

سنتز نانوذرات مغناطیسی مگنتیت (Fe_3O_4) و بررسی خواص اپتیکی آن‌ها

فاطمه علوی و اسماعیل ساعی‌ور ایرانی‌زاد

گروه فیزیک ماده چگال، بخش فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، صندوق پستی ۱۴۱۱۵-۱۷۵

چکیده - در این مطالعه، نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) با روش شیمیایی هم‌رسوبی سنتز شدند، که در یکی از نمونه‌ها از سورفکتانت سدیم اولئات استفاده شد، و در نمونه‌ی دیگر Fe_3O_4 خالص سنتز شد. نانوذرات مگنتیت با روش‌های پراش سنجی پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی تبدیل فوری فروسرخ ($FTIR$)، طیف سنجی جذب مرئی - فرابنفش ($UV-Visible$) و آزمون مغناطیس سنجی (VSM) مشخصه‌یابی شدند. با استفاده از الگوهای پراش (XRD) طیف‌های ($FTIR$) شکل‌گیری نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) در نمونه تأیید می‌شود. تصاویر SEM نشان داد که اندازه‌ی میانگین نمونه‌ی نانوذرات مگنتیت خالص حدود ۸۰ نانومتر و نمونه‌ی نانوذرات مگنتیت پوشیده شده با سورفکتانت سدیم اولئات حدود ۴۰ نانومتر می‌باشد. در نمونه‌ای که از سورفکتانت سدیم اولئات استفاده شده است، نسبت به نمونه‌ای که مگنتیت خالص سنتز شده، کلوخه شدن نانوذرات کمتر و اندازه‌ی نانوذرات کوچکتر می‌باشد. مورفولوژی ذراتی که با سدیم اولئات پوشش داده شده است، تقریباً کروی است، و توزیع اندازه ذرات تا حدودی یکنواخت می‌باشد. به کمک نتایج بدست آمده از آنالیز ($UV-Vis$) و به کمک رابطه‌ی تاک گاف نواری انرژی نانوذرات سنتز شده حدود ۲.۵ الکترون ولت بدست آمد.

کلید واژه - نانوذرات مگنتیت، مشخصه‌یابی اپتیکی Fe_3O_4 ، هم‌رسوبی

Synthesis of magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) and study of their optical properties

Fatemeh Alavi and Esmail Saievar

Condensed matter Physics Group, Department of Physics, Tarbiat Modares University,

Tehran, P.O. Box 14115-175 I.R Iran

In this study, magnetite(Fe_3O_4) nanoparticles with a size range of 40 nm were prepared by the modified controlled chemical co-precipitation method. In the process, surfactant (sodium oleate) was used to attain ultrafine, nearly spherical and well-dispersed Fe_3O_4 nanoparticles. The size of nanoparticles were determined by particle size analyzer. The magnetite nanoparticles was characterized by X-ray powder diffraction (XRD) analysis, scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectrometer ($FTIR$), $UV-Visible$ absorption spectroscopy and vibrating sample magnetometer (VSM). The results showed that the Fe_3O_4 nanoparticles coated by sodium oleate had a more uniform Size Distribution, smaller size and better dispersion than the pure magnetite nanoparticles. On the other hand, The morphology of particles coated with sodium oleate was spherical and the aggregation effect is low. The results obtained from the ($UV-Vis$) absorption spectroscopy and Tauc relation showed the band gap of nanoparticles was about 2.5eV.

Keywords: magnetite nanoparticles, Optical Characterization of Fe_3O_4 , co-precipitation method

۱- مقدمه

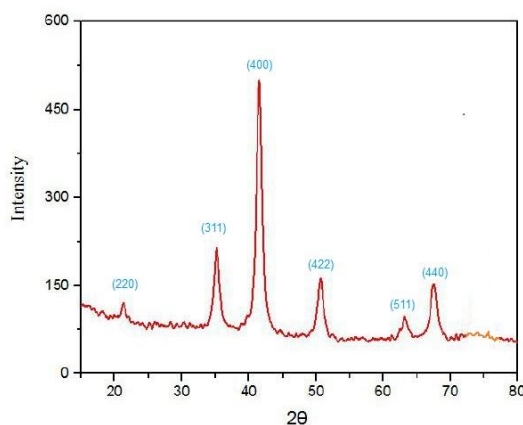
نانوذرات اکسید فلزی، به دلیل خواص ویژه‌ی نوری خود در سال‌های اخیر در کاربردهای نوری و الکترونیکی مختلف بسیار مورد توجه می‌باشند. تغییر در اندازه‌ی نیم‌رساناها و فلزات، باعث تغییرات زیادی در خواص نوری آن‌ها مثل رنگ و شکاف انرژی می‌شود. زیرا با کاهش ابعاد ساختار الکترونیکی و ترازهای انرژی به‌خصوص تراز رسانش و پایین‌ترین تراز خالی تغییرات زیادی خواهند داشت. ازطرفی جذب و نشر نوری حاصل از گذار بین این نوارها با تغییر فاصله‌ی بین آن‌ها تغییر داشته و باعث تغییر در خواص نوری خواهد شد [1-3]. امروزه روش‌های مختلفی برای تولید نانوذرات اکسید فلزی مانند هم‌رسوبی، هیدروترمال، سل ژل، میکرومولسیون وجود دارد که در این بین، هم‌رسوبی یکی از متداول‌ترین و قابل کنترل‌ترین روش‌ها می‌باشد [۴]. در این روش از مواد قلیایی و به‌طور معمول از سدیم هیدروکسید و یا آمونیاک برای تولید نانوذرات اکسید آهن استفاده می‌کنند. اندازه نانوذرات اکسید آهن در این روش به عوامل مختلفی از جمله نسبت مولی نمک‌های آهن، نوع نمک و ماده قلیایی مورد استفاده، نسبت ترکیب آن‌ها، سرعت مخلوط کردن، میزان pH، درجه حرارت و حضور نیتروژن بستگی دارد [۵]. در این پژوهش نانوذرات مگنتیت به روش هم‌رسوبی سنتز شدند، و در سنتز آن‌ها برای جلوگیری از کلوخه شدن این نانوذرات و کنترل سایز آن‌ها از سورفکتانت سدیم اولئات استفاده شد.

۲- مواد و روش‌ها

سدیم اولئات، کلرید آهن (II) چهارآبه ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)، کلرید آهن (III) شش آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) آمونیاک از sigma chemical company خریداری شدند. ابتدا ۱.۹۹ گرم از $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و ۵.۴۱ گرم از $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ با نسبت مولی ۱:۲، در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه و در حضور نیتروژن استیرر شد. محلول حاصله ۳۰ دقیقه در دمای اتاق استیرر شد تا به محلول همگن نارنجی رنگی تبدیل شد. سپس سورفکتانت سدیم اولئات به محلول اضافه شد. وقتی دمای محلول به 50°C رسید، محلول تازه‌ای از هیدروکسید آمونیوم (100ml, 6.4M)

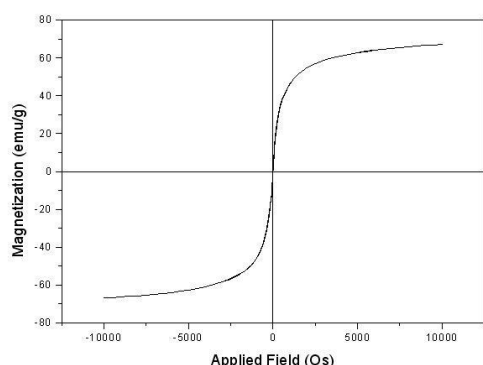
بصورت قطره قطره به محلول اضافه شد. در طی فرآیند اضافه کردن آمونیاک، محلول بتدریج از نارنجی به قهوه‌ای و سپس به سیاه زغالی تغییر رنگ یافت. که نشان‌دهنده‌ی تشکیل نانوذرات Fe_3O_4 است. بعد از آن که pH محلول به ۱۱ رسید، اضافه کردن آمونیاک قطع شد. و محلول بمدت ۳۰ دقیقه تحت استیرر شدید و گاز نیتروژن قرار گرفت. در نهایت نانوذرات مگنتیت با چرخه تکراری سانتریفیوژ و دیسپرس مجدد در آب دیونیزه و اتانول شسته شدند. در نهایت رسوب نانوذرات بمدت ۲۴ ساعت در دمای 40°C در آون خلاء خشک شدند.

۳- نتایج و بحث



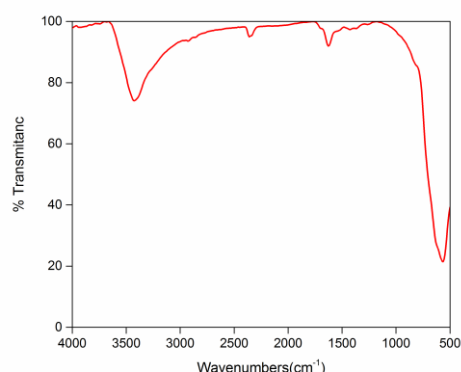
شکل ۱) الگوی پراش پرتو X نانوذرات مگنتیت

شکل ۱ نشان دهنده‌ی الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) اکسید آهن سنتز شده می‌باشد. در این الگو ۶ قله‌ی پراش در زوایای (2θ) 21.29° ، 35.05° ، 41.35° ، 50.44° ، 63.10° و 67.28° وجود دارد، که متناظر با صفحات بلوری نشان داده شده در شکل می‌باشند. الگوی پراش اشعه‌ی ایکس Fe_3O_4 منطبق با الگوی مرجع خود با کد شناسایی (JCPDS No.82-1533) می‌باشد. میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها ۲۲ نانومتر است، که بر حسب محاسبات رابطه‌ی شرر بدست آمد. همه‌ی پیک‌ها براساس استانداردهای JCPDS جای‌گذاری شدند، که نشان دهنده‌ی سنتز صحیح نانوذرات مگنتیت می‌باشد.



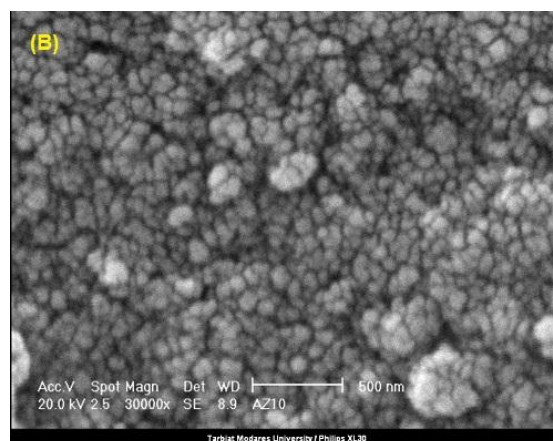
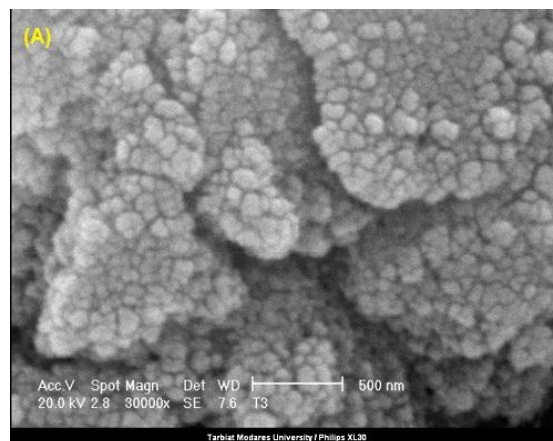
شکل ۳) چرخه پسماند نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 تولید شده به روش هم‌رسوبی

برای اندازه‌گیری مغناطش نمونه در دمای اتاق از یک دستگاه VSM استفاده شد. در شکل ۳ چرخه های پسماند مگنتیت در دمای اتاق آورده شده است. مغناطش اشباع نانوذرات سنتز شده برابر 70 emu/g شد.



شکل ۴) طیف FTIR نانوذرات اکسید آهن Fe_3O_4

نمودار FTIR نانوذرات اکسید آهن در شکل ۴ نشان داده شده است. پیک ظاهر شده در 3425 cm^{-1} به پیوند کششی OH^- نسبت داده می‌شود، که دلیل آن جذب OH^- توسط نانوذرات Fe_3O_4 است. پیک ظاهر شده در 566 cm^{-1} به پیوند ارتعاشی Fe-O در Fe_3O_4 نسبت داده می‌شود [۶، ۷].

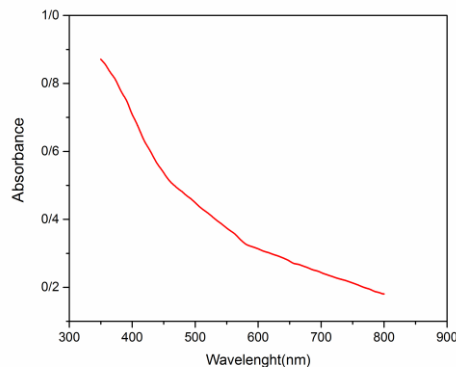


شکل ۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانوذرات مگنتیت خالص (A) و نانوذرات مگنتیت پوشش داده شده با سورفکتانت سدیم اولئات (B)

در شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مربوط به دونه‌های سنتز شده از نانوذرات مگنتیت نشان داده شده است، که تصویر (A) مربوط به نانوذرات خالص مگنتیت و تصویر (B) مربوط به نانوذرات مگنتیت پوشش داده شده با سورفکتانت سدیم اولئات می‌باشد. این تصاویر نشان دادند که ذرات مگنتیت خالص سنتز شده اندازه‌ای حدود 80 nm دارند در حالی که ذرات مگنتیت پوشش داده شده با سورفکتانت، دارای اندازه‌ی حدود 40 nm می‌باشند. از نظر مورفولوژی هر دو کروی می‌باشند، اما ذرات نمونه‌ای که در آن سورفکتانت به کار رفته است یکنواخت‌تر، و اثر کلوخه شدن در آن‌ها کمتر می‌باشد.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش دو نمونه از نانوذرات اکسید آهن Fe_3O_4 به روش هم رسوبی سنتز شد. در نمونه‌ی اول نانوذرات مگنتیت خالص و در نمونه‌ی دوم نانوذرات پوشش داده شده با سورفکتانت سدیم اولئات سنتز شد. اندازه‌ی ذرات نمونه‌ی اول حدود ۸۰ نانومتر و نمونه‌ی دوم ۴۰ نانومتر است. پیک ظاهر شده در 566cm^{-1} به پیوند ارتعاشی Fe-O در Fe_3O_4 را تأیید می‌کند. باتوجه به نتایج آنالیز UV-Vis گاف انرژی نانوذرات سنتز شده حدود ۲.۵ الکترون ولت بدست آمد.

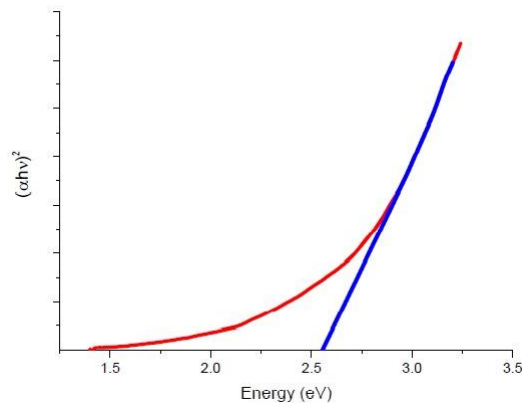


شکل (۴) نمودار UV-Vis مربوط به نانوذرات اکسید آهن Fe_3O_4

۵- مراجع

۱. Kelly, K.L., et al., *The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment*, 2003, ACS Publications.
۲. Kelsall, R., I.W. Hamley, and M. Geoghegan, *Nanoscale science and technology*. 2005: John Wiley & Sons.
۳. Turkki, T., *Studies on preparation and properties of nanophase metal oxides*, 1999, Materialvetenskap.
۴. Sun, Y.-k., et al., *Synthesis of nanometer-size maghemite particles from magnetite. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004. **245**(1): p. 15-19.
۵. Gregorio-Jauregui, K.M., et al., *One-step method for preparation of magnetic nanoparticles coated with chitosan. Journal of Nanomaterials*, 2012. **2012**: p. 4.
۶. Cornell, R.M. and U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. 2003: John Wiley & Sons.
۷. Ma, M., et al., *Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003. **212**(2): p. ۲۲۶-۲۱۹.
۸. Tauc, J., R. Grigorovici, and A. Vancu, *Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. physica status solidi (b)*, 1966. **15**(2): p. 627-637.

همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، جذب نانوذرات Fe_3O_4 به‌ازای طول موج‌های محدوده‌ی ۴۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر کاهش می‌یابد. نانوذرات اکسید آهن مگنتیت در محدوده‌ی طیف مرئی (محدوده‌ی طول موج‌های ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر) بصورت خطی بوده، و هیچ پیک رزونانس پلاسمونی ندارند.



شکل (۵) تعیین گاف انرژی اپتیکی به کمک رابطه‌ی تاک

در شکل (۵) گاف نواری انرژی نانوذرات سنتز شده، به کمک رابطه‌ی تاک رسم شده است [۸]. طبق نمودار بالا گاف نواری انرژی نانوذرات ۲.۵ الکترون‌ولت بدست آمد. از طرفی گاف انرژی نیمه رساناها بین ۰-۳ eV می‌باشد، که نشان دهنده‌ی نیمه رسانا بودن نانوذرات مگنتیت می‌باشد.