآیند تحت کنترل قرار گرفت. فرآیند قرار دادن در سانتریفیوژ، آون و کوره مانند نمونه قبلی در اینجا نیز تکرار شد. برای بررسی فوتولومینسانس نمونه‌ها، 15 میلی گرم از هر سه نمونه یعنی نیکل فریت، نیکل فریت اصلاح شده با سورفکتانت CTAB و نیکل فریت بعد از بازپخت به طور جداگانه در ده میلی لیتر اتانول دیسپرس گردید (مقادیر ذکر شده مقادیر بهینه شده هستند).

ساختار نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) ساخت شرکت Panalytical از کشور هلند با مدل X'Pert Pro مورد مطالعه قرار گرفت. برای مطالعه ریخت‌شناسی نمونه‌ها و تهیه تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی (SEM)، از مدل Tescan-MIRA3 FEG SEM ساخت کشور چک استفاده شد. خواص مغناطیسی با استفاده از مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) با مدل MDKF ساخت شرکت مغناطیس دانش پژوه کاشان با اعمال 15 kOe در دمای اتاق بررسی گردید.

۳- نتایج و بحث

ساختار بلوری نانومواد تهیه شده با روش پراش پرتو ایکس مشخصه‌یابی گردید. شکل ۲، الگوهای پراش پرتو ایکس نانوذرات فریت نیکل-سورفکتانت قبل و بعد از بازپخت (تهیه شده در دمای اتاق و مدت زمان ۲ ساعت) را نشان می‌دهد. بطور کلی، NiFe_2O_4 دارای ساختار اسپینل معکوس با یون‌های Ni^{2+} در مکان‌های هشت ضلعی است و یون‌های Fe^{3+} بطور مساوی بین مکان‌های چهارضلعی و هشت ضلعی

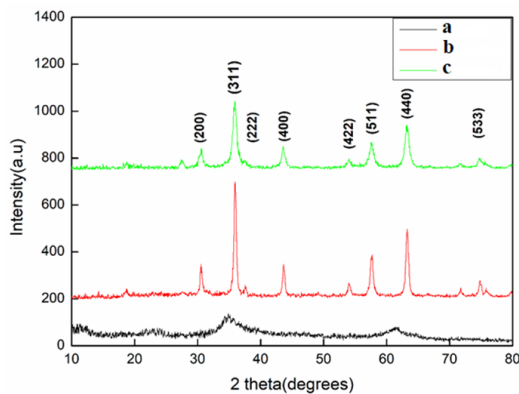
NiFe_2O_4 /اکسید گرافن احیا شده (rGO) به عنوان مواد الکتروود بالقوه برای خازن‌های الکتروشیمیایی هیبریدی با روش هم‌رسوبی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند و اثر نوع سورفکتانت بر رشد نانوذرات NiFe_2O_4 بطور سیستماتیک مورد مطالعه قرار گرفته است. در این میان، از هیدرازین هیدرات به عنوان یک عامل رسوب‌دهنده برای فازهای اکسید و یک عامل احیاکننده برای اکسید گرافن استفاده کرده‌اند [۲۱]. بر اساس اطلاعات نویسندگان، هیچ گزارشی بطور خاص در مورد تاثیر بر خواص ساختاری، اپتیکی و مغناطیسی نانوذرات NiFe_2O_4 به دلیل افزودن CTAB و اسید تارتاریک به ترتیب به عنوان سورفکتانت (عامل پوشاننده) و پایدارکننده در طول سنتز هم‌رسوبی در دسترس نیست. بر اساس اطلاعات موجود، تنها مقالات کمی وجود دارد که تاثیر دمای بازپخت، افزودن سورفکتانت و پایدارکننده را بر روی نانومواد فریت و به ویژه بر فریت‌های نیکل توضیح داده‌اند. در اینجا، سنتز نانوذرات NiFe_2O_4 توسط CTAB و اسید تارتاریک به روش ساده و موثر هم‌رسوبی گزارش داده شده و خواص مغناطیسی نانوذرات NiFe_2O_4 سنتز شده در مناسب‌ترین غلظت سورفکتانت و پایدارکننده مورد ارزیابی قرار گرفت. مغناطیس اشباع (M_s)، اجبار (H_c) و ماندگاری (M_r) تمام نمونه‌ها از اندازه‌گیری M در مقابل H استخراج شده و تغییرات آن‌ها توضیح داده شده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

نانوذرات نیکل فریت پایه با استفاده از محلول‌های نیکل نیترات، آهن نیترات به روش هم‌رسوبی که آسان و مقرون به صرفه می‌باشد سنتز گردید یعنی 10 میلی لیتر $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ($0/4$ مول بر لیتر) با 10 میلی لیتر $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ($0/8$ مول بر لیتر) مخلوط کرده و با استفاده از همزن مغناطیسی (1000 دور در دقیقه) به مدت 2 ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. محلول آماده شده در سانتریفیوژ قرار داده شده و بعد از چند بار چرخیدن با مدت زمان 10 دقیقه در هر مرحله، رسوب در ته ظرف جمع می‌شود. این رسوب با آب مقطر شسته شده و به

$$\beta \cos(\theta) = \varepsilon \times \sin(\theta) + \frac{k\lambda}{D} \quad (۳)$$

که در رابطه ۲ و ۳، D اندازه نانو بلورک‌ها، λ طول موج اشعه ایکس، ε مقدار تنش، β پهنای پیک در نصف بیشینه شدت قله پراش و θ زاویه پراش هستند. در رابطه ۳، $\sin\theta$ را بر حسب $\cos\theta$ رسم می‌کنند و با استفاده از نمودار خط، شیب و عرض از مبدا، مقدار تنش و اندازه بلورک‌ها بدست می‌آیند. اندازه بلورک‌ها با این روش برای هر سه نمونه نیز محاسبه شده و جهت مقایسه، مقادیر بدست از دو روش در جدول ۱ آورده شده است. از جدول ۱ می‌توان مشاهده کرد که بین دو روش در اندازه‌های محاسبه شده برای بلورک‌ها تفاوت‌هایی دیده می‌شود که تمایز دو روش را به وضوح نمایان می‌کند. ولی مقادیر بدست آمده از هر دو روش نشان می‌دهد که پس از افزودن سورفکتانت، اندازه ذرات کاهش یافته و بعد از بازپخت افزایش می‌یابد.



شکل ۲: نتایج پراش پرتوی ایکس برای سه نمونه: (a) قبل از بازپخت، (b) بعد از بازپخت نانوذرات نیکل فریت و (c) بعد از اضافه کردن سورفکتانت.

جدول ۱: اندازه و مقدار تنش بلورک‌های نانومواد ساخته شده به روش هم‌رسوبی.

نام مواد	روش ویلیامسون-هال		متوسط اندازه نانوبلورک‌ها با روش شرر (nm)
	تنش	اندازه نانوبلورک (nm)	

توزیع شده است. شکل (a-۲) مربوط به نانوذرات قبل از بازپخت، (b) مربوط به نانوذرات نیکل فریت بعد از پخت در دمای 580°C ، (c) مربوط به نانوذرات نیکل فریت اصلاح شده توسط CTAB، با پایدارکننده اسید تارتاریک است. پیک‌های پراش اشعه X نانوذرات فریت مطابق با کارت استاندارد به شماره JCPDS 03-0875 مربوط به فاز مکعبی می‌باشد. پهن بودن قله‌ها تاییدی بر نانو بودن نمونه‌ها می‌باشد. با توجه به شکل، رشد ترجیحی در زاویه $2\theta = 35/88^\circ$ می‌باشد. قله موجود در این زاویه متناظر با صفحه میلر (۳۱۱) مربوط به ساختار مکعبی است. قله‌های دیگر به ترتیب در $30/5^\circ$ ، $37/02^\circ$ ، $43/51^\circ$ ، $54/07^\circ$ ، $57/64^\circ$ ، $63/16^\circ$ و $75/01^\circ$ به ترتیب متناظر با صفحات (۲۰۰)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰) و (۵۵۳) می‌باشند که مطابقت خوبی با نتایج قبلی دارند [۲۲].

برای تعیین اندازه بلورک‌های نانومواد چند روش وجود دارد که یکی از آن‌ها، روش دبای شرر (Debye-Scherer) [۲۳] است که با رابطه ۲ داده می‌شود:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (۲)$$

در روش شرر فرض بر این بوده است که فقط پهن شدگی قله‌های الگوی پراش در اندازه بلورک‌ها نقش دارد بنابراین از بررسی سایر عوامل نظیر ناکاملی‌های شبکه بلوری که می‌تواند ناشی از جابه‌جا شدگی شبکه، حضور ناخالصی‌ها، دررفتگی‌های شبکه و ... باشد را در نظر نمی‌گیرید. از آنجایی که این عوامل باعث ایجاد تنش و استرس در شبکه بلوری می‌شوند بنابراین بر پهن شدگی و شدت قله‌های براگ تاثیر دارد. مطابق با رابطه شرر، اندازه ذرات برای نیکل فریت بعد از بازپخت ۱۷ nm، برای نیکل فریت اصلاح شده ۹/۴ nm محاسبه شد. روش دیگر استفاده از رابطه ویلیامسون-هال (Williamson-Hall) [۲۴] است که می‌توان همراه با اندازه بلورک‌ها، میزان تنش در ساختار بلوری را نیز بدست آورد که با رابطه ۳ داده می‌شود:

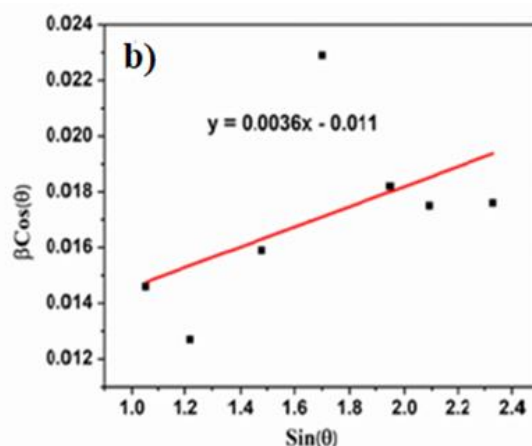
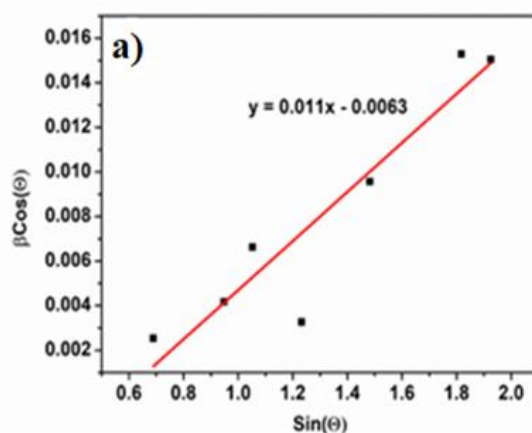
گاف انرژی نمونه‌ها از طریق رابطه ۴ معروف به رابطه Tauc محاسبه شده است:

$$(\alpha h\nu)^2 = K(h\nu - E_g) \quad (4)$$

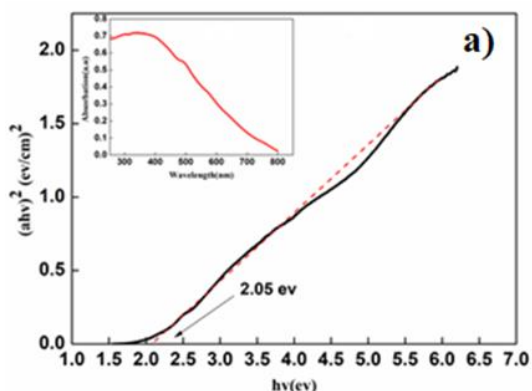
مقدار ضریب جذب اپتیکی α را بدست آورده [۲۵] سپس وابستگی تابعی $(h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ انرژی فوتون رسم می‌گردد. با برون‌یابی قسمت راست آن به ضریب جذب $\alpha = 0$ که نشان‌دهنده گذار اپتیکی مستقیم است، می‌توان گاف انرژی را تخمین زد. نتایج حاصل از چنین محاسباتی در ادامه آمده است. با استفاده از داده‌های جذب یا گسیل می‌توان انرژی و مجذور ضریب جذب در انرژی را طبق رابطه ۴ بدست آورد، سپس نمودار داده‌ها را رسم کرده و هر قسمت از منحنی خطی باشد برون‌یابی می‌شود و مقدار گاف انرژی، طول از مبداء خط راست حاصل از برون‌یابی می‌باشد. شکل ۴، طیف جذب و گاف انرژی نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۴، در طیف جذب نمونه‌ها، یک جذب گسترده مداوم مشاهده می‌شود که با افزایش طول موج به آرامی کاهش می‌یابد. گاف انرژی مربوط به نمونه بعد از اضافه کردن سورفکتانت در مقایسه با نیکل فریت بعد از بازیخت به تدریج افزایش می‌یابد که بر اساس اصل محدودیت کوانتومی [۲۹-۲۶]، نشانه کاهش اندازه نانوذرات است و نتایج ما با کارهای قبلی مطابقت خوبی دارد [۳۰-۳۲].

b	۰/۰۱۱	۲۲	۱۷
c	۰/۰۰۳۶	۱۳/۱۶	۹/۴

اندازه ذرات و تنش طبق شکل (۳-ا) برای نیکل فریت بعد از بازیخت ۲۲-۰/۰۱۱ و (b) برای نیکل فریت اصلاح شده ۱۳/۱۶-۰/۰۰۳۶ محاسبه شد.

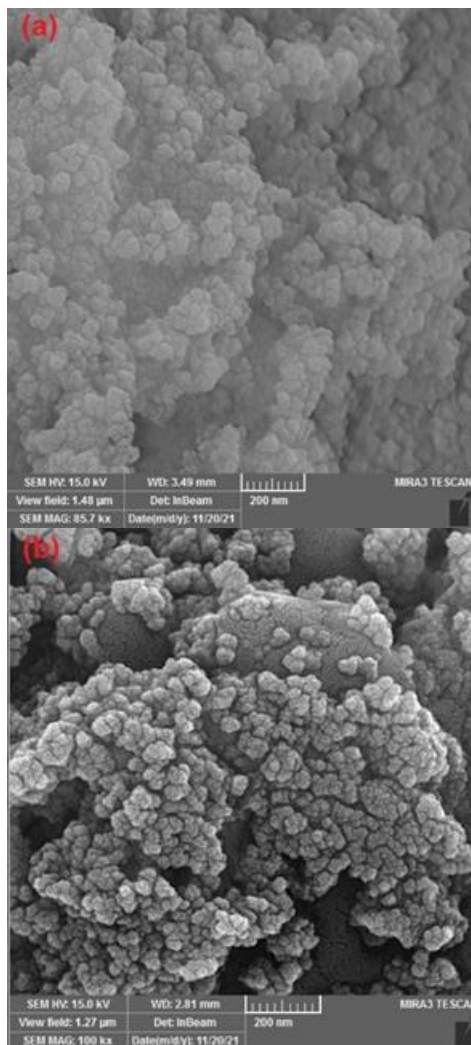


شکل ۳: توزیع اندازه ذرات نمونه‌های (a) بعد از بازیخت و (b) بعد از اضافه کردن سورفکتانت طبق رابطه ویلیامسون.

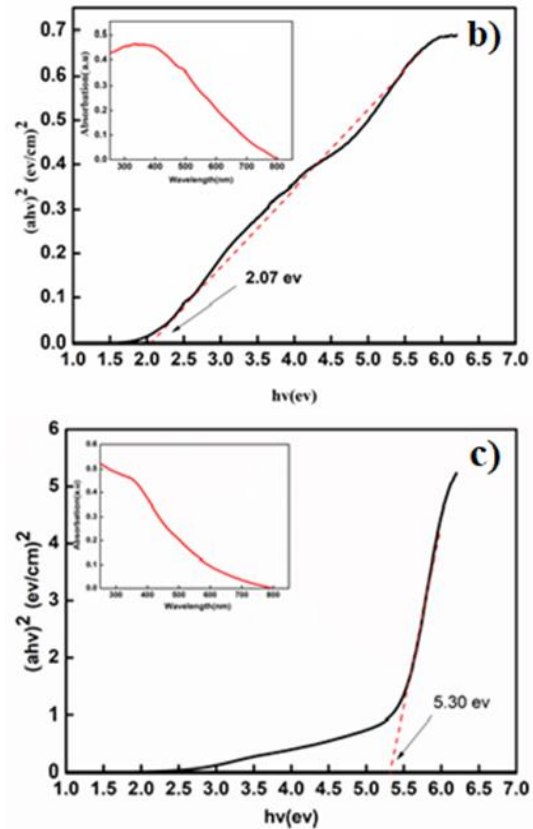


طیف جذب نوری یکی از پارامترهای مهم در مطالعه خواص نوری مواد است. خواص نوری نمونه‌های تهیه شده توسط طیف جذب مرئی-فرابنفش در محدوده طول موج ۸۰۰-۲۰۰ nm بررسی شده است.

نانو مواد تهیه شده از آنالیز عنصری طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) استفاده شده است. نتایج EDX که در شکل ۶ آورده شده است نشان می‌دهد که نیکل فریت بعد از بازپخت (شکل ۶-ا) و نیکل فریت اصلاح شده (شکل ۶-ب) از عناصر Fe، Ni و O، بدون وجود ناخالصی‌های دیگری تشکیل یافته است. همچنین درصد وزنی و اتمی عناصر در شکل ۶ ذکر شده است. با توجه به نتایج بدست آمده از EDX مشاهده می‌شود که سنتز نانو ذرات فریت به درستی انجام یافته است.



شکل ۵: آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ها بعد از (a) بازپخت 580°C نانو ذرات نیکل فریت و (b) اضافه کردن سورفکتانت.



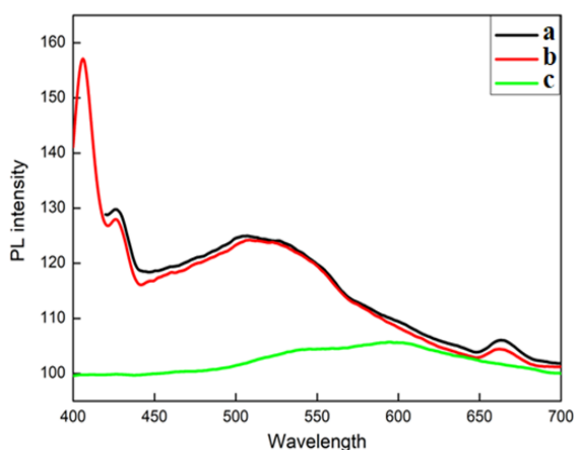
شکل ۴: جذب، گاف انرژی مربوط به: (a) بعد از بازپخت نیکل فریت، (b) نیکل فریت با سورفکتانت و (c) قبل از بازپخت نیکل فریت.

برای مطالعه مورفولوژی مواد سنتز شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده گردید. این تحلیل‌ها ساختار نانومقیاس ذرات کلئیدی سنتز شده را تایید می‌کنند. تصاویر SEM مربوط به نمونه‌ها در شکل ۵ آورده شده است. میکروگراف‌ها تغییراتی را در اندازه دانه و مرز دانه نشان دادند. اندازه این بلورک‌ها در حدود $14/3\text{ nm}$ الی 19 nm مشاهده می‌شوند.

با توجه به شکل (۵-ا) ذرات نانومتری کروی به صورت تقریباً یکنواخت روی سطح به هم چسبیده و ساختار در هم تنیده‌ای را تشکیل داده‌اند ولی در (۵-ب) با اضافه کردن سورفکتانت، ساختار یکنواخت‌تر با تجمع کم مشاهده می‌شود که در خواص سطح نمونه‌ها بسیار موثر خواهد بود [۲۷]. نتایج بدست آمده با نتایج قبلی مطابقت خوبی دارند [۱۶]. همچنین برای بررسی خواص استوکیومتری و خلوص

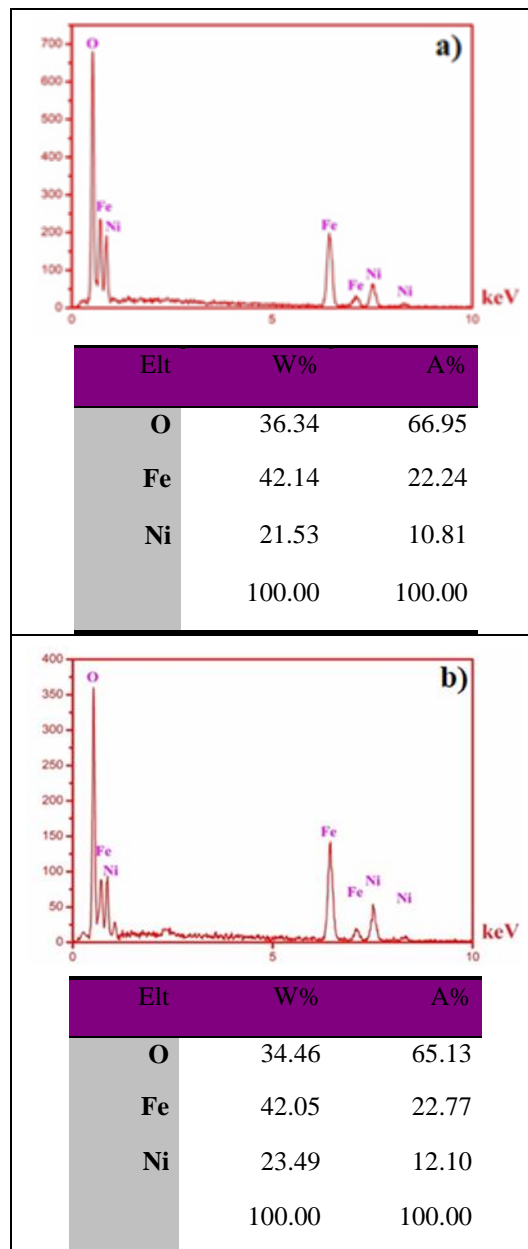
پارامترهای قابل تنظیم را تعیین می کند متکی است، زیرا جذب مواد بیشتر به انرژی و عمق نفوذ نور به طول موج تحریک بستگی دارد.

همان طور که قبلا ذکر شد، طول موج تحریک انتخاب شده برای نمونه بسیار مهم است. برای این نمونه ها (شکل ۷)، طول موج تحریک ۳۸۰ nm بهترین و خوش رفتارترین طیف ها را تولید می کند. همچنین از نمودار مشخص است که باندهای گسیل برای نیکل فریت بعد از بازپخت و اصلاح شده در حدود ۴۰۶، ۴۲۶، ۵۲۰، ۶۶۳ nm مربوط به الکترون های آزاد، انتقال یون های Ni^{2+} در هشت وجهی، انتقال یون های Fe^{3+} ($3d^5 \rightarrow 3d^4 4s$) و Fe^{3+} در چهار وجهی نسبت داده می شوند. همچنین مشاهده می شود که شدت با کاهش اندازه ذرات کاهش می یابد [۲۲] و هر چه شدت کمتر باشد، باز ترکیب الکترون ها و حفره ها کمتر می شود. انتقال شارپ (افزایش یا کاهش) فوتولومینسانس می تواند برای کاربردهایی مانند کاتالیزورها به عنوان پایه کاتالیزور مفید باشد.



شکل ۷: طیف سنجی فوتولومینسانس برای سه نمونه؛ (a) نیکل فریت بعد از بازپخت، (b) نیکل فریت اصلاح شده و (c) نیکل فریت قبل از بازپخت.

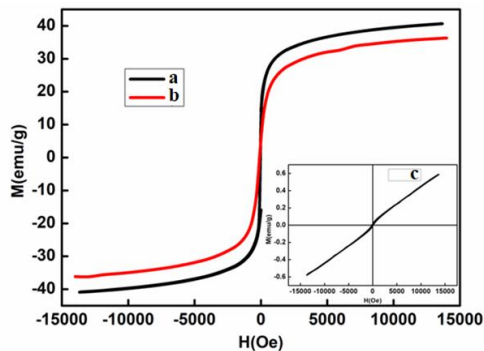
با توجه به پیشرفت تکنولوژی در زمینه مغناطیس و کاربردهای وسیع آن ها در زمینه صنعت، نیاز به ابزاری است که بتوان با استفاده از آن خواص مغناطیسی را بررسی کرد. دستگاه های مغناطیس سنج متفاوتی در این راستا وجود دارد که براساس میزان فرکانس جریان های عبوری به چند دسته



شکل ۸: نتایج مربوط به مشخصه یابی آنالیز عنصری طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX): (a) نیکل فریت بعد از بازپخت و (b) نیکل فریت اصلاح شده.

فوتولومینسانس نانوذرات با یک طیف سنج تحت تابش ۳۸۰ nm طول موج تحریک در دمای اتاق اندازه گیری شد. انتخاب طول موج تحریک در هر اندازه گیری فوتولومینسانس مهم است. انرژی و شدت تحریک تاثیرات عمیقی بر سیگنال فوتولومینسانس خواهد داشت. اگرچه شرایط تحریک باید به دقت در نظر گرفته شود، توانایی روش فوتولومینسانس به شدت به انعطاف پذیری که

فریت‌های اسپینل تأثیر می‌گذارد [۲۴].



شکل ۸: نانوذرات نیکل فریت بعد از بازپخت، (a) نانوذرات نیکل فریت بعد از بازپخت، (b) نیکل فریت با سورفکتانت و (c) نیکل فریت قبل از بازپخت.

۴- نتیجه‌گیری

تهیه نانوذرات با گروه فضایی $Fd3m$ به روش هم‌رسوبی موفقیت‌آمیز بود و مشاهده شد که در دمای اتاق این نانوذرات خواص فوق‌پارامغناطیس از خود نشان دادند. در این مقاله، اصلاح سطح و تأثیر بازپخت بر نانوذرات $NiFe_2O_4$ را بررسی نموده و خواص اپتیکی، مغناطیسی، ساختاری و ریخت‌شناسی این نانو ساختارها با مشخصه‌یابی‌های مختلف اندازه‌گیری شده است. پراش پرتوی ایکس متبلور شدن نانو ساختار نیکل فریت در فاز مکعبی را نشان می‌دهد که اندازه بلورک‌ها در حدود $9/4$ nm الی 22 nm به کمک محاسبات ویلیامسون-هال و شش بدست آمده‌اند یعنی از تجزیه و تحلیل XRD نمونه‌ها با استفاده از CTAB-اسید تارتاریک کاهش شدید اندازه را در مقایسه با نمونه خالص نشان داد. همان‌طور که این اندازه‌ها در تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز قابل مشاهده است. نانو مواد در خلوص بالا تهیه شده‌اند که آنالیز عنصری طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس این ادعا را تأیید می‌کند. طیف جذب هر سه نمونه، گاف انرژی مواد را محدوده مرئی نشان داده است. در نهایت، با توجه به نتایج، مشاهده شد که بازپخت، سورفکتانت بر خواص اپتیکی، مغناطیسی، فوتولومینسانس ذرات تأثیر می‌گذارد.

تقسیم می‌شوند. دستگاه‌های مغناطیس‌سنج به روش‌های مختلف و در شرایط متفاوت دمایی، میدان مغناطیسی و جهت‌گیری نمونه، مغناطش یک نمونه از ماده با ابعاد مختلف را اندازه‌گیری می‌کنند. اساس کار دستگاه مغناطیس‌سنج VSM، قانون القای فارادی می‌باشد که با ارتعاش نمونه و اعمال میدان مغناطیسی به آن، باعث بوجود آمدن یک جریان القایی در سیم پیچ‌های تعبیه شده در دستگاه می‌شود که با مغناطش نمونه متناسب است. با انتقال این جریان القایی به کامپیوتر متصل به دستگاه و نمایش حلقه پسماند، مغناطش نمونه اندازه‌گیری می‌شود. آنالیز ما در دمای محیط و تحت میدان اعمالی از 15 kOe تا 15 kOe صورت گرفته و طبق شکل ۸، نتایج VSM مربوط به نانوذرات نیکل فریت بعد از بازپخت، (b) نانوذرات نیکل فریت با سورفکتانت و (c) نانوذرات نیکل فریت قبل از بازپخت است. اشباع مغناطیسی M_s نانوذرات بعد از بازپخت و افزودن سورفکتانت نه تنها در مقایسه با بالک نمونه (55 emu/g) کاهش یافته بلکه با میل کردن میدان اجباری به صفر از خود خاصیت سوپرپارامغناطیسی را نشان می‌دهند. بر اساس نتایج حاصل از شکل ۸ (a و c)، اندازه‌گیری‌های مغناطیسی تغییری را در M_s و H_c نشان می‌دهند که در اصل می‌تواند به رشد دانه با بازپخت حرارتی نسبت داده شود. از طرفی، کاهش بی‌نظمی سطح و جابجایی احتمالی یون‌های Fe^{3+} از چهار وجهی A به یون‌های Ni^{2+} در مکان‌های B هشت وجهی توسط بازپخت، مغناطش را در نانوذرات افزایش می‌دهد که با نتایج کارهای مشابه مطابقت دارد [۳۱]. از طرفی، همان‌طور که انتظار می‌رفت با اضافه کردن سورفکتانت اندازه ذره‌ها و اشباع مغناطیسی کاهش یافته است، به این دلیل که، سطح این نانوذرات توسط برخی از اسپین‌های نامرتب یا شیب‌دار تشکیل می‌شود که مانع از تراز شدن چرخش هسته در جهت میدان می‌شود، بنابراین M_s نانوذرات کوچک‌تر کاهش می‌یابد [۲۰]. بطور کلی، روش‌های سنتز و اندازه ذرات و بازپخت به طور قابل توجهی بر خواص مغناطیسی بر

مراجع

- [17] S. Laurent, D. Forge, M. Port, *Chemical Reviews*, **108**, 2008, 2064.
- [18] Sh. Liu, B. Yu, S. Wang, Y. Shen, H. Cong, *Advances in Colloid and Interface Science*, **281**, 2020, 102165.
- [19] A. Sangeetha, K. Vijaya Kumar, G. Nanda Kumar, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, **7**, 2017, 19.
- [20] Nitika, A. Rana, V. Kumar, *Applied Physics A*, **127**, 2021, 609.
- [21] V. Kotsyubynsky, V. Boychuk, M. Hodlevska, B. Rachiy, L. Turovska, A. Khopta, *12th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties*, 2022, 1.
- [22] M. Hjiri, N.H. Alonizan, M.M. Althubayti, S. Alshammari, H. Besbes, M.S. Aida, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **30**, 2019, 15379.
- [23] G. Pirgholi-Givi, S. Farjami-Shayesteh, Y. Azizian-Kalandaragh, *Physica B: Condensed Matter*, **575**, 2019, 311572.
- [24] G.K. Williamson, W.H. Hall, X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metallurgica*, **1**, 1953, 22.
- [25] E. Filippo, G. Micocci, A. Tepore, T. Siciliano, *Journal of Crystal Growth*, **336**, 2011, 101.
- [26] S.K. Sena, M.H. Babub, T.Ch. Paulc, Md.S. Hossaind, M. Hossaine, S. Duttaf, M.R. Hasang, M.N. Hossainh, M.A. Matinh, M.A. Hakimh, P. Balac, *AIP Advances Chemical Physics Collection*, **11**, 2021, 129.
- [27] M.S. Hossain, S.M. Hoque, S.I. Liba, S. Choudhury, *AIP Advances*, **7**, 2017, 105321
- [28] K.B. Sapnar, V.N. Bhoraskar, S.D. Dhole, Proc. 2011 Part. Accel. Particle Accelerator, *24th Conference (PAC'11)*, 2011, 2166.
- [29] S. Joshi, M. Kumar, S. Chhoker, Mukesh Jewariya, V.N. Singh, *Journal of Molecular Structure*, **1076**, 2014, 55.
- [30] M. Srivastava, A.K. Ojha, S. Chaubey, A. Materny, *Journal of Alloys and Compounds*, **481**, 2009, 515.
- [31] W.E. Pottker, R. Ono, M.A. Cobos, A. Hernando, J.F.D.F. Araujo, A.C.O. Bruno, S.A. Lourenço, E. Longo, F.A.La. Porta, *Ceramics International*, **44**, 2018, 17290.
- [32] K.K. Bharathi, R.S. Vemuri, C.V. Ramana, *Chemical Physics Letters*, **504**, 2011, 202.
- [1] M.K. Satheeshkumar, E.R. Kumar, Ch. Srinivas, N. Suriyanarayanan, M. Deepty, C.L. Prajapat, T.V.Ch. Rao, D.L. Sastry, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **469**, 2019, 691
- [2] A.H. Oh, H.Y. Park, Y.G. Jung, S.C. Choi, G.S. An, *Ceramics International*, **46**, 2020, 10723.
- [3] S.J. Salih, W.M. Mahmood, *Heliyon*, **9**, 2023, e16601.
- [4] A. Soufi, H. Hajjaoui, R. Elmoubarki, M. Abdennouri, S. Qourzal, *Applied Surface Science Advances*, **6**, 2021, 100145.
- [5] S.B. Narang, K. Pubby, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **519**, 2021, 167163.
- [6] V. Anjana, S. John, P. Prakash, A.M. Nair, A.R. Nair, S. Sambhudevan, B. Shankar, *In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **310**, 2018, 012024.
- [7] M. Ahmad, M.A. Khan, A. Mahmood, S.S. Liu, A.H. Chughtai, W.C. Cheong, B. Akram, G. Nasar, *Ceramics International*, **44**, 2018, 5433.
- [8] P. Priyadharshini, P.A. Shobika, P. Monisha, S.S. Gomathi, K. Pushpanathan, *Journal of the Australian Ceramic Society*, **58**, 2022, 1455.
- [9] J. Hwang, M. Choi, H.S. Shin, B.K. Ju, M. Chun, *Applied Sciences*, **10**, 2020, 6279.
- [10] S.A.H. Tabrizi, *Journal of Particle Science and Technology*, **8**, 2022, 79.
- [11] S. Ruiz-Gomez, L. Perez, A. Mascaraque, B. Santos, F. El Gabaly, A.K. Schmid, J. de la Figuera, *Nanoscale*, **15**, 2023, 8313.
- [12] A.P. Guimaraes, A.P. Guimaraes, *Principles of Nanomagnetism*, **27**, 2017, 1.
- [13] M. Kalubowilage, K. Janik, H. Bossmann, *Applied Sciences*, **9**, 2019, 2927.
- [14] G. Podaru, V. Chikan, *Royal Society of Chemistry: London*, **26**, 2017, 1.
- [15] M. Mehrmohammadi, *Nanotechnology*, **22**, 2011, 125.
- [16] D.K. Dinkar, B. Das, R. Gopalan, B.S. Dehiya, *Materials Chemistry and Physics*, **218**, 2018, 7.