

MANQAN FERRİT NANOHISSƏCİKLƏRİNİN TERMOFİZİKİ VƏ OPTİK XÜSUSİYYƏTLƏRİ

A.F. QOÇUYEVA^{*1,2}, D.Ə. MƏMMƏDOV¹, F.F. YƏHYAYEV¹

¹Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, Fizika İnstitutu, AZ 1143, Bakı, H.Cavid küç., 131

²Azərbaycan Milli Aviasiya Akademiyası, AZ 1045, Bakı, Mərdəkan pr., 30

aynuragochuyeva@gmail.com

Təqdim olun tədqiqat işində yüksək təmizlik dərəcəsinə malik (nanohissəciyin sıxlığı 4.96 q/sm^3 , hissəciyin ölçüsü 60 nm və saflıq dərəcəsi 98.5% , SkySpring Nanomaterialları, ABŞ) nümunənin geniş temperatur intervalında termofiziki xassələri və optik xassələri tədqiq olunmuşdur. DSC analizi nəticələrindən görüldüyü kimi, 300°C temperatur intervalına qədər baş verən effektlər ferrit nümunələrində baş verən faza keçidlərinin təbiətini və enerji miqdarını aydın əks etdirməkdədir. FTIR analiz nəticələrindən məlum olmuşdur ki, yüksək və aşağı tezlik modlarında müxtəlif kimyəvi atomların valent rəqsləri mövcuddur.

Açar sözlər: Manqan ferrit, nano hissəciklər, FTIR-spektroskopiyası, DSC analizi

PACS: 61.05.cp, 75.50.Gg, 75.75.Fk

GİRİŞ

Son illərdə maqnit əsaslı ferrit nanohissəciklər üzərində yerinə yetirilən çoxlu sayda elmi tədqiqatlar-dan alınan nəticələrə əsaslanaraq, həmin materiallarda orta dərəcədə maqnitləşmə, tək domen effekti, superpara-maqnetizm, spin filtrləmə kimi unikal maqnit xüsusiyyətlərini göstərməkdədir [1-3]. Spinel quruluşlu MnFe_2O_4 nanostrukturlu oksidlərdə mövcud maqnit keçidləri sənaye və tibbi biologiyada geniş tətbiqini tapmışdır. MnFe_2O_4 -də Mn^{2+} ionlarının təqribən 80% tetrahedral sahədə, 20% səkkizbucaqlı sahədə olduğu üçün qismən tərs spineldir [4]. MnFe_2O_4 nanohissəcikləri və nazik təbəqələri yüksək anizotropiya sabitinə, ölçüdən asılı olaraq ifrat maqnitləşməyə, yüksək spin şüşə halı, ifratparamaqnetizm və yüksək Kuri temperaturu kimi müxtəlif xüsusiyyətlərə malikdir. Manqan ferritin fiziki xüsusiyyətləri həmin nümunənin hazırlanma texnologiyasından ciddi şəkildə asılıdır. Tək domenli MnFe_2O_4 nanohissəciklərinin alınması üçün hidrotermal, birgə çökmə, sol-gel, mexaniki-kimyəvi və solvo-termal kimi bir çox texnologiyalar işlənilib hazırlanmışdır [5-9]. Manqan ferrit nanohissəcikləri mövcud olan digər maqnit ferrit nanohissəciklərinə nisbətən daha yüksək mexaniki, lümunisens və maqnit xüsusiyyətlərinə malikdir. Son illərdə qeyri-üzvi və üzvi maddələrdən sintez olunan müxtəlif növ nanohissəciklər xərçəng terapiyasında potensial tətbiqetmələrdə özünü göstərmişdir [10-11]. Dərmanın lazımı nöqtələrə çatdırılması kimi istifadə olunan maqnit nanohissəciklər, olduqca istilik effektləri göstərdikləri üçün çox faydalı görünür və bu səbəbdən şiş hüceyrələrini xüsusi olaraq hədəfə almağa imkan yaradır [12-13]. Xərçəngin müalicəsində istifadə olunan dərmanların əksəriyyəti həm şiş, həm də normal hüceyrələrə toksik təsir göstərir, bu da yan təsirlərə səbəb olur və bu kimyəvi terapiyanın effektivliyini məhdudlaşdırır. Bu səbəbdən, bu nanohissəcikləri və onların toksikliyi anlamaq çox vacibdir. Bundan öncə az sayda tədqiqatçılar müxtəlif maqnit nanohissəciklərinin sitotoksik təsirini öyrənmişdir, onların tədqiqatları yalnız bir neçə maqnit nanohissəcikləri ilə məhdudlaşmışdır [14-15]. Aparılan

tədqiqatlar 40 nm ölçülü MnFe_2O_4 nanohissəciklərinin PC-12 hüceyrələri tərəfindən effektiv bir şəkildə içəri daxil edildiyini göstərdi ki, bu da nanohissəciklərin xərçəng əleyhinə bir dərman kimi istifadəsini təklif etmək imkanı verir. Bununla belə, klinik olaraq xərçəng müalicəsi üçün istifadə edilmədən əvvəl, bu nanohissəciklərin yoxlanılmasına ehtiyac var. Buna görə də, bu işin məqsədi sol-gel öz-özünə yanma metodu ilə sintez edilmiş MnFe_2O_4 nanohissəciklərinin struktur, morfoloji, maqnit xüsusiyyətlərini xarakterizə etməyə yönəldilmişdir [16-18]. Təqdim olunan işdə ferrit nanohissəcikli birləşmənin termofiziki və optik xüsusiyyəti analitik metodlarla tədqiq edilmişdir.

EKSPERİMENTAL HİSSƏ

Tədqiqat işində sıxlığı 4.96 q/sm^3 , nanohissəciyin ölçüsü 60 nm və saflıq dərəcəsi 98.5% olan (SkySpring Nanomaterials, USA) nümunədən istifadə olunmuşdur. İstilik selinin fiziki xarakteristikaları DSC 204 F1 Phoenix (Differential Scanning Calorimeter, Almaniya) vasitəsilə ölçülmüşdür. Manqan ferrit nümunəsinin DSC spektri $-100 \div 550^\circ\text{C}$ temperatur intervalında çəkilmişdir. Furre Transformasiyası əsasında işləyən VERTEX 70v spektrometrində diffuz əksölünmə (Diffuse Reflectance) metodundan istifadə etməklə MnFe_2O_4 nanohissəciklərinin orta infraqırmızı oblastda ($400 \div 6000 \text{ sm}^{-1}$) spektri çəkilmişdir. Diffuz əksölünmə metodunun əsas üstünlüklərindən biri odur ki, çox az miqdarda (bir neçə mq) nümunənin spektrini çəkmək mümkündür. Belə ki, ölçülməsi tələb olunan nümunənin kiçik bir hissəsini KBr (Kalibrom) maddəsilə qarışdırıb spektr çəkmək olur. Bu qarışıqda KBr-in rolu ondan ibarətdir ki, o şüanın maddə daxilində sınıb əksölünməsinə təmin edir. KBr maddəsi orta infraqırmızı oblastda şəffaf olduğu üçün nümunəyə qarışdırılmış KBr-dən şüa keçərək maddədən dəfəllərlə sınıqla sferik güzgü üzərində düşüb detektora yönəlir.

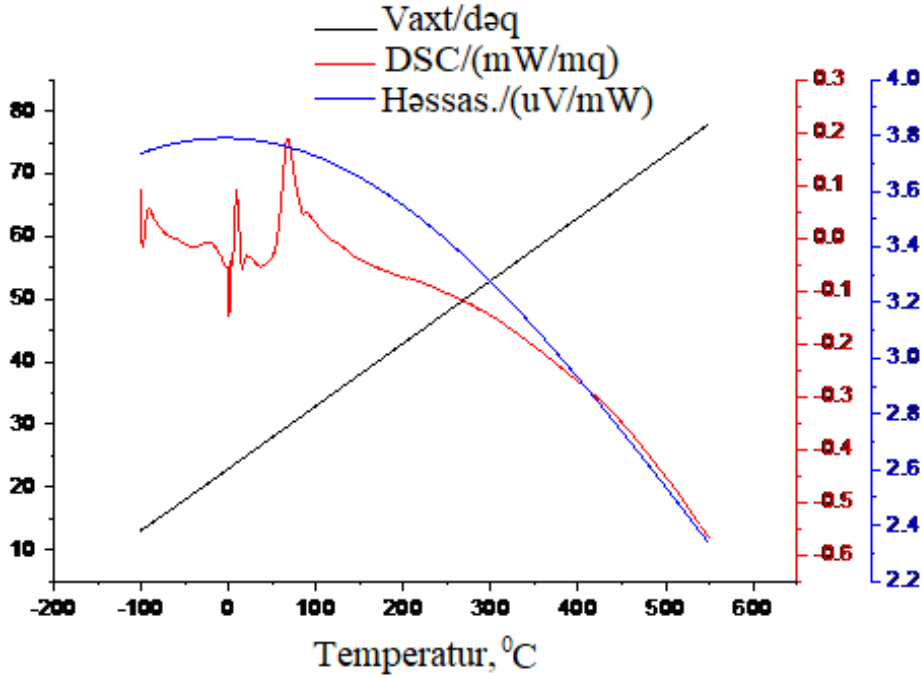
EKSPERİMENTAL HİSSƏNİN MÜZAKİRƏSİ

Məlumdur ki, istilik selinin fiziki xarakteristikası birləşmədə struktur keçidlərini, degradasiya mexaniz-

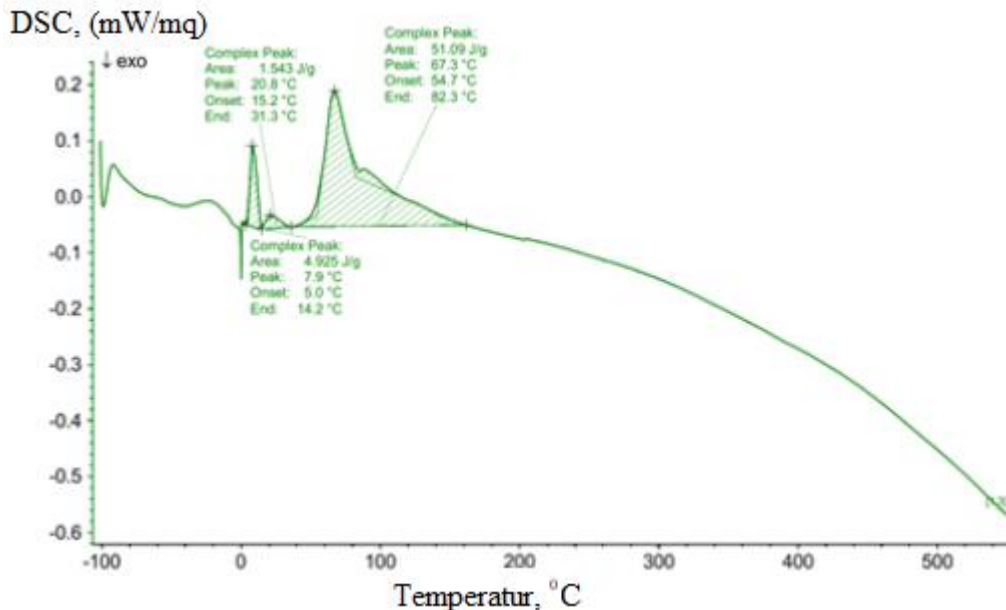
mini, kimyəvi reaksiyaların növlərini və oksidləşmə kimi mühüm prosesləri özündə ehtiva edir. Digər tərəfdən istilik seli funksiyasından termik keçiricilik, termo diffuziya, istilik tutumu və termodinamik parametrlərə keçid mümkündür [19, 20]. İstilik sel funksiyasından istilik tutumuna keçid və istilik tutumunun temperaturdan asılı olaraq təyin olunmuş qiymətləri termodinamik funksiyaların dəyişmə mexanizmini izah etməyə imkan yaradır [21, 22].

Şəkil 1-də nano manqan ferrit birləşməsinin $-100^{\circ}\text{C} \leq T \leq 550^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında DSC əyriləri verilmişdir. İstilik seli $\Delta\Phi$ (heat flow rate) qiyməti sabit termik işlənmə sürətində 10 K/dəq tədqiq edilmişdir.

Temperaturdan asılı olaraq istilik sel funksiyasının əyrisi üç əsas əyrilik piki ilə müşahidə olunmuşdur. Kristallik quruluşa verilən istilik miqdarı hesabına baş verən termik keçidlər (heat of transformation) aşkar olunmuş və xarakterizə olunan effektləri uyğun olaraq mərkəzi pikləri $T_1=7.9^{\circ}\text{C}$, $T_2=20.8^{\circ}\text{C}$, və $T_3=67.3^{\circ}\text{C}$ temperaturalara uyğundur. Şəkil 2-də $-100^{\circ}\text{C} \leq T \leq 550^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında formalaşan piklərə uyğun olan sahələrin enerji kinetikasi verilmişdir. DSC spektrində istilik sel funksiyasının qiyməti -0.6 mW/mg qədər azalır.



Şəkil 1. $100 \leq T \leq 550^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında nano manqan ferrit birləşməsinin DSC spektri.



Şəkil 2. $100^{\circ}\text{C} \leq T \leq 550^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında formalaşan piklərə uyğun olan sahələrin enerji kinetikasi.

$5^{\circ}\text{C} \leq T \leq 14,2^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında formalaşan piki $7,9^{\circ}\text{C}$ olan effekt üçün sahənin enerjisi $47,23\text{mJ}$, entolpiyanın qiymətini $4,925\text{J/g}$ uyğun olması hesablanmışdır və istilik sel funksiyasının qiyməti dəyişməmişdir.

$15,2^{\circ}\text{C} \leq T \leq 31,3^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında formalaşan piki $20,8^{\circ}\text{C}$ olan effekt üçün sahənin enerjisi $9,56\text{mJ}$, entolpiyanın qiyməti $1,543\text{J/g}$, istilik sel funksiyasının qiyməti $-0,12\text{mVt/mg}$ -dan $-0,15\text{mVt/mg}$ -a qədər azalmışdır.

$54,7^{\circ}\text{C} \leq T \leq 82,3^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında formalaşan piki $67,3^{\circ}\text{C}$ olan effekt üçün sahənin enerjisi $408,14\text{mJ}$, entolpiyanın qiyməti $51,09\text{J/g}$, istilik sel funksiyasının qiyməti sabit olaraq qalmışdır. Göstərilən temperatur intervalında nano manqan ferrit birləşməsinin istilik selinin xətti azalması və mərkəzi pikləri kiçik dəyişmə ilə qeyd olunan effektlərin kristal quruluşda

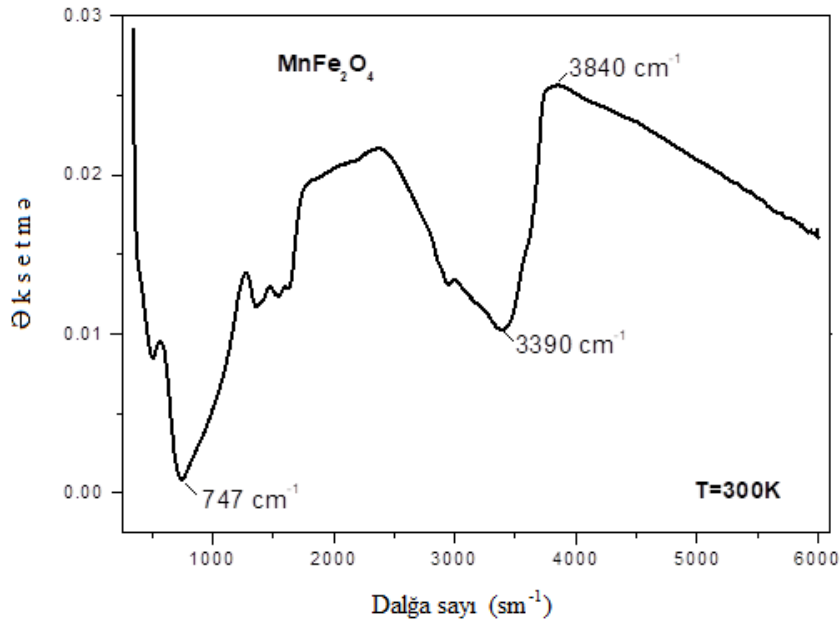
atomların istiliyin təsiri nəticəsində qəfəsdə rəqsi hərəkətin rezonans həddə çatması və nisbətən zəif rabitəli atomların qırılması ilə xarakterizə olunur.

Əksetmə spektrini əldə etmək üçün orta infraqırmızı Diffuz əksetmə (DƏ) üsulundan istifadə edilmiş və Kubelka – Munk funksiyasına düz mütənasib olan udma spektrinin udma əmsalı (α) məlumatlardan istifadə edilməklə hesablanmışdır.

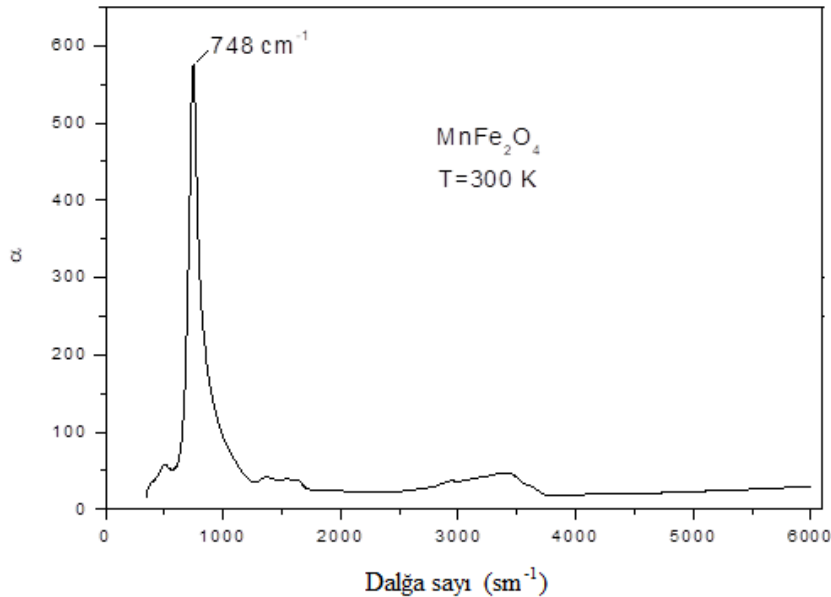
$$\alpha = F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

burada, $F(R)$ Kubelka – Munk funksiyası, α - absorbsiya, R - əksetmədir [23-27].

VERTEX 70V HeNe lazeri ilə işləyir. Dalğa uzunluğu 633nm olan qırmızı işıq lazerdən yayılır. Lazerin gücü 1mVt -dir.



Şəkil 3. MnFe_2O_4 nanohissəciyinin Diffuz Əksetmə spektri.



Şəkil 4. MnFe_2O_4 nanohissəciyinin udulma əmsalı.

NƏTİCƏ

Termik analiz ilə $-100^{\circ}\text{C} \leq T \leq 550^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında faza keçidinin baş verdiyi müəyyən olunub. DSC spektrində $-100^{\circ}\text{C} \leq T \leq 550^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında nümunədə formalaşan piklərə uyğun effektlərin sahə enerjiləri 9.56-408.14 mJ intervalında,

entolpiya 1.54-51.09 J/g olduğu müəyyən edilmişdir. Həmçinin istilik sel funksiyasının qiyməti 0.1 mV/mg-dən -0.6 mV/mg qədər azaldığı eksperimental olaraq göstərilmişdir. İnfraqırmızı spektroskopiyaya metodu ilə aparılan tədqiqatlardan nümunədə faza daxili, fazadan kənar və deformasiya olunmuş hallar müəyyən edilib.

- [1] *M. Y. Rafique, Li-Qing P., Javed Q., Iqbal M. Z., Hong-Mei Q., Farooq M. H. Zhen-Gang G. and Tanveer M.* Chin. Phys. B, 22 (10), 2013, p. 107101-107107.
- [2] *N.M. Deraz, A. Alarifi.* Int. J. Electrochem. Sci., 7, 2012, p. 5534-5543.
- [3] *D. Carta, M. F. Casula, P. Floris, A. Falqui, G. Mountjoy, A. Boni, C. Sangratoria and A. Corrias.* Phys. Chem. Chem. Phys., 12, 2010, p. 5074-5083.
- [4] *T. Zak, V. Cosovic, A. Cosovic, B. David, N. Talijan, D. Zivkovic.* Sci. Sinter. 44, 2012, p. 103-112.
- [5] *S. Sam and a.S. Nesaraj.* Int. J. Appl. Sci. Eng., 9(4), 2011, p. 223-239.
- [6] *W.H. Kwon, J.Y. Kang, J.G. Lee, S. W. Lee, K. P. Chae.* J. Magnetism, 15(4), 2010, p. 159-164.
- [7] *Z. Z. Lazarevic, C. Jovalekic, A. Milutinovic, M.J. Romcevic and N.Z. Romcevic.* Acta Physica Polonica A, 121 (3), 2012, p. 682-686.
- [8] *A. Scano, G. Ennas, F. Frongia, A.L. Barbera, M.A. Lopez-Quintela, G. Marongiu, G. Paschina, D. Peddis, M. Pilloni, C. Vazquez-Vazquez.* J. Nanopart. Res. 13, 2011, p. 3063-3073.
- [9] *G. Gnanaprakash.* J. Philip. B. Raj, Materials Letters 61, 2007, p. 4545-4548.
- [10] *Akhtar M., Swamy M.K., Umar A., Sahli A., Abdullah A.* J. Nanosci. Nanotechnol. 15, 2015, p. 9818-9823.
- [11] *Swamy M.K., Akhtar M.S., Mohanty S.K., Sinniah U.R.* Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc. 151, 2015, p. 939-944.
- [12] *B. Kozissnik, A.C. Bohorquez, J. Dobson, C. Rinaldi.* Magnetic fluid hyperthermia: Advances, challenges, and opportunity. Int. J. Hyperth. 29, 2013, p. 706-714.
- [13] *K. Krishnan.* Biomedical nanomagnetism: A spin through possibilities in imaging, diagnostics, and therapy. IEEE Trans. Magn. 46, 2010, p. 2523-2558.
- [14] *S.M. Hussain, A.K. Javorina, A.M. Schrand, H.M. Duhart, S.F. Ali.* J.J. Schlager, Toxicol. Sci. 92, 2006, 456-463.
- [15] *Kanagesan S., Hashim M., Tamilselvan S., Alitheen N.B., Ismail I., Ismail M.A.N. Bahmanrokh G., Rahman M.* J. Optoelectron. Biomed. Mater. 6(2), 2014, p. 41-50.
- [16] *N.M. Deraz, A. Alarifi.* Controlled Synthesis, Int. J. Electrochem. Sci. 7, 2012, p. 5534-5543.
- [17] *Hilary A.N., Arthi K., Yan G., Ning F., Vellareddy A. Anumantha G.K.* Appl. Pharm. 256, 2011, p. 227-240
- [18] *Elmore S.* Apoptosis: A Review of Programmed Cell Death. Toxicol. Pathol. 35(4), 2007, p. 495-516.
- [19] *A.F. Gochuyeva,* Modern Physics Letters B, Vol. 36, No. 2, 2022, p. 2150542
- [20] *Matlab N. Mirzayev.* Study thermodynamic assessment of the B-C and B-Si binary systems with swift heavy ions and high intense electron beam irradiation at the low temperature, Modern Physics Letters B, 2020, 2050395 p.
- [21] *Matlab N Mirzayev, E. Popov, E. Demir, B.A. Abdurakhimov, D.M. Mirzayeva, V.A. Sukratov, A.K. Mutali, V.N. Tjep, S. Biira, M.Yu. Tashmetov, K. Olejniczak, O. Kristavchuk.* Volume 834, 5, September 2020, p. 155119.
- [22] *E.P. Popov, A.N. Chernikov, A.I. Beskrovnyi, J. Waliszewski, M.N. Mirzayev.* Cryostat for cooling samples in the study of low-temperature structural and magnetic phase transitions by neutron diffraction, Journal of Physics: Conference Series 2020, 012054 p.
- [23] *Alfred A. Christy, Olav M. Kvalheim, Rance A. Velapoldi.* Vibrational Spectroscopy, Volume 9, Issue 1, May 1995, p. 19-27
- [24] *Islam Ibrahima, Ibraheem O. Ali, Tarek M. Salama, A.A. Bahgat, Mohamed Mokhtar Mohamed.* Applied Catalysis B: Environmental 181, 2016, p. 389-402
- [25] *Saida G. Asadullayeva, Zakir A. Jahangirli, Tural G. Naghiyev, Dunyamali A. Mammadov.* Phys. Status Solidi B, 2021, p. 2100101
- [26] *П.Г. Велиев, Н.А. Абдуллаев, И.П. Амирасланов, И.А. Мамедова, Д.А. Мамедов, З.И. Бадалова, Ш.К. Гудавасов, С.А. Немов.* Физика и техника полупроводников, выпуск 8, 2021, стр. 673
- [27] *Z. A. Jahangirli, R. G. Veliyev, I. A. Mamedova, Z. I. Badalova, D. A. Mamedov, N. T. Mamedov, N. A. Abdullayev.* Physics of the Solid State, volume 63, 2021, p. 1643-1649

A.F. Gochuyeva, D.A. Mammadov, F.F. Yahyayev

THEMOPHYSICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF MANGANESE FERRITE NANOPARTICLES

In the study, the thermophysical properties and optical properties of a sample with a high degree of purity (nanoparticle density 4.96 g/cm³, particle size 60 nm and purity 98.5%, SkySpring Nanomaterials, USA) were studied over a

wide temperature range. As can be seen from the results of DSC analysis, the effects occurring up to a temperature range of 300 ° C clearly reflect the nature and amount of energy of the phase transitions that occur in the ferrite samples. The results of the FTIR analysis show that there are valence oscillations of different chemical atoms in high and low frequency modes.

А.Ф. Гочуева, Д.А. Мамедов, Ф.Ф. Яхьяев

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТА МАРГАНЦА

В ходе исследования были изучены теплофизические свойства и оптические свойства образца с высокой степенью чистоты (плотность наночастиц 4,96 г/см³, размер частиц 60 нм и чистота 98,5%, SkySpring Nanomaterials, США) в широком диапазоне температур. Как видно из результатов ДСК-анализа, эффекты, возникающие до интервала температур 300°С, четко отражают характер и величину энергии фазовых переходов, происходящих в образцах ферритов. Результаты анализа FTIR показывают, что существуют валентные колебания различных химических атомов в высокочастотных и низкочастотных модах.