



بررسی و مقایسه ویژگی ساختاری، ریخت‌شناسی، مغناطیسی و نوری نانولایه و نانوذرات فریت کبالت

اسماء محمدی بادیزی | حامد مالکی*

دانشکده فیزیک، دانشگاه شهید باهنر، کرمان، ایران

چکیده: در این مقاله، به بررسی ویژگی ساختاری، مغناطیسی، ریخت‌شناسی و نوری نانوذرات فریت کبالت و مقایسه با لایه نازک آن پرداخته شده است. نانوذرات فریت کبالت با استفاده از روش سل-ژل خوداحتراقی و لایه نازک فریت کبالت با استفاده از روش سل-ژل و لایه‌نشانی چرخشی آماده شدند. بررسی ویژگی ساختاری نمونه‌ها با استفاده از آنالیز طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس و در ادامه با استفاده از آنالیز ریتولد و ویلیامسون-هال انجام شد. ویژگی مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از آزمون مغناطیس‌سنج نمونه نوسانی و آزمون اثر مگنتوآپتیک فاراده مورد بررسی قرار گرفت. ریخت‌شناسی نمونه‌ها با آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ نیروی اتمی و میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی انجام شد. در نهایت، ویژگی نوری و گاف انرژی نمونه‌ها با استفاده از آنالیز طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش بررسی شد.

واژگان کلیدی: فریت کبالت، روش سل-ژل خوداحتراقی، آنالیز ریتولد، اثر مگنتوآپتیک فاراده، لایه‌نشانی چرخشی.

hamed.maleki@uk.ac.ir

اطلاعات، حسگرها، فوتوکاتالیست‌های مغناطیسی و کاتالیست‌ها اشاره کرد [۷].

برای سنتز نانوذرات فریت کبالت روش‌های متعددی همچون روش سل-ژل [۸-۱۰]، هم‌رسوبی [۱۱]، آب‌گرمایی [۱۲] وجود دارد که در این پژوهش از روش سل-ژل به دلیل خلوص بالاتر فرآورده‌های و تجهیزات ارزان قیمت استفاده شد. روش سنتز در کنار دمای کلسیناسیون و شرایط ساخت نانوذرات فریت کبالت، نقش مهمی در تغییر ویژگی مغناطیسی از جمله مغناطش اشباع، نیروی وادارندگی و مغناطش باقیمانده دارند.

از طرف دیگر، لایه نازک فریت کبالت به دلیل داشتن نیروی وادارندگی بالا، پایداری شیمیایی و سختی مکانیکی کاربردهای گسترده‌ای در دستگاه‌های ماکروویو، حسگرهای مغناطیسی، ضبط‌های مغناطیسی و مگنتونوری و ابزارهای نوری دارد [۱۳، ۱۴]. برای تهیه لایه نازک فریت کبالت نیز روش‌های متفاوتی از جمله لایه‌نشانی لیزر پالسی [۱۵]، اسپاترینگ [۱۶]،

۱- مقدمه

نانوذرات متشکل از نانو ساختارهای اسپینلی کاربردهای گسترده‌ای در پزشکی و دستگاه‌های نوری دارند [۱]. فریت‌های اسپینلی با فرمول عمومی $(A^{2+})[B_2^{3+}]O_4^{2-}$ به دلیل ویژگی مغناطیسی، کاتالیستی و الکترونیکی از اهمیت زیادی برخوردارند [۲]. یکی از انواع فریت‌های با ساختار اسپینلی معکوس فریت کبالت است که در ساختار آن جایگاه‌های هشت‌وجهی با کاتیون‌های دوزظرفیتی و نیمی از کاتیون‌های سه‌ظرفیتی (Co, Fe) و جایگاه‌های چهاروجهی توسط مابقی کاتیون‌های سه‌ظرفیتی (Fe) اشغال می‌شوند [۳-۵]. در میان این نانو اسپینل‌ها فریت کبالت در گستره ابعاد نانو به دلیل ویژگی‌هایی همچون نیروی وادارندگی بالا (H_c)، مغناطش اشباع مناسب (M_s)، روش‌های ساده سنتز و هزینه‌های ارزان یک انتخاب مناسب برای آهنرباهای دائمی است [۶]. از دیگر کاربردهای فریت کبالت می‌توان به ذخیره‌سازی

لایه‌نشانی بخار شیمیایی [۱۷] و لایه‌نشانی چرخشی [۱۸] وجود دارد.

در این پژوهش، برای تهیه نانوذرات پودری فریت کبالت، از روش سل-ژل استفاده شده است و به‌عنوان تفاوت از دیگر روش‌های سل-ژل می‌توان به استفاده از سیتریک اسید (که یک اسید ضعیف است و اثرات مخرب زیست محیطی کمتر نسبت به سایر اسیدها دارد) اشاره کرد. همچنین، دمای کلسیناسیون مناسب برای ساخت نانوذره فریت کبالت بالای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد است که در این کار دمای ۱۰۰۰ درجه سلسیوس در نظر گرفته شد [۱۹]. لایه نازک فریت کبالت نیز با استفاده از روش سل-ژل و لایه‌نشانی چرخشی آماده شد. در نهایت، ویژگی ساختاری، ریخت‌شناسی، مغناطیسی و نوری نمونه‌های حاصل شده بررسی و با هم مقایسه شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها مورد نیاز

برای تهیه نانوذرات فریت کبالت و لایه نازک آن از نیترات آهن $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ و نیترات کبالت $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ به عنوان مواد اولیه، آب دوبار تقطیر شده و اتیلن گلیکول به عنوان حلال استفاده شد. همچنین، سیتریک اسید و استیک اسید (برای لایه نازک) به‌عنوان سوخت به کار برده شدند. تمامی مواد مورد استفاده از شرکت مرک با درصد خلوص بالا خریداری شد. همچنین، از شیشه FTO به عنوان زیرلایه استفاده شد.

به منظور تحلیل ویژگی ساختاری نمونه‌ها از دستگاه طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس مدل (Philips-CuK α) با طول موج ۱/۵۴۰۷ آنگستروم در دمای اتاق استفاده شد. همچنین آزمون تبدیل فوریه فروسرخ نمونه‌ها با استفاده از دستگاه TENSOR27 انجام شد و گروه‌های عاملی شناسایی شدند. بررسی ویژگی مغناطیسی نمونه با دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه نوسانی (VSM- Lake Shore model 7410, SAIF) انجام شد. مورفولوژی و آنالیز سطح نمونه‌ها با آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Cam Scan MV2300) و میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM, MIRA3TESCAN-XMU) بررسی و در نهایت بررسی رفتار گرمایی نمونه سنتز شده با استفاده از دستگاه

تجزیه حرارتی (TG/DTA NETZSCH- PC Luxx 409) انجام شد.

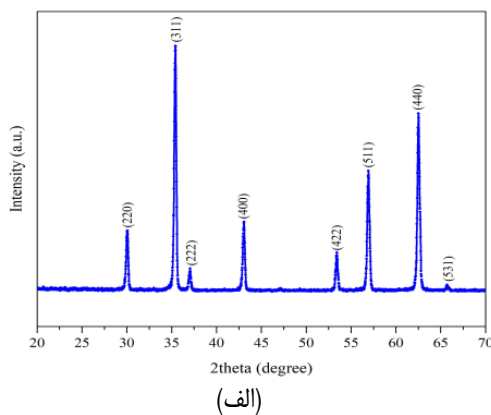
۲-۲- روش انجام آزمایش

برای تهیه نمونه، در ابتدا مقادیر مناسب از پیش‌ماده‌های مربوطه شامل نیترات آهن $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ و نیترات کبالت $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ با استفاده از محاسبات استوکیومتری وزن شده و هر کدام به صورت مجزا در ۵۰ سی‌سی آب دی‌یونیزه به مدت ۱۵ دقیقه حل شدند. سپس دو محلول حاصل به یکدیگر افزوده شدند و به مدت یک ساعت با هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شدند. پس از گذشت یک ساعت مقدار ۵ گرم سیتریک اسید به عنوان کاتالیست به محلول افزوده و ماده بدست آمده به مدت یک ساعت با هم‌زن مغناطیسی با سرعت بالا هم‌زده شد تا محلول همگن بدست آمد. سپس، محلول بدست آمده تحت دمای ۹۰ درجه قرار گرفت و سل آجری رنگ مربوطه به آن تشکیل شد. در ادامه با افزایش دما و تکمیل فرایند سوختن پودر خاکستری رنگی شکل گرفت. سپس، برای تشکیل فاز، فریت کبالت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت سه ساعت کلسینه شد. پس از فرایند کلسیناسیون جهت حذف ناخالصی‌های احتمالی نانوذرات فریت کبالت با استفاده از محلول ۰/۴ مولار نیتریک اسید و سپس، آب مقطر شست‌وشو داده شد و نمونه برای انجام آزمون‌های متفاوت آماده شد.

برای تهیه لایه نازک فریت کبالت نیز ابتدا مقادیر مناسب از پیش‌ماده‌های مربوطه شامل نیترات آهن و نیترات کبالت به ترتیب در ۳۰ سی‌سی اتیلن گلیکول و ۵۰ سی‌سی آب دی‌یونیزه به مدت ۱۵ دقیقه حل شدند. پس از انحلال کامل محلول، مقدار ۳۰ سی‌سی استیک اسید به‌عنوان کاتالیست جهت افزایش سرعت واکنش به محلول افزوده شد. سپس، محلول بدست آمده به مدت ۱ ساعت با هم‌زن مغناطیسی با سرعت بالا هم‌زده شد و سل مدنظر برای انجام فرایند لایه‌نشانی آماده شد. در ادامه، برای انجام فرایند لایه‌نشانی از شیشه FTO به عنوان زیرلایه استفاده شد. بدین صورت که در ابتدا زیرلایه با استون و اتانول چندین مرتبه شست‌وشو داده شد و فرایند لایه‌نشانی با استفاده از دستگاه لایه‌نشانی چرخشی به مدت ۳۰ ثانیه و با سرعت چرخش ۴۰۰۰ دور بر دقیقه انجام شد. پس از انجام فرایند لایه‌نشانی، لایه نشانداده شده

بررسی ویژگی مغناطیسی آورده شده است. ویژگی مغناطیسی به طور قابل توجهی به نوع ترکیب، اندازه نانوبلورکها، میکروساختار و توزیع یونها در جایگاههای چهاروجهی و هشتوجهی بستگی دارد. مطابق با شکل، حلقه‌ی پسماند ایجاد شده ویژگی فرومغناطیسی فریت کبالت را تأیید می‌کند. با توجه به نمودار کمیت‌های مغناطیسی اندازه‌گیری شد و مقادیر آن برای مغناطش اشباع نمونه (emu/g) ۷۱/۸۲، نیروی وادارندگی (G) ۱۰۸۲/۰۰ و مغناطش باقیمانده (emu/g) ۲۸/۸۸ بدست آمد.

در پایان قسمت (د) شکل (۱)، نمودار وزن‌سنجی و آنالیز حرارتی تفاضلی نانوذرات فریت کبالت تهیه شده در اتمسفر هوا آورده شده است که در گستره تغییرات دمایی بین ۲۵ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد با آهنگ دمایی $10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ انجام شده است. پیک‌های موجود در منحنی DTA معادل با تغییرات جرم از دست رفته در منحنی TG هستند. همانگونه که از شکل مشخص است، جرم از دست رفته نمونه در دو مرحله اتفاق می‌افتد. در مرحله اول کاهش مقدار ۵۵ درصدی جرم در منحنی TG معادل با تبخیر آب باقیمانده در نمونه اولیه است. یک قله گرماگیر در گستره دمایی ۱۵۰-۱۰۰ درجه سانتی‌گراد وجود دارد که نشانگر وجود رطوبت و حلال در داخل نمونه است. جرم از دست رفته در مرحله دوم در گستره ۳۷۰ تا ۴۷۰ درجه سانتی‌گراد (۱۵ درصد) معادل با تجزیه نیترات‌ها است. از دمای ۶۰۰ درجه به بعد نمودار TG تقریباً افقی بوده و نشان‌دهنده این است که از این دما بلورینگی ماده شروع می‌شود و فریت اسپینلی کبالت تشکیل می‌شود.



به مدت ۵ دقیقه در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد این فرایند تکرار شد و نمونه با ضخامت موردنظر (۱۰ سری لایه-نشانی) حاصل شد. در انتها نیز نمونه در دمای ۷۰۰ درجه سانتی-گراد به مدت یک ساعت کلسینه شد. مزیت استفاده از روش لایه‌نشانی چرخشی ایجاد لایه هموارتر و با ضخامت کمتر در مقایسه با دیگر روش‌های ارزان لایه‌نشانی است.

۳- نتایج

۳-۱- شناسایی نانوذرات فریت کبالت

بررسی ویژگی فیزیکی نانوذرات فریت کبالت بوسیله آزمون‌های متفاوتی انجام شد که نتایج آن در شکل (۱) آورده شده است. آزمون طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس جهت بررسی ویژگی ساختاری انجام شد که نمودار آن در شکل (۱-الف) نشان داده شده است. مطابق با شکل قله‌های پراش ایجاد شده ساختار اسپینلی معکوس فریت کبالت با گروه فضایی Fd-3m را نشان می‌دهد که با شماره کارت استاندارد JCPDS No. 22-1086 مطابقت دارد [۲۰، ۲۱]. شماره دسته صفحات مرتبط با هر قله در بالای آن بیان شده است. به منظور محاسبه میانگین اندازه نانوبلورک‌ها از رابطه دبی-شر استفاده شد:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (۱)$$

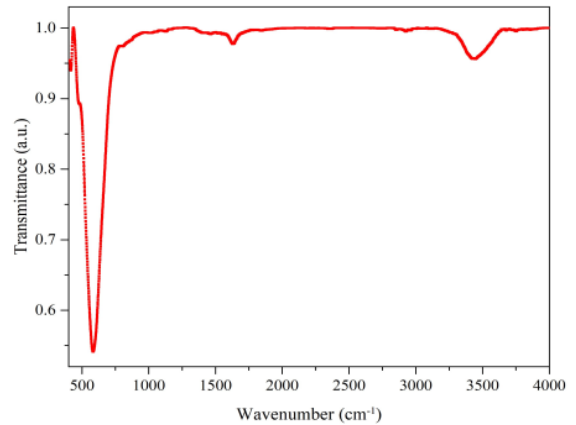
در رابطه (۱)، D میانگین اندازه نانوبلورک‌ها، K مقداری ثابت (۰/۹)، λ طول موج پرتو ایکس، β پهنای قله پراش در نصف شدت بیشینه و θ زاویه براگ را نشان می‌دهد. با استفاده از فرمول بالا میانگین اندازه نانوبلورک‌ها در نمونه پودری فریت کبالت ۶۴ نانومتر بدست آمد.

آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ وجود باند تشکیل شده در گستره $468-472 \text{cm}^{-1}$ مرتبط با پیوند Fe-O، و باند در گستره $597-697 \text{cm}^{-1}$ مرتبط با پیوند Co-O در نمونه را نشان می‌دهد که حضور این باندها ساختار اسپینلی فریت کبالت را تأیید می‌کنند (شکل ۱-ب). علاوه بر این، باند در گستره 1634cm^{-1} مرتبط با ارتعاشات خمشی مولکول‌های آب بوده و باند در گستره $3400-3500 \text{cm}^{-1}$ وجود رطوبت در نمونه را نشان می‌دهد (O-H) [۲۲، ۲۳].

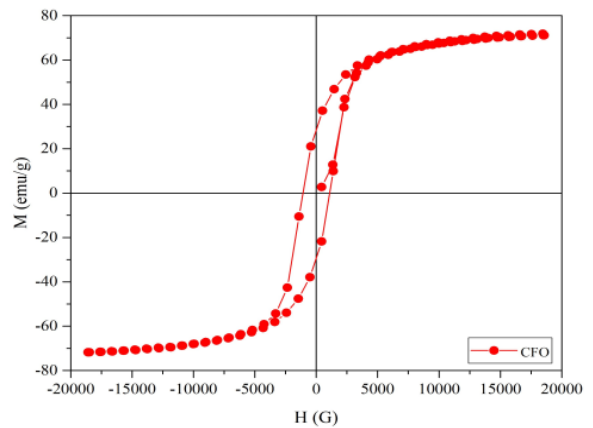
در شکل (۱-ج) نمودار پسماند مغناطیسی نانوذرات فریت کبالت در میدان اعمالی بین ۲۰- تا ۲۰+ کیلوگوس در دمای اتاق برای

۳-۲ شناسایی نانولایه فریت کبالت

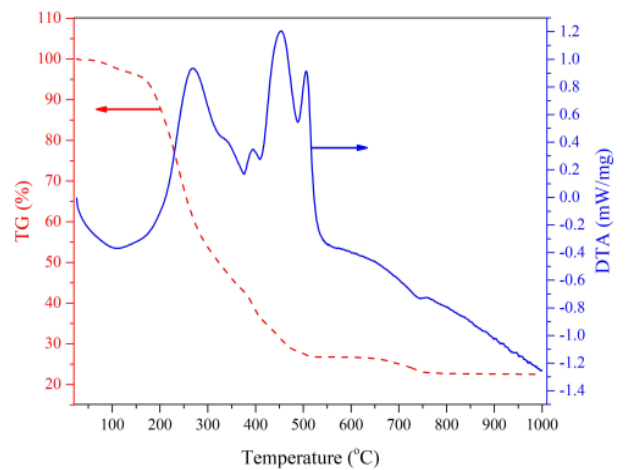
شکل (۲-الف) الگوی پراش پرتو ایکس لایه نازک فریت کبالت را نشان می‌دهد. مطابق با شکل، قله‌های مشخص شده با شماره دسته صفحات بالای آن‌ها ساختار اسپینلی مکعبی فریت کبالت را نشان می‌دهند و مابقی قله‌های نشانه‌گذاری شده مرتبط با ساختار زیرلایه که شیشه FTO است، هستند. در این قسمت همچنین میانگین اندازه نانوبلورک‌ها با استفاده از رابطه دبای-شرر محاسبه و مقدار آن ۳۷ نانومتر بدست آمد. به منظور بررسی ویژگی مغناطیسی نمونه لایه نازک فریت کبالت از آزمون مگنتونوری اثر فاراده استفاده شد که در شکل (۲-ب) بیان شده است و مشاهده می‌شود که نمونه چرخش مگنتونوری نسبتاً خوبی را نشان می‌دهد اما به طور کامل از قسمت سمت راست به حالت اشباع مغناطیسی نرسیده است و به میدان اعمالی بزرگتری نیازمند است. نمودار مقدار چرخش را بر حسب میدان اعمالی نشان می‌دهد که بر طبق رابطه $\theta = vBd$ (v ثابت وردت نمونه، B شدت شار مغناطیسی و d طول مسیر پیموده شده است) مقدار چرخش فاراده (θ) محاسبه می‌شود. شکل (۲-ج) تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی از سطح نمونه را نشان می‌دهد. مطابق با این تصویر ذرات تقریباً به صورت همگن و یکنواخت بر سطح زیرلایه قرار گرفته‌اند و همچنین، درهم فرورفتگی و چسبندگی ذرات به دلیل ویژگی مغناطیسی قوی دیده می‌شود. برای محاسبه مقدار افت و خیز نمونه از نرم افزار DME استفاده شد و مقدار آن برای نمونه ۹۹/۶ نانومتر اندازه‌گیری شد. در قسمت (۲-د) تصویر مقطع عرضی نمونه که با استفاده از آزمون میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی گرفته شده است مشاهده می‌شود که ضخامت حدود ۳۷۰ نانومتر را برای لایه نازک تهیه شده نشان می‌دهد.



(ب)

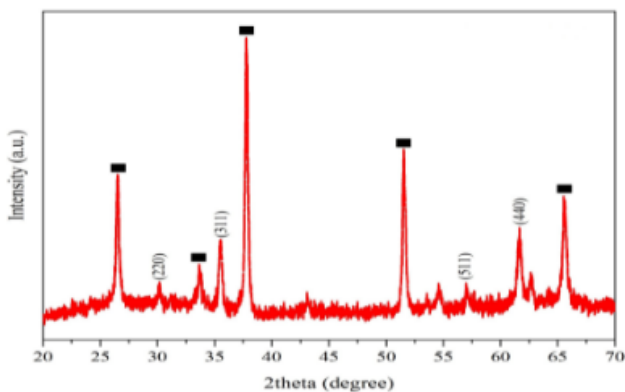


(ج)



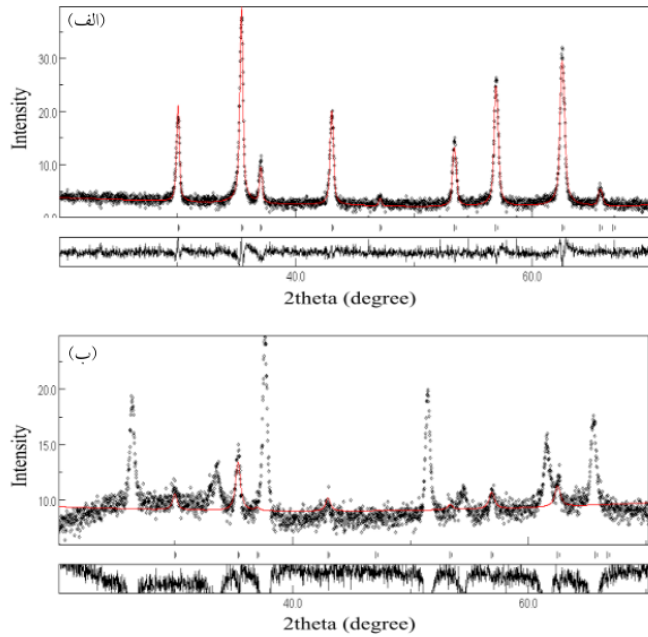
(د)

شکل ۱: (الف) آزمون طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذرات فریت کبالت تهیه شده به روش سل-ژل خوداحتراقی، (ب) آزمون تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) نانوذرات فریت کبالت در دمای اتاق، (ج) نمودار پسماند مغناطیسی بدست آمده نانوذرات فریت کبالت در دمای اتاق و (د) نمودار آنالیز وزن‌سنجی و آنالیز گرمایی تفاضلی نانوذرات فریت کبالت بین دمای اتاق تا ۱۰۰۰ درجه سانتی-گراد با آهنگ $\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ ۱۰.



(الف)

در بخش بعدی کار و برای مقایسه بین نانوذرات و لایه نازک فریت کبالت، آنالیز ریتولد نمونه‌ها با استفاده از نرم افزار Maud انجام شد که نتایج آن‌ها در شکل ۳ آورده شده است. اطلاعات بدست آمده از دو نمونه با بررسی ریتولد در جدول (۱) جمع‌آوری شده است.



شکل ۳: بررسی ریتولد (الف) نانوذرات فریت کبالت و (ب) لایه نازک فریت کبالت با استفاده از نرم افزار Maud.

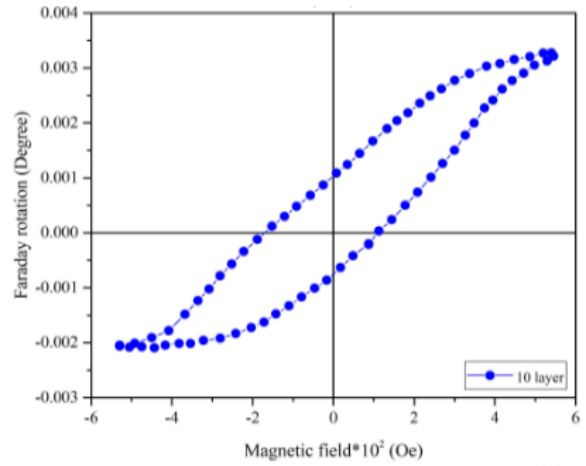
جدول ۱: اطلاعات حاصل شده از تحلیل ریتولد نمونه‌ها

فریت کبالت	لایه نازک فریت کبالت
a=b=c=۸/۴۰ (انگستروم)	a=b=c=۸/۳۸ (انگستروم)
$R_b=۱۵/۷۹$	$R_b=۲۴/۶۹$
$R_{exp}=۱۶/۹۲$	$R_{exp}=۱۰/۰۹$
$R_{wpp}=۲۲/۷۸$	$R_{wpp}=۳۴/۱۸$

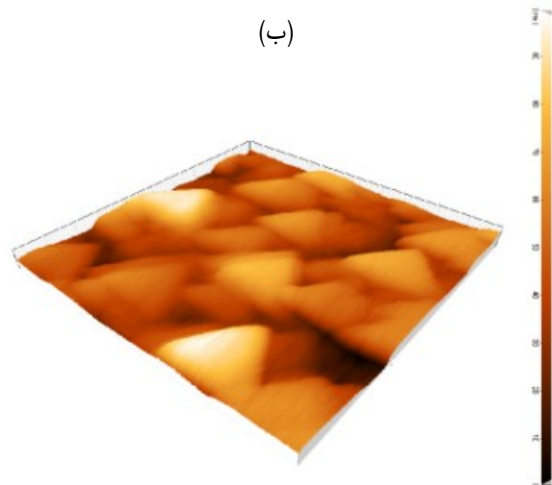
در این قسمت از روش ویلیامسون-هال برای مقایسه ویژگی مکانیکی دو نمونه (مقدار کرنش) و تخمین اندازه ذرات استفاده شد. بر طبق فرمول ویلیامسون-هال

$$\beta \cos(\theta) = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin(\theta)$$

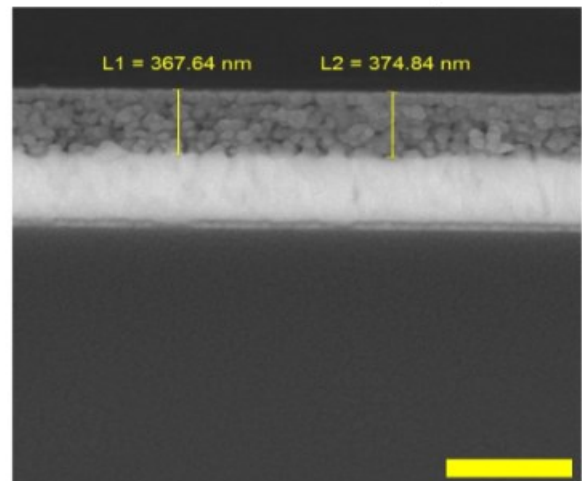
نانوبلورک‌ها و ε بیانگر مقدار کرنش شبکه بلوری است. با رسم



(ب)



(ج)

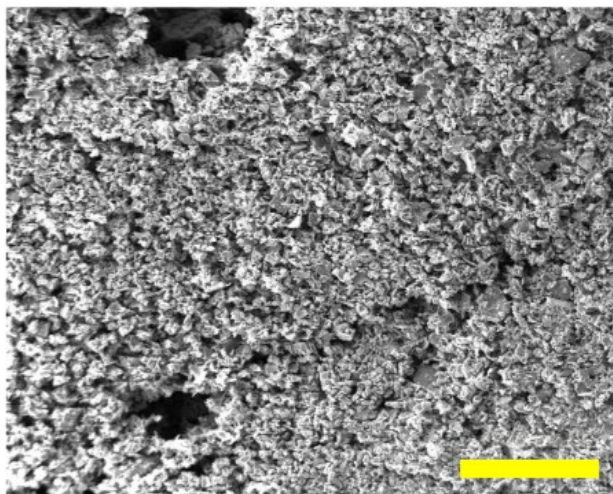


(د)

شکل ۲: (الف) آزمون طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس لایه نازک فریت کبالت، (ب) آزمون مگنتونوری اثر فاراده لایه نازک فریت کبالت، (ج) تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی لایه نازک فریت کبالت و (د) تصویر مقطع عرضی لایه نازک فریت کبالت (مقیاس تصویر ۵۰۰ نانومتر است).

در شکل (۵-الف) تصویر SEM نمونه پودری فریت کبالت نشان داده شده است. مطابق با این تصویر ذرات تقریباً کروی شکل بوده و به هم چسبیدگی زیادی در آن‌ها مشاهده می‌شود که این ویژگی می‌تواند به دلیل ویژگی مغناطیسی قوی بین نانوذرات باشد. در شکل (۵-ب) تصویر FESEM نمونه لایه نازک فریت کبالت بیان شده است که مشابه نمونه پودری، کروی شکل بودن ذرات را نشان می‌دهد. همچنین، به هم چسبیدگی ذرات به دلیل ویژگی مغناطیسی قوی بین ذرات و توزیع یکنواخت ذرات دیده می‌شود.

برای اطمینان یافتن از تشکیل نمونه مورد نظر آنالیز EDS نمونه انجام شد و حضور تمامی عناصر در نمونه‌ها تأیید شد. در نمونه پودری فریت کبالت (۵-ج) درصد آهن، ۲۹/۲۸ درصد کبالت و ۱۸/۴۳ درصد اکسیژن و در نمونه لایه نازک (۵-د) ۳۱/۲۶ درصد آهن، ۱۲/۲۷ درصد کبالت، ۳۱/۳۶ درصد قلع و ۲۵/۱۱ درصد اکسیژن شناسایی شد.

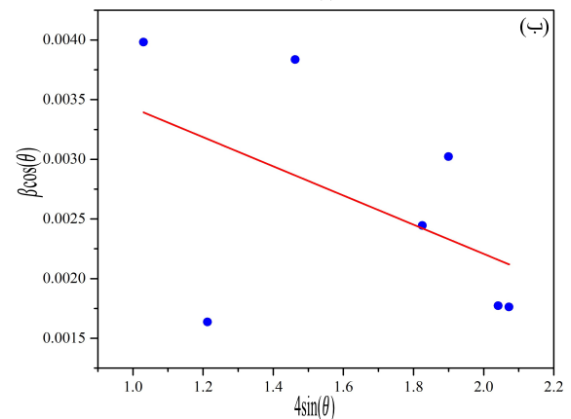
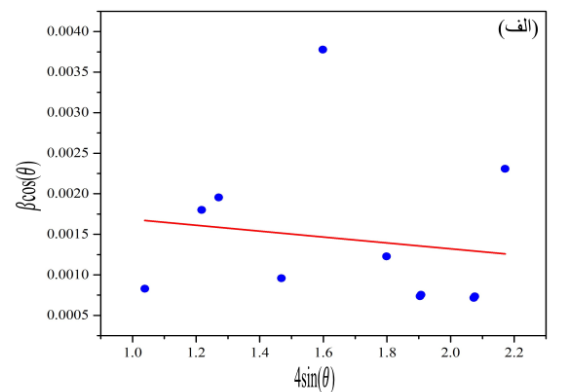


(الف)

نمودار $\beta \cos(\theta)$ بر حسب $4 \sin(\theta)$ مقدار کرنش نمونه‌ها ناشی از برآزش خطی و میانگین اندازه نانوبلورک‌ها بدست آمد (شکل ۴). اطلاعات مربوط به مقدار کرنش و متوسط اندازه بلورک‌ها و مقایسه با اندازه‌های بدست آمده از فرمول دبای-شرر در جدول (۲) آمده است.

جدول ۲: اطلاعات حاصل شده از روش ویلیامسون-هال و دبای-شرر

نام ماده	میانگین اندازه (شرر) (نانومتر)	میانگین اندازه (ویلیامسون-هال) (نانومتر)	میزان کرنش
نانوذرات فریت کبالت	۶۴	۶۷	$-۲/۶۲ \times 10^{-۴}$
لایه نازک فریت کبالت	۲۷	۳۱	$-۱/۲۲ \times 10^{-۴}$



شکل ۴: الگوی ویلیامسون-هال نمونه پودری فریت کبالت (الف) و لایه نازک فریت کبالت (ب).

۳-۳ بررسی سطح نمونه‌ها

در مرحله بعدی، برای بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نمونه پودری فریت کبالت و آزمون میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی برای نمونه لایه نازک فریت کبالت استفاده شد که تصاویر آن در شکل (۵) آورده شده است.

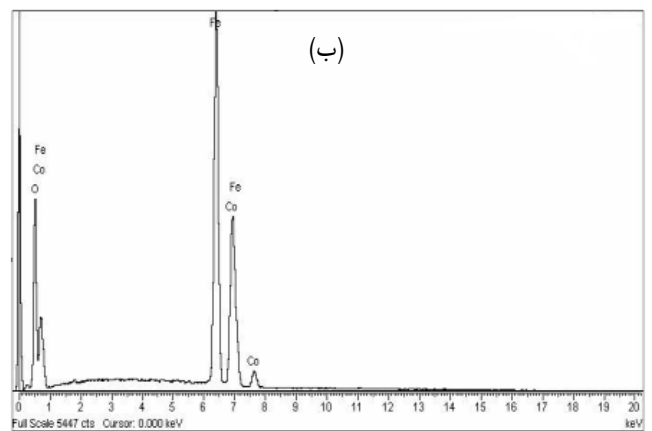
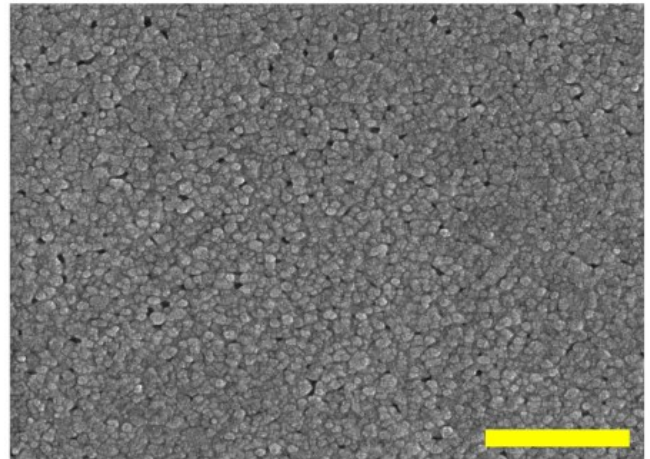
۳-۴ بررسی ویژگی نوری لایه نازک و نانوذرات CoFe_2O_4

ویژگی نوری نمونه‌ها با استفاده از آزمون طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش بازتابی در بازه طول موجی بین ۳۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر در دمای اتاق بررسی شد که نشان‌دهنده این است که مقدار جذب در این ناحیه کم است شکل (۶).

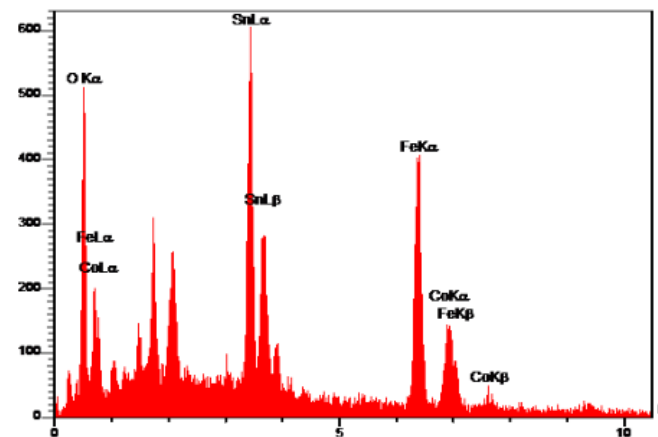
مطابق با نمودارها مشاهده می‌شود که مقدار جذب با افزایش طول موج، در نمونه پودری فریت کبالت نسبت به نمونه لایه نازک آن بیشتر است. همچنین با استفاده از رابطه تاک مقدار گاف انرژی محاسبه شد.

$$(ah\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

در رابطه (۲)، α ضریب جذب، ν فرکانس نور، A مقداری ثابت و E_g اندازه گاف انرژی است. مطابق با نمودار اندازه گاف انرژی در نمونه لایه نازک نسبت به نمونه پودری آن افزایش یافته است به دلیل اینکه در حالت لایه نازک نسبت سطح به حجم نمونه افزایش می‌یابد. در شکل (۶) نمودار $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ رسم شده و با رسم خطی مماس بر قسمت خطی منحنی گاف انرژی بدست می‌آید که مقدار آن با رسم خط مماس بر نمودار و محل تقاطع آن با محور افقی برای نمونه پودری ۱/۱ الکترون-ولت و برای نمونه لایه نازک ۱/۳۷ الکترون-ولت بدست آمد.



(ب)



(د)

شکل ۵: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات فریت کبالت با مقیاس ۵۰۰ نانومتر (الف)، تصویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی لایه نازک فریت کبالت (ب)، آزمون طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نانوذرات پودری فریت کبالت (ج) و آزمون طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس لایه نازک فریت کبالت (د).

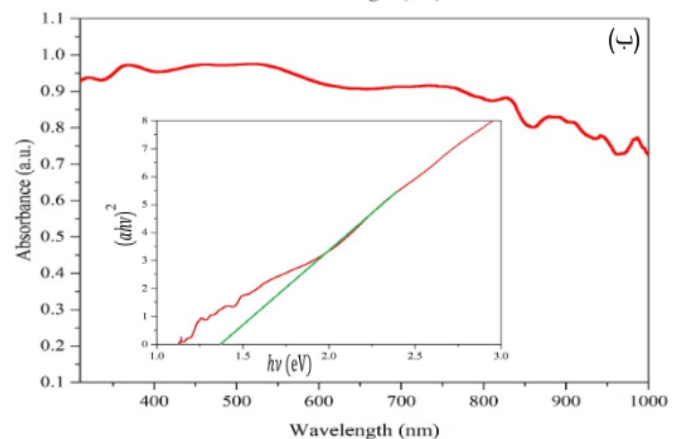
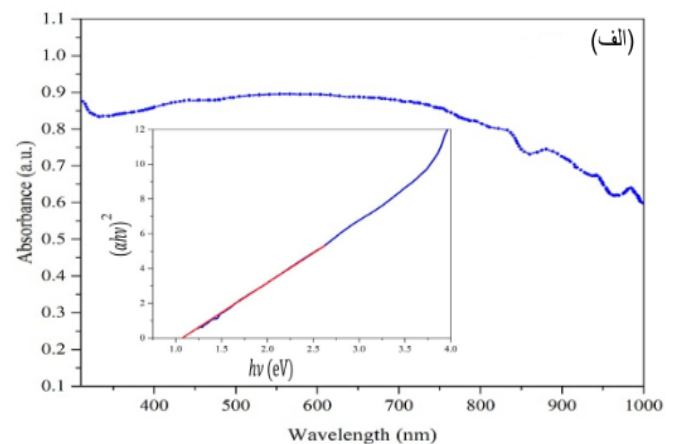
نانوذرات فریت کبالت را نشان داد. همچنین، برای نمونه لایه نازک از آزمون مگنتونوری چرخش فاراده استفاده و رفتار فرومغناطیسی فریت کبالت تأیید شد.

ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها نیز با استفاده از آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای نمونه پودری فریت کبالت و آزمون میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) برای نمونه لایه نازک بررسی شد و در هر دو نمونه به هم چسبیدگی ذرات مشاهده شد و مقدار عدد زبری نمونه لایه نازک محاسبه شد.

ویژگی نوری نمونه‌ها نیز با آزمون طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش بررسی شد و نشان داد که نمونه لایه نازک فریت کبالت دارای مقدار گاف انرژی بیشتری نسبت به نمونه پودری آن است.

۵- مراجع

- [1] F. Choueikani, F. Royer, D. Jamon, A. Sibli, J. J. Rousseau, S. Neveu and J. Charara, "Magneto-optical waveguides made of cobalt ferrite nanoparticles embedded in silica/zirconia organic-inorganic matrix" *Applied physics letters*, 94, no. 5, 051113-051120, 2009.
- [2] A. Bagade, V. Ganbavle, S. Mohite, T. Dongale, B. Sinha and K. Rajpure, "Assessment of structural, morphological, magnetic and gas sensing properties of CoFe_2O_4 thin films" *Journal of colloid and interface science*, 497, 181-192, 2017.
- [3] Y. Kumar and P.M. Shirage, "Highest coercivity and considerable saturation magnetization of CoFe_2O_4 nanoparticles with tunable band gap prepared by thermal decomposition approach" *Journal of materials science*, 52, 4840-4851, 2017.
- [4] S. Kumar, S. Munjal and N. Khare, "Metal-semiconductor transition and Seebeck inversion in CoFe_2O_4 nanoparticles" *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 105, pp. 86-89, 2017.
- [5] K.S. Rao, G.S. V.R.K. Choudary, K.H. Rao and Ch. Sujatha, "Structural and magnetic properties of ultrafine CoFe_2O_4 nanoparticles" *Procedia Materials Science*, vol. 10, pp. 19-27, 2015.
- [6] R. Lamouri, O. Mounkachi, E. Salmani, M. Hamedoun, A. Benyoussef and H. Ez-Zahraouy "Size effect on the magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles: A Monte Carlo study" *Ceramics International*, 2019.



شکل ۴: نتایج بدست آمده از طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش بازتابی برای (الف) نانوذرات فریت کبالت و (ب) لایه نازک فریت کبالت.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوذرات پودری فریت کبالت با استفاده از روش سل-ژل خوداحتراقی و لایه نازک آن با استفاده از روش سل-ژل و لایه‌نشانی چرخشی آماده شدند.

بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با استفاده از نرم-افزارهای Xpert high score و Maud انجام شد و در هر دو نمونه ساختار اسپینل معکوس فریت کبالت تأیید و پارامترهای شبکه محاسبه شدند. همچنین، میانگین اندازه نانوبلورک‌ها نیز با استفاده از روش‌های دبای-شرر و ویلیامسون-هال محاسبه شد که مقادیر آن با استفاده از رابطه دبای-شرر برای نمونه فریت کبالت ۶۴ نانومتر و برای نمونه لایه نازک آن ۳۷ نانومتر بدست آمد و مشاهده شد که کاهش اندازه نانوذرات با ویژگی نوری آن‌ها در ارتباط بوده و مقدار گاف انرژی نمونه لایه نازک افزایش یافته است.

ویژگی مغناطیسی نمونه پودری فریت کبالت با استفاده از آزمون مغناطیس‌سنج نمونه نوسانی انجام و ویژگی فرومغناطیسی

method" *Journal of magnetism and magnetic materials*, 267, 161-167, 2003.

[17] L. Shen, "Epitaxial growth of spinel cobalt ferrite films on MgAl₂O₄ substrates by direct liquid injection chemical vapor deposition" *Journal of Crystal Growth*, 390, 61-66, 2014.

[18] N. Quandt, F. Syrowatka, R. Roth, L. Bergmann, K. Dörr, and S. G. Ebbinghaus, "Spin coating of epitaxial BaTiO₃/CoFe₂O₄ thin films on single crystalline (001)-SrTiO₃" *Materials Chemistry and Physics*, 229, 453-459, 2019.

[19] M. Khandekar, R. Kambale, J. Patil, Y. Kolekar, and S. Suryavanshi, "Effect of calcination temperature on the structural and electrical properties of cobalt ferrite synthesized by combustion method," *Journal of Alloys and compounds*, 509, 1861-1865, 2011.

[20] H. Mund and B. Ahuja, "Structural and magnetic properties of Mg doped cobalt ferrite nano particles prepared by sol-gel method" *Materials Research Bulletin*, 85, 228-233, 2017.

[21] G. El-Shobaky, A. Turkey, N. Mostafa, and S. Mohamed, "Effect of preparation conditions on physicochemical, surface and catalytic properties of cobalt ferrite prepared by coprecipitation" *Journal of Alloys and Compounds*, 493, 415-422, 2010.

[22] A. Pirouzfard and S.S. Ebrahimi, "Optimization of sol-gel synthesis of CoFe₂O₄ nanowires using template assisted vacuum suction method" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 370, 1-5, 2014.

[23] N. Adeela, "Influence of manganese substitution on structural and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles" *Journal of Alloys and Compounds*, 639, 533-540, 2015.

[7] N.A. Frey, S. Peng, K. Cheng and S. Sun, "Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage" *Chemical Society Reviews*, 38, 2532-2542, 2009.

[8] R. Zhang, L. Sun, Z. Wang, W. Hao, E. Cao and Y. Zhang, "Dielectric and magnetic properties of CoFe₂O₄ prepared by sol-gel auto-combustion method," *Materials Research Bulletin*, 98, 133-138, 2018.

[9] M.S. Al Maashani, K.A. Khalaf, A.M. Gismelseed and I. A. Al-Omari, "The structural and magnetic properties of the nano-CoFe₂O₄ ferrite prepared by sol-gel auto-combustion technique" *Journal of Alloys and Compounds*, 12, 152786-152791, 2019.

[10] M. Dhiman and S. Singhal, "Enhanced catalytic properties of rare-earth substituted cobalt ferrites fabricated by sol-gel auto-combustion route" *Materials Today: Proceedings*, vol. 14, 435-444, 2019.

[11] Y. Zhang, Zh. Yang, D. Yin, Y. Liu, Ch. F, R. Xiong, J. Shi and G. Yan, "Composition and magnetic properties of cobalt ferrite nano-particles prepared by the co-precipitation method" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322, 3470-3475, 2010.

[12] L. Zhao, "Studies on the magnetism of cobalt ferrite nanocrystals synthesized by hydrothermal method" *Journal of Solid State Chemistry*, 181, 245-252, 2008.

[13] O. Hemeda, N.Y. Mostafa, O.H.A. Elkader, D. Hemeda, A. Tawfik, and M. Mostafa, "Electrical and morphological properties of magnetocaloric nano ZnNi ferrite" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 394, 96-104, 2015.

[14] M. Boon, W.S. Saw, and M. Mariatti, "Magnetic, dielectric and thermal stability of Ni-Zn ferrite-epoxy composite thin films for electronic applications" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324, 755-760, 2012.

[15] F. Rigato, J. Geshev, V. Skumryev, and J. Fontcuberta, "The magnetization of epitaxial nanometric CoFe₂O₄ (001) layers" *Journal of applied physics*, 106, , 113924, 2009.

[16] J.G. Lee, K.P. Chae, and J. C. Sur, "Surface morphology and magnetic properties of CoFe₂O₄ thin films grown by a RF magnetron sputtering



Investigation and Comparison of Structural, Morphological, Magnetic and Optical Properties of Cobalt Ferrite Thin layer and Nanoparticles

A. mohammadi badizi, H. maleki *

Faculty of physics, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

Abstract: In this article, the structural, magnetic, morphological and optical properties of Cobalt ferrite nanoparticles are investigated and compared with Cobalt ferrite thin film. Cobalt ferrite nanoparticles were prepared by auto-combustion Sol-gel method and Cobalt ferrite thin film was prepared by Sol-gel and Spin-coating methods. Structural properties of the samples were investigated using X-ray diffraction spectroscopy and followed by Rietveld and Williamson-Hall analysis. The magnetic properties of the samples, were investigated using the vibrating sample magnetometer (VSM) and the Faraday magneto-optical effect tests. The morphology of the samples were performed by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and field emission electron microscopy (FESEM). Finally, the optical and band gap of the samples were calculated using UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy.

Keywords: Cobalt ferrite, auto-combustion Sol-gel method, Rietveld analysis, Faraday magneto-optical effect, Spin-coating method.