

ساختار و خواص اپتیکی فیلم‌های نازک نانوذرات مگهمایت γ -Fe₂O₃

تهیه شده به روش هم‌رسوبی شیمیایی

احسان پارسیان‌پور، داوود رئوفی، محمد غلامی، فریدون سموات

گروه فیزیک - دانشگاه بوعلی سینا - همدان

ژیلا امینی

گروه فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف - تهران

نیما شهبازی

گروه فیزیک - دانشگاه تربیت مدرس - تهران

(دریافت مقاله: ۹۳/۰۶/۱۹ - پذیرش مقاله: ۹۳/۰۹/۱۶)

چکیده

در این تحقیق ابتدا با استفاده از روش هم رسوبی شیمیایی، نانوذرات مغناطیسی مگهمایت سنتز و سپس با بهره گیری از روش اسپری پایرولیز، نمونه های لایه نشانی شده روی شیشه سفید در دماهای ۴۰۰، ۴۵۰، ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس بازپخت شدند. خواص اپتیکی، ساختاری و مورفولوژی سطح آنها به ترتیب توسط طیف سنجی ماورای بنفش - مرئی (UV-vis)، طیف مادون قرمز (IR)، آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج بیانگر این هستند که با افزایش دمای بازپخت، اندازه‌ی نانوذرات رشد یافته، گاف انرژی و درصد جذب در لایه‌های نازک بازپخت شده کاهش می‌یابد. همچنین ساختار بلوری مواد، از حالت کلوخه-ای به شکل کروی نزدیکتر شده است.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات مگهمایت، هم‌رسوبی شیمیایی، لایه‌های نازک، اسپری پایرولیز.

Structural and Optical Properties of Maghemite γ -Fe₂O₃ Nanoparticles Thin Films Synthesized by Chemical Co-Precipitation

Ehsan Parsianpour, Mohammad Gholami, Fereydoun Samavat

Department of Physics, Hamadan University of Bu-Ali Sina, Hamadan, postal code 65174

Jila Amini

Department of Physics, Sharif University of Technology, Tehran

Nima Shahbazi

Department of Physics, Tarbiat Modares University, Tehran

(Received 10 Sep 2014, accepted 7 Dec 2014)

Abstract

In this study, initially maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles were synthesized by using of the chemical co-precipitation technique and then the deposited samples were annealed on white glass at the temperatures of 400, 450, 500, 550 and 600 °C by spray pyrolysis technique. Their optical properties were investigated by Ultraviolet-visible (UV-vis) spectrometer and structural properties of samples were characterized by infrared (IR) spectrum and X-ray diffraction (XRD). Surfaces morphology of samples was investigated by scanning electron microscopy (SEM) technique. The results obtained from this study show that by increasing the annealing temperature of the nanoparticles, the particle sizes have grown. This is due to decreases in optical band gap in annealed samples of maghemite nanoparticles. Percent of wavelengths absorbance in the ultraviolet region has been decreased and has been shifted toward visible. Moreover, crystalline structures of materials have been more regulated and deformed from hunk shape to spherical shape.

Keywords: Maghemite nanoparticles, Chemical co-precipitation, Thin films, Spray pyrolysis.

E-mail of corresponding author: e_parsi67@yahoo.com.

مقدمه

خواص مغناطیسی نانوذرات بوسیله فاکتورهای زیادی تعیین می شود. عوامل کلیدی برای ذرات با ساختار ناهمگن از جمله ترکیب شیمیایی، نوع و درجه نقص شبکه بلوری، اندازه، شکل و مورفولوژی ذرات در تعیین خواص مغناطیسی نانوذرات بسیار موثرند. با تغییر اندازه، شکل، ترکیب شیمیایی و ساختار نانوذرات می توان حدود خواص مغناطیسی مواد را بر اساس آنها کنترل کرد [۱،۲]. نانوذرات فلزی خاصیت مغناطیسی بیشتری نسبت به اکسیدهای فلزی دارند، خواص مغناطیسی نانوذرات فلزی بستگی به میزان اکسایش در سطح آنها دارد. از جمله فلزاتی که دارای خاصیت مغناطیسی هستند می توان آهن، کبالت و نیکل را نام برد که هم خودشان و هم اکسیدشان در تکنولوژی امروز بسیار مورد توجه اند [۳]. اکسید آهن به عنوان الکتروود در باتری‌های خشک و قلبیایی استفاده می شود و حتی به عنوان کاتد در محلول الکترولیز آب شور هم بکار می رود [۳]. بطور کلی خواص فیزیکی و مورفولوژی مواد به ویژه فلزات، در حالت نانو تفاوت بسیاری با خواص آن در حالت کُپه‌ای دارد [۴].

خواص لایه‌های نازک به شدت به ریزساختار آنها مانند مورفولوژی، اندازه ذرات وابسته است [۵]. یکی از مهم‌ترین این ویژگی‌ها در لایه‌نشانی مورفولوژی لایه است که بر روی خواص نوری نیز تاثیر مستقیم دارد. نانوذرات فلزی به دلیل خواص اپتیکی، الکترونیکی و کاتالیزوری ویژه‌ای که دارند، کاربردهای فراوانی در صنایع مختلف از جمله صنایع نظامی، صنایع تغذیه، صنایع تزئینی، ارتباطات، الکترونیک، ساخت آینه‌ها بخاطر بازتابندگی بسیار بالا، ساخت سلول‌های خورشیدی و میکروالکترونیک‌ها دارند [۶-۱۰]. بطور کلی ۱۶ نوع ترکیب شناخته شده از اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن وجود دارد که برخی از آنها در زیر آورده شده است: ویوستایت (آهن ۲ اکسید، FeO)، مگنتایت (آهن ۲-۳ اکسید، Fe_3O_4)، آهن ۳ اکسید

(Fe_2O_3)، همتایت (فاز آلفا، $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)، (فاز بتا $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$)، مگهمایت (فاز گاما، $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) و فاز اپسیلون ($\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) در میان این اکسیدها، آهن ۳ اکسید (Fe_2O_3) بسیار مورد توجه است. بتازگی برای Fe_2O_3 پذیرفتاری مغناطیسی اپتیکی غیر خطی بسیار بزرگی از مرتبه ۳ یافت شده است این اکسید خواص کاتالیزوری مفیدی برای تثبیت گاز نیتروژن از خود نشان می دهد. کاربردهایی در فرآیندهای صنعتی از قبیل آب زدایی، اکسایش دارد. این اکسید خود از چهار فاز متفاوت آلفا، بتا، گاما و اپسیلون با ویژگی‌های منحصر به فرد تشکیل شده است. فاز گامای این اکسید $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، مگهمایت نام دارد که ساختاری کریستالی و ایزومتریک داشته و مغناطیسی است. معروفترین این اکسیدها همتایت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)، مگهمایت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) و مگنتایت (Fe_3O_4) است. مقاومت مغناطیسی مگنتایت در اشکال مختلف، به خوبی درک شده است. همتایت، نیز به علت داشتن خواص مغناطیسی نامنظم و پارازیتی، شناخته شده است. همتایت در رنگدانه‌های قرمز، عوامل ضد زنگ، سنسورهای گازی برای آشکارسازی گازهای قابل اشتعال و ابزارهای الکتروکرومیک مورد استفاده قرار می گیرد. در میان این سه اکسید معروف، همتایت و مگهمایت در سنسورهای گازی کاربرد زیادی دارند [۱۱-۱۶]. البته مکانیزم این سنسورها در هر دو مورد یکسان نیست. در $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به صورت جابه جایی بین Fe^{+2} و Fe^{+3} ولی در $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به سبب رسانایی سطحی است، زیرا اکسایش کاتالیزی از کاهش گازها با جذب شیمیایی اکسیژن در ارتباط با انواع یا اجزاء از قبیل O-1 یا O-2 رخ می دهند [۱۷،۱۸]. مگهمایت نیز در ابزار ضبط مغناطیسی با چگالی بالا استفاده می شود. در این تحقیق تاثیر دمای زیر لایه بر خواص نانوذرات مگهمایت از جمله ویژگی ساختاری لایه‌های نازک مگهمایت $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، خواص اپتیکی، خصوصیات فیزیکی و مورفولوژی لایه‌ها، به ترتیب توسط آزمون اشعه (XRD)

کم کم در دیواره ظرف ته‌نشین می‌شود (شکل ۱ سمت راست)). (۶): به محلول زیر هود، اسیدکلریدریک ۰/۱ مولار (HCl, 0.1M) اضافه می‌شود. (۷): محلول بدست آمده، در داخل بشر (۵۰۰ میلی لیتر) ریخته می‌شود سپس آب مقطر اضافی آن دور ریخته می‌شود. ماده موجود در ته ظرف که بصورت مگه‌مایت لیکوئیدی یا قیری شکل است، درون آن یا خشک‌کن، به مدت ۱۵ تا ۲۰ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس قرار داده می‌شود تا آب اضافی آن کاملاً تبخیر شود. و در نهایت با تراشیدن دیواره بشر، نانوذرات مگه‌مایت که به رنگ قهوه ای سوخته هستند، بصورت پودر بدست می‌آیند. (شکل ۱ سمت چپ)).



شکل ۱. فرآیند ته‌نشینی نانوذرات مگه‌مایت به کمک یک آهنربا (سمت راست) پودر نانوذرات مگه‌مایت (سمت چپ)

عملیات لایه‌نشانی

برای ساخت لایه‌های نازک و لایه‌نشانی نانوذرات مگه‌مایت از روش اسپری پایرولیز استفاده شد. این تکنیک شامل اسپری کردن محلول بدست آمده از نانو ذرات روی یک زیرلایه شیشه‌ای سفید به ضخامت ۱/۲ میلی‌متر با ابعاد ۲۵ در ۷۶ میلی‌متر است که در این کار زیرلایه در دماهای ۴۰۰، ۴۵۰، ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار دارد. در این روش از یک گاز حامل برای اسپری کردن محلول مورد نظر استفاده می‌شود. دستگاه

IR, X طیف سنجی ماورای بنفش مرئی (UV-vis) و SEM بررسی شدند.

مواد و روش‌ها

مواد استفاده شده در این آزمایش عبارت‌اند از: اسید-کلریدریک ۲ مولار (HCl, 2mol)، آهن کلراید ۶ آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، آهن کلراید چهار آبه ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) سدیم سولفات شش آبه ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، آمونیاک ۰/۰۸۵ مولار ($\text{NH}_3, 0.085\text{mol}$)، اسید کلریدریک ۰/۱ مولار (HCl) همگی تهیه شده از شرکت مرک آلمان هستند. آب مقطر، استون شستشو و متیل-الکل (متانول CH_3OH) به عنوان حلال از شرکت کیان کاوه آزما و شیشه (lam) به عنوان زیرلایه از نوع آلمانی برای لایه‌نشانی نانوذرات.

روش ساخت

مراحل ساخت نانوذرات مگه‌مایت در هفت مرحله انجام شد:

- ابتدا به میزان ۱/۲۶ گرم از سدیم سولفات (Na_2SO_3) با آب مقطر حل می‌شود تا مایع شفاف بی‌رنگی بدست آید. (۲): سپس به مقدار ۵/۴ گرم از آهن کلراید ۶ آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) با اسید کلریدریک ۲ مولار (HCl, 2M) ترکیب کرده محلولی به رنگ زرد تیره بدست می‌آید. (۳): ۹cc از محلول بدست آمده به همراه ۳۱cc آب مقطر به مدت ۵ دقیقه یا بیشتر در دستگاه آلتراسونیک قرار داده می‌شود تا محلول کاملاً حل شود. به آن ۶ cc از محلول سدیم سولفاتی را که در مرحله اول بدست آمده بود اضافه می‌شود. محلول زرد رنگ شفافی بدست می‌آید. (۴): محلول زرد رنگ با ۴/۲ گرم از آهن کلراید چهار آبه ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) به همراه اسید کلریدریک ۲ مولار (HCl, 2M) ترکیب می‌شوند. (۵): به محلول بدست آمده ۲۴۰cc آمونیاک ۰/۰۸۵ مولار ($\text{NH}_3, 0.085\text{mol}$) اضافه کرده سپس محلول درون ظرف در مجاورت یک آهن‌ربا قرار داده می‌شود. چون محلول خاصیت مغناطیسی دارد،

جمله درصد عناصر موجود در نمونه را می‌دهد و برای مشخص کردن ترکیب عنصری نمونه در ماده بکار می‌رود.

نتایج و بحث

نتایج آزمایش با XRD

تصویر ۲ نشان می‌دهد که اول: نانوذرات مگه‌مایت دارای ساختاری کریستالی هستند. دوم: در زوایای $30/2$ ، $35/7$ ، $43/35$ ، $53/75$ ، $57/4$ و $62/7$ پیک‌های صفحات بلوری نانوذرات مگه‌مایت، به ترتیب در (022) ، (311) ، (004) ، (422) ، (333) و (044) مشاهده شدند که در تطابق با مقالات و نمونه استاندارد الگوی پراش اشعه X این نانوذرات است [۲۰، ۱۹].

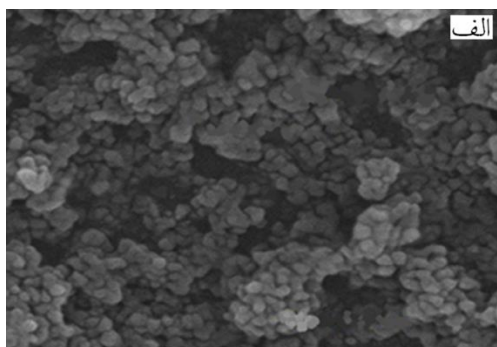
مفیدترین الگو برای استفاده از روش XRD در محاسبه اندازه متوسط دانه، استفاده از عرض پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع است. پهنای پیک در نصف ارتفاع به تعداد صفحات انعکاس‌دهنده کریستالی بستگی دارد. فرمول شرر، اندازه متوسط دانه کریستالی را بر حسب پهنای پیک پراش (تفرق) اشعه X در نصف ارتفاع و سایر شرایط پراش می‌دهد:

$$D = 0.89\lambda / Bp \cos\theta$$

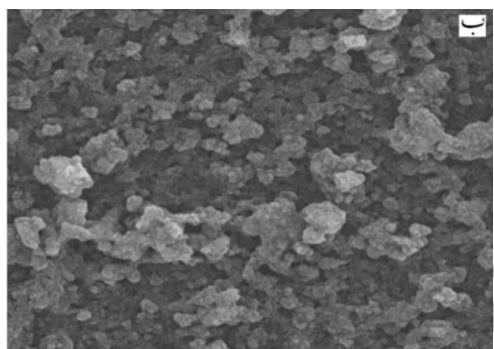
دانه (نانومتر)، λ طول موج اشعه X
(0.15405 نانومتر)، Bp عرض در نصف ارتفاع
پیک (قله فاز) بر حسب رادیان و θ زاویه پراش است [۲۲، ۲۱].

پمپ هوا مدل جهت تولید پرفشار هوا به عنوان گاز حامل استفاده شده است. پس از اسپری محلول مورد نظر بر روی بستره، حلال آن بر اثر دمای زیرلایه، با سرعت تبخیر شده و لایه نازکی از نانوذرات مگه‌مایت بر روی زیر لایه باقی می‌ماند. به منظور تشکیل بلور، نمونه‌های لایه‌های نازک در کوره قرار داده شدند و دستگاه به گونه‌ای تنظیم شد که به آرامی و در مدت یک ساعت به دمای مورد نظر برسد و ۸ ساعت در آنجا بماند و سپس در کوره سرد شود. هر پنج نمونه لایه نازک با ضخامت یکسان، در دماهای 400 ، 450 ، 500 ، 550 و 600 درجه سانتی‌گراد با همین شرایط تهیه شدند. یک نمونه بازپخت نشده (پودر نانوذرات مگه‌مایت) به عنوان شاهد نیز آورده شد. دستگاه XRD استفاده شده در این تحقیق ساخت شرکت ITALSTRUCTURE ایتالیا مدل ADP2000 است که شدت پرتوهای پراش یافته بازایه پراش 2θ از محدوده 10 تا 90 درجه را تعیین می‌کند. برای اطمینان از برآورد اندازه نانوذرات، شکل و مورفولوژی آن‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM ساخت شرکت JEOL ژاپن مدل VEGA\TESCAN-XMU موجود در بخش میکروسکوپ الکترونی مرکز پژوهش متالورژی رازی کرج استفاده گردید. خواص اپتیکی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی ماورای بنفش-مرئی (UV-vis) در محدوده (900 - 310 نانومتر) مورد بررسی قرار گرفت. مدل این دستگاه Perkin - Elmer 550ES است. برای شناسایی مولکول‌ها و بخصوص گروه عاملی مولکول‌ها نیز از طیف‌سنجی مادون قرمز (IR)، استفاده شد که بر اساس جذب تابش و بررسی جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چنداتمی صورت می‌گیرد. این روش برای تعیین ساختار، اندازه گیری گونه‌های شیمیایی و شناسایی ترکیبات آلی به کار می‌رود. آخرین آزمایش انجام شده مربوط به آنالیز EDX از نمونه نانوذرات بازپخت نشده مگه‌مایت از $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ است که اطلاعات مربوط به ترکیب شیمیایی از

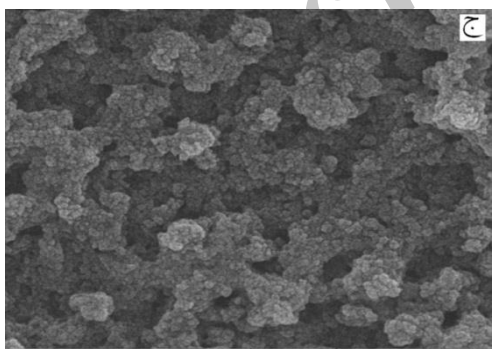
تعداد زیادی از نانوذرات رشد پیدا کرده‌اند و اندازه آنها بزرگتر شده است و نتیجه آزمایش XRD را تأیید می‌کند [۲۴].



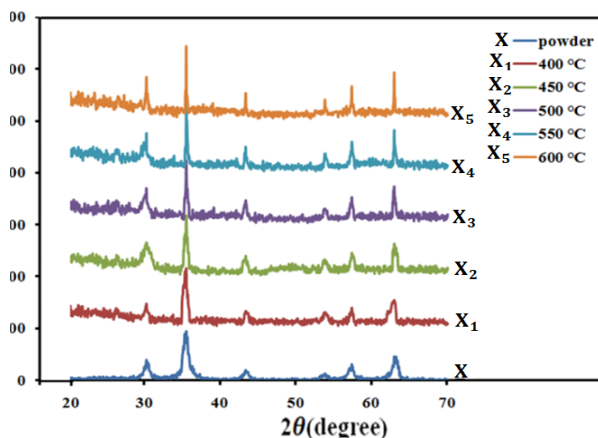
تصویر SEM لایه نازک نانو ذرات مگه‌مایت بدون دما.



تصویر SEM لایه نازک مگه‌مایت در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد.



تصویر SEM لایه نازک مگه‌مایت در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد.



شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نانوذرات مگه‌مایت بازپخت نشده و نمونه‌های باز پخت شده در دماهای مختلف.

در شکل ۲ با افزایش دما، ساختار بلوری مواد منظم تر شده و نقایص ساختاری با رشد دانه‌ها کاهش یافته است که باعث افزایش شدت پیک بلورهای نانویی و کاهش پهنای پیک‌ها در الگوی پراش اشعه ایکس می‌شود. در مواد بلوری این شدت‌ها به صورت پیک تیزی ولی در مواد آمورف پیک‌ها به صورت پهن هستند [۲۳].

در جدول زیر مقدار λ برای هر ۶ پیک اصلی استاندارد، ثابت و مشخص هستند. مقادیر B_p و θ نیز با بهره‌گیری از نرم‌افزار XPowder Ver.2010.01.30 Pro بطور تقریبی، بدست آمدند. (اندازه متوسط نانوذرات ۱۴/۹۱ نانومتر).

جدول ۱. اندازه متوسط دانه نانوذرات بازپخت

نشده $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ برای هر پیک الگوی پراش پرتو ایکس.

نمونه	اندازه متوسط دانه D (nm)
نانوذرات بازپخت نشده $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	۱۴/۹۱

نتایج آزمایش با SEM

در شکل ۳ نتایج بیانگر این هستند که اول: نانوذرات مگه‌مایت از حالت کلوخه‌ای به حالت منظم‌تر و ساختاری کروی تغییر می‌یابند. دوم: میانگین اندازه نانوذرات که در تصویر نیز مشخص است، در محدوده ۱۸ تا ۳۰ نانومتر می‌باشد. سوم: با افزایش دمای باز پخت

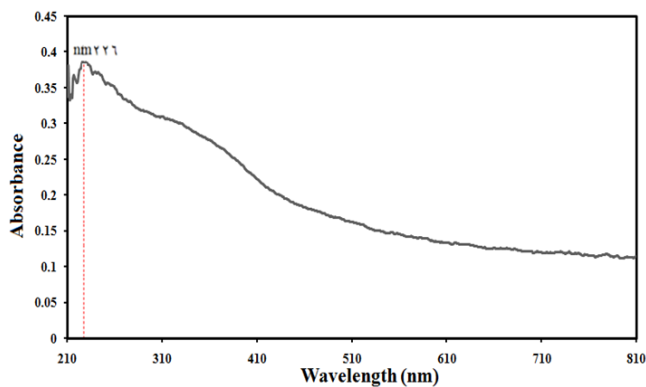
نتایج آزمایش بادستگاه UV-Vis

تحلیل اپتیکی:

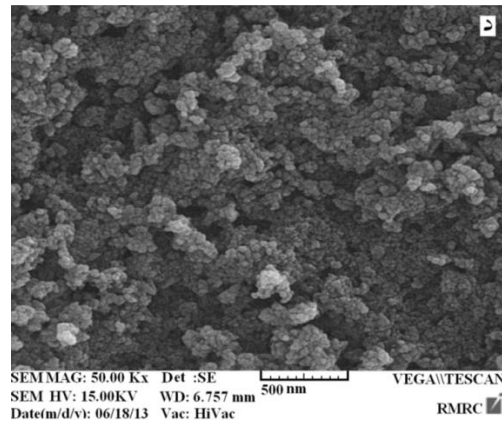
در شکل ۴ برای طیف پودری مگه‌مایت پدیده SPR رخ داده است که منشأ آن، نوسان الکترون‌ها در نوار هدایت از سطح یک ذره به ذره دیگر است.

SPR^۱ یا همان رزونانس (تشدید) پلاسمون سطحی است که وقتی فرکانس نوسان فوتون نوری (موج فرودی) منطبق بر فرکانس ذاتی (طبیعی) نوسان الکترون‌های آزاد نانوذره باشد، حالت سازنده یا تقویتی فرکانس‌ها (فرکانس فوتون نوری به علاوه فرکانس طبیعی نوسان الکترون‌ها) رخ می‌دهد.

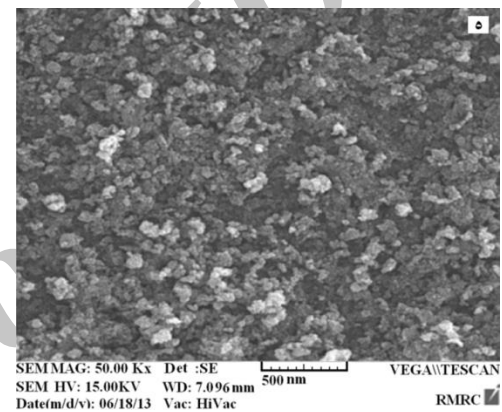
یعنی ما شاهد یک جذب قوی با شدت زیاد در محدوده طول موج فرابنفش هستیم که دقیقاً در طول موج ۲۲۶ نانومتر اتفاق افتاده است.



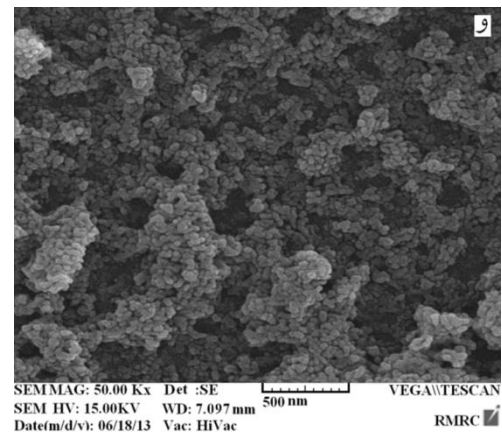
شکل ۴. طیف ماورا بنفش مرئی مربوط به نانوذرات مگه‌مایت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).



تصویر SEM لایه نازک مگه‌مایت در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد.



تصویر SEM لایه نازک مگه‌مایت در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد.

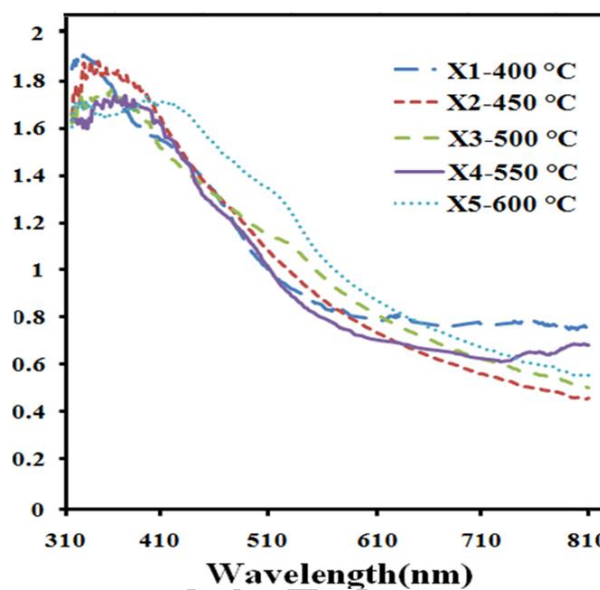


تصویر SEM لایه نازک مگه‌مایت در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد.

شکل ۳ (الف - و). تصاویر SEM مربوط به نانوذرات مگه‌مایت بازپخت نشده و نمونه‌های باز پخت شده در دماهای مختلف.

^۱Surface Plasmon Resonance

که به باند ممنوعه موسوم است. در مواد عایق، باند والانس از الکترون‌ها پر است و انرژی باند ممنوعه نیز زیاد است. تحت این شرایط امکان انتقال الکترون‌ها از باند والانس به نوار رسانش وجود ندارد و جسم عایق الکتروسیسته است. بر خلاف آن، در مواد رسانا مانند فلزها، باندهای رسانش و والانس همپوشانی دارند و انتقال الکترون‌ها به سادگی انجام می‌شود. در نیمه‌رساناها، باند ممنوعه وجود دارد ولی انرژی آن زیاد نیست. اگر فوتون‌هایی به یک نیمه‌رسانا تابیده شود که انرژی آن بزرگتر از انرژی باند ممنوعه باشد، الکترون‌ها به نوار رسانش منتقل می‌شوند و باعث تشکیل زوج الکترون - حفره می‌شود در نانوذرات فاصله بین الکترون - حفره با اندازه ذرات کنترل می‌شود بنحوی که با ریز شدن اندازه ذرات تا مقیاس نانومتری (کاهش دمای بازپخت)، حرکت این زوج الکترون - حفره‌ها محدود و انتقالی در طیف نوری مشاهده می‌شود. به طور کلی در اثر کاهش اندازه ذرات (کاهش دمای بازپخت) انتقال طیف نوری به سمت سطوح انرژی بالاتر (طول موج پایین) به معنی افزایش انرژی باند ممنوعه و کاهش مقدار طول موج جذبی است [۲۹، ۳۰]. در نمودار طیف جذبی شکل ۵، بر حسب طول موج لایه‌های نازک در دماهای بازپخت شده، جذب اپتیکی با افزایش دما کاهش یافته و به طبع لبه جذب نیز افزایش می‌یابد. همچنین نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب انرژی فوتون (hv) مربوط به لایه‌های نازک برای تمام دماهای بازپخت شده که گاف انرژی نمونه‌ها را می‌دهد نیز در شکل ۶ مشخص شده است.



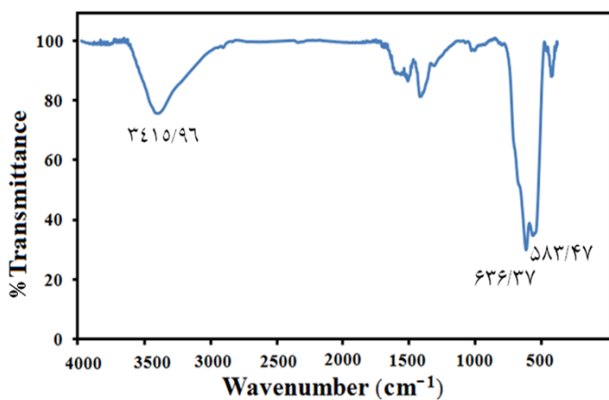
شکل ۵. نمودار طیف جذبی لایه نازک مگه‌مایت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) برای تمام دماهای باز پخت

با رابطه داویس و موت^۱ یعنی:

$\alpha hv = B(hv - E_g)^n$ می‌توان خواص اپتیکی لایه را بررسی کرد که E_g گاف انرژی، hv انرژی فوتون ورودی و B یک عدد ثابت است که به احتمال گذردگی بستگی دارد و n به نوع گذردگی بستگی دارد. برای گذار غیرمستقیم $n = 2$ و برای گذار مستقیم $n = 0.5$ می‌باشد. همان طور که در تصاویر ۵ و ۶ دیده می‌شود با افزایش دمای بازپخت، طیف جذبی و گاف انرژی کاهش یافته است [۲۵، ۲۷، ۲۸]. با کوچکتر شدن اندازه ذرات (کاهش دمای بازپخت)، جذب به سمت انرژی‌های بالاتر و طول موج کمتر می‌رود. لبه جذب نیز با کاهش اندازه ذرات کاهش می‌یابد. خواص نوری نانوذرات بیشتر در مورد نیمه‌رساناها مطرح است. در این مواد، خواص نوری با اندازه‌ی ذرات رابطه‌ی مستقیمی دارد. شدت طیف نوری نانوذرات نیمه‌رسانا با تغییر در اندازه ذرات تغییر می‌کند علت این تغییر در ساختار الکترونی نیمه‌رسانا است. بین نوار رسانش و والانس در مواد، فاصله انرژی وجود دارد

^۱ Davis and Mott

کووالانسی Fe-O است [۳۲-۳۸]. البته یک پیک تک‌شاخه با عدد موجی ($3415/96\text{ cm}^{-1}$) هم در طیف خروجی قرار دارد که با مراجعه به جداول و توجه به مکان آن درمی‌یابیم که این پیک مربوط به پیوند کووالانسی گروه -OH های (هیدروکسید) است. علت وجود این پیک را می‌توان اینگونه توجیه کرد که مقداری رطوبت (H_2O) بر روی نانوذرات بر جای مانده است. این میزان رطوبت می‌تواند در هوایی که با آن در تماس است وجود داشته باشد، و یا اینکه در مرحله آخر سنتز آب موجود در مگه‌مایت قیری شکل بطور کامل تبخیر نشده باشد. [۳۹-۴۱].



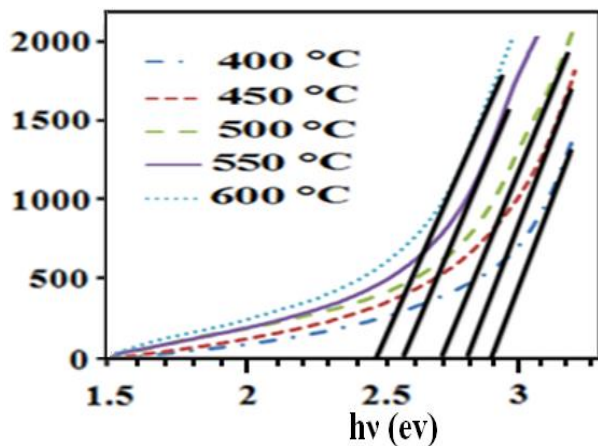
شکل ۷. طیف مادون قرمز عبوری برحسب عدد موج، مربوط به $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

نتیجه آنالیز EDX^۲ از نمونه مربوط به نانوذره مگه‌مایت

تصویر طیف EDX از نمونه مربوط به نانوذره باز پخت نشده مگه‌مایت که بر اساس دریافت انرژی اشعه ایکس از هر سطح انرژی است.

(شکل ۸). و نیز نتیجه این آنالیز که اطلاعات مربوط به ترکیب شیمیایی از جمله درصد عناصر موجود در نمونه لایه‌نشانی شده نانو ذره مگه‌مایت، در شکل ۸ آمده است.

^۲Energy Dispersive X-ray Spectroscopy



شکل ۶. نمودار گاف انرژی لایه نازک مگه‌مایت برای تمام دماهای باز پخت.

همچنین با توجه به شکل ۵ و ۶ با افزایش دمای بازپخت دو اتفاق عمده رخ می‌دهد:

۱- طول موجی که در آن بیشترین جذب رخ می‌دهد، به سمت راست یعنی به سمت طول موج‌های بالاتر جابه‌جا می‌شود. یعنی متوسط اندازه نانوذرات مقداری افزایش یافته و سبب کاهش میزان گاف انرژی در محدوده لایه آخر و لایه ظرفیت نانوذرات مگه‌مایت شده است. [۲۶،۲۵].

۲- درصد جذب طول موج‌های ناحیه فرابنفش کاهش یافته و به سمت طول موج‌های مرئی پیش رفته است [۳۱،۲۸،۲۷].

نتایج حاصل از طیف سنجی مادون قرمز (^۱IR)

در شکل ۷ و با توجه به مکان، شدت و عمق پیک‌ها درمی‌یابیم که پیک دو شاخه که دارای عدد موج‌های ($583/47\text{ cm}^{-1}$) و ($636/37\text{ cm}^{-1}$) است، نشان‌دهنده وجود ارتعاشات کششی و خمشی پیوند کووالانسی Fe-O است. این پیک بیشترین درصد جذب (یعنی کمترین درصد عبور) اشعه مادون قرمز را داشته است که می‌توان نتیجه گرفت عمده پیوندهای بین مولکولی که اشعه از ماده مورد نظر جاروب نموده است، پیوند

^۱Infrared

cylindrical substrates, Surface & Coating Technology, 185(2004)283-386.

5. H. Savaloni, A. Taherizadeh and A. Zendehtnam, *Residual stress and structural characteristics in Ti and Cu sputtered films on glass substrates at different substrate temperatures and film thickness*, Physica B Condensed Matter, 349(2004)44-55.

6. C. Kan, C. Wang, J. Zhu and H. Li, *Formation of gold and silver nanostructures within polyvinylpyrrolidone (PVP) gel*, Journal of Solid State Chemistry, 183(2010) 858-865.

7. V. Torres, M. Popa and D. Crespo, *Silver nanoprism coatings on optical glass substrates*, Microelectronic Engineering, 84(2007)1665-1668.

8. M. Zheng, M. Gu, Y. Jin and G. Jin, *Optical properties of silver-dispersed PVP thin film*, Materials Research Bulletin, 36(2001)853-859.

9. A. Rizzo, M. A. Tagliente, M. Alvisi and S. Scaglione, *Structural and optical properties of silver thin films deposited by RF magnetron sputtering*, Thin Solid Films, 396(2001)29-35.

10. C. Charton and M. Fahland, *Optical properties of thin Ag films deposited by magnetron sputtering*, Surface and Coatings Technology, 174-175(2003)181-186.

11. S. Xing, C. Zhao, S. JING, Y. Wu, and Z. Wang *Morphology and Gas-sensing behavior in situ polymerized nanostructured polyaniline films*, Journal of Polymer, 42(2006)2730-2735.

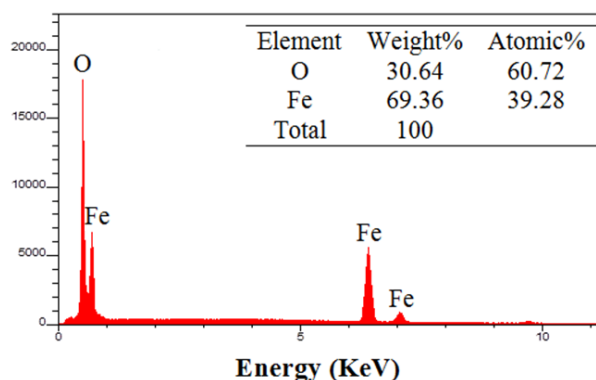
12. M. Liao and D. Chen, *Preparation and characterization of a novel magnetic nano-adsorbent*, Journal of Materials Chemistry, 12(2002)3654-3659.

13. Z. Jing and S. Wu, *Synthesis, characterization and gas sensing properties of undoped and Co-doped $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ based gas sensors*, Materials Letters, 60(2006)952-956.

14. Y. Liu, W. Zhu, O. K. Tan and Y. Shen, *Structural and gas sensing properties of ultrafine Fe_2O_3 prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition*, Materials Science and Engineering: B, 47(1997)171-176.

15. I. S. Lim, G. E. Jang, C. K. Kim and D. H. Yoon, *Fabrication and gas sensing characteristics of pure and Pt-doped- Fe_2O_3 thin film*, Sensors and Actuators B Chemical, 77(2001)215-220.

16. J. Wang, M. Tong, X. Wang, Y. Ma, D. Liu, J. Wu, D. Gao and G. Du, *Preparation of H_2 and LPG gas sensor*, Sensors and Actuators B: Chemical, 84(2002)95-97.



شکل ۸. تصویر EDX از نمونه مربوط به نانوذره باز پخت نشده

مگه‌مایت.

نتیجه‌گیری

در این کار، بررسی خواص اپتیکی، ساختاری و مورفولوژی سطح لایه نازک نانوذرات مگه‌مایت بازپخت شده در دماهای ۴۰۰، ۴۵۰، ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس نشان داد که با افزایش دمای بازپخت، تعداد زیادی از نانوذرات رشد پیدا کرده‌اند و اندازه آنها بزرگتر شده است همچنین گاف انرژی و جذب اپتیکی نمونه‌ها کاهش یافتند و مقدار طول موج جذبی افزایش پیدا کرد. ساختار بلوری مواد، از حالت کلوخه‌ای به حالت منظم تر و ساختاری کروی تغییر یافت. نقایص ساختاری نیز با رشد دانه‌ها کاهش پیدا کردند.

مراجع

1. A. I. Gusev and A. A. Rampel, *Nanocrystalline Materials*, second edition Moscow, Nauka Fizmatlit, 222(2001)2000.
2. P. Knauth and J. Schoonman, *Nanostructured Materials Selected Synthesis Methods, Properties and Applications*, Electronic materials, Science and Technology, 8(2004)1-188.
3. M. S. Islam, J. Kurawaki, Y. Kusumoto, M. Abdulla-Al-Mamuna and M. Z. Bin-Mukhlis, *Hydrothermal novel synthesis of neck-structured hyperthermia-suitable magnetic (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles*, Journal of Science Research, 4(2012)99-107.
4. D. D. Hass, Y. Marciano and H. N. G. Wadly, *Physical vapor deposition on*

optical band-gap of amorphous indium zine oxide film, Journal of Alloys and compounds, 5090(2011)10062-10065.

۲۹. کاوش مریم، معلمیان حجت اله، سنتز و شناسایی نانوذرات

اکسید روی به روش تجزیه آبی - حرارتی، گروه شیمی، بهبهان، مجله علوم پایه دانشگاه آزاد اسلامی (۱۳۹۰).

۳۰. ساسانی قمصری مرتضی، ناصح نیا فرید، علوی املشی

جمالدین، سازمان انرژی اتمی ایران، مرکز تحقیقات لیزر،

بخش لیزر حالت جامد، مجله پژوهش فیزیک ایران (۱۳۸۳).

31. T. P. Kumar, S. Saravanakuma and K. Sankaranayanan, *Effect of annealing on the surface and band gap alignment of CdZnS thin films*, Applied Surface Science, 257(2011)1923-1927.

32. M. D. Bedre, D. Raghunandan, S. A. Basavaraja, D. S. Balaji, A. Lagashetty and Venkataraman, *Preparation and characterization of polyaniline Co_3O_4* , Journal of Metal & Material Science, 4(2010)357-362.

33. V. Chhabra, P. Ayyub, S. Chattopadhyay and A. N. Maitra, *Preparation of acicular (γ - Fe_2O_3) particles from a micro emulsion mediated reaction*, Materials Letter, 26(1996)21-26.

34. D. Esmael, *Synthesis maghemite (γ - Fe_2O_3) nanoparticles by wet chemical method at room temperature*, Materials Letter, 64(2010)1471-1472.

35. S. Asuha, S. Zhao, H. Y. Wu, L. Song and O. Tegus, *One step synthesis of maghemite nanoparticles by direct thermal decomposition of Fe-urea complex and their properties*, Journal of Alloys and Compounds, 472(2009)L23-L25.

36. S. V. Verdager, M. P. Morales and C. J. Serna, *Continuous production of γ - Fe_2O_3 ultrafine powders by laser pyrolysis*, Material Letter, 35(1998)227-231.

37. M. Jarlbring, L. Gunneriusson, B. Hussmann and W. Forsling, *Surface complex characteristics of synthetic maghemite and hematite in aqueous suspensions*, Journal of Colloid and Interface Science, 285(2005)212-217.

38. C. Albornoz, E. E. Sileoband, S. E. Jacoboa, *Magnetic polymers of maghemite (γ - Fe_2O_3) and polyvinyl alcohol*, Physica B Condensed Matter, 354(2004)149-153.

39. Y. F. Shen, J. Tang, Z. H. Nie, Y. D. Wang, Y. REN and L. ZUO, *Preparation and application of magnetic Fe_3O_4 nanoparticles for wastewater purification*, Separation and Purification Technology, 68(2009)312-319.

17. F. Walz, *The Verwey transition - a topical review*, Journal of Physics: Condensed Matter, 14(2002) R285-R340.

18. F. Koch and J. B. Cohen, *The defect structure of $Fe_{1-x}O$* , Acta Crystallographica Section B, 25(1969)275-287.

19. B. D. Cullity and S. R. Stock, *elements of X-ray diffraction*, Stanford University libraries, 1(2001)1-664.

20. S. Layek, A. Pandey, A. Pandey and H. C. Verma, *Synthesis of γ - Fe_2O_3 nanoparticles with crystallographic and magnetic texture*, International Journal of Engineering Science and Technology, 2(2010)33-39.

21. D. A. Skoog and D. M. West, *Principles of Instrumental Analysis*, Holt-Saunders, Tokyo, 1987.

22. H. Cui, Y. Liu and W. Ren, *Structure switch between (α - Fe_2O_3), γ - Fe_2O_3 and Fe_3O_4 during the large scale and low temperature sol-gel synthesis of nearly monodispersed iron oxide nanoparticles*, Powder Technology, 24(2013)93-97.

23. I. K. Robinson and D. J. Tweet, *Surface X-ray diffraction*, Reports on Progress in Physics, 55(1992)599.

24. S. V. Ganachari, K. J. Venugopal, R. Bhat, R. Deshpande, B. Salimath, N. V. SrinivasaRao and A. Venkataraman, *Large scale synthesis and characterization of γ - Fe_2O_3* , International Journal of Science, 1(2011)77-79.

25. T. Dania, S. Jayalekshmi, M. C. Santhosh Kumar, T. ParasadaRao and A. Chandra Bose, *Effect of aluminum doping and annealing on structural and optical properties of cerium oxide nanocrystals*, Journal Physics and chemistry of Solids 70(2009)1443-1447.

26. S. Varghese, M. Lype, E. J. Mathew and C. S. Meno, *Determination of the energy band gap of thin films of cadmium sulphide, copper phthalocyanine and hybrid cadmium sulphide/copper phthalocyanine from its optical studies*, Materials Letters, 56(2002)1078-1083.

27. A. F. Khan, M. mehmood, A. M. Rana, and T. Muhammad, *Effect of annealing on Structural, Optical and electrical properties of nanostructured Ge thin films*, Applied Surface Science, 256(2010)2031-2037.

28. J. W. Jeon, D. W. Jeon, T. Sahoo, M. Kim, G. H. Baek, G. L. Hoffman, N. S. Kim and I. H. Lee, *Effect of annealing temperature on*

40. E. Darezereshki, *Synthesis of maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles by wet chemical method at room temperature*, Journal of Materials Letters, 64(2010)1471.

41. E. Darezereshki, *One-step synthesis of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nano-particles by direct thermal-decomposition of maghemite*, Journal of Materials Letters, 65(2010)642.

Archive of SID