

«مقاله پژوهشی»

تهیه مگنتایت (Fe_3O_4) با نسبت ناستوکیومتری و تأثیر آن در بیناب رامان در حضور میدان مغناطیسی

مرحانه جعفری فشارکی^{1*}، محدثه رضایی²

1. دانشیار، گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

2. کارشناسی ارشد، دانشکده نانوفیزیک، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، ایران

تاریخ دریافت: 1400/12/10 تاریخ پذیرش: 1401/01/25

Preparation of Magnetite (Fe_3O_4) with Non-Stoichiometric Ratio and its Effect on Raman Spectroscopy in the Presence of Magnetic Field

M. Jafari Fesharaki^{1*}, M. Rezaei²

1. Associate Professor, Department of Physics, Payame Noor University, Tehran, Iran

2. Ms.C., Department of Nano Physics, Malekashtar University of Technology, Shahinshahr, Iran

Received: 2022/03/01 Accepted: 2022/04/14

Abstract

Fe_3O_4 nanoparticles were fabricated by co-precipitation method with stoichiometric and non-stoichiometric ratios in air atmosphere and temperature of 78 °C. Structural analysis of the samples was performed by X-ray diffraction pattern (XRD). The magnetic properties of the nanoparticles were investigated using an alternating force gradient magnetometer (AGFM) and Faraday scale. The XRD patterns indicated that the specimens were single phase and the cubic phase of the magnetic spinel was formed. The diffraction peaks of the XRD pattern are consistent with the reference card 0866-088-01 for the magnetite phase. For non-stoichiometric ratios, by increasing Fe^{2+}/Fe^{3+} , the Curie temperature decreases compare to the bulk sample (585 °C), due to the decrease in particle size. As the particle size decreases, the number of super-exchange interactions between the sites of the spinel crystal structure decreases. Therefore, by increasing the ratio of divalent iron cation to its trivalent cation, nanoparticles with saturated magnetism and similar coercive force and different Curie temperature can be produced and with less heat energy, the order of the spins is disturbed and the transition from the ferromagnetic phase to the paramagnetic phase occurs. The Raman spectra for the samples showed specific peaks related to the magnetite structure at 336 cm^{-1} and 490 cm^{-1} wave number. Comparison of the Raman spectroscopy of the samples after applying the magnetic field indicated an increase in the number and height of the peaks, which was due to the orientation of the nanoparticles in the direction of the magnetic field.

Keywords

Raman Spectroscopy, Magnetite, Magnetic Field, Non-Stoichiometry

چکیده

نانوذرات Fe_3O_4 به روش هم‌رسوبی با نسبت استوکیومتری و ناستوکیومتری در اتمسفر هوا و دمای 78 °C ساخته شد. بررسی ساختاری نمونه‌ها توسط الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) انجام شد. خواص مغناطیسی نانو ذرات با استفاده از دستگاه مغناطش سنج شیب نیروی متناوب (AGFM) و ترازوی فارادی بررسی شد. الگوی XRD حاکی از تک فاز بودن نمونه‌ها و تشکیل فاز مکعبی اسپینل مگنتایت بود. قله‌های پراش الگوی XRD با کارت مرجع 01-088-0866 مربوط به فاز مگنتایت هم‌خوانی داشت. دمای کوری برای نمونه ناستوکیومتری با افزایش Fe^{2+}/Fe^{3+} نسبت به نمونه حجیم (585°C) کاهش می‌یابد که ناشی از کاهش اندازه نانو ذرات است. با کوچک شدن اندازه ذرات، تعداد برهمکنش‌های ابرتبادلی بین جایگاه‌های ساختار بلوری اسپینلی کاهش می‌یابد و با انرژی گرمایی کمتر نظم اسپین‌ها برهم‌زده می‌شود و گذار فاز فری مغناطیس به پارامغناطیس رخ می‌دهد. بنابراین با افزایش نسبت کاتیون دو ظرفیتی آهن به کاتیون سه ظرفیتی آن می‌توان نانو ذراتی با مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی مشابه و دمای کوری متفاوت تولید کرد. بررسی بیناب رامان برای هر دو نمونه استوکیومتری و ناستوکیومتری، قله‌های مشخص مربوط به ساختار مگنتایت را در 336 cm^{-1} و 490 cm^{-1} نشان داد. مقایسه بیناب رامان نمونه‌ها بعد از اعمال میدان مغناطیسی دلالت بر افزایش تعداد قله‌ها و ارتفاع قله‌ها داشت که ناشی از جهت‌گیری نانو ذرات در راستای میدان مغناطیسی بود.

واژه‌های کلیدی

بیناب رامان، مگنتایت، میدان مغناطیسی، ناستوکیومتری

*Corresponding Author: m.jafari.fesharaki@pnu.ac.ir

* نویسنده مسئول: مرحانه جعفری فشارکی

مقدمه

با کاهش اندازه ذرات در مقیاس نانو، نسبت سطح به حجم افزایش می‌یابد که موجب می‌شود خواص شیمیایی، الکتریکی و مغناطیسی نانو ذرات تغییرات قابل توجهی نسبت به همتای حجمی خود نشان دهند [1]. با کاهش اندازه ذرات، ویژگی‌هایی نظیر توزیع غیریکنواخت ذرات و کلوخه‌ای شدن نانو ذرات موجب خواص مغناطیسی پایین و عدم تبلور می‌شود که در نتیجه آن کاربرد نانو ذرات را محدود می‌کند. بنابراین، برای افزایش بهره‌وری نانو ذرات مغناطیسی لازم است مواد نانو با ترکیب یکنواخت، اندازه قابل کنترل، پراکندگی خوب و ساختار بلوری همگن تهیه شوند؛ به طوری که خواص فیزیکی و شیمیایی آنها سازگار بماند. این موضوع مطالعات زیادی را در مورد روش‌های مختلف تهیه نانو مواد می‌طلبد. در فرایند ساخت نانوذرات، هر چه فرایند ساخت ساده و تکرارپذیر باشد، آن فرایند به لحاظ کاربردی مناسب‌تر است. کاهش زمان واکنش، کاهش آلودگی در حین انجام واکنش، مقرون به صرفه بودن به لحاظ اقتصادی، انعطاف‌پذیری در شرایط متعارف، کنترل مناسب اندازه ذرات و توزیع آنها و غیره از عوامل مهم در انتخاب روش مناسب تولید نانو ذرات است.

مگنتایت با فرمول عمومی Fe_3O_4 تا کنون به روش‌های مختلفی نظیر هم رسوبی [2]، هیدروترمال [3]، میکروامولسیون [4]، تجزیه حرارتی [5] و سل-ژل [6] با نسبت استوکیومتری مشخص (بر اساس موازنه شیمیایی) ساخته شده است. اکثر مقالات موجود به روش‌های مختلف تهیه نانوذرات Fe_3O_4 پرداخته و گزارش‌های موجود برای بررسی بیناب رامان با اعمال میدان مغناطیسی بسیار محدود است. چنگفاکو در سال 2010 با استفاده از فرآیند رفلاکس و کلسیناسیون دو مرحله‌ای یک روش جدید برای تهیه نانو ذرات Fe_3O_4 با استفاده از مطالعه بیناب رامان گزارش کرد [7]. در سال 2018 هاتل و همکارانش، تهیه نانوکامپوزیت گرافن/ مگنتایت را از طریق روش هیدروترمال گزارش کردند که با طیف‌سنجی رامان ویژگی‌های آن مشخص و مقایسه شد [8]. لی شی و همکاران در سال 2020 نانوکره‌های توخالی Fe_3O_4 با اندازه کنترل شده از طریق روش هیدروترمال به عنوان تابعی از زمان واکنش تهیه و با استفاده از طیف‌سنجی رامان آن را مشخصه‌یابی کردند [9]. تا کنون هیچ گزارشی مبنی بر ساخت نانوذرات Fe_3O_4

نسبت ناستوکیومتری از کاتیون‌های دو ظرفیتی و سه ظرفیتی آهن و بررسی بیناب رامان در حضور میدان مغناطیسی گزارش نشده است.

در دهه‌های گذشته انواع مختلفی از نانو ذرات اکسید آهن به طور معمول مگمهایت یا مگنتایت با توجه به کاربردهای بالقوه آنها به فراوانی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. از کاربردهای نانو ذرات مگنتایت می‌توان به استفاده از آنها به عنوان حامل‌های دارو به منظور انتقال کنترل شده عوامل درمانی در پزشکی، جذب فلزات سنگین و مواد آلوده کننده محیط زیست، به عنوان رنگدانه و کاتالیزور در فرآیند تصفیه پساب‌های صنعتی، تهیه وسایل الکترونیکی و اپتوالکترونیکی، سرامیک‌ها، ضیاط‌کننده‌های مغناطیسی، ذخیره‌سازی اطلاعات، جوهرهای چاپ، تولید مایعات مغناطیسی و غیره [10-13] اشاره کرد. مگنتایت با فرمول عمومی Fe_3O_4 دارای ساختار اسپینل مکعبی وارون با آنیون‌های اکسیژن است که یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} در جایگاه‌های هشت وجهی و همان تعداد یون Fe^{3+} در جایگاه‌های چهار وجهی قرار دارد. هم‌رسوبی یک روش ساده برای تهیه اکسیدهای آهن از محلول‌های $[Fe^{2+}/Fe^{3+}]$ از طریق افزایش یک باز تحت اتمسفر بی‌اثر در دمای اتاق یا دماهای بالا است. اندازه، شکل و ترکیب نانو ذرات مغناطیسی تولید شده به میزان زیادی به نوع نمک‌های مصرفی (کلراید، سولفات، نیترات و پرکلرات)، نسبت $[Fe^{2+}/Fe^{3+}]$ ، دمای واکنش، pH و قدرت یونی محیط بستگی دارد. در صورت ثابت بودن شرایط تهیه نمونه در این روش، کیفیت نانو ذرات تولید شده کاملاً تکرار پذیر خواهد بود. هدف ما در این کار پژوهشی در قدم اول تشکیل فازهای اکسید آهن با نسبت‌های استوکیومتری و ناستوکیومتری از کاتیون‌های دو ظرفیتی و سه ظرفیتی آهن در اتمسفر هوا و مقایسه ویژگی‌های مغناطیسی آنها است. قدم بعد بررسی و مقایسه بیناب رامان نمونه‌های ساخته شده با نسبت‌های استوکیومتری و ناستوکیومتری در حضور میدان مغناطیسی و در غیاب میدان مغناطیسی است. آنچه اهمیت طیف‌سنجی رامان را نسبت به دیگر روش‌های مغناطیسی محیطی در این کار پژوهشی آشکار می‌کند، اندازه نمونه اندازه‌گیری شده است. در حالی که اکثر اندازه‌گیری‌های مغناطیسی اطلاعات مربوط به ویژگی‌های نمونه حجیم را ارائه می‌دهند، طیف‌سنجی رامان قادر به

کلرید آهن سه ظرفیتی، کلرید آهن دو ظرفیتی و هیدروکسید سدیم به ترتیب با نسبت‌های مولی 2، 1 و 0/64 تهیه شد. نمونه S1 با نسبت استوکیومتری و نمونه S2 با نسبت ناستوکیومتری فراهم شد (مطابق جدول 1). برای ساخت هر نمونه، حجم معینی از محلول NaOH (130 میلی لیتر) روی همزن مغناطیسی تحت عملیات حرارت‌دهی به دمای 78 °C رسانده و سپس در این دما ثابت نگه داشته شد. همچنین برای هر نمونه، حجم معینی از محلول کلریدهای آهن دو ظرفیتی و سه ظرفیتی مطابق نسبت‌های مولی گزارش شده در جدول (1) انتخاب شد. محلول کلریدها در ظرف جداگانه‌ای روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و به دمای 78 °C رسانده شد. محلول کلریدها به یک باره به محلول NaOH اضافه شد و pH آن در مقدار 12 ثابت نگه داشته شد. این محلول در دمای ثابت 78 °C به مدت یک ساعت هم‌زده شد. آنگاه رسوب حاصل با استفاده از یک آهن‌ربا جدا شد و چندین بار با آب مقطر یون‌زدایی شده شستشو داده شد تا pH آن به 7 رسید [1]. رسوب حاصل درون گرم کن در دمای 60 °C خشک شد، سپس در هاون ساییده شد و در نهایت پودر نرمی به دست آمد.

یافته‌ها

بررسی ویژگی‌های ساختاری

به منظور شناسایی ترکیب فازی نمونه‌های ساخته شده، از دستگاه XRD با طول موج ($\lambda = 1/5406 \text{ Cu-K}\alpha \text{ \AA}$) استفاده شد. الگوی XRD نمونه‌ها در شکل (1) نشان داده شده است. مطابق شکل (1)، الگوی پراش هر دو نمونه S1 و S2 فاز غالب مگنتایت را نشان می‌دهد. در این نمونه‌ها علاوه بر فاز مگنتایت، فاز اکسید آهن (FeO) مربوط به صفحه (200) دیده می‌شود که قله مربوط به آن بسیار کوچک و قابل صرف‌نظر کردن است. همچنین پهن‌شدگی قله‌ها در شکل (1) حاکی از تشکیل نانوبلورک‌ها است.

جدول 1. نسبت‌های مولی کلریدهای آهن دو ظرفیتی و سه ظرفیتی

برای نمونه‌های S1 و S2			
S2	S1	نام محلول	ردیف
نمونه ناستوکیومتری	نمونه استوکیومتری		
1	1	FeCl ₂ .4H ₂ O	1
3	2	FeCl ₃ .6H ₂ O	2

مقایسه طیف XRD نمونه S1 با S2 در شکل (1) دلالت

شناسایی گستره وسیعی از اندازه نمونه‌ها است. همچنین اهمیت دیگر این مقاله افزایش قدرت پراکندگی رامان به وسیله سطح لایه نشانی شده توسط نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ است. به طور دقیق‌تر از آنجا که سیگنال رامان ضعیف است، آنالیز نمونه‌هایی با غلظت کم در ترکیبات پیچیده مشکل است. پیشرفت‌های دستگاهی و کشف روش‌های جدید، پراکندگی رامان را به یک روش مفید و قدرتمند به خصوص در مورد گونه‌های حلال در آب تبدیل کرده است. ناچیز بودن سطح مقطع پراکندگی رامان آب می‌تواند یکی از دلایل این اثر باشد [14]. به طور معمول از هر 10¹⁰ فوتون تولیدی حاصل از برهم‌کنش نور با ماده یک فوتون موجب پراکندگی رامان می‌شود. بنابراین شدت سیگنال رامان بسیار ضعیف است و برای جبران آن از روش‌های جدیدتری که بر پایه پراکندگی رامان استوارند، استفاده می‌شود. پراکندگی رامان ارتقا یافته سطحی (SERS) از مهم‌ترین این روش‌ها است. امروزه SERS به دلیل اثراثرانگشت‌های ارتعاشی و اطلاعات ساختاری غنی که فراهم می‌آورد در حوزه‌های گوناگون علمی، صنعتی، پزشکی، نظامی، جرم‌شناسی و غیره همچون آشکارسازی و ردیابی نمونه‌ها در غلظت‌های بسیار کم به صورت حسگرهای زیستی و صنعتی، تشخیص و نظارت پیشروی بیماری‌ها و یا درمان سلول‌های زنده و غیره کاربرد فراوان دارد. در این گزارش پی خواهیم برد که با توجه به پاسخ خوب بیناب رامان روی سطح پوشیده از نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄، از نظر تقویت قله‌های پدیدار شده در شرایط حضور نانو ذرات Fe₃O₄ و همچنین تقویت بهتر آن با حضور میدان مغناطیسی، این نانوذرات مغناطیسی جایگزین مناسبی برای نانو ذرات نقره و طلا به عنوان زیر لایه روی سطح SERS هستند و به عنوان عامل مؤثر و در دسترس برای شدت پراکندگی رامان روی سطح SERS در نظر گرفته می‌شوند و همان طور که مشخص است تهیه این نانو ذرات آسان‌تر و قابلیت دسترسی آنها بیشتر است [15].

مواد و روش‌های تجربی

برای ساخت مگنتایت از کلرید آهن سه ظرفیتی (FeCl₃.6H₂O)، کلرید آهن دو ظرفیتی (FeCl₂.4H₂O) و هیدروکسید سدیم (NaOH) با خلوص بیش از 99 درصد ساخت شرکت مرک استفاده شد. محلول

بلورکها و ثابت شبکه نمونه‌ها با استفاده از اطلاعات مستخرج از داده‌های XRD و جایگذاری در روابط (1) و (2) محاسبه شد که نتایج آن در جدول (2) نشان داده شده است. همان طور که از داده‌های جدول استنباط می‌شود، ثابت شبکه برای هر دو نمونه S1 و S2 کاملاً یکسان است ولی در مقایسه با نمونه حجیم مگنتایت (با ثابت شبکه Å 8/3847) [17] کاهش یافته است. زیرا با کوچک شدن اندازه ذرات، ثابت شبکه نیز کاهش می‌یابد.

بررسی ویژگی‌های مغناطیسی

نمودار M-H نمونه‌ها در دمای اتاق توسط دستگاه AGFM با بیشینه میدان مغناطیسی اعمالی 9000 Oe اندازه‌گیری شد. شکل (3) نمودار M-H نمونه‌های ساخته شده را نشان می‌دهد.

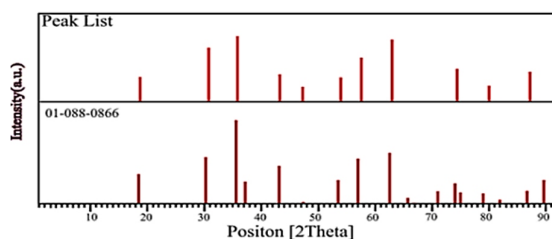
جدول 2. مشخصه‌های ساختاری و مغناطیسی نمونه‌های S1 و S2

S2		نمونه
S2	S1	H_c (Oe)
6/6	6/3	M_r ($\frac{\text{emu}}{\text{g}}$)
0/3	0/7	$M_{(9000 \text{ Oe})}$ ($\frac{\text{emu}}{\text{g}}$)
32/6	53/1	D (nm)
7/6	9/5	a (°Å)
8/31	8/31	T_c (°C)
312	444	

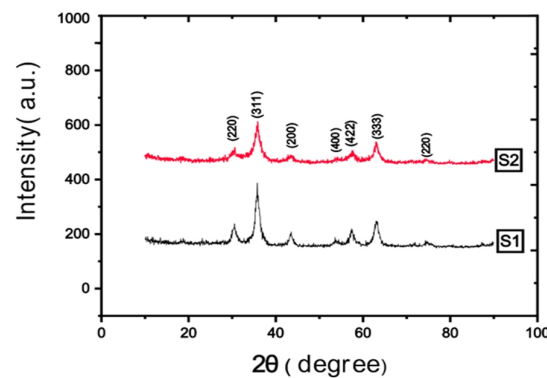
مقادیر اندازه‌گیری شده وادارندگی، مغناطش باقی مانده و مغناطش در بیشینه میدان 9000 Oe در جدول (2) گزارش شده است. مقادیر مغناطش اشباع از برون‌یابی نمودار M برحسب 1/H به دست آمد. همان طور که از داده‌های جدول هم قابل استنباط است، مغناطش اشباع و مغناطش باقی مانده نمونه S2 در مقایسه با نمونه S1 کاهش قابل توجهی دارد که ناشی از کوچک‌تر بودن اندازه ذرات نمونه S2 در مقایسه با نمونه S1 است.

برای اندازه‌گیری دمای کوری از دستگاه سنجش دمای کوری موجود در دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مدل CT170 ساخت دانشگاه مالک اشتر که قابلیت اندازه‌گیری دمای کوری تا 600°C را دارد، استفاده شد. این دستگاه توانایی تعیین کاهش نسبی مغناطش نسبت به دما را دارد و اصول

بر این دارد که با وجود مقادیر ناستوکیومتری مواد خام اولیه در نمونه S2، فاز مگنتایت با تقریب خوبی به صورت تک‌فاز تشکیل شده است. از هم‌خوانی قله‌های پراش الگوی XRD با کارت مرجع 01-088-0866 مربوط به فاز مگنتایت در شکل (2) این طور استنباط می‌شود که نمونه S2 نیز کاملاً تک‌فاز ساخته شده است.



شکل 1. الگوی XRD نمونه‌های S1 و S2.



شکل 2. خطوط پراش مربوط به نمونه S2 و کارت مرجع 01-088-0866 مربوط به فاز مگنتایت.

میانگین اندازه نانو بلورکها با استفاده از فرمول شرر محاسبه شد [16].

$$D = \frac{0.9\lambda}{b \cos \theta} \quad (1)$$

در این رابطه λ طول موج پرتو ایکس، β پهناي قله پراش در نصف ارتفاع بیشینه (برحسب رادیان) و θ زاویه پراش است.

ثابت شبکه نمونه‌ها نیز از رابطه (2) محاسبه شد [16].

$$a = d_{hkl} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (2)$$

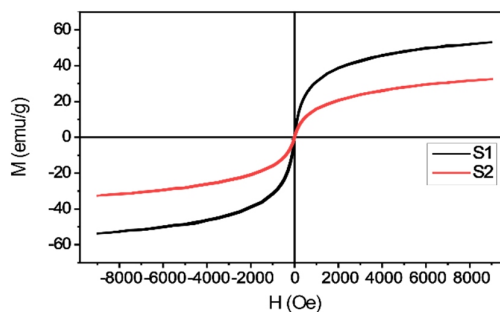
در این رابطه a ثابت شبکه، d_{hkl} فاصله بین صفحات و h, k, l اندیس‌های میلر هستند. متوسط اندازه نانو

حجیم ناشی از کاهش اندازه ذرات است. همچنین کاهش دمای کوری نمونه S2 (با دمای کوری °C 312) نسبت به نمونه S1 (با دمای کوری °C 444) نیز وابستگی دمای کوری به اندازه ذرات را تأیید می‌کند. در واقع با کوچک شدن اندازه ذرات، تعداد برهمکنش‌های ابرتبادلی بین جایگاه‌های ساختار بلوری اسپینلی کاهش می‌یابد و با انرژی گرمایی کمتر نظم اسپین‌ها برهم‌زده می‌شود و ماده از فاز فری مغناطیس به پارامغناطیس گذار می‌کند. از سوی دیگر کاهش دمای کوری نمونه S2 نسبت به نمونه S1 با مقایسه مقادیر مغناطش در بیشینه میدان 9000 Oe در جدول (2) نیز قابل توجیه است. طبق تئوری میدان مولکولی فری مغناطیس‌ها، با افزایش دما مغناطش کاهش می‌یابد تا در دمایی موسوم به دمای کوری به مقدار صفر می‌رسد. در حقیقت نمونه S2 با اندازه کوچک‌تر و به دنبال آن مغناطش کوچک‌تر (32/6 emu/g) نسبت به نمونه S1 با اندازه بزرگ‌تر و نهایت مغناطش بزرگ‌تر (53/1 emu/g) دمای پایین‌تری مغناطش خود را از دست می‌دهد و در نتیجه، دمای کوری آن هم پایین‌تر خواهد بود.

بیناب نمایی رامان

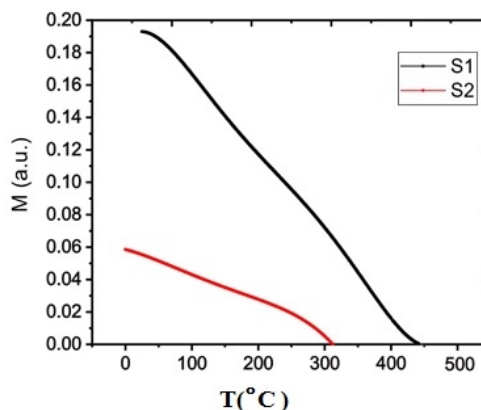
برای ثبت بیناب رامان، در چیدمان رامان پس پراکنده (180 درجه) از هماهنگ دوم لیزر Nd:YAG با توان 50 میلی وات به عنوان چشمه لیزری استفاده شد. از یک دیود لیزر در طول موج 808 نانومتر جهت پمپ آن استفاده شد. برای حذف خطوط اضافی لیزر از یک صافی میان‌گذر FL532-10 که دارای پهنای باند 10 نانومتر است استفاده شد. پس از آن نور لیزر از یک پرتو شکاف دورنگی به سمت نمونه بازتاب شد. این پرتو شکاف، طول موج 532 نانومتر را بازتاب و طول موج‌های بزرگ‌تر از آن را عبور می‌دهد. از یک عدسی شیئی برای متمرکز کردن نور لیزر روی نمونه استفاده شد. برای حذف نور رایلی هنگام برگشت نور از نمونه از یک صافی میان‌گذر NF533-17 قبل از ورود نور به تار نوری استفاده شد. برای آشکارساز از یک بیناب‌سنج CCD مدل LR2 ساخت شرکت Lasertack در بازه طول موج 200-1200 نانومتر با تفکیک‌پذیری 0/2 نانومتر استفاده شد. مشخصات عملکردی این بیناب‌سنج در جدول (3) آورده شده است. طرح این چیدمان نیز در شکل (5) نشان داده شده است.

اندازه‌گیری آن بر مبنای ترازوی فارادی است. نمونه پودری در یک محفظه کوچک که محدوده دمایی دستگاه را بتواند تحمل کند گذاشته می‌شود و در یک میدان مغناطیسی ثابت قرار می‌گیرد. نرم‌افزار نصب شده در رایانه‌ای که به دستگاه متصل است، قادر است دما و وزن ظاهری نشان داده شده توسط ترموکوپل و ترازو را در بازه‌های مساوی تعریف شده به وسیله کاربر ثبت کند.



شکل 3. منحنی مغناطش نمونه‌های S1 و S2 در دمای اتاق

با رسم منحنی تغییرات نیروی وزن ظاهری (که معادل با مغناطش نمونه است) نسبت به دما، دمای کوری نمونه در هنگامی که وزن ظاهری صفر می‌شود، به دست می‌آید.



شکل 4. نمودار تغییرات مغناطش نمونه‌های S1 و S2 برحسب دما

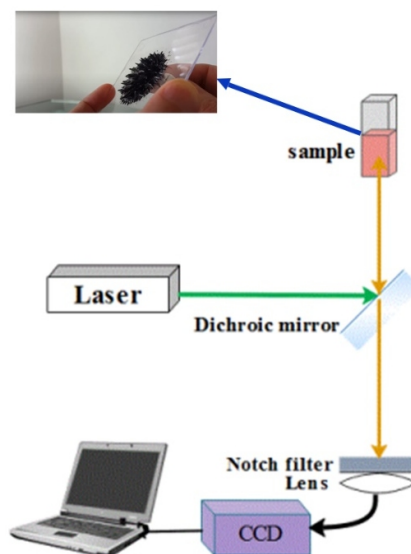
شکل (4) نمودار تغییرات مغناطش نمونه‌ها را برحسب دما نشان می‌دهد. از محل برخورد منحنی‌ها با محور افقی یا به عبارتی صفر شدن مغناطش، دمای کوری حاصل می‌شود که نتایج آن در جدول (2) نشان داده شد. با توجه به داده‌های جدول، دمای کوری نمونه S2 نسبت به نمونه S1 کاهش قابل توجهی دارد. همچنین دمای کوری نمونه‌های ساخته شده کوچک‌تر از نمونه حجیم (با دمای کوری °C 585) است. کاهش دمای کوری نمونه‌ها نسبت به نمونه

جدول 3. مشخصات عملکردی بیناب‌سنج رامان

نوع و مقدار	پارامتر
Toshiba TCD1304DG Linear CCD Array	Sensor
200-1200	spectral range
3468	pixels
200*8μm	pixel size
100000electrons	pixel depth
400:1	S/N ratio
1 at smoothing	
16 bit	A/D resolution
SMA905	fiber connection

تجزیه و تحلیل مدهای فونونی رامان

به منظور شناسایی ساختار یک بلور بررسی مدهای ارتعاشی بلور بر پایه تئوری گروه انجام می‌شود. مدهای رامان مگنتایت در بالای دمای گذار که دارای یک ساختار اسپینل معکوس است، متعلق به گروه فضایی (Fd_3m) است و عبارتند از: $A_{1g}+E_g+T_{1g}+3T_{2g}+2A_{2u}+2E_u+5T_{1u}+2T_{2u}$ که مدهای T_{2u} ، E_{2u} ، A_{2u} و T_{1g} مدهای خاموش هستند. مدهای E_g ، T_{2g} و A_{1g} مربوط به پیوندهای Fe-O از حرکات حالت نرمال متقارن و نامتقارن اتم‌های اکسیژن در امتداد پیوندهای FeO هستند. بنابراین، پنج حالت فعال رامان $A_{1g}-E_g-3T_{2g}$ و پنج حالت مادون قرمز $(5T_{1u})$ وجود دارد. محدوده طول موج این باندها در مقالات مختلف به صورت تجربی و محاسباتی گزارش شده است [13]. به طور کلی باندهای فعال رامان مگنتایت شامل دو باند A_{1g} ، E_g و سه باند T_{2g} شامل $T_{2g}(1)$ ، $T_{2g}(2)$ و $T_{2g}(3)$ است [2]. عدد موج‌های محاسبه شده برای مگنتایت به ترتیب A_{1g} در 680cm^{-1} ، E_g در 296cm^{-1} ، T_{2g} در 241 و 505cm^{-1} و 581cm^{-1} گزارش شده‌اند [18]. تجزیه و تحلیل نظری ارتعاشات گروهی شبکه‌ای مبتنی بر توضیحات شبه مولکولی از ساختار اسپینل، پیوندهایی را برای هر باند فونونی مگنتایت ارائه می‌دهد: باند A_{1g} ناشی از کشش متقارن اتم‌های اکسیژن در طول پیوندهای Fe-O است، باندهای $T_{2g}(3)$ و E_g به ترتیب ناشی از خمش نامتقارن و متقارن اکسیژن نسبت به آهن هستند. $T_{2g}(2)$ ناشی از کشش نامتقارن آهن و اکسیژن است، $T_{2g}(1)$ ناشی از حرکات انتقالی Fe_3O_4 است. در جدول (4) مدهای فونونی گزارش شده برای مگنتایت در مقالات مختلف با یکدیگر مقایسه شده است.



شکل 5. طرحی از چیدمان پس پراکنده

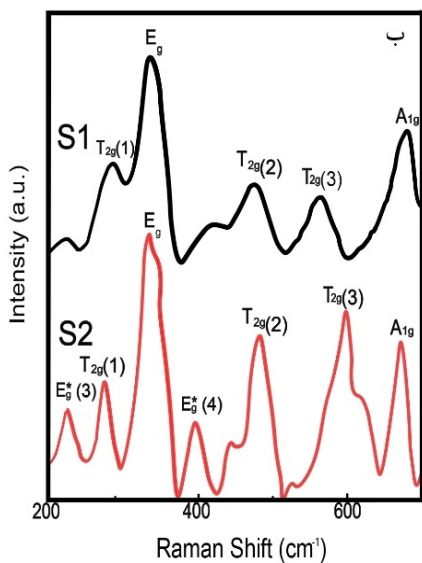
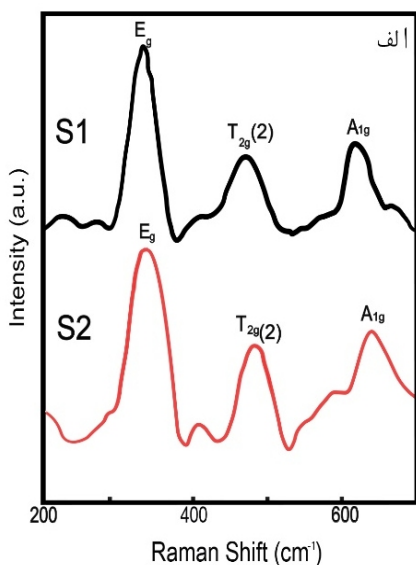
بیناب‌ها در دمای اتاق و در بازه زمانی 5 ثانیه ثبت شدند. در هر نمونه، از سه نقطه زیرلایه بیناب ثبت و میانگین‌گیری شد. اعمال میدان مغناطیسی به این شکل است که خشک شدن محلول حاوی نانوذرات مگنتایت لایه نشانی شده روی لام شیشه‌ای در حضور میدان مغناطیسی است. بدین صورت که در هنگام چکاندن قطرات محلول مگنتایت روی زیرلایه تا زمان خشک شدن، زیرلایه بین دو قطب آهنربای قوی که در دو طرف نمونه واقع شده است، قرار می‌گیرد که موجب جهت‌گیری نانوذرات مغناطیسی در راستای میدان می‌شود.

مقایسه بیناب رامان نمونه S1 و S2 در حضور میدان

مغناطیسی

بیناب‌نمایی رامان نانو ذرات مگنتایت در غیاب میدان مغناطیسی و در حضور میدان مغناطیسی در شکل (6) نشان داده شده است.

در شکل (6-الف)، در غیاب میدان مغناطیسی خارجی روی نمونه S1 (استوکیومتری)، دو باند E_g در 336cm^{-1} ناشی از خمش متقارن اکسیژن - آهن و باند $T_{2g}(2)$ در 490cm^{-1} ناشی از کشش نامتقارن پیوند اکسیژن - آهن



شکل 6. بیناب رامان نمونه S1 و S2، الف) در غیاب میدان مغناطیسی، ب) در حضور میدان مغناطیسی

تعداد قله‌هایی هستیم که حاصل جهت‌گیری صفحات بلوری در راستای چرخش نانو ذرات هستند که در نتیجه در این قسمت مد A1g با شدت بیشتری قابل مشاهده است. این روند با افزایش قدرت میدان می‌تواند تا همسو شدن همه گشتاورهای مغناطیسی با میدان ادامه یابد. در

مشاهده می‌شود. باند A1g نیز به عنوان باند شاخص مگنتایت در مقایسه با سایر فازهای نانو ذرات اکسید آهن است که در 645cm⁻¹ با شدت ضعیف دیده می‌شود. سایر باندها در این حالت دیده نمی‌شوند. در شکل (6-الف)، در غیاب میدان مغناطیسی خارجی روی نمونه S2 (نا استوکیومتری)، همانند نمونه S1، دو باند E_g و T_{2g}(2) به ترتیب در 336cm⁻¹ و 490cm⁻¹ مشاهده می‌شود. باند A_{1g} در 650cm⁻¹ شاخص تأیید فاز مگنتایت است که

جدول 4. تحلیل مدهای فونونی رامان و مقایسه با دیگر نتایج گزارش شده

	A _{1g}	T _{2g} (3)	E _g	(2) T _{2g}	T _{2g} (1)
کشش متقارن					
کشش نامتقارن					
حركات انتقالی کل نامتقارن آهن و اکسیژن و اکسیژن و آهن در طول پیوند Fe-O					
[13]	680	560	420	320	300
[13]	706	573	490	336	226
[14]	668	538	-	306	193

همانند نمونه S1 با شدت ضعیف دیده می‌شود. در شکل (6-ب)، برای نمونه S1 علاوه بر سه مد قبلی در غیاب میدان مغناطیسی، دو مد فونونی T_{2g}(1) و T_{2g}(3) به ترتیب در 590cm⁻¹ و 285cm⁻¹ ظاهر می‌شود. همچنین در 675cm⁻¹ مد فونونی A_{1g} که به عنوان مشهورترین مشخصه بلور مگنتایت شناخته می‌شود، شدت بیشتری می‌گیرد [14]. این مد ناشی از کشش متقارن اتم‌های اکسیژن در طول پیوندهای Fe-O است. حالت T_{2g} فقط از ارتعاشات Fe³⁺ و O²⁻ سرچشمه می‌گیرد، درحالی که کاتیون‌های دو ظرفیتی در این مد مستقیماً درگیر نیستند.

شیفیت 35cm⁻¹ مربوط به مد A_{1g} به این دلیل است که در غیاب هرگونه میدان مغناطیسی خارجی، نانو ذرات مغناطیسی با گشتاورهای مغناطیسی که در جهت‌های تصادفی جهت‌گیری شده‌اند، در سیال پراکنده شده‌اند. وقتی نانو ذرات مغناطیسی تحت تأثیر میدان مغناطیسی قرار می‌گیرند، نیروی مغناطیسی اعمال می‌شود. در این موقعیت ذرات می‌چرخند تا در جهت میدان قرار بگیرند و از حالت پراکنده به حالت منظم درآیند و با تابش لیزر شاهد افزایش

نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوذرات Fe_3O_4 به روش هم‌رسوبی با نسبت استوکیومتری و ناستوکیومتری در اتمسفر هوا تهیه شد و میانگین اندازه نانو بلورکها 8 تا 10 نانومتر تخمین زده شد. مشخصه‌های مغناطیسی نمونه‌های ساخته شده با نسبت ناستوکیومتری نشان داد که با افزایش نسبت کاتیون دوظرفیتی آهن به کاتیون سه ظرفیتی آن می‌توان نانو ذراتی با مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی مشابه و دمای کوری متفاوت تولید کرد. دمای کوری نمونه ناستوکیومتری (312°C) است که نسبت به نمونه استوکیومتری (444°C) کاهش چشم‌گیری داشت که ناشی از کوچک‌تر شدن اندازه ذرات است. بیناب رامان مگنتایت تهیه شده در حضور میدان مغناطیسی و در غیاب میدان مغناطیسی برای نسبت‌های استوکیومتری و ناستوکیومتری بررسی شد. طیف‌های رامان مشاهده شده فاز اصلی همه نمونه‌ها را مگنتایت نشان داد که تأیید آن با حضور دو باند E_g و T_{2g} (2) به ترتیب در 336cm^{-1} و 490cm^{-1} مشاهده می‌شود. باند A_{1g} در 650cm^{-1} شاخص تأیید فاز مگنتایت است که در غیاب میدان مغناطیسی برای هر دو نمونه با شدت ضعیف دیده می‌شود. بررسی بیناب رامان روی نمونه S1 نشان داد با اعمال میدان مغناطیسی علاوه بر وجود سه باند E_g و T_{2g} (2) و باند ضعیف A_{1g} ، مدهای فونونی T_{2g} (1) و T_{2g} (3) نیز مشهود است که ناشی از هم جهت شدن نانو ذرات در راستای میدان مغناطیسی است که در نتیجه مد A_{1g} نیز با شدت بیشتری قابل مشاهده است. در نمونه S2 با اعمال میدان مغناطیسی علاوه بر مدهای فونونی T_{2g} (3) و T_{2g} (1) دو باند اضافی دیگر در 220cm^{-1} و 410cm^{-1} مشهود است که متناظر با مدهای فونونی Eg (3) و Eg (4) مربوط به طیف هماتایت است.

حقیقت اعمال میدان مغناطیسی موجب تشکیل یک ساختار مرتب ناشی از افزایش تعامل دوقطبی‌های مغناطیسی در بین ذرات می‌شود که می‌تواند باعث ظهور سایر مدهای فونونی شود.

همان طور که در شکل (6-ب) مشاهده می‌شود با اعمال میدان مغناطیسی در نمونه S2، علاوه بر مدهای فونونی T_{2g} (3) و T_{2g} (1) دو باند اضافی دیگر در cm^{-1} 220^1 و 410cm^{-1} مشهود است (در شکل با ستاره مشخص شده‌اند) که متناظر با مدهای فونونی Eg (3) و Eg (4) مربوط به طیف هماتایت است. مدهای جدید فونونی می‌تواند به دلیل غیر استوکیومتری بودن ترکیب شیمیایی، وجود جای خالی، کاتیون‌های بینابی و نقص‌های شبکه بلوری فعال شود که توسط تئوری گروه پیش‌بینی نشده است. اما از آنجایی که شدت این باندها نسبتاً خوب است می‌توان گفت، گذار فاز رخ داده است [15، 16]. همچنین با اعمال میدان مغناطیسی در نمونه S2 و S1، مشاهده می‌شود که پهنای قله‌ها کاهش و شدت قله‌ها افزایش یافته است که دلالت بر بهبود قدرت طیف رامان مگنتایت در اثر ریز شدن ذرات تهیه شده با نسبت ناستوکیومتری دارد. زیرا شدت نور پراکنده شده قویاً به اندازه ذرات بستگی دارد و با کاهش اندازه ذرات، تأثیرپذیری بیشتر نانو ذرات از قدرت گرمای لیزر (در نمونه S2) طبیعی است [17، 18]. از سوی دیگر مگنتایت یکی از مواد معدنی است که در صورتی که قدرت لیزر بالا باشد، قابلیت تبدیل به مگهمایت (Fe_2O_3 -gamma) را دارد. این ممکن است یکی از دلایلی باشد که باندهای گزارش شده برای مگنتایت در بسیاری از مقالات کاملاً متغیر هستند. نتایج حاکی از آن است که افزایش توان لیزر از $0/75\text{mW}$ به $1/2\text{mW}$ موجب گذار فاز مگنتایت به مگهمایت می‌شود که می‌تواند ناشی از اکسید شدن مگنتایت باشد [19، 20].

References

- [1] J. Young Wook, S. Jung Wook and C. Jingwoo, Nanoscaling Laws of Magnetic Nanoparticles and Their Applicabili-

- ties in Biomedical Sciences, American Chemical Society. 41 (2008) 179-189.
[2] E. C. Nnadozie and P. A. Ajibade, Green Synthesis and Characterization of Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles Us-

- ing Chromolaena Odorata Root Extract for Smart Nanocomposite, *Materials Letters*. 263 (2020) 127145.
- [3] M. M. Elfaham, A. Mostafa and E. Mwafy, The effect of Reaction Temperature on Structural, Optical and Electrical Properties of Tunable ZnO Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Method, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 154 (2021) 110089.
- [4] V. Collins Arun, I. Venda, V. Thamizharasi and E. Sathya, A New Attempt on Synthesis of Spherical Nano Hydroxyapatite Powders Prepared by Dimethyl Sulfoxide-poly Vinyl Alcohol Assisted Microemulsion Method, *Materials Chemistry and Physics*. 259 (2021) 124097.
- [5] U. Vinoditha, K. M. Sandeep, B. K. Sarojini and K. M. Balakrishna, Surface Dangling Bonds Foisted Atypical Deep Ultraviolet Emission in Zn_{1-x}Fe_xO Nanoparticles Synthesized by Thermal Decomposition Method under Nitrogen Atmosphere, *Journal of Alloys and Compounds*. 876 (2020) 158951.
- [6] X. Wu, S. Zhou, L. Yuting, Y. Sinian, Y. Xiang, J. Jiang, Z. Liu, D. Fan, H. Zhang and L. Zhu, Na-Containing Manganese-based Cathode Materials Synthesized by Sol-gel Method for Zinc-based Rechargeable Aqueous Battery, *Journal of Alloys and Compounds*. 858 (2021) 157744.
- [7] G. Changfa, H. Yong, Q. Haisheng, N. Jiqiang and X. Shijie, Magnetite (Fe₃O₄) Tetraikadecahedral Microcrystals: Synthesis, Characterization, and Micro-Raman Study, *Materials Characterization*. 62 (2011) 148-151.
- [8] R. Hatel, S. E. Majdoub, A. Bakour, M. Khenfouch and M. Baitoul, Graphene Oxide/Fe₃O₄ Nanorods Composite: Structural and Raman Investigation. *Journal of Physics*, 1081 (2018) 012006.
- [9] S. Lei, H. Yurong, H. Yanwei, W. Zinzhi, J. Baocheng and H. Yimin, Synthesis of Size-Controlled Hollow Fe₃O₄ Nanospheres and their Growth Mechanism, *Particuology*. 49 (2020) 16-23.
- [10] H. E. Ghandoor, H. M. Zidan, M. H. Khalil and M. I. M. Ismail, Synthesis and Some Physical Properties of Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles, *Journal of Electrochemical Society*. 7 (2012) 5734-5745.
- [11] K. Hedayati, M. Goodarzi and D. Ghanbari, Hydrothermal Synthesis of Fe₃O₄ Nanoparticles and Flame Resistance Magnetic Poly Styrene Nanocomposite, *Journal of Nanostruc.*, 7 (2017) 32-39.
- [12] N. C. C. Lobato, M. B. Mansur and A. D. Ferreira, Characterization and Chemical Stability of Hydrophilic and Hydrophobic Magnetic Nanoparticles, *Material Research*. 20 (2017) 736-746.
- [13] M. Hanesch, Raman Spectroscopy of Iron Oxides and (Oxy)hydroxides at Low Laser Power and Possible Applications in Environmental Magnetic Studies, *Geophysical Journal International*. 177 (2009) 941-948.
- [14] X. Kaichen, Z. Rui, T. Kuniharu and H. Minghui, Toward Flexible Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Sensors for Point-of-Care Diagnostics, *Advance Science*. (2019) 29000925.
- [15] E. Steven, C. Gaelle, C. Emiliano, K. Janina, L. Marc, T. V and P. Marek, Towards Reliable and Quantitative Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS): From Key Parameters to Good Analytical Practice, *Angewandte Chemie*. 59 (2020)5454-5462.
- [16] S. Das and M. Hendry, Application of Raman spectroscopy to Identify Iron Minerals Commonly Found in Mine Wastes, *Chemical Geology*. 290 (2011) 101-108.
- [17] O. N. Shebanova and P. Lazor, Raman spectroscopic Study of Magnetite (FeFe₂O₄): A New Assignment for the

- Vibrational Spectrum, *Journal of Solid State Chemistry*. 174 (2003) 424-430.
- [18] I. Chamritski, G. Burns, Infrared- and Raman-Active Phonons of Magnetite, Maghemite, and Hematite: A Computer Simulation and Spectroscopic Study, *The Journal of Physical Chemistry B*. 109 (2005) 4965-4968.
- [19] T. Krzysztof, K. Ahmet, A. E. Ryszard, M. Sławomir, K. Irakli, S. Błażej, L. Stefan and C. Katarzyna, Spectroscopic and Magnetic Studies of Highly Dispersible Superparamagnetic Silica Coated Magnetite Nanoparticles,.
- [20] P. C. Panta and C. P. Bergmanna, Raman Spectroscopy of Iron Oxide of Nanoparticles (Fe_3O_4), *Journal of Material Sciences & Engineering*. 5 (2015) 1-3.

COPYRIGHTS



© 2022 by the authors Licensee PNU, Tehran, Iran This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4 0 International (CC BY4 0) (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>)