بررسی اثر پرتوگاما بر خواص اپتیکی نانو ذرات نیکل فریت

INC29-1190

نسیم یوسف پور نوینی[1*]، توکل توحیدی[2]، کاظم جمشیدی قلعه[3]، سید حمیدرضا شجاعی[1]

۱. گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه مهندسی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز-ایران
۲. مجتمع پژوهشی شمال غرب کشور (بناب)، پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران
۳. گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز-ایران

چکیده:

از مهم‌ترین اکسیدهای مغناطیسی، فریت‌های اسپینل ازجمله نیکل فریت است که به دلیل خواص مغناطیسی، الکتریکی و نوری جالب موردتوجه قرارگرفته‌اند. در این کار، تأثیر تابش گاما با دُز ۴۰ کیلوگری بر خواص اپتیکی (ازجمله طیف جذب، گاف نواری و فوتولومینسانس) نانو ذرات نیکل فریت تهیه‌شده به روش هم رسوبی موردبررسی قرارگرفته است. ریخت‌شناسی و بررسی خواص اپتیکی این نانو ذرات، به ترتیب، از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) و طیف‌سنجی جذبی مرئی- فرابنفش (UV-Vis) انجام‌گرفته است. ذرات نانومتری تقریباً کروی با توزیع اندازه یکنواخت مشاهده گردید. طبق نتایج حاصل مشاهده گردید که اندازه ذره در نمونه‌های تابش داده‌شده کاهش‌یافته و گاف انرژی افزایش می‌یابد. به‌طوری‌که گاف انرژی قبل از تابش برابر با ۲/۰۵ و بعد از تابش گاما برابر با ۳/۹۲ الکترون‌ولت است. شایان‌ذکر است که دُز تابشی ۴۰ کیلو گری بر اندازه ذره و مکانیسم تولید الکترون- حفره نیکل فریت تأثیر گذاشته است.

کلیدواژه‌ها: نیکل فریت، گاف نواری، فوتولومینسانس، تابش گاما

Effect of Gamma Irradiation on Optical Properties of Ni-Ferrite Nanoparticles

Nasim Yousefpour Navini [1*], Tavakkol Tohidi[2], Kazem Jamshidi-Ghaleh[3], S. H. Reza Shojaei[1]

1. Department of Physics, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran
2. Northwest Research Complex (Bonab), Radiation Applications Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute (NSTRI), Tehran, Iran
3. Department of Physics, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran

Abstract:

One of the most important magnetic oxides are spinel ferrites, including nickel ferrite, which have attracted attention due to their interesting magnetic, electrical and optical properties. In this work, the effect of gamma radiation with a dose of 40 kGy on the optical properties (including absorption spectrum, band gap and photoluminescence) of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation method has been investigated. The morphology and optical properties of these nanoparticles have been investigated, respectively, through scanning electron microscopy (FESEM) and visible-ultraviolet absorption spectroscopy (UV-Vis). Almost spherical nanometer particles with uniform size distribution were observed. According to the results, it was observed that the particle size decreases in the irradiated samples and the energy gap increases. So that the energy gap before radiation is equal to 2.05 eV and after gamma radiation is equal to 3.92 eV. It is worth mentioning that the radiation dose of 40 kGy has affected the particle size and electron-hole generation mechanism of nickel ferrite.

Keywords: Ni-Ferrite, Band gap, Photoluminescence, Gamma radiation.

۱. مقدمه

امروزه، فریت‌های اسپینل که از مهم‌ترین اکسیدهای مغناطیسی هستند به دلیل خواص مغناطیسی، الکتریکی و نوری جالب بیشتر موردتوجه قرارگرفته است. این نانو مواد به دلیل خواص الکتروشیمیایی و نفوذپذیری بالا و تلفات ناچیز جریان گردابی کاندیدهای خوبی برای چندین کاربرد تکنولوژیکی مانند دارورسانی، فعالیت ضد باکتریایی، هایپرترمی مغناطیسی، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی و حسگرهای گازی می‌باشند [۱]. اکسیدهای نوع اسپینل با فرمول شیمیایی MFe_2O_4 اغلب به‌صورت AB_2O_4 نشان داده می‌شوند که در آن A و B به ترتیب در شبکه اکسیژن fcc به ترتیب به چهاروجهی و هشت‌وجهی اشاره می‌کنند. برای سنتز نانو پودرهای فریت اسپینل چندین تکنیک مانند روش احتراق خودکار سل-ژل، روش هیدروترمال و روش هم رسوبی گزارش‌شده است. علیرغم اهمیت دو روش اول، روش هم رسوبی به دلیل هزینه کم، خلوص بالا، زمان آماده‌سازی کوتاه، توزیع همگن نانو ذرات جایگاه خاصی دارد [۲].

بااین‌حال، اصلاح خواص فیزیکی از خواص ساختاری، مغناطیسی و اپتیکی، نانوفریت‌ها را می‌توان با تحریک پرتویی توسط پرتو لیزر، پروتون و تابش گاما توجیه کرد. اخیراً سیستم‌های پرتودهی متعددی در دنیای پیشرفته پیاده‌سازی شده‌اند زیرا ابزاری مناسب برای اصلاح خواص فیزیکی نانو ذرات برای تحقیق و توسعه در کاربردهای تجاری و فناوری‌های صنعتی مانند ارتباطات هوایی و ماهواره‌ای، کنترل آلودگی، توسعه مواد و غیره است. با توجه به ماهیت الکترومغناطیسی، قدرت نفوذ، طول‌موج کوتاه و تمام ویژگی‌های انتشار، پرتوگاما (γ) به‌عنوان پرتو یون‌ساز در نظر گرفته می‌شود [۴,۳]. از طرفی، پرتوگاما که یک تابش الکترومغناطیسی باانرژی بالا است با هسته اتمی موادی که از آن‌ها عبور می‌کنند برهم‌کنش دارند. این برهم‌کنش منجر به پراکندگی الاستیک و غیر الاستیک ذرات می‌شود که با تحریک و یونیزاسیون اتم‌ها، شروع واکنش‌های هسته‌ای و همچنین اختلال در ساختار ماده، به‌اصطلاح صدمه ایجاد می‌شود. در این کار به برهمکنش پرتوگاما با نانو ذرات $NiFe_2O_4$ می‌پردازیم و هدف از این کار یافتن راهکاری برای کنترل خواص فیزیکی و اپتیکی آن است. به‌خوبی شناخته‌شده است که تابش گاما می‌تواند نقص کنترل‌شده‌ای از نوع نقص نقطه‌ای، خوشه‌ای و یا ستونی در مواد ایجاد کند [۳]. علاوه بر این، تابش‌دهی ترکیبات فریت با پرتوگاما احتمال جابجایی یون‌های Fe^{+3} از جایگاه‌های چهاروجهی A به یون‌های Fe^{+2} در مکان‌های هشت‌وجهی B را دارد [۵].

تکنیک فوتولومینسانس (PL) به‌طور گسترده برای درک فرآیندهای سطحی درزمینهٔ فوتوکاتالیز و برای بررسی ساختار و خواص مکان‌های فعال روی سطح اکسیدهای فلزی استفاده‌شده است [۶]. گسیل فوتولومینسانس، از انتقال الکترون از سطوح انرژی اشغال‌شده بالا در نیمه‌هادی‌ها به سطوح انرژی پایین نشأت می‌گیرد. فوتولومینسانس یک روش با حساسیت بالا و غیر مخرب برای تعیین ساختار نوار الکترونی و تجزیه‌وتحلیل نقص سطحی است [۷]. Zou و همکارانش گسیل PL قوی از نانو ذرات Fe_2O_3 با اندازه کمتر از ۲۰ نانومتر را شناسایی کردند که شدت پیک‌های فوتولومینسانس به‌طور قابل‌توجهی تحت تأثیر اندازه ذرات و مورفولوژی سطح است [۲]. علیرغم اهمیت این ماده، تحقیقات کمی در مورد خواص نوری و فوتولومینسانس آن انجام‌شده است. همچنین در این پژوهش، خواص فوتولومینسانس نانو ذرات فریت نیکل سنتز شده با روش هم رسوبی مطالعه شده است.

۲. روش کار

ابتدا، نانو ذرات نیکل فریت پایه با استفاده از محلول‌های نیکل نیترات، آهن نیترات و به روش هم رسوبی که آسان و مقرون به‌صرفه است، سنتز گردید. برای این کار، ۱۰ میلی‌لیتر $Ni(NO_3)_2$ (0.4 مول بر لیتر) با ۱۰ میلی‌لیتر $Fe(NO_3)_3$ (0.8 مول بر لیتر) مخلوط کرده و با استفاده از همزن مغناطیسی (1000 دور در دقیقه) به مدت ۲ ساعت در دمای 40 درجه سانتی‌گراد به هم زده شد. محلول آماده‌شده را در سانتریفیوژ قرار داده و بعد از چند بار چرخیدن و به مدت‌زمان ۱۰ دقیقه در هر مرحله، رسوب در ته ظرف جمع می‌شود. این رسوب با آب مقطر شسته شده و به مدت دو ساعت در آون با دمای هشتاد درجه سانتی‌گراد جهت خشک شدن قرار داده شد. سپس برای بهبود شرایط بلوری، نمونه‌ها به مدت سه ساعت و نیم در کوره تحت دمای ۵۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. در ادامه، برای راحتی از

نمادهای NF1 و NF2 که به ترتیب نشـان‌دهنده نمونه نیکل فریت قبل از تابش گاما و بعد از تابش گاما با دُز ۴۰ کیلو گری (توسط چشمه کبالت ۶۰) هستند استفاده‌شده است.

گاف انرژی نمونه‌ها از طریق رابطه‌ی زیر که به رابطه Tauc معروف است محاسبه‌شده است:

$$(\alpha h\vartheta)^2 = K(h\vartheta - E_g) \quad (۱)$$

برای این کار، مقدار ضریب جذب اپتیکی α را به دست آورده [8] سپس وابستگی تابعی $(\alpha h\vartheta)^2$ برحسب $h\vartheta$ انرژی فوتون را رسم می‌کنیم. با برون‌یابی قسمت راست آن به ضریب جذب $\alpha = 0$ که تقریباً یک خط است که نشان‌دهنده گذار اپتیکی مستقیم یا باند گاف مستقیم است، می‌توانیم گاف انرژی را تخمین بزنیم.

برای روشن شدن مکانیسم تولید الکترون- حفره، می‌توان پتانسیل نوار ظرفیت و نوار رسانش نانو ساختارها را از معادله زیر محاسبه نمود:

$$E_{CB} = \chi - E_e - \left(\frac{E_g}{2}\right) \quad (۲)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (۳)$$

$$\chi = [(\chi(A))^a(\chi(B))^b(\chi(C))^c]^{\frac{1}{(a+b+c)}} \quad (۴)$$

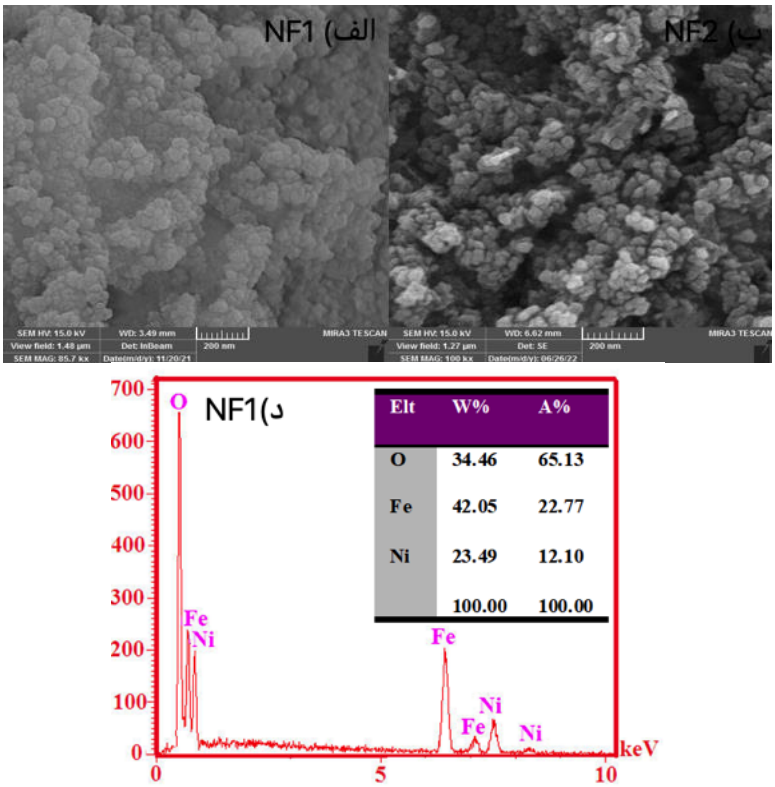
که در این روابط E_{CB}،E_{VB}، E_e، E_g و χ به ترتیب پتانسیل نوار رسانش، پتانسیل نوار ظرفیت، گاف انرژی، انرژی الکترون‌های آزاد (۴/۵ الکترون‌ولت) و الکترونگاتیوی مطلق یا الکترونگاتیوی مولیکن[1] که میانگین اولین انرژی یونیزاسیون و انرژی الکترون‌خواهی[2] بوده و a، b و c به ترتیب تعداد اتم‌های موجود در ترکیبات (فرمول شیمیایی) می‌باشند.

۳. نتایج

۱.۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)

مورفولوژی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی آنالیز شد. تصاویر FE-SEM نمونه‌ها در شکل-۱(الف) و (ب) نشان داده‌شده است. این تصاویر ساختار نانومقیاس ذرات کلوئیدی سنتز شده را تأیید می‌کنند. در هر دو نمونه، ذرات نانومتری کروی به‌صورت یکنواخت قابل‌مشاهده هستند و یک ساختار درهم‌تنیده را تشکیل می‌دهند. این ساختار یکنواخت در خواص سطحی نمونه‌ها بسیار مؤثر خواهد بود. در میکرو گراف‌ها تغییراتی در اندازه دانه و مرز دانه مشاهده می‌شود. برای تخمین اندازه نانو ذرات نمونه‌های مختلف، جرم سطحی خوشه‌های تشکیل‌شده اندازه‌گیری و با روش پردازش تصویر (با استفاده از نرم‌افزار ImageJ) محاسبه شد که به ترتیب برای NF1, 18.9 نانومتر و برای NF2 16.3, نانومتر هستند. با توجه به نتایج، می‌توان مشاهده کرد که پس از تابش گاما در دُز ۴۰ کیلو گری، اندازه ذرات کاهش‌یافته است. نانو خوشه‌ها تجمعی از نانو ذرات تقریباً کروی با ابعادی کوچک‌تر از میکرون هستند. در دُز ۴۰ کیلو گری، فوتون‌های γ با ماده اندرکنش داده و سپس جذب فوتوالکتریک غالب می‌شود و سطح به دلیل ارتعاش شبکه، جابجایی اتمی و اثرات گرمایش موضعی دچار اختلال شده و ذرات کوچک‌تری را تشکیل می‌دهد. در شکل-۴ (د)، حضور همه عناصر مانند یون‌های Ni^{2+}، Fe^{3+}، O^{2-} با استفاده از آنالیز طیف EDS تأییدشده و هیچ عنصر[۱۱-۹] کمیاب ناخالصی در ترکیب سنتز شده وجود ندارد.

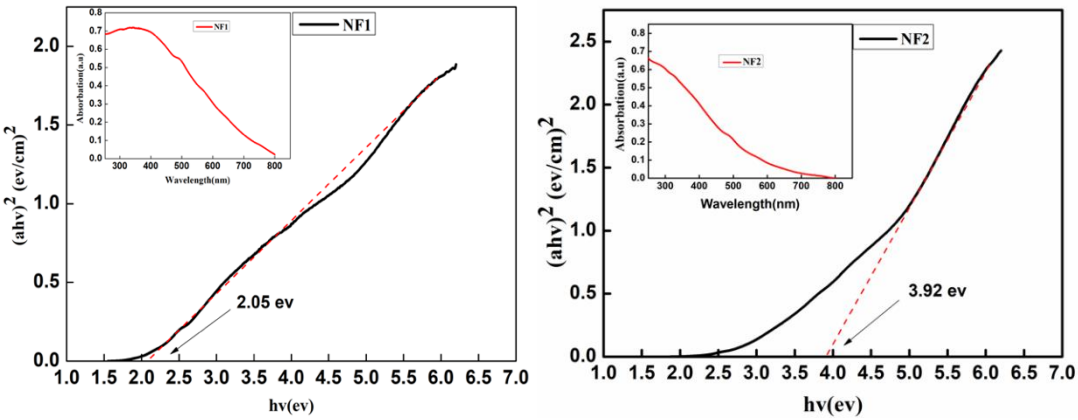
[1] - Mulliken
[2] - affinity



شکل ۱. آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی الف) NF1، ب) NF2، د) مشخصه آنالیز عنصری طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوایکس مربوط به نمونه NF1

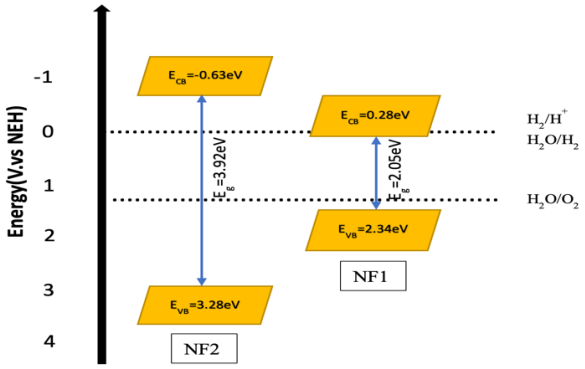
۲.۳ آنالیز طیف جذبی و گاف نواری

آنالیز طیف جذبی یکی از ابزارهای مهم در مطالعه خواص نوری مواد است. خواص نوری نمونه‌های تهیه‌شده توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر در ناحیه مرئی- فرابنفش و محدوده طول‌موج‌های ۲۰۰-۸۰۰ نانومتر بررسی‌شده است(شکل-۲). در شکل(۲)، طیف جذب و گاف انرژی نمونه‌های NF1-NF2 گزارش‌شده است. با توجه به نتایج در طیف جذب این نمونه‌ها، یک جذب پیوسته مشاهده می‌شود که با افزایش طول‌موج به‌آرامی کاهش می‌یابد. از طرفی گاف انرژی نانو ساختارها افزایش می‌یابد که بر اساس اصل محدودیت کوانتومی، نشانه کاهش اندازه ذرات است [۱۲].



شکل ۲. طیف جذبی و محاسبه گاف انرژی نمونه‌های NF1(نمودار سمت راست) و NF2 (نمودار سمت چپ)

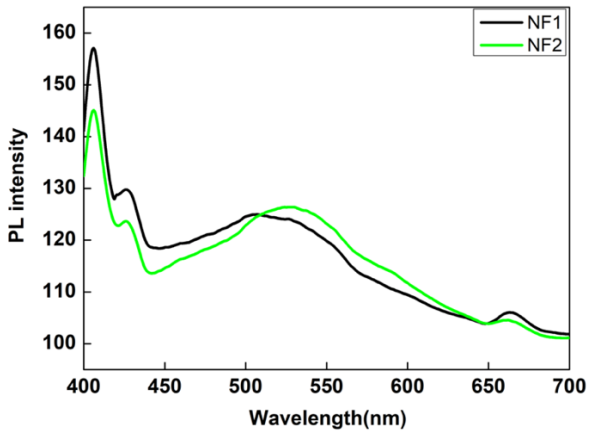
یکی از خواص اپتیکی نانو ذرات فعالیت فتوکاتالیستی می‌باشد. ساختار نوار الکترونی نقش مهمی را در خواص فوتوکاتالیستی ایفا می‌کند. وقتی‌که فوتون نور تابیده انرژی بیشتر از انرژی گاف نواری ماده داشته باشد، الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش برانگیخته می‌شوند. این الکترون‌ها و حفره‌های تولیدشده، در فرایندهای اکسایش و کاهش شرکت کرده و باعث تخریب آلاینده‌ها می‌شوند. مکان لبه‌ی نوار رسانش باید برابر یا خیلی منفی‌تر از پتانسیل کاهشی پروتون باشد. از طرفی مکان لبه نوار ظرفیت باید مثبت‌تر از پتانسیل اکسایش باشد تا ماده کاندیدای مناسب برای فعالیت فوتوکاتالیستی باشد. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده از شکل-۳، نمونه‌های تولیدشده هر دو شرط لازم برای فعالیت فوتوکاتالیستی مطلوب را دارا می‌باشند [۱۳].



شکل ۳. نمودار نوار رسانش و هدایت NF1 و NF2

۳.۳ آنالیز فوتولومینسانس

طیف نشری فوتولومینسانس نانو ذرات با اسپکتروفلورومتر (Jasco 5200) ساخت کشور ژاپن در دمای اتاق انجام شد. طول‌موج تحریک ۳۸۰ نانومتر انتخاب شد. شکل-۴ طیف نشری فوتولومینسانس را در محدوده طول‌موج ۴۰۰-۷۰۰ نانومتر برای هر دو نمونهNF1 و NF2 نشان می‌دهد. پیک نشری برای NF1-NF2 در ۴۲۳ نانومتر مربوط به Ni^{+2} در هشت‌وجهی و پیک‌های واقع در ۴۲۶، ۵۳۰، ۶۶۸ نانومتر مربوط به انتقال یون‌های Fe^{+3} و به انتقال الکترون‌ها از لبه نوار رسانایی به حفره‌های به دام افتاده مرتبط است [۱۴]. از طرفی با توجه به نتایج، شدت و بازترکیب حفره-الکترون به دلیل کاهش اندازه ذرات بعد از تابش گاما کاهش‌یافته است. همچنین، انتقال شارپ PL می‌تواند برای کاربردهایی مانند کاتالیزورها مفید باشد [۱۵].



شکل ۴. طیف نشری فوتولومینسانس نمونه‌های NF1 (منحنی مشکی‌رنگ) و NF2 (منحنی سبزرنگ)

۴. نتیجه‌گیری

در این مقاله، تأثیر تابش گاما با دُز ۴۰ کیلو گری بر روی خواص اپتیکی و ریخت‌شناسی نانو ذرات Ni-Ferrite بررسی گردید. نانو مواد در خلوص بالا تهیه شد که آنالیز EDS این ادعا را تأیید می‌کند. اندازه متوسط نانو ذرات قبل از تابش گاما برابر ۱۸/۹ نانومتر و بعد از تابش گاما ۱۶/۳ نانومتر به دست آمد. با کاهش اندازه نانو ذرات گاف انرژی نانو ساختارها افزایش یافت. فوتولومینسانس نانو ذرات در طول‌موج تحریک ۳۸۰ نانومتر بررسی شد و طبق نتایج گزارش‌شده، شدت پیک‌ها که مربوط به بازترکیب الکترون-حفره است با کاهش اندازه ذره کاهش می‌یابد.

۵. مراجع

1. B.E. Kashevsky, V.E. Agabekov, S.B. Kashevsky, K.A. Kekalo, E.Y. Manina, I.V. Prokhorov, V.S. Ulashchik, Particuology 6, 322–333 (2008)
2. Hjiri, M. Alonizan, N. H. Althubayti, M. M. Alshammari, S. Besbes, H. & Aida, M. S. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 30(16), 15379-15387 (2019).
3. Sen, S. K. Babu, M. M. H. Paul, T. C. Hossain, M. S. Hossain, M. Dutta, S. ... & Bala, P. AIP Advances, 11(7), 075308 (2021).
4. S.K. Sen, T.C. Paul, S. Dutta, M.A. Matin, M.F. Islam, M.A. Hakim, Surfaces and Interfaces. 17, 100377, (2019).
5. A. V Raut, Sci. Technol. 79, 1–11, (2016).
6. A. Mao, G.Y. Han, J.H. Park, J. Mater. Chem. 20(11), 2247 (2010).
7. G. Raja, S. Gopinath, R. Azhagu, A.K. Shukla, M.S. Alhoshan, K. Sivakumar, Physica Ex 158, 69–73 (2016).
8. E. Filippo, G. Micocci, A. Tepore, T. Siciliano, J. Cryst. Growth, 336, 101–105, (2011).
9. Y.S. Rammah, A.S. Abouhaswa, A.H. Salama, R. El-Mallawany, Theor. Appl. Phys. 13,155–164, (2019).
10. Mande, V. K. Kounsalye, J. S. Vyawahare, S. K. & Jadhav, K. M. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 30(1), 56-68, (2019)
11. Sen, S. K. Babu, M. M. H. Paul, T. C. Hossain, M. S. Hossain, M. Dutta, S. ... & Bala, P. AIP Advances, 11(7), 075308, (2021).
12. Sapan Kumar Sena, Majibul Haque Babub, Tapash Chandra Paulc, Md. Sazzad Hossaind, Mongur Hossaine, Supria Duttaf, M. R. Hasang, M. N. Hossainh, M. A. Matinh, M. A. Hakimh, Parimal Balac, AIP Advances, 11(7), (2021).
13. Choi, W. Choi, J. Y. & Song, H, APL Materials, 7(10), 100702, (2019).
14. R. Sharma, P. Thakur, P. Sharma, V. Sharma, J. Alloy. Compd. 704, 7–17 (2017)
15. Saranya, R. Raj, R. A. AlSalhi, M. S. & Devanesan, S, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 31(4), 1219-1225, (2018).