

ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی نانوذرات فریت روی تهیه شده به روش سل-ژل سبز

شهریار طهانی‌نژاد*، رضا سرحدی

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند، بیرجند

* shahryartahani@birjand.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، نانوذرات فریت روی به روش سل-ژل سبز و با استفاده از مقادیر متفاوت حجم آب زرشک بی‌دانه به عنوان عامل کی‌لیت ساز و دماهای تکلیس مختلف سنتز شدند. با هدف ارزیابی خواص ساختاری و مغناطیسی، نانوذرات تولید شده با استفاده از پراش سنج پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و مغناطیس‌سنج نمونه‌نوسانی (VSM) مشخصه‌یابی شدند. نتایج آنالیز XRD، شکل‌گیری فاز اسپینل $ZnFe_2O_4$ به همراه فاز ثانویه اکسید روی (ZnO) را برای تمامی نمونه‌ها نشان می‌دهد. با اینحال با کاهش حجم آب زرشک، اندازه بلورک‌های فاز فریت روی و درصد شکل‌گیری فاز ثانویه کاهش می‌یابد، در حالیکه افزایش دمای تکلیس؛ منجر به کاهش فاز ثانویه و افزایش پارامتر شبکه و اندازه بلورک‌های فاز فریت روی می‌شود. حلقه هیسترسیس مغناطیسی نانوذرات، موید رفتار ابرپارامغناطیس تمامی نمونه‌هاست، به طوریکه با افزایش حجم آب زرشک و دمای تکلیس، مغناطش اشباع نانوذرات کاهش می‌یابد.

کلیدواژه‌ها: نانوذرات فریت روی، آب زرشک، ابرپارامغناطیس، تابع لانجوین

Structural and magnetic properties of zinc ferrite nanoparticles synthesized by green sol-gel method

Shahryar, Tahani Nezhad*, Reza, Sarhaddi

Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Birjand, Birjand

Abstract

In this research, zinc ferrite nanoparticles were synthesized by green sol-gel method using different amounts of seedless barberry juice as chelating agent and calcination temperature. To evaluate the structural and magnetic properties, the synthesized nanoparticles were characterized using X-ray diffractometer (XRD), Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), and vibrating sample magnetometer (VSM). The results of XRD analysis show the formation of $ZnFe_2O_4$ spinel phase along with the secondary phase of zinc oxide (ZnO) for all samples. However, by decreasing the volume of barberry juice, crystallite size of ferrite phase and the percentage of secondary phase formation decreases, while increasing calcination temperature leads to decrease in secondary phase, and increase of the lattice parameter and crystallite size of zinc ferrite phase. The magnetic hysteresis loop of nanoparticles confirms the superparamagnetic behavior of all samples, so that by increasing the volume of barberry juice and calcination temperature, the saturation magnetization of nanoparticles decreases.

Keywords: Zinc ferrite nanoparticles, Barberry juice, Superparamagnetism, Langevin function

۱- مقدمه

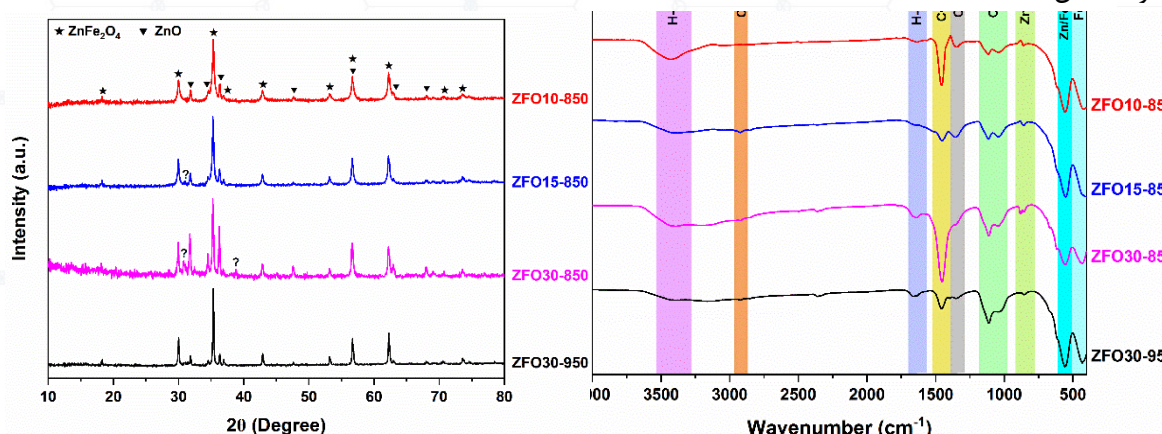
فریت‌های اسپینل به دلیل ویژگی‌های الکتریکی و مغناطیسی شاخص، کاربردهای فراوانی در زمینه حسگرهای مغناطیسی، داروسازی هدفمند، دستگاه‌های ذخیره‌سازی اطلاعات، ارتباطات ماهواره‌ای و قطعات میکروویو و همچنین به عنوان کاتالیست در صنایع نفتی دارند [۱]. در این بین، فریت روی ($ZnFe_2O_4$) به دلیل پایداری شیمیایی و گرمایی خوب، گزینه مناسبی برای کاربردهای فوتوکاتالیست، تصویربرداری تشدید مغناطیسی و رنگ‌دانه‌ها محسوب می‌شود [۲]. روش‌های متعددی برای ساخت نانوذرات فریت روی، گزارش شده است. یکی از عوامل مهم در ساخت نانوذرات به روش سل-ژل با رویکرد شیمی سبز، استفاده از آب/عصاره‌های میوه‌ها و گیاهان مختلف مثل آب لیموترش و ... است [۳]. هدف اصلی این پژوهش، بررسی اثر مقدار حجم آب زرشک به عنوان عامل کی‌لیت ساز طبیعی بر خواص ساختاری و مغناطیسی نانوذرات فریت روی می‌باشد.

۲- مواد و روش‌ها

جهت سنتز نانوذرات فریت روی، از روش سل-ژل سبز و حجم‌های متفاوت آب زرشک بی‌دانه از مزارع بخش مرکزی استان خراسان جنوبی به عنوان عامل کی‌لیت ساز استفاده شد. برای این منظور، در ابتدا مقادیر استوکیومتری لازم از آهن نیترات نه‌آبه و روی نیترات شش‌آبه در حداقل مقدار آب دیونیزه با دمای $40^\circ C$ حل شد. سپس، حجم مشخص از آب زرشک (۱۰، ۱۵ و ۳۰ میلی‌لیتر) به محلول فوق اضافه گردید و به مدت ۱ ساعت، همزده شد. در ادامه و پس از کاهش دمای محلول به دمای اتاق، محلول آمونیاک به آرامی تا خنثی شدن pH، به محلول فوق اضافه و مجدداً به مدت ۱ ساعت همزده شد. سپس، دمای محلول به $70^\circ C$ رسانده شده و به مدت ۱ ساعت حرارت‌دهی گردید. پس از آن، دمای محلول به $90^\circ C$ افزایش داده شد تا زمانیکه سل به ژل چسبناک تبدیل شود. در مرحله بعد و با هدف سوختن و خشک شدن، ژل چسبناک به مدت ۲ ساعت در دمای $220^\circ C$ حرارت‌دهی و سپس داخل هاون، آسیاب شد. سرانجام با هدف از بین رفتن ترکیبات اضافی و شکل‌گیری ساختار بلوری، پودر خشک شده به مدت ۳ ساعت داخل کوره الکتریکی با دمای $850^\circ C$ ، تکلیس شد. همچنین برای بررسی اثر دمای تکلیس، پودر نهایی تولید شده با حجم ۳۰ میلی‌لیتر آب زرشک، در دمای $950^\circ C$ نیز حرارت‌دهی شد. در ادامه این مقاله، از عبارات ZFO10-850، ZFO15-850، ZFO30-850 و ZFO30-950 برای نانوذرات فریت روی (ZFO) تهیه شده با حجم‌های ۱۰، ۱۵ و ۳۰ میلی‌لیتر آب زرشک و دمای تکلیس ۸۵۰ و $950^\circ C$ درجه سانتی‌گراد استفاده خواهد شد.

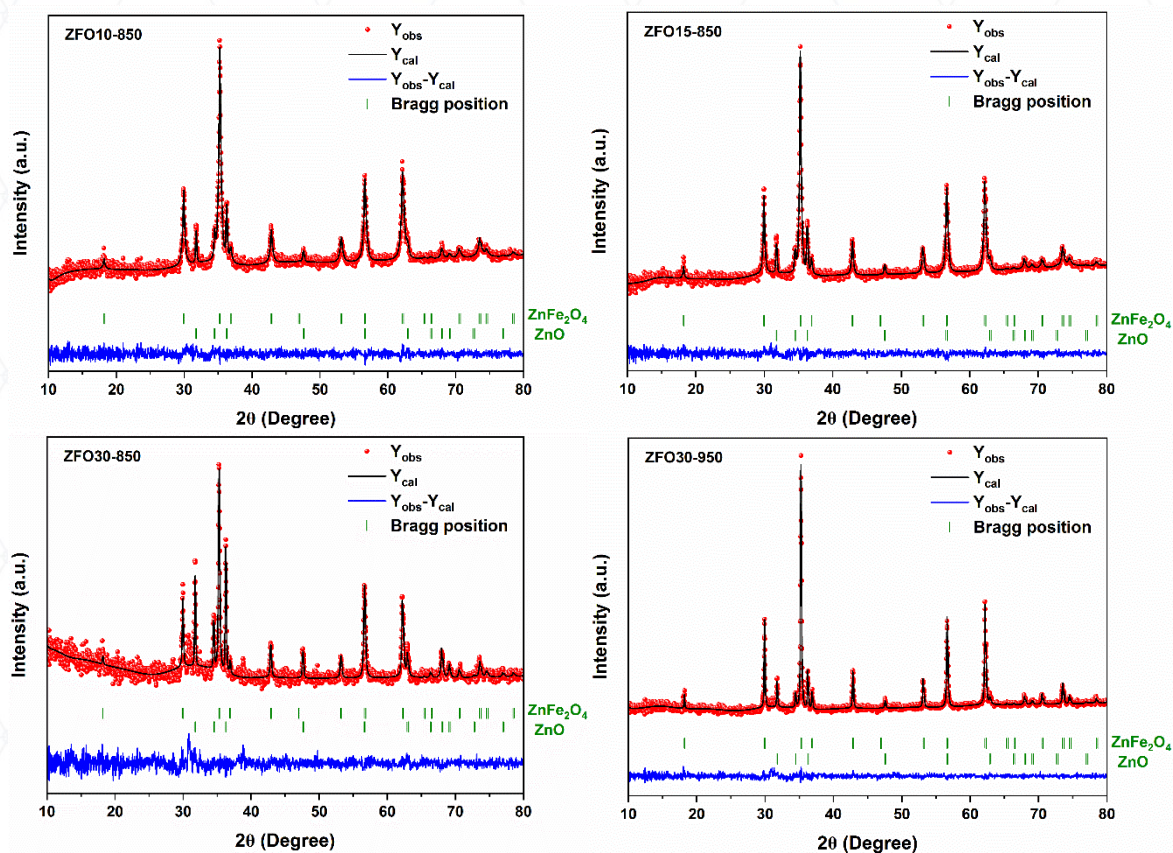
۳- نتایج و بحث

در شکل ۱، الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذرات $ZnFe_2O_4$ تهیه شده با حجم‌های مختلف آب زرشک و دماهای تکلیس متفاوت، نشان داده شده است.



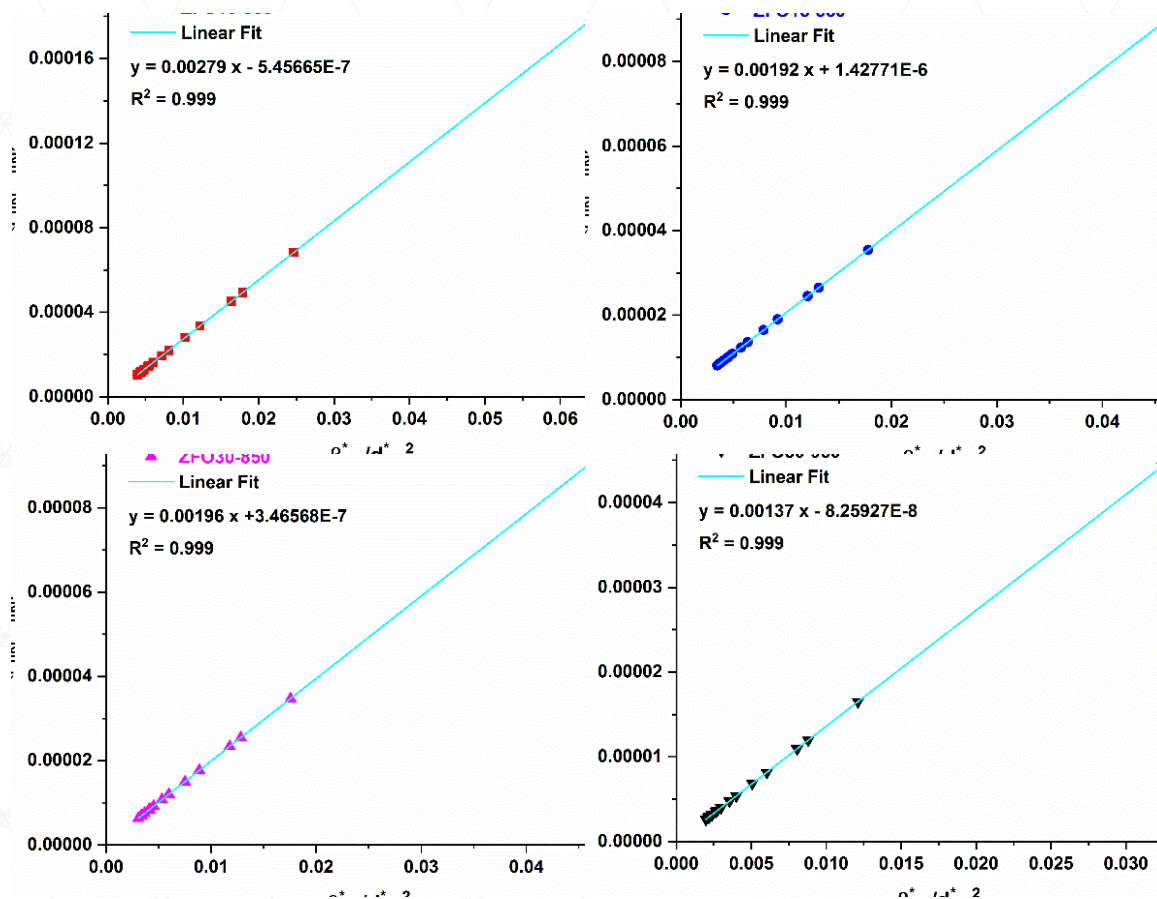
شکل ۱. الگوی XRD و طیف FTIR نانوذرات $ZnFe_2O_4$ تهیه شده با حجم‌های مختلف آب زرشک و دماهای تکلیس متفاوت

فازیابی کیفی الگوی XRD نمونه‌ها با استفاده از نرم‌افزار X'Pert High Score Plus، شکل‌گیری ساختار اسپینل فریت روی (ZnFe_2O_4) (کارت استاندارد COD شماره ۳۰۸۸-۱۵۱-۹۶) را برای تمامی نمونه‌ها تایید می‌کند. با اینحال، علاوه بر ساختار بلوری فریت روی به عنوان فاز اصلی، فاز ثانویه اکسید روی (ZnO) (کارت استاندارد COD شماره ۷۰۶۰-۲۱۰-۹۶) نیز شکل گرفته است. ضمناً برای نمونه‌های ZFO15-850 و ZFO30-850، یک سری قله‌های ناشناخته در زوایای حدود ۳۰/۸ و ۳۸/۸ درجه (مشخص شده با نماد ؟) مشاهده می‌شود که با هیچ یک از کارت‌های استاندارد مربوط به ZnO یا ZnFe_2O_4 مطابقت ندارد. این قله‌ها که با افزایش حجم آب زرشک، شدت بیشتری نیز پیدا می‌کنند، احتمالاً به فازهای بلوری ناشی از عناصر معدنی موجود در آب زرشک مثل پتاسیم، فسفر، کلسیم، آهن و منیزیم [۴]، مربوط باشند. لذا می‌توان گفت که استفاده از حجم زیاد آب زرشک جهت تهیه نانوذرات، مطلوب نبوده و می‌تواند باعث پیدایش فازهای بلوری ناخواسته گردد. بر این اساس، مقادیر حجم کم آب زرشک از مرتبه ۵ میلی‌لیتر، جهت تک‌فاز شدن نانوذرات پیشنهاد می‌شود. همچنین با افزایش حجم آب زرشک، از یک طرف شدت قله‌های فاز ثانویه ZnO بیشتر شده و از طرف دیگر، مکان قله‌های پراش فاز بلوری ZnFe_2O_4 به سمت زوایای کوچکتر، جابجا می‌شود. علاوه بر این، افزایش دمای تکلیس نمونه تهیه شده با حجم ۳۰ میلی‌لیتر آب زرشک، از ۸۵۰ به ۹۵۰°C باعث از بین رفتن فازهای بلوری ناشناخته، کاهش شدت قله‌های پراش فاز ثانویه ZnO و افزایش شدت قله‌های پراش فاز اصلی ZnFe_2O_4 می‌شود. با هدف بررسی کمی الگوهای پراش و محاسبه ثابت‌های شبکه، مکان و پهنای قله‌های پراش و همچنین محاسبه درصد وزنی فازهای بلوری، پالایش ریتولد الگوهای XRD با استفاده از نرم‌افزار FullProf انجام شد که نتایج آن، در شکل ۲ و جدول ۱ آورده شده است. اختلاف کم شدت الگوهای XRD محاسباتی و تجربی نمونه‌ها، نشان‌دهنده مطابقت بسیار خوب الگوهای پراش محاسباتی با الگوی پراش تجربی نمونه‌ها و کیفیت بالای تحلیل ریتولد می‌باشد.



شکل ۲. الگوهای XRD نانوذرات فریت روی پالایش شده به روش ریتولد

برای محاسبه اندازه بلورک‌ها و میکرو کرنش نمونه‌ها، از روش هالدر-واگنر [۵] استفاده شد که جزئیات محاسبات آن در شکل ۲ و نتایج بدست آمده در جدول ۱، آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود افزایش حجم آب زرشک و همچنین دمای تکلیس، منجر به بزرگتر شدن اندازه بلورک‌های نانوذرات فریت روی می‌شود.



شکل ۳. منحنی‌های هالدر-واگنر نانوذرات فریت روی تهیه شده با حجم‌های مختلف آب زرشک و دماهای تکلیس متفاوت

جدول ۱. پارامترهای ساختاری و مغناطیسی نانوذرات فریت روی شامل درصد وزنی فازهای بلوری به همراه ثابت شبکه (a)، حجم یاخته واحد (V)، اندازه بلورک (D) و میکرو کرنش (ε) بدست آمده برای فاز بلوری اسپینل به علاوه مقادیر مغناطش اشباع و پذیرفتاری پارامغناطیسی

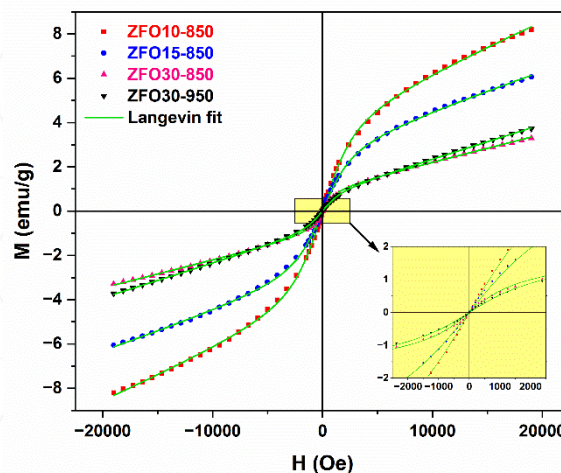
| نام نمونه | | ZFO10-850 | ZFO15-850 | ZFO30-850 | ZFO30-950 |
|---------------------------------|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| پارامترهای ساختاری | | | | | |
| a (Å) | | ۸/۴۴۲۳(۸) | ۸/۴۳۹۸(۵) | ۸/۴۳۴۲(۷) | ۸/۴۴۰۲(۴) |
| V (Å ³) | | ۶۰۱/۷۰(۹) | ۶۰۱/۱۷(۷) | ۵۹۹/۹۷(۸) | ۶۰۱/۲۵(۵) |
| D (nm) | | ۳۳/۶۹ | ۴۸/۹۶ | ۴۷/۹۶ | ۶۸/۶۱ |
| ε (× ۱۰ ^{-۴}) | | N/A | ۲۳/۹ | ۱۱/۸ | N/A |
| درصد وزنی فازهای بلوری | ZnFe ₂ O ₄ | ۸۷/۹۵ | ۸۶/۴۵ | ۶۵/۷ | ۸۶/۷ |
| | ZnO | ۱۲/۰۵ | ۱۳/۵۵ | ۳۴/۳ | ۱۳/۳ |
| M _s (emu/g) | | ۴/۴۳ | ۳/۰۵ | ۱/۰۱ | ۰/۸۵ |
| χ (× ۱۰ ^{-۴} emu/g.Oe) | | ۲/۱۸ | ۱/۷۱ | ۱/۲۴ | ۱/۵۴ |

تحلیل پارامترهای ساختاری نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش حجم آب زرشک، از یک طرف مقدار فاز ثانویه اکسید روی، بیشتر شده و از طرف دیگر، ثابت شبکه و حجم یاخته واحد فاز بلوری $ZnFe_2O_4$ به طور پیوسته کاهش می‌یابد. ضمناً با افزایش دمای تکلیس، درصد وزنی فاز ZnO کم شده و ابعاد و حجم یاخته بلور فریت روی، زیاد می‌شود. علیرغم اینکه فریت روی حجمی، ساختار اسپینل نرمال با فرمول $Zn_A[Fe_2]_B O_4$ دارد، با این حال در زمان سنتز و تکلیس نانوذرات فریت روی، برخی از یون‌های آهن از موقعیت هشت‌وجهی B، خارج و جایگزین کاتیون‌های روی در موقعیت چهاروجهی A می‌شوند که منجر به تشکیل ساختار اسپینل مخلوط $\{Zn_{1-x}Fe_x\}_A [Zn_xFe_{2-x}]_B O_4$ می‌شوند. در نتیجه این جایگزینی، شبکه بلوری برای حفظ تعادل بار، برخی از یون‌های Zn^{2+} را پس می‌زند. یون‌های روی خارج شده، با اکسیژن واکنش داده و فاز ثانویه ZnO را تشکیل می‌دهند. لازم به ذکر است که با افزایش حجم آب زرشک و به تبع آن افزایش مقدار عناصر معدنی موجود در آب زرشک و احتمال جانشینی این عناصر با موقعیت چهاروجهی یون روی، درصد بیشتری از کاتیون‌های روی از این جایگاه خارج می‌شوند. شعاع یون روی (Zn^{2+}) در جایگاه چهاروجهی حدود 0.74 آنگستروم و شعاع یون آهن (Fe^{3+}) در مکان‌های هشت‌وجهی و چهاروجهی به ترتیب 0.64 و 0.49 آنگستروم است. لذا با خروج یون‌های Zn^{2+} از شبکه اسپینل و جایگزینی آن‌ها با یون‌های Fe^{3+} ، میانگین شعاع کاتیونی در جایگاه‌های چندوجهی کاهش یافته که طبق قانون وگارد، باعث انقباض شبکه $ZnFe_2O_4$ می‌شود [۶].

طیف‌های FTIR نانوذرات $ZnFe_2O_4$ تهیه شده با حجم‌های مختلف آب زرشک و دماهای تکلیس متفاوت، در شکل ۱ نشان داده شده است. در پایین‌ترین ناحیه طیف تمام نمونه‌ها (محدوده 400 تا 600 cm^{-1})، دو قله جذب شاخص مشاهده می‌شود که مشخصه اصلی تشکیل ساختار اسپینل فریت روی است. قله جذب با عدد موج پایین‌تر (در حدود 400 تا 480 cm^{-1}) به ارتعاشات کششی یون‌های آهن-اکسیژن در جایگاه‌های هشت‌وجهی و قله جذب قوی‌تر (در محدوده 500 تا 600 cm^{-1}) به ارتعاشات متناظر روی/آهن-اکسیژن در مکان‌های چهاروجهی نسبت داده می‌شود [۷]. قله بسیار ضعیف در بازه فرکانسی $800 - 900 \text{ cm}^{-1}$ ، مربوط به ارتعاشات یون‌های روی-اکسیژن فاز اکسید روی هستند. در نواحی میانی طیف FTIR (محدوده 1000 تا 1600 cm^{-1})، قله‌هایی با شدت‌های متفاوت، ظاهر شده‌اند که به دلیل ترکیبات آلکالوئیدی، فلاونوئیدها و اسیدهای آلی موجود در آب زرشک هستند؛ به‌ویژه نوارهای جذب در محدوده 1400 تا 1600 cm^{-1} ، که به ارتعاشات کششی گروه‌های کربوکسیلات (COO^-) مربوط می‌شوند. این قله‌ها که در نمونه‌های تهیه شده با حجم بالای آب زرشک، شدت قوی‌تر نیز دارند؛ با افزایش دمای تکلیس، ضعیف‌تر می‌شوند که نشان‌دهنده تجزیه و خروج مؤثرتر ترکیبات اضافی در دمای تکلیس بالاتر است. ضمناً قله پهن ظاهر شده در محدوده عدد موج 3400 تا 3600 cm^{-1} و همچنین قله ضعیف‌تر در عدد موج حدود 1630 cm^{-1} ، به ترتیب به ارتعاشات کششی و خمشی گروه‌های هیدروکسیل (O-H) مولکول‌های آب جذب سطحی و مولکول‌های آب ساختاری نسبت داده می‌شوند. ضمناً مقایسه طیف FTIR نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش دمای تکلیس در حجم یکسانی از آب زرشک، قله‌های اصلی جذب، باریک‌تر و تیزتر می‌شوند که ناشی از افزایش نظم ساختاری، بهبود بلورینگی و کاهش عیوب ساختاری شبکه بلوری است، ضمن آنکه جابجایی جزئی موقعیت این قله‌ها با تغییر حجم آب زرشک، ناشی از تأثیر دمای سوختن بر توزیع کاتیون‌ها و طول پیوندهای بین‌اتمی در ساختار شبکه بلوری است [۸].

در شکل ۴، حلقه هیسترسیس مغناطیسی نانوذرات فریت روی مختلف، نشان داده است. مقادیر ناچیز میدان وادارندگی (H_c) و مغناطش باقیمانده (M_r) نمونه‌ها، بیانگر خصلت ابرپارامغناطیس نمونه‌هاست. این ویژگی تایید می‌کند که اندازه نانوذرات فریت روی، بسیار ریز بوده بطوریکه ذرات، ساختار مغناطیسی تک‌حوزه‌ای دارند. برای تایید دقیق رفتار ابرپارامغناطیس نمونه‌ها، داده‌های تجربی منحنی M-H نمونه‌ها با تابع لانجوين $\{M(H) = M_s [\coth(bH) - 1/bH] + \chi H\}$ برازش داده شد (شکل ۴). در جدول ۱، داده‌های حاصل از این برازش شامل مغناطش اشباع و پذیرفتاری پارامغناطیسی در میدان‌های مغناطیسی بالا، آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش حجم آب زرشک و همچنین دمای تکلیس، مغناطش اشباع نانوذرات به طور پیوسته کاهش پیدا می‌کند. بر اساس گزارشات منتشر شده، رفتار مغناطیسی فریت روی در حالت حجمی به دلیل ساختار اسپینل نرمال $(Zn_A[Fe_2]_B O_4)$ ، پادفرم مغناطیس هست زیرا $0\mu_B - (5\mu_B - 5\mu_B) = 0\mu_B$ ، $|M_A - (M_B \uparrow - M_B \downarrow)| = 0\mu_B$ با اینحال،

ویژگی ابرپارامغناطیس نانوذرات تهیه شده در این کار پژوهشی، به وضوح نشان‌دهنده ساختار اسپینل مخلوط نانوذرات با فرمول $(Zn_{1-x}Fe_x)_A[Zn_xFe_{2-x}]_BO_4$ می‌باشد که قبلاً در تحلیل آنالیز XRD نیز پیش‌بینی شده بود. بر این اساس، با افزایش حجم آب زرشک و همچنین دمای تکلیس، درجه وارونگی x که بیانگر مقدار جانشانی یون‌های آهن به جای کاتیون‌های روی در جایگاه چهاروجهی می‌باشد، کاهش پیدا کرده که در نتیجه آن، خاصیت مغناطیسی نانوذرات ضعیف‌تر می‌شود. از طرف دیگر، اندازه بسیار پایین و نانومتری ذرات فریت روی و به تبع آن، افزایش نسبت سطح به حجم ذرات؛ باعث افزایش تعداد اتم‌های سطحی نانوذرات نسبت به حالت حجمی فریت روی، می‌شود. به دلیل نامنظم بودن اسپین اتم‌های سطحی در نانوذرات، مغناطیدگی نمونه‌ها در میدان‌های بالا به حالت اشباع نمی‌رسد [۹] (شکل ۴). ضمناً کاهش مغناطش اشباع و افزایش پذیرفتاری پارامغناطیسی نمونه ZFO30 با افزایش دمای تکلیس، نشان‌دهنده تغییر روند منحنی هیسترسیس از حالت S شکل (مربوط به ویژگی ابرپارامغناطیس) به حالت خطی (مربوط به ویژگی پارامغناطیس/پادفرمغناطیس) است [۱۰].



شکل ۴. حلقه هیسترسیس مغناطیسی نانوذرات فریت روی به همراه منحنی‌های حاصل از برازش با مدل لانجوا

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوذرات فریت روی به روش سل-ژل سبز و با استفاده از مقادیر مختلف آب زرشک و دمای تکلیس متفاوت تهیه شدند. بر اساس تحلیل مشخصه‌یابی‌های XRD و FTIR نمونه‌ها، استفاده از حجم‌های کم آب زرشک و همچنین تکلیس نمونه‌ها در دماهای بالاتر، باعث کاهش فازهای بلوری ناخواسته و افزایش درجه خلوص فاز فریت روی می‌شود. ضمناً منحنی پسماند مغناطیسی، طبیعت ابرپارامغناطیس نانوذرات فریت روی را نشان می‌دهد.

۵- مراجع

- [1] Valenzuela, R. (2012). Novel applications of ferrites. *Physics Research International*, 2012(1), 591839.
- [2] Niu, Z. P., Wang, Y., & Li, F. S. (2006). Magnetic properties of nanocrystalline Co-Ni ferrite. *Journal of materials science*, 41(17), 5726-5730.
- [3] Babu, K., Krishnan, Y., Renugadevi, R., Suriyaprakash, T., Jeevitha, V., Jeevanantham, G., ... & Ayyar, M. (2025). Synthesis, Characterization, Sensor and Biomedical Applications of Rare Earth and Transition Metal doped Zinc Ferrite Nanoparticles: A Review. *Semiconductors*, 59(2), 203-210.
- [4] Moradinezhad, F., Dorostkar, M., Niazmand, R., & Doraki, G. (2025). Evaluation of essential elements and heavy metals in dried seedless barberry fruits from the main production regions of South Khorasan, Iran. *Food Chemistry*, 475, 143393.
- [5] Nath, D., Singh, F., & Das, R. (2020). X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 239, 122021.
- [6] Aruna, S. T., & Mukasyan, A. S. (2008). Combustion synthesis and nanomaterials. *Current opinion in solid state and materials science*, 12(3-4), 44-50.
- [7] Waldron, R. D. (1955). Infrared spectra of ferrites. *Physical review*, 99(6), 1727.

- [8] Naseri, M. G., Halimah, M. K., Dehzangi, A., Kamalianfar, A., Saion, E. B., & Majlis, B. Y. (2014). A comprehensive overview on the structure and comparison of magnetic properties of nanocrystalline synthesized by a thermal treatment method. *Journal of Physics and chemistry of solids*, 75(3), 315-327.
- [9] Yasmin, A., Biswas, B., Rahman, M. L., Khanam, J., jahan Rakhi, R., Islam, D., ... & Ahmed, M. F. (2025). Green synthesis of nano cobalt ferrite for the enhancement of structural, morphological, magnetic, electrical, and optical properties. *Molecular Systems Design & Engineering*, 10(12), 1034-1050.
- [10] Devi, E. C., & Singh, S. D. (2021). Manifestation of magnetic characteristics of zinc ferrite nanoparticles using the Langevin function. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 34(2), 617-622.