



ساخت نانوچندسازه PANI/CoMnFeO_4 با استفاده از روش اسپارش درجا و بررسی ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی و نوری آن

حسین طولایی‌نژاد، سید ابراهیم موسوی قهفرخی* و ایرج کاظمی نژاد

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایرا

چکیده: پژوهش حاضر، به ساخت فریت کبالت منگنز در حضور پلی آنیلین پرداخته و ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی و نوری کامپوزیت حاصل را مورد بررسی قرار می‌دهد. نمونه‌ها با استفاده از روش اسپارش درجا تهیه شدند. سپس آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف‌سنجی تبدیل فوریه-فروسرخ (FT-IR) به جهت مطالعات ساختاری و آنالیزهای FE-SEM و TEM به جهت بررسی مورفولوژی و ریزساختار نمونه‌های تهیه شده مورد استفاده قرار گرفت. ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها به کمک مغناطیس‌سنج نمونه نوسانی (VSM) مورد بررسی قرار گرفت. بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها نشان داد که مقدار مغناطش اشباع در دو نمونه به ترتیب 53.7 و 18.6 emu/g است. این نتایج نشان می‌دهند که با استفاده از اسپارش تا حدودی می‌توان ویژگی‌های مغناطیسی فریت‌ها را کنترل کرد. همچنین ویژگی‌های اپتیکی نمونه‌ها با آزمایش طیف‌سنجی جذب مرئی - فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. دو گاف نوری با روش تاک 2.19 eV و 4.46 eV و گاف انرژی نواری با استفاده از نمودار PL برای نمونه PANI/CoMnFeO_4 ، 2.73 eV به دست آمده است.

واژگان کلیدی: نانوذرات CoMnFeO_4 ، روش اسپارش درجا، ویژگی‌های ساختاری، ویژگی‌های مغناطیسی، ویژگی‌های نوری.

۱- مقدمه

نانوذرات اکسید فلز مغناطیسی از جمله نانومواد فریت اسپینل به دلیل ویژگی‌های مغناطیسی، الکتریکی و نوری چشمگیر و همچنین، پایداری الکتروشیمیایی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. فرمول کلی فریت‌های اسپینل AB_2O_4 است که A فلزی با یون دو ظرفیتی و B فلزی با یون سه ظرفیتی است. از میان فریت‌های اسپینل، ترکیب‌های شامل سه فلز واسطه با فرمول کلی $\text{MM}'\text{FeO}_4$ (که M یا $\text{M}' = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)، Cu, Zn و ... مواد جذابی هستند که کمتر مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

*musavi_ebrahim@yahoo.co.uk

در این نوع فریت‌ها، یون فلز دو ظرفیتی (M^{2+}) محل چهاروجهی و یون فلز سه ظرفیتی (M^{3+} یا Fe^{3+}) موقعیت هشت‌وجهی را اشغال می‌کند. فریت‌ها را می‌توان با روش‌هایی هم‌چون روش هم‌رسوبی، سل-ژل، حلال گرمایی و الکتروانباشت ساخت [۱-۶]. از میان روش‌های ذکر شده روش هم‌رسوبی به دلیل سادگی شرایط واکنش، روشی ساده و مناسب است. پلی آنیلین (PANI) به دو روش اکسایش الکتروشیمیایی و اکسایش شیمیایی ساخته می‌شود که روش سنتز شیمیایی پلی آنیلین در صورت نیاز به

۳-۱-۲ - سنتز Polyaniiline (PANI)

برای تهیه PANI خالص، ۴ میلی‌لیتر آنیلین به ۳۰ میلی‌لیتر پرکلریک ۷۰ درصد اضافه شد و محلول اکسند به حل کردن ۵ گرم آمونیوم پرسولفات (APS) در ۵۰ میلی‌لیتر آب یون زدا تهیه و به محلول اولیه که در حمام یخ قرار داشت به صورت قطره‌ای افزوده و هم‌زده شد تا بسپارش به طور کامل انجام شود، پس از ۳ ساعت پودر سبز رنگی حاصل شد. محصول به دست آمده با آب یون زدا شستشو داده و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

۲-۲ - مشخصه‌یابی

برای مشخصه‌یابی نمونه‌ها از طیف فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) مدل (Thermo AVATAR) الگوهای پراش اشعه ایکس با دستگاه Philips PW 1840 با تابش Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) در محدوده ۲ θ از ۱۰ درجه تا ۷۰ درجه استفاده شده است. برای مشخصه‌یابی ریخت‌شناسی و ریزساختار نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (MIRA3 Tescan) (FE-SEM، TESCAN) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (LEO 906E، TEM) استفاده شده است. به جهت تشخیص عناصر تشکیل دهنده نمونه‌ها از آنالیز EDS که افزونه‌ای متصل به میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی است استفاده شد. حلقه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌ها توسط مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (LBKFB, VSM) اندازه‌گیری شد. همچنین ویژگی‌های نوری نمونه‌ها با دستگاه‌های طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-160 A, Shimadzu) و طیف‌سنج فوتولومینسانس (UniRAM) با استفاده از لیزر گازی He-Cd با طول موج تحریک ۳۲۵ نانومتر و توان ۲۰۰ میلی‌وات مورد مشخصه‌یابی قرار گرفت.

۳- بحث و نتایج

۳-۱- طیف FT-IR

شکل ۱، طیف FT-IR نمونه‌های سنتز شده در محدوده cm^{-1} ۴۰۰۰ - ۴۵۰ را نشان می‌دهد. برای نمونه‌های S₁ و S₂

مقدار زیاد بسپار روشی مناسب است. در میان بسپارهای رسانا، پانی (PANI) یکی از قدیمی‌ترین بسپارهای رسانا است که به علت ویژگی‌های منحصربه‌فردی چون رسانایی بالا و پایداری محیطی خوب در سال‌های اخیر بیشتر مورد توجه محققان قرار گرفته است [۷ و ۸]. در این پژوهش، نانوجندسازه PANI/MnCoFeO₄ (S₂) با استفاده از روش بسپارش درجا در حضور نانوذرات MnCoFeO₄ (S₁) ساخته و سپس به بررسی ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی و نوری آن پرداخته می‌شود.

۲- روش‌های ساخت و مشخصه‌یابی

۱-۱-۲ - سنتز فریت کبالت منگنز MnCoFeO₄ (S₁)

برای ساخت فریت کبالت منگنز، به‌طور جداگانه ۰/۹۸۹ g از کلرید منگنز چهار آبه MnCl₂.4(H₂O) در ۵۰ میلی‌لیتر، ۱/۱۸۹g از کلرید کبالت شش آبه CoCl₂.6(H₂O) در ۵۰ میلی‌لیتر و ۱/۶۲۲g از کلرید آهن FeCl₃ در ۳۰۰ میلی‌لیتر آب یون-زدا حل شدند. سپس هر سه محلول به‌طور هم‌زمان توسط یک هم‌زن مغناطیسی در دمای ۶۵ درجه سلسیوس مخلوط شدند. در تعادل گرمایی، ۱۰۰ میلی‌لیتر هیدروکسید سدیم ۰/۸ مولار به صورت قطره‌ای به مخلوط در حال هم‌زدن افزوده تا رسوب سیاه رنگی تشکیل شود. برای جداسازی رسوب تشکیل شده را چندین بار توسط آب یون‌زدا و با استفاده از سانتریفیوژ شستشو داده شد و در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس خشک شد.

۱-۲-۲ - سنتز نانو چندسازه PANI/ MnCoFeO₄ (S₂)

ظرف حاوی ۱۲ میلی‌لیتر پرکلریک اسید ۷۰ درصد و ۱۳۷ میلی‌لیتر آب یون‌زدا درون حمام یخ قرار داده شد. ۰/۲۵ گرم نانوذرات فریت کبالت منگنز درون ۱۰ میلی‌لیتر اتانول به مدت ۱۵ دقیقه سونیک شده و به همراه ۰/۶۸ گرم آمونیوم پرسولفات (APS) به عنوان اکسند، هم‌زمان به محلول داخل حمام اضافه شد. هنگامی که دمای ظرف به صفر درجه رسید، ۹۰ میکرولیتر آنیلین به محلول درون ظرف افزوده شد. پس از ۳ ساعت رنگ محلول از سفید شیری به سبز تیره تغییر کرد. محصول به دست آمده با آب یون‌زدا چندین بار شستشو داده و در مدت ۱۸ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس درجه خشک شد. به جهت مقایسه خواص فیزیکی و الکتروشیمیایی نمونه‌ها، پلی آنیلین خالص نیز تهیه شد.

زنجیره بسپاری نسبت داده می‌شود، قابل مشاهده است که نشان دهنده ساختار آمورف غالب زنجیره بسپاری است [۱۰]. درصد بلورینگی برای دو نمونه S₁ و S₂ توسط رابطه (۱) محاسبه شد.

$$1) \quad \text{درصد بلورینگی} = 100 \times \frac{\text{مساحت قله های بلوری}}{\text{مساحت کل الگوی پراش}}$$

درصد بلورینگی با استفاده از نرم افزار اوربجین محاسبه شد و مقادیر ۶۷ و ۵۱ درصد به ترتیب برای نمونه‌های S₁ و S₂ بدست آمد. کاهش درصد بلورینگی تایید کننده حضور ساختار آمورف بسپاری در ساختار نانوذرات فریت است. مقایسه الگوی پراش PANI و نانو چندسازه S₂ نشان می‌دهد که شدت دو قله پهن مربوط به پانی در نمونه S₂ کاهش یافته و به سمت زوایای بیشتر جابه‌جا شده و قله پهن در زاویه ۲۰/۹ متناظر با نمونه PANI خالص، محو شده است. ثابت شبکه و حجم سلول واحد با استفاده از نتایج الگوی XRD محاسبه شد. میانگین اندازه ریز بلورک‌ها برای هر دو نمونه با استفاده از معادله کلاسیک شرر (۲) محاسبه شد [۱۱ و ۱۲].

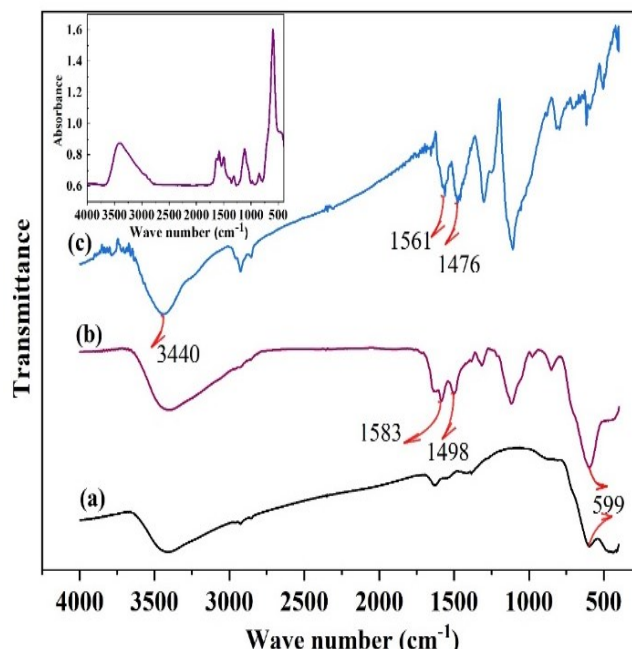
$$2) \quad D = \frac{k\lambda}{\beta_D \cos \theta}$$

در رابطه ۲، k ، λ ، β_D و θ به ترتیب فاکتور شکل، طول موج پرتو ایکس، پهنای کامل در نصف بیشینه و زاویه براگ هستند. همچنین میانگین اندازه ریز بلورک‌ها و میکرو کرنش برای هر دو نمونه با استفاده از روش ویلیام-هال (W-H) رابطه (۳) محاسبه شد.

$$3) \quad \beta_{hkl} = (\beta_D + \beta_s) = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta$$

در رابطه ۳، ε ، β_s به ترتیب میکرو کرنش و مجموع پهنای پیک‌ها در نیمه بیشینه طیف‌ها هستند. شکل (۳) با استفاده از روش ویلیامسون هال $\beta \cos \theta$ برحسب $4 \sin \theta$ رسم شده است. نتایج حاصل از برازش داده‌ها در جدول (۱) آورده شده است. شیب و عرض از مبدأ برازش داده‌ها به ترتیب ε و $\frac{k\lambda}{D}$ هستند [۱۳-۱۵].

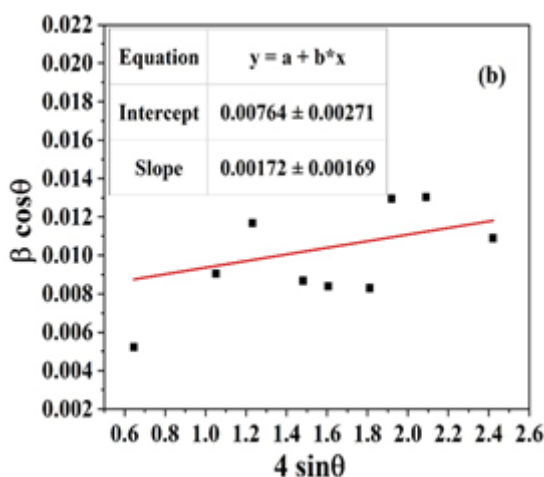
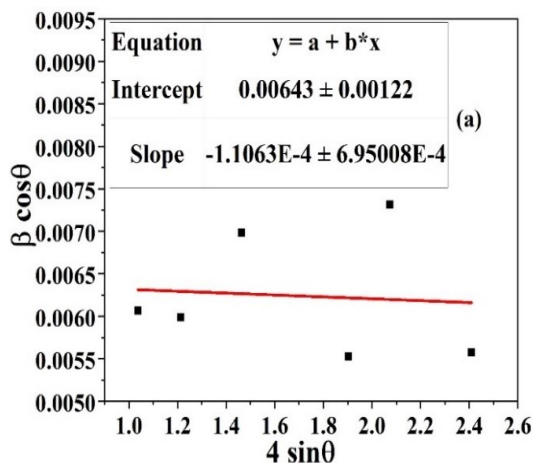
باند در محدوده 599 cm^{-1} متناظر با ارتعاشات کششی یون‌های فلزی (Fe-O و Co-C) واقع در جایگاه چهاروجهی است. در نمونه PANI عددهای موج 1476 cm^{-1} و 1561 cm^{-1} به ترتیب مربوط به حالت‌های کشش C=C حلقه‌های کینوئید و بنزنوئید است که در نمونه S₂ به سمت عددهای موج بالاتر جابه‌جا شده‌اند که می‌تواند به علت تشکیل پیوند بین فریت و پانی است که با ورود نانوذرات به شبکه بسپار پانی باعث تغییر نیروهای برهم-کنش بین اتم‌های نانوذرات شده است [۹]. قله جذبی در محدوده 3440 cm^{-1} نمونه‌ها متناظر با مولکول‌های آب است.



شکل ۱: نمودار طیف FT-IR (a) نمونه S₁، (b) نمونه S₂، (c) PANI و شکل داخلی نمودار جذب نمونه S₂

۲-۳- الگوی پراش ایکس

شکل ۲، الگوهای پراش (XRD) نمونه‌های سنتز شده S₁ و S₂ را نشان می‌دهد. در الگوی پراش نمونه S₁ و S₂ ظهور قله‌های پراش در صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) نشان می‌دهد که دو نمونه در فاز اسپینل با گروه فضایی (Fd-3m#227) هستند. تمام پیک‌های دو نمونه با کارت استاندارد به شماره ۰۴-۰۱۰-۱۸۹۵ مطابقت دارد. همانطور که الگوی پراش شکل ۲ دو پیک پهن در $2\theta = 20.9$ و $2\theta = 25.3$ که به ترتیب به تناوب موازی با زنجیره بسپاری و تناوب عمود بر

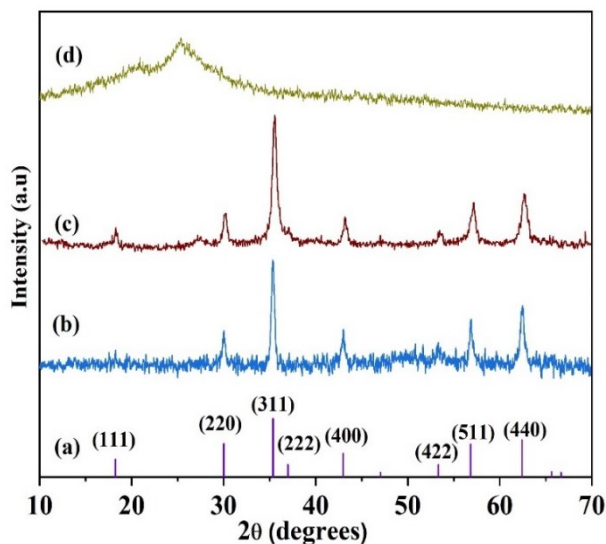


شکل ۳: روش ویلیام-هال (a) نمونه S₁ و (b) نمونه S₂.

جدول ۱: ثابت شبکه، اندازه ریزبلورکها در روش‌های ویلیام-هال و شرر و میکرو کرنش نمونه‌ها.

نمونه	ویژگی‌های شبکه	روش شرر	روش ویلیام-هال	$\epsilon (\times 10^{-4})$	
	a(Å)	V(Å ³)	D(nm)	D(nm)	
S ₁	۸۴۰	۵۹۴,۳۷	۲۳	۲۲	-۰,۱۱
S ₂	۸۳۷	۵۸۷,۹۵	۱۵	۱۹	۱,۷۲

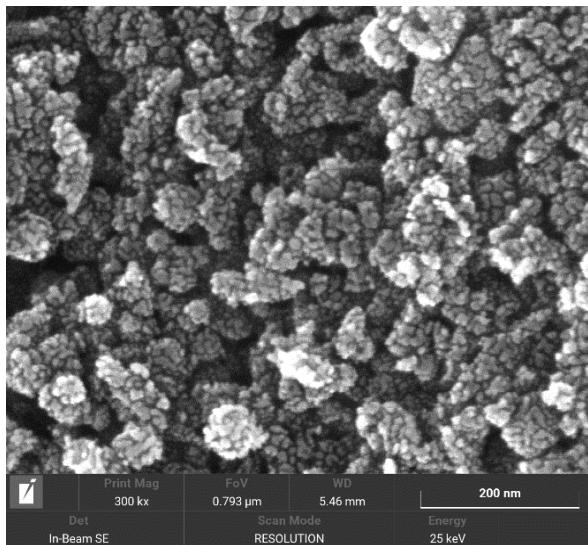
نشان دهنده فشار تراکمی ساختار است [۸]؛ اما برای نمونه S₂ مثبت است که مثبت بودن این کمیت نشان می‌دهد که فاصله بین صفحات بلوری مرتبط با هم به دلیل نقص‌های ساختاری و تهی جاها، یکسان نیست که حضور PANI را تأیید می‌کند. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که افزایش اندازه میکروکرنش با اندازه ریزبلورکها رابطه عکس دارد که با مطالعات دیگران در این زمینه توافق دارد [۱۲].



شکل ۲: الگوی XRD (a) کارت استاندارد ۰۱۰-۰۴-۱۸۹۵-۰۴، (b) نانوذرات S₁ (c) نانوکامپوزیت S₂ و (d) PANI.

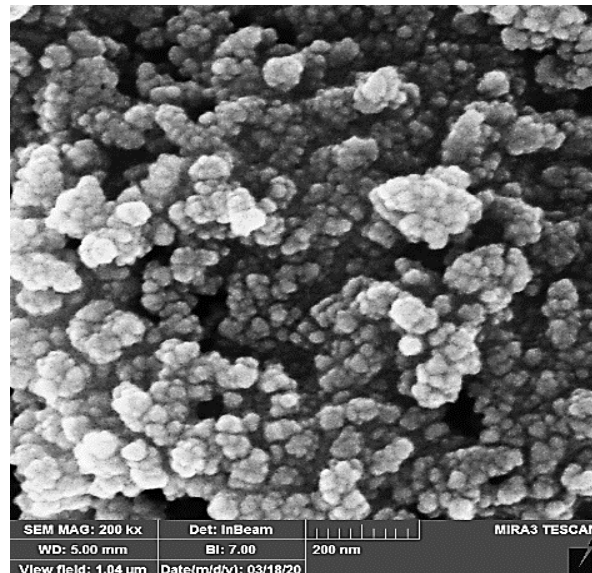
۳-۳- میکروسکوپ الکترونی FE-SEM

ریخت‌شناسی سطح نمونه‌های آماده شده با FE-SEM ارزیابی شد. PANI خالص (شکل ۴ب) دارای ساختار شبکه فیبری کرم مانند است. طول زنجیره‌های فیبر حدود ۱۵۰ تا ۵۰۰ نانومتر است. در نمونه S₂ (شکل ۴پ) نانوذرات کروی روی سطح نانوالیاف PANI توزیع شده‌اند. با این حال، تجمع نانوذرات به دلیل بسپارش درجا PANI کاهش یافته است. شکل‌های ۴ و ۴ث به ترتیب توزیع نانوذرات نمونه S₁ با میانگین اندازه ذرات ۲۹nm و نانوچندسازه S₂ با میانگین اندازه ذرات ۲۰nm را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۴چ نشان داده شده است، ساختار نانو الیافی PANI با شبکه از طریق تصویر TEM بیشتر تأیید می‌شود. همچنین توزیع نانوذرات در شکل ۴ح، روی ساختار نانوالیاف PANI در تصویر TEM مشهود است. با توجه به

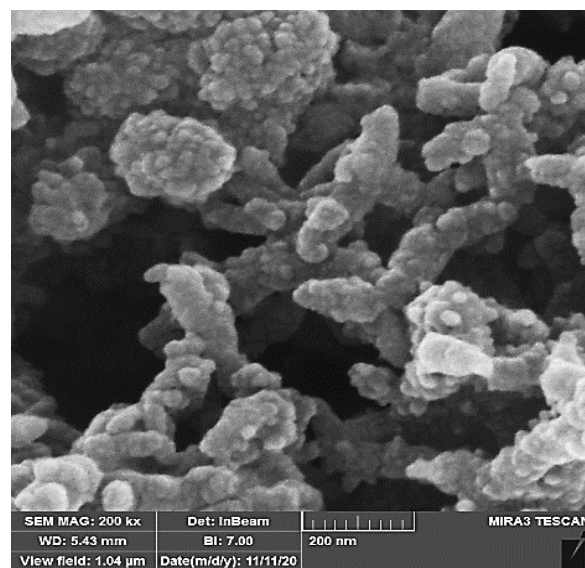
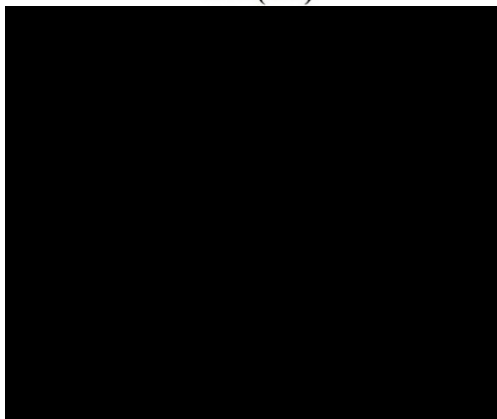
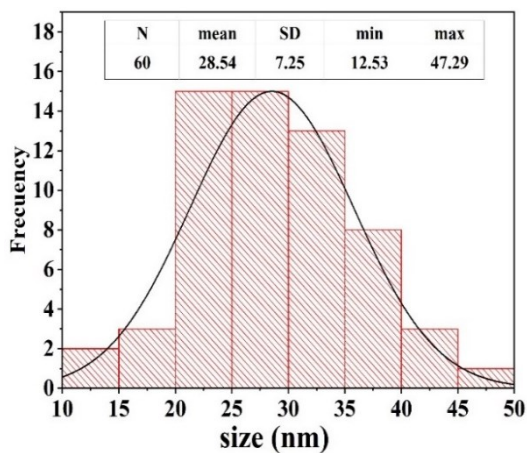


شکل ۴ پ: تصویر FE-SEM نمونه S₂

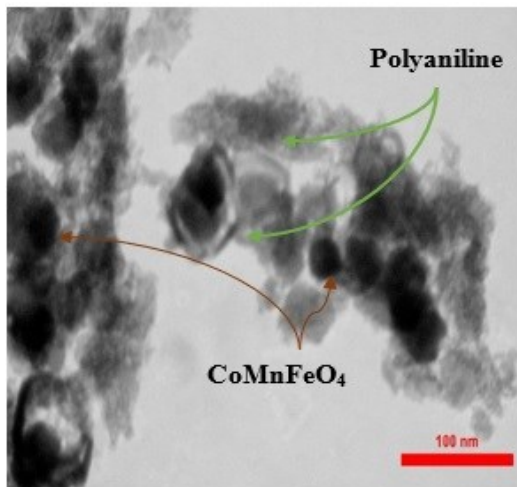
(شکل ۴خ)، طیف EDX نمونه S₂، پیک عناصر کربن، نیتروژن، اکسیژن، منگنز، کبالت و آهن را نشان می‌دهد که تأیید کننده حضور عناصر تشکیل دهنده فریت و پانی است.



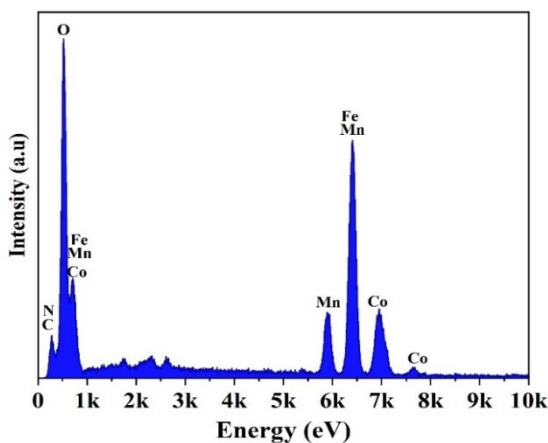
شکل ۴ الف: تصویر FE-SEM نمونه S₁



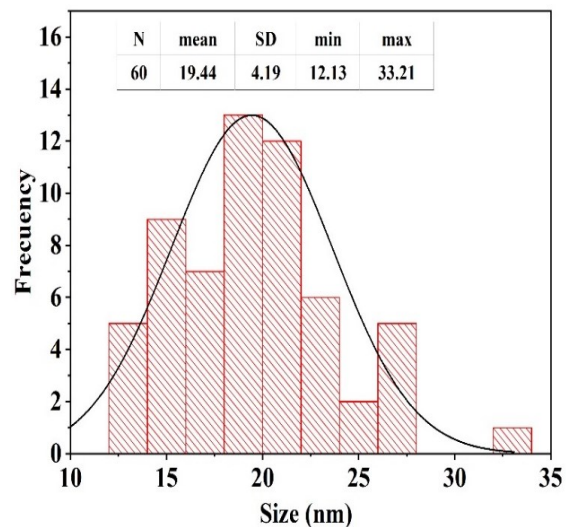
شکل ۴ ب: تصویر FE-SEM نمونه PANI



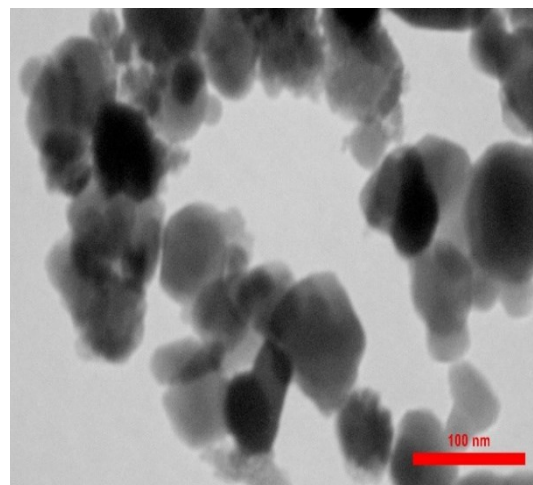
شکل ۴ ح: تصویر TEM نمونه S₂



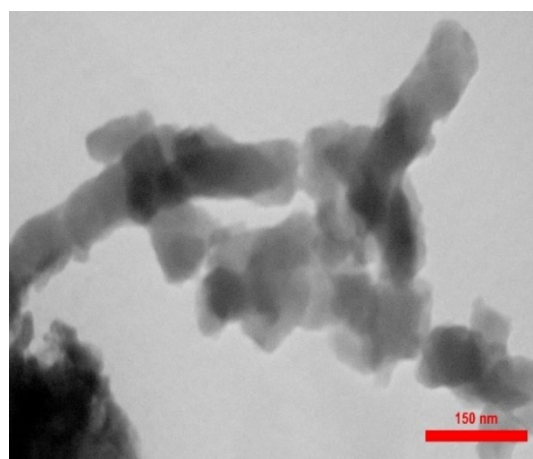
شکل ۴ خ: طیف EDX نمونه S₂



شکل ۴ ت: توزیع فراوانی نانوذرات نمونه S₂.



شکل ۴ ج: تصویر TEM نمونه S₁.



شکل ۴ چ: تصویر TEM نمونه PANI.

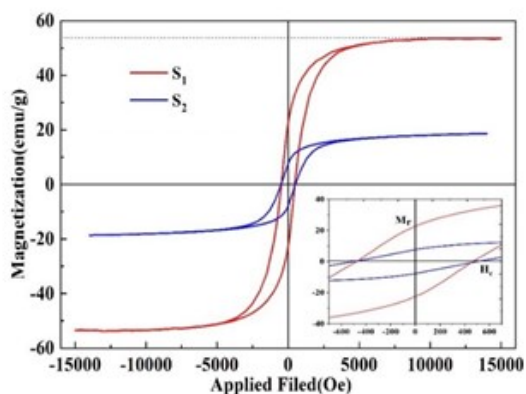
۳-۵- ویژگی‌های مغناطیسی

ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده توسط مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) در دمای اتاق با میدان اعمالی 0e بررسی شد. نتایج منحنی‌های پسماند نمونه‌ها (شکل ۵) از قبیل مغناطش اشباع (M_s)، مغناطش باقی مانده (M_r) و میدان وادارندگی (H_c) در جدول (۲) آورده شده است. مغناطش با استفاده از نتایج VSM و معادله (۴) بدست می‌آید.

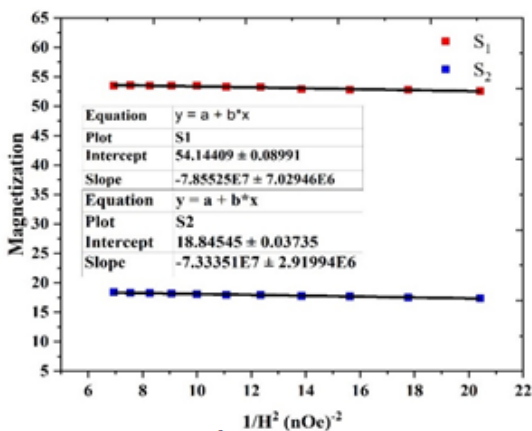
$$M = M_s \left(1 - \frac{A}{H} - \frac{B}{H^2}\right) + \chi H \quad (4)$$

$$H_c = 0.48(H_a - H_d) \quad (9)$$

مغناطیس اشباع نمونه های S_1 و S_2 به ترتیب 53.7 emu/g و 18.6 emu/g به دست آمد. باتوجه به نمودار مغناطش نانوچندسازه به نظر می رسد با وارد شدن زنجیره های بسپاری به نمونه S_1 خواص مغناطیسی تغییر یافته است که علت آن وجود فاز غیر مغناطیسی PANI است. این ویژگی می تواند خاصیت تجمع شدن ذرات مغناطیسی فریت را تا حدودی کاهش دهد. همچنین با حضور PANI در ساختار فریت ثابت ناهمسانگردی، میدان ناهمسانگردی مغناطوبلوری و میدان وامغناطش تغییر کرده است. با توجه به نتایج به دست آمده می توان نتیجه گرفت با استفاده از بسپار در فرایند ساخت تا حدودی می تواند ویژگی های مغناطیسی فریت را کنترل کند.



شکل ۵: حلقه های پسماند نمونه ها S_1 و S_2 .



شکل ۶: نمودار مغناطش برحسب $\frac{1}{H^2}$ نمونه های S_1 و S_2

در معادله (۴)، A ، B و χ به ترتیب از ناهمگنی نمونه، ناهمسانگردی مغناطوبلورین و مغناطش خودبخودی نمونه ها ناشی می شود. از ضریب A و χ به دلیل ناچیز بودن چشم پوشی می شود. همچنین، اگر A و χ به سمت صفر میل کنند معادله (۵) حاصل می شود:

$$M = M_s \left(1 - \frac{B}{H^2}\right) \quad (5)$$

با مرتب سازی معادله (۵) و به دست آوردن M برحسب $\frac{1}{H^2}$ معادله (۶) حاصل می شود:

جدول ۲: نتایج خواص مغناطیسی نمونه ها.

Material	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	M_r (emu/g)	M_r/M_s	K_1	H_a	H_d
S_1	۵۳/۷	۴۷۳	۲۲/۶	۰/۴۲۰	۲۲۶/۱۸	۴/۶۶	۲/۶۷
S_2	۱۸/۶	۵۳۶	۷/۹	۰/۴۲۴	۱۳۴/۲۵	۷/۶۲	۶/۵۰

$$M = -BM_s \frac{1}{H^2} + M_s \quad (6)$$

در رابطه (۶) عرض از مبدا این نمودار بیانگر میزان مغناطش اشباع (M_s) است. برای اطمینان از به اشباع رسیدن نمونه ها از رابطه ۵، M_s دوباره تعیین می شود. در شکل (۶)، نمودار

مغناطش برحسب $\frac{1}{H^2}$ رسم شده است. با مقایسه نتایج استخراج شده از شکل های (۵) و (۶) مشاهده می شود که اختلاف M_s در این دو روش ناچیز است. همچنین، در شکل (۶) مشاهده می شود

که نمودار مغناطش برحسب $\frac{1}{H^2}$ یک تابع ثابت است. لذا می توان نتیجه گرفت که نمونه ها در میدان اعمال شده به اشباع رسیده اند. با استفاده از معادلات (۷) تا (۹) میدان ناهمسانگردی مغناطوبلوری (H_a)، اولین ثابت ناهمسانگردی (K_1) و میدان وامغناطش (H_d) محاسبه شد [۱۳].

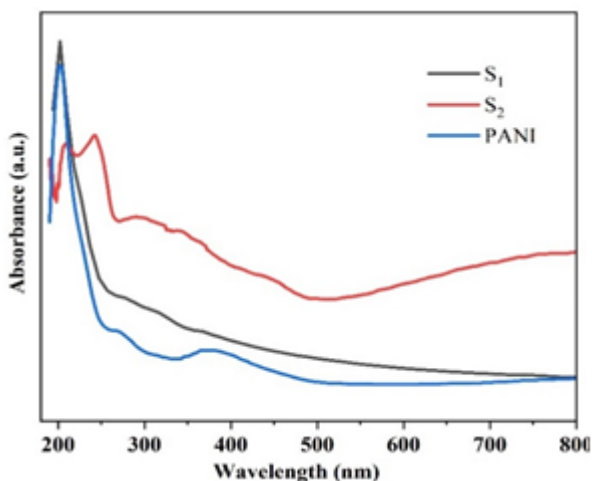
$$B = \frac{H_a^2}{15} \quad (7)$$

$$K_1 = \mu_0 M_s \sqrt{\frac{105B}{8}}$$

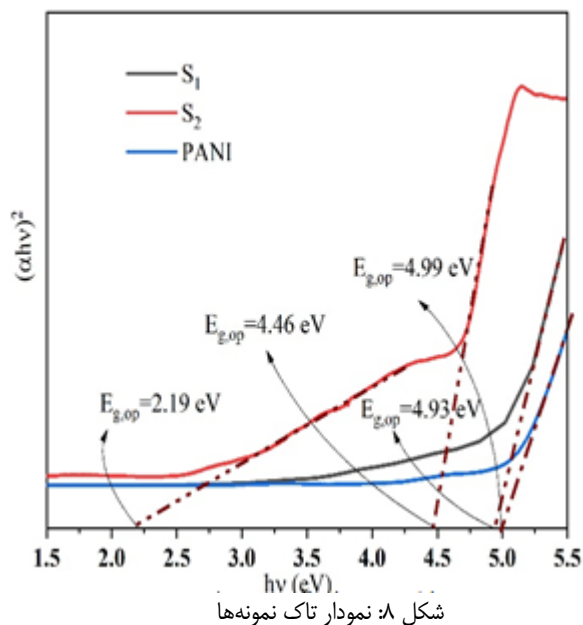
ترتیب با بررسی نمودار تاک برای نانو چندسازه S₂ دو گاف نوری ۲٫۱۹ eV و ۴٫۴۶ eV محاسبه شد. علت ایجاد دو گاف نوری در نانوچندسازه می‌تواند پیوندهای جدید شکل گرفته و انتقالات الکترون‌های پیوندی متعلق به آن‌ها باشد [۱۹].

۳-۶- بررسی خواص نوری

آنالیز طیف سنجی مرئی-فرابنفش برای اندازه‌گیری طول موج جذب، شناسایی ترکیبات و اندازه‌گیری گاف نوری برخی نانوذرات است. در این طیف سنجی امواج الکترومغناطیسی با طول موج نور مرئی و فرابنفش به نمونه تابیده می‌شود و با عبور نور از درون نمونه، طول موج‌های خاصی جذب می‌شوند. بنابراین، در پرتو خارج شده از نمونه، شدت برخی از طول موج‌ها کاهش می‌یابد. در هر ماده‌ای یک سری سازوکارهای جذب وجود دارد که هر یک طول موج خاصی را جذب می‌کنند. در ناحیه مرئی-فرابنفش، انرژی پرتو الکترومغناطیسی در محدوده‌ای است که باعث انتقالات الکترونی در الکترون‌های لایه ظرفیت می‌شود. مطالعه خواص نوری با استفاده از طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش انجام شد. در شکل ۷، طیف جذبی فریت کبالت منگنز، پلی آنیلین و چندسازه دو جزیی این دو ماده در محدوده طول موج ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر رسم شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که فریت کبالت منگنز یک پیک قوی در محدوده فرابنفش در طول موج ۲۰۲ nm دارد. بررسی طیف PANI پیک در محدوده فرابنفش در طول موج‌های ۲۰۲ nm را نشان می‌دهد. نمودار نانوچندسازه S₂ حضور دو پیک در محدوده فرابنفش در طول موج‌های ۲۰۹ nm و ۲۴۲ nm را نشان می‌دهد. گاف انرژی نوری یا گاف نوری نشانگر آستانه انرژی فوتون‌هایی است که در نمونه جذب می‌شود. یکی از روش‌های تعیین گاف نوری، روش تاک است. در این روش با استفاده از معادله (۱۰) و قرار دادن مقادیر ۱/۵ و ۲ در متغیر n به ترتیب برای گاف مستقیم و غیر مستقیم می‌توان با ترسیم خط مماس با بخش خطی منحنی به دست آمده، گاف نوری نمونه را تعیین کرد [۱۶-۱۸].



شکل ۷: طیف UV-visible فریت نمونه‌ها



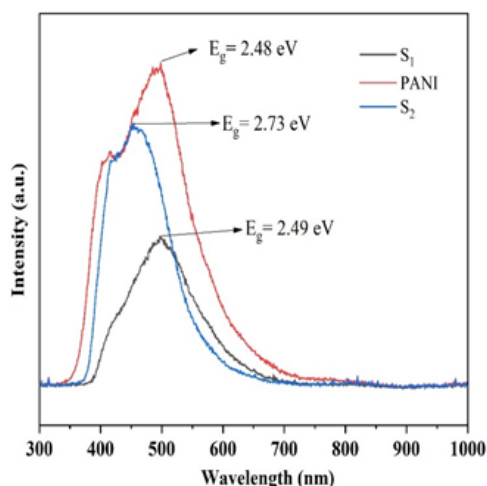
شکل ۸: نمودار تاک نمونه‌ها

۳-۶- بررسی طیف لومینسانس (PL)

از روش‌های رایج تابش نور یا لومینسانس (تابناکی)، فوتولومینسانس است که در آن تحریک ماده به وسیله فوتون‌ها صورت می‌پذیرد. در این فرایند الکترون‌ها به ترازهایی با انرژی

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (10)$$

که در آن α ضریب جذب، h ثابت پلانک، ν بسامد نور فرودی، A ثابت تناسب و E_g گاف نوری (E_{op}) است. در روش تاک فقط یکی از مقادیر ذکر شده برای n بخش خطی منحنی را ایجاد می‌کند. با استفاده از نمودار تاک، گاف نوری S₁ مقدار ۴٫۹۳ eV و برای PANI مقدار ۴٫۹۹ eV بدست آمد (شکل ۸). به همین



شکل ۹: طیف نشر فوتولومینسانس (PL) نمونه‌ها

جدول ۳: گاف نواری با استفاده از طیف PL

نمونه	گاف نواری (eV)	مقایسه با کار دیگران (eV)
S ₁	۲٫۴۹	-
S ₂	۲٫۷۳	-
PANI	۲٫۴۸	۳٫۱۸ [۲۴]

۴- نتیجه‌گیری

ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و مغناطیسی نانوجندسازه S₂ (PANI/MnCoFeO₄) با استفاده از روش بسپارش درجا PANI در حضور نانوذرات (S₁) MnCoFeO₄ بررسی شد. با توجه به نتایج به دست آمده از مشخصه‌یابی نمونه‌های تهیه شده و مطالعات آن‌ها، می‌توان نتیجه گرفت که حضور PANI در ساختار نانوذرات فریت کبالت منگنز باعث تغییر در ریخت‌شناسی و اندازه ذرات آن شده است. همچنین، به علت وجود فاز غیر مغناطیسی پانی، خاصیت مغناطیسی کاهش و از تجمع شدن ذرات مغناطیسی فریت تا حدودی جلوگیری نموده است. بررسی گاف نوری و نواری نشان داد که هر چند حضور پلی آنیلین تغییر ناچیزی در ساختار فریت کبالت منگنز ایجاد می‌کند ولی باعث تغییر مراکز نشر در طیف فوتولومینسانس شده است.

بیشتر برانگیخته شده و سپس، با برگشت الکترون‌ها به ترازهایی با انرژی کمتر، با انتشار فوتون انرژی جذب شده آزاد می‌شود. نور نشر شده از نمونه با یک طیف‌سنج تفکیک می‌شود تا شدت طول موج‌های نشر داده شده با نمونه ثبت شود. در شکل ۹، طیف نشر فوتولومینسانس (PL) نمونه‌ها آورده شده است. با توجه به شکل، قله نشر در ناحیه مرئی در طول موج ۴۹۶ nm برای نمونه S₁ قابل مشاهده است. برای نمونه PANI، دو قله‌ی نشر در ناحیه مرئی در طول موج‌های ۴۱۵ nm و ۴۹۸ nm و برای نمونه S₂ قله نشر در ناحیه مرئی با طول موج ۴۵۳ nm مشاهده شد. نتایج نشان می‌دهد که مراکز نشر اندکی جابه‌جا شده و شدت قله‌ها تغییر یافته است علت جابه‌جایی قله‌ها تشکیل ترازهای جدید ناشی از تشکیل پیوندهای ایجاد شده توسط نانوذرات و پانی است. نتایج محاسبه شده برای گاف نواری نمونه‌ها در جدول (۳) آورده شده است. به طور کلی، طیف سنجی مرئی-فرابنفش جذب نور را در محدوده طول موج ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر اندازه‌گیری می‌کند، در حالی که فوتولومینسانس نور ساطع شده توسط یک نمونه در این محدوده را پس از جذب نور با انرژی بالاتر از آن اندازه‌گیری می‌کند. این بدان معنی است که فوتونی که در نهایت ساطع می‌شود از نظر انرژی کمتر از فوتونی است که در ابتدا جذب شده بود [۲۰]. به طور کلی، گاف نوری انرژی آستانه برای جذب فوتون‌ها و انرژی گاف نواری، معادل انرژی آستانه در تولید جفت الکترون حفره است که از قید یکدیگر خارج شده و در رسانش شرکت می‌کنند. از این رو، گاف نواری کمتر از گاف نوری است [۲۱-۲۳]. داده‌های بخش طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش و طیف فوتولومینسانس نتیجه ذکر شده را تایید می‌کنند.

improved supercapacitor performance,”
Chemistry, 2, 682-90, 2015.

مراجع

[11] Y. Zhao, J. Zhang, “Microstrain and grain-size analysis from diffraction peak width and graphical derivation of high-pressure thermomechanics,” Journal of applied crystallography, 6, 1095-1108, 2008.

[12] P. M. Shafi, A. Ch. Bose, “Impact of crystalline defects and size on X-ray line broadening: A phenomenological approach for tetragonal SnO₂ nanocrystals,” AIP advances, 5, 057137, 2015.

[13] S. E. Ghahfarokhi, M. Ahmadi, I. Kazeminezhad, “Effects of Bi³⁺ substitution on structural, morphological, and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles,” Journal of superconductivity and novel magnetism, 10, 3251-3263, 2019.

[14] J. Hornstra, W. J. Bartels, “Determination of the lattice constant of epitaxial layers of III-V compounds”, J. cryst growth 44, 513 ,1978.

[15] J. L.M. Rupp, A. Infortuna, L. J. Gauckler,” Microstrain and self-limited grain growth in nanocrystalline ceria ceramics”, Acta materialia 54, 1721–1730, 2006.

[16] R. K. Panda, R. Muduli, G. Jayarao, D. Sanyal, D. Behera, “Effect of Cr³⁺ substitution on electric and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles”, J. alloys compd. 669, 19–28, 2016.

[17] E. Davis, N. Mott, “Conduction in non-crystalline systems V. conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors,” Philos. Mag. 22, 0903-0922 1970.

[18] Kh. Helfi, S. E. Mousavi Ghahfarokhi , M. Zargar Shoushtari, “Structural, magnetic, optical, and photocatalytic properties of Bi_{1-x}Sm_xFe_{1-y}Cr_yO₃ nanostructure synthesized by hydrothermal method,” Applied physics A.129, 2023.

[19] M. A. Alshehawy, D. A. Mansour, M. Ghali, “Photoluminescence spectroscopy measurements for effective condition assessment of transformer insulating oil,” Processes. 5, 732-747, 2021.

[20] M. A. Alshehawy, D. A. Mansour, M. Ghali, “Photoluminescence spectroscopy measurements for effective condition assessment of transformer insulating oil,” Processes. 5, 732-747, 2021.

[1] A. E. Elkholy, F. E.-T. Heakal, and N. K. Allam, “Nanostructured spinel manganese cobalt ferrite for high-performance supercapacitors,” RSC advances. 82, 51888-51895, 2017.

[2] B. Bhujun, M. T. T. Tan, A. S. Shanmugam, “Study of mixed ternary transition metal ferrites as potential electrodes for supercapacitor applications Results phys. 7, 345–353, 2017.

[3] X. Bao, J. Zhu, X. Gao, Y. Qiao and S. Zhou, “Exchange interactions and magnetization reversal of nanocrystalline (NdDyTb) 12.3 (FeZrNbCu) 81.7 B6. 0 ribbons with Co substitution”, Journal of magnetism and magnetic materials.12, 1832–1837, 2009.

[4] M. Zhu, X. Zhang, Y. Zhou, C. Zhuo, J. Huang , S. Li, “Facile solvothermal synthesis of porous ZnFe₂O₄ microspheres for capacitive pseudocapacitors”, RSC Advance.49, 39270–39277, 2015.

[5] V. V. Jadhav, M. K. Zate, S. Liu, M. Naushad, R. S. Mane, K. N. Hui, S. Han, “Mixed-phase bismuth ferrite nanoflake electrodes for supercapacitor application”, Applied nanoscience. 6, 511–519, 2016.

[6] L. Liu, H. Zhang, Y. Mu, Y. Bai, Y. Wang, “Binary cobalt ferrite nanomesh arrays as the advanced binder-free electrode for applications in oxygen evolution reaction and supercapacitors”, J. Power sources. 327, 599–609, 2016.

[7] E. N. Zare, P. Makvandi, B. Ashtari, F. Rossi, A. Motahari, and G. Perale, “Progress in conductive polyaniline-based nanocomposites for biomedical applications: a review,” Journal of medicinal chemistry, 1, 1-22, 2019.

[8] A. Eftekhari, L. Li, and Y. Yang, “Polyaniline supercapacitors,” Journal of power sources, 347, 86-107, 2017.

[9] Y. Wang *et al.*, “Electropolymerized polyaniline/manganese iron oxide hybrids with an enhanced color switching response and electrochemical energy storage,” Journal of materials chemistry A, 41, 20778-20790, 2015.

[10] H. B. Zhao, J. Yang, T. T. Lin, Q. F. Lu, G. Chen, “Nanocomposites of sulfonic polyaniline nanoarrays on graphene nanosheets with an



- [21] M. Farbod, R. Taheri, “Preparation, characterization and photocatalytic performance of phosphorene/MoS₂ as a 2D hybrid semiconductor,” *Materials science in semiconductor processing*. 2020.
- [22] J. Liqianga, Q. Yichuna , W.Baiqia, L. Shudana , Jiang Baojianga , Y. Libina , F. Weia , F. Hongganga, S. Jiazhongb, “Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity”, *Solar energy materials & solar cells*. 90, 1773–1787, 2006.
- [23] Michael A. Reshchikova, “Measurement and analysis of photoluminescence in GaN”, *Journal of applied physics* 129, 2021.
- [24] S. K. Singh, A. K. Verma, R. K. Shukla, “Synthesis and optical studies of pure polyaniline film”, *Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci*, 3, 512-517,2014.



Fabrication of CoMnFeO₄/PANI nanocomposite using in situ polymerization method and investigation of their structural, magnetic, and optical properties

H. Toulabinezhad¹, S. E. Mousavi Ghahfarokhi^{2*}, and I. Kazeminezhad³

Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Abstract: The present research deals with the fabrication and investigation of manganese cobalt ferrite's structural, magnetic and optical properties in the presence of polyaniline. The samples were prepared using in situ polymerization method. Then, the structural characteristics of the samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR), field emission scanning electron microscopy (FESEM), and transmission electron microscopy (TEM). The magnetic properties of the samples were investigated by using Oscillating Sample Magnetometer (VSM). Examining the magnetic properties of the samples showed that the saturation magnetization value in both samples is 53.7 and 18.6 emu/g, respectively. These results show that the magnetic properties of ferrites can be controlled by using a polymer. Also, the optical properties of the samples were investigated by UV/visible absorption spectrometry. Two optical gaps were obtained by the Tauc method, 2.19 eV and 4.46 eV, and band gap energy was obtained at 2.73 eV using the PL for S₂ sample.

Keywords: CoMnFeO₄ nanoparticles, in situ polymerization method, structural characteristics, structural characteristics, optical characteristics.

