

رشد و مشخصه‌یابی صفحات گسترده گرافن به روش انباشت بخار شیمیایی

نوری، عزیز^۱؛ کاظمی، آسیه‌سادات*^۱؛ اشراقی، محمدجواد^۲

^۱ دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران

^۲ پژوهشگاه مواد و انرژی

چکیده:

در این پژوهش، ویژگی‌های مورفولوژی و ساختاری گرافن رشد داده شده به روش انباشت بخار شیمیایی (CVD) با زیرلایه مسی بررسی شد. نمونه‌های گرافنی به روش انباشت بخار شیمیایی با پارامترهای زمانی و دمایی متفاوت رشد داده شدند. با استفاده از آنالیزهای طیف سنجی رامان (Raman)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، این نمونه‌ها را مورد مقایسه قرار دادیم. با استفاده از طیف سنجی رامان، ویژگی‌های ساختاری مانند تعداد لایه‌ها، عیوب و نقص‌ها و با دو آنالیز دیگر و بطور خاص با تصاویر فاز و توپوگرافی میکروسکوپ نیروی اتمی ویژگی‌های مورفولوژی و سطحی گرافن بررسی شد. در مورد تاثیرات پارامترهایی چون زمان و دما بر این ویژگی‌ها بحث شد.

واژه‌های کلیدی: گرافن، انباشت بخار شیمیایی، طیف سنجی رامان، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، میکروسکوپ نیروی اتمی

Growth and characterization of large area graphene by chemical vapor deposition

Noori, aziz^{1,2}; Kazemi, Asiehsadat^{1*}; Eshraghi, Mohamad Javad

¹ Department of Physics, Iran University of Science and Technology, Iran

² Material and Energy Research Center, Iran

Abstract:

In this study, the morphological and structural characteristics of graphene grown by chemical vapor deposition (CVD) method with copper substrate were investigated. Graphene samples were grown by chemical vapor deposition method with different time and temperature parameters. Using Raman spectroscopic analyzes, field emission scanning electron microscopy (FESEM) and atomic force microscopy (AFM), we compared these samples. Using Raman spectrum, structural properties such as number of layers and defects and with the other two analyzes, specifically with phase and topographic AFM images the morphological and surface properties of graphene were investigated. The effects of parameters such as time and temperature on these properties were discussed.

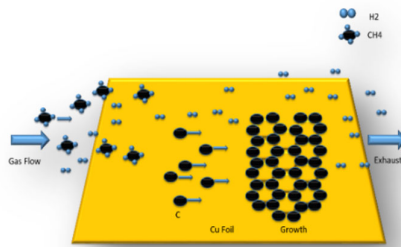
Keywords: Graphene, Chemical Vapor Deposition, Raman Spectroscopy, Field Emission Scanning Electron Microscopy, Atomic Force Microscopy

PACS No.

حوزه‌های تکنولوژی و صنعت، کاندیدی مناسب جهت جایگزینی مواد مرسوم بوده و در حوزه‌هایی، کاربردهای کاملاً جدیدی را به میان آورده‌اند، اما همچنان، چالش بزرگ موجود در استفاده از آن‌ها، تولید این مواد با سطح وسیع، خلوص بالا و تحرک بالای الکترون هاست.

مقدمه:

سال‌های اخیر مواد دو بعدی به دلیل ویژگی‌های ممتاز فیزیکی، الکترونیکی، مکانیکی و شیمیایی، توجه بسزایی را به خود جلب کرده‌اند. این مواد در بسیاری از



شکل ۱: شکل شماتیک از نحوه ورود گازها و نشست اتم‌های کربن روی ورقه مسی و تشکیل گرافن

جدول ۱: پارامترهای زمانی و دمایی نمونه‌های رشد داده شده

| نمونه | دما (°C) | زمان (min) |
|---------|----------|------------|
| نمونه ۱ | ۹۳۰ | ۳۰ |
| نمونه ۲ | ۷۶۰ | ۳۰ |
| نمونه ۳ | ۸۷۰ | ۱۰ |

در مطالعه اصلی، تعداد ۴ نمونه با دمای ثابت ۸۷۰ و زمان متغیر و ۴ نمونه با زمان ثابت ۳۰ دقیقه و دمای متغیر رشد داده شد. آنچه در جدول ۱ گزارش شده، ۳ نتیجه منتخب این مطالعه است. در این آزمایش از گاز هیدروژن (7 sccm) به عنوان گاز کمکی و گاز متان (35 sccm) به عنوان گاز منبع کربنی استفاده شد. ابتدا ورقه مسی جهت زدایش اکسید موجود بر روی سطح، به مدت ۱۰ دقیقه در محلول استیک اسید و سپس به مدت ۵ دقیقه در محلول متانول قرار داده شد تا آلودگی‌ها و چربی‌های روی ورقه از بین برود و در آخر ورقه را با آب دیونیزه شسته و خشک شد. پس از خشک کردن، ورقه داخل محفظه کوارتزی قرار گرفت. خلاء محفظه به ۰٫۳۵ mbar رسید و به کوره دما داده شد تا دمای محفظه به دمای مورد نظر برسد. در دمای حدود ۲۰۰ °C درجه سانتی‌گراد گاز هیدروژن برای جلوگیری از اکسید شدن مس باز شد و در کل فرآیند هیدروژن جریان داشت. وقتی که دمای محفظه به مقدار مورد نظر رسید گاز متان وارد محفظه شد تا فرآیند رشد انجام گیرد. پس از اتمام مرحله رشد، شیر گاز متان بسته و کوره سرد شد. پس از سرد شدن کامل، محفظه را باز کرده و لایه رشد یافته برداشته شد.

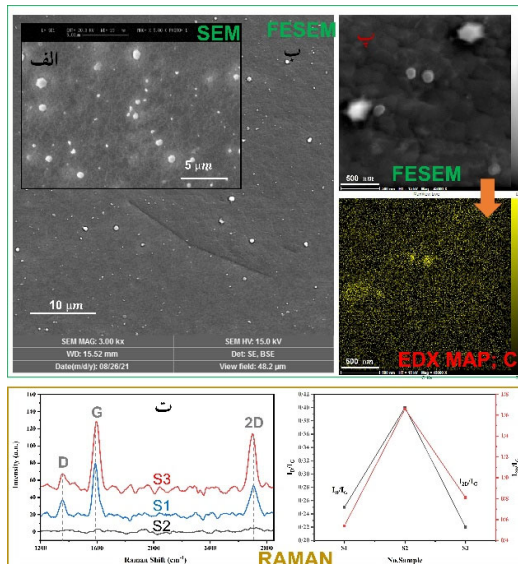
گرافن به علت داشتن خواص فوق‌العاده در رسانندگی الکتریکی و گرمایی، چگالی بالا و تحریک‌پذیری حامل‌های بار، رسانندگی اپتیکی، خواص مکانیکی و ساختار بسیار محکم، نازک و سبک [1]، ماده‌ای منحصر به فرد و از پیشروترین اعضا از میان خانواده بزرگ مواد دو بعدی است. تلاش‌های زیادی برای افزایش اندازه گرافن تک لایه [2] و تهیه شیمیایی و فیزیکی گرافن پیشنهاد شده، از جمله لایه برداری مکانیکی، لایه برداری الکتروشیمیایی، لایه برداری فاز مایع، رشد رونشستی بر روی سیلیکون کربید، باز کردن نانولوله‌های کربن، کاهش اکسید گرافن و انباشت بخار شیمیایی (CVD) [3]. اما روشی که بیشتر توجه‌ها را به خود جلب کرده است روش CVD است که در آن کربنی که به وسیله گرما از پیش‌ماده کربنی جدا شده روی سطح فلز فعال قرار می‌گیرد و در دمای بالا و تحت فشار اتمسفر و فشار کم، یک شبکه لانه زنبوری تشکیل می‌دهد [4]. مزیت‌های مهم این روش کنترل بالا در تک لایه بودن گرافن و تولید گرافن با سطح وسیع (تا مرتبه متر) است. این روش خالی از عیب نیست و در مواردی که لازم است گرافن از بستر اولیه بلند شده و بر روی بستر دلخواه منتقل شود با چالش‌های مختلفی مانند ناخالصی‌های ناخواسته در فرآیند انتقال و نیز ناپیوستگی مواجه است [5]. این موضوع تحقیقاتی همچنان باز است و بدلیل اهمیت و کاربردهای خیره‌کننده مواد دو بعدی، هر گونه پیشرفت در تولید گرافن با سطح وسیع، خالص و پیوسته، گامی مهم در جهت رشد سایر مواد دو بعدی است. در اینجا، بررسی تغییرات ناهمواری صفحه گرافن رشد یافته با سطح وسیع، مرتبط با عوامل موثر در رشد و نیز تایید حضور گرافن با تحلیل تصاویر فاز با میکروسکوپ نیروی اتمی، از نوآوری‌های این کار به‌شمار می‌رود.

مواد و روش:

گرافن به روش انباشت بخار شیمیایی و با استفاده از ورقه مسی (۳۰ میکرونی) با ابعاد ۱ cm در ۱ cm به عنوان زیرلایه، مطابق شکل شماتیک ۱ و جدول ۱ رشد داده شد.

نتایج و بحث:

بسیار کم است، یعنی دمای لازم برای شکستن پیوند کربن و هیدروژن داده نشده و همچنین مقدار عدد I_D/I_G بزرگتر از ۱ و نشان‌دهنده نقص زیاد است که قبلاً در [6] دیده شده است. در طیف رامان نمونه اول، پهنای قله 2D زیاد و شدت آن به نسبت قله G کم است که نشان می‌دهد زمان فرآیند رشد زیاد بوده و تعداد لایه‌های بیشتری رشد کرده است. در نمونه سوم نسبت قله D به قله G کم و نسبت قله 2D به قله G زیاد شده و همچنین پهنای قله‌های G و 2D کم شده که همه این عوامل نشان دهنده شرایط و پارامترهای مناسب برای رشد گرافن و تعداد لایه‌های کنترل شده و کمتر است.

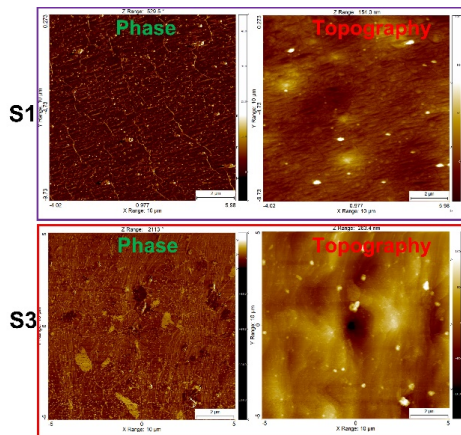


شکل ۲. الف: تصاویر SEM و FESEM از نمونه اول به همراه نقشه EDX. ب: طیف‌های رامان گرافن/مس و تغییرات نسبی شدت قله‌ها، نمونه‌های ۱-۳.

بعد از طیف سنجی رامان، یکی از مهم‌ترین و فراگیرترین روش‌ها جهت شناسایی مرزدانه‌های گرافن و نیز مشخصات مورفولوژیکی، پیوستگی لایه رشد یافته و نیز میزان حضور ناخالصی‌ها و ناهمواری‌های ساختاری، روش میکروسکوپ نیروی اتمی است. در این روش با مد ضربه ای و کنتیلور نیتريد سیلیکون، یک نمونه خام مس و سه نمونه رشد یافته با شرایط مندرج در جدول ۱ مورد مطالعه قرار گرفتند. شکل ۳، نمای سه بعدی این چهار ورقه را نشان می‌دهد. پردازش ناهمواری در این تصاویر با نرم افزار SPIP انجام شده و نتایج جدیدی را در مورد ارتباط

گرافن رشد یافته بر روی مس در شکل ۲ (الف) (ب) دارای نواحی روشن‌تر، نشان‌دهنده تعداد لایه‌های کمتر و نواحی تاریک‌تر، نشان‌دهنده تعداد لایه‌های بیشتر است. چین‌خوردگی‌ها، نشان‌دهنده مرزدانه‌های صفحات گرافنی و پلی‌کریستال بودن آن است. ساختارهای بلوری پررنگ عمدتاً شش‌ضلعی، نشان‌دهنده صفحات چگال کربنی و لکه‌های دایروی، آلودگی‌های ناشی از ناخالص بودن گازها به‌نظر می‌رسد. از تصاویر مختلف گرفته شده روی سطح، پیوستگی ورقه رشد یافته مشخص شده است. نقشه‌های EDX در شکل ۲ (پ)، نشان‌دهنده توزیع کربن روی سطح است. طیف‌سنجی رامان یک ابزار مشخصه‌یابی جهت بررسی ساختار نانورق‌های گرافن، تعداد لایه‌ها، وجود عیوب و میزان نقص‌ها و عامل‌داری آنها است و از قابل‌اعتمادترین روش‌های شناسایی مشخصات گرافن است. مشخصه‌ی طیف رامان گرافن تک‌لایه بی‌نقص شامل هیبریداسیون sp^2 ، دارای دو قله در 1580 cm^{-1} و 2700 cm^{-1} است که به ترتیب به قله G و قله 2D نسبت داده می‌شود. قله D صرفاً زمانی مشاهده می‌شود گرافن به تعداد کافی نقص ساختاری داشته باشد. در اغلب موارد ورقه‌های گرافن تعداد کافی از نقص‌ها را دارا هستند که منجر به شدت گرفتن قله D می‌شود. شکل ۲ (ت) طیف‌های رامان گرافن تولید شده روی فویل مسی سه نمونه رشد یافته را نشان می‌دهد. پس‌زمینه همه طیف‌ها جهت مقایسه بهتر، با دقت و مطابق با استانداردها، حذف شده است. پهنای مکان قله G هر دو نشانگر عیوب هستند. پهنای بیانگر عیوب ساختاری بوده و مکان G برای نشان دادن عیوب توپولوژیکی لحاظ می‌شود. عیوب ساختاری در اثر عواملی چون زاویه پیوندی و طول پیوندها نمایان می‌شود، در حالی که عیوب توپولوژیکی از اندازه، شکل و پراکندگی خوشه‌های sp^2 نشأت می‌گیرد. هر چقدر شدت قله D بیشتر باشد، میزان عیوب ساختاری و وجود نقص‌ها بیشتر می‌شود. در نمونه دوم چون دمای رشد از سایر نمونه‌ها کمتر بوده شدت قله‌های G و 2D

ساختارهای شش ضلعی ضخیم‌تر کربنی بر روی این سطوح دیده می‌شود که منطبق با یافته های FESEM است. میزان ناخالصی روی این سطوح و ضخامت نقطه‌های روشن کربنی تطابق مناسبی با یافته‌های طیف‌سنجی رامان دارد. با توجه به تصاویر فاز، میزان پیوستگی لایه رشد یافته گرافنی در نمونه ۲ از دو نمونه دیگر کمتر است. در نمونه ۳ جزایر کوچکتری از گرافن با ضخامت بیشتر بر روی لایه زیرین گرافن گسترده دیده می‌شود.



شکل ۴. تصاویر دوبعدی توپوگرافی و فاز نمونه های مس خام و نمونه های ۱ و ۳ گرافن رشد یافته بر روی مس. مقیاس همه تصاویر $2 \mu\text{m}$ است.

نتیجه گیری:

میزان خلوص و ناهمواری‌های سطحی گرافن رشد یافته بر روی مس با روش انباشت بخار شیمیایی با تغییر پارامترهای رشد تغییر می‌کند. ورقه های رشد یافته بصورت گسترده و از تک لایه تا چند لایه متغیر هستند. تغییرات ساختاری و ناهمواری‌های سطحی از تحلیل طیف‌های رامان و تصاویر توپوگرافی AFM و نیز بررسی دقیق تصاویر فاز مشخص شده است. بنظر می‌رسد زمان مناسب بیش از ۱۰ و کمتر از ۳۰ دقیقه و دمای مناسب رشد برای بهینه سازی خواص ساختاری و پیوستگی لایه رشد یافته با خلوص بالا و تعداد لایه کمتر حدود 800°C است.

مرجع ها:

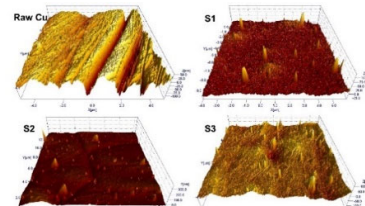
- [1] C. Soldano et al., "Production, properties and potential of graphene," *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 8, pp. 2127-2150, Jul. 2010,
- [2] W. Choi et al. "Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review," no. 1, pp. 52-71, Jan. 2010,
- [3] V. B. Mbayachi et al. "Graphene synthesis, characterization and its applications: A review," *Results Chem.*, vol. 3, p. 100163, 2021
- [4] K. Drogowska-Horná et al., "Chemical vapor deposition (CVD) growth of graphene films," *Graphene*, pp. 199-222, Jan. 2021.
- [5] A. S. Kazemi et al. "Nano-Porous Graphene as Free-Standing Membranes," pp. 43-86, 2021.
- [6] L. Fang et al. "Growth of graphene on Cu foils by microwave plasma chemical vapor deposition", *Applied Surface Science*, 383, ۲۰۱۶, 28-32
- [7] Z. Osvath et al. "Controlling the nanoscale rippling of graphene with SiO₂ nanoparticles", *Nanoscale*, 2014,6, 6030-6036

ناهمواری گرافن رشد یافته با پارامترهای رشد نشان می‌دهد. در اینجا، گرافن روی مس بدون فرایند انتقال روی سطحی هموار مانند SiN، بطور مستقیم پروب شده است. مطابق جدول ۲ میزان ناهمواری متوسط سطوح یا Sa از نمونه ۱ تا ۳ افزایش می‌یابد.

جدول 2. کمیت‌های مرتبط با میزان ناهمواری سطوح مختلف مس خام و نمونه‌های ۱ تا ۳ گرافن.

| واحد | S1 | S2 | S3 | Raw Cu |
|------|--------|--------|--------|--------|
| Sa | 7.0392 | 15.439 | 20.629 | 21.917 |
| Sq | 10.365 | 21.68 | 29.991 | 30.515 |

در نمونه خام مس که در معرض هیچ دمایی نبوده است، میزان این ناهمواری کمی بیشتر از مقدار بدست آمده در نمونه سوم است. زمان رشد در نمونه سوم نسبت به دو نمونه دیگر بسیار کمتر است و این عاملی مهم در عدم کشیدگی کافی سطح لحاظ می‌شود. کمیت دیگر استخراج شده از ناهمواری سطح، Sq است که به انحراف معیار توزیع ارتفاع مربوط است. تغییرات این کمیت نیز مانند تغییرات Sa است. واضح است افزایش دمای رشد باعث کاهش ناهمواری‌های عمیق ساختاری در ورقه مسی می‌شود.



شکل ۳. تصاویر سه بعدی نمونه های مس خام، و نیز نمونه های ۱ تا ۳ گرافن با شرایط رشد یافته مندرج در جدول ۱.

مطالعه دقیق‌تر گرافن نیاز به تحلیل تصاویر دوبعدی توپوگرافی و نیز فاز مربوطه دارد. تحلیل تصاویر فاز عمدتاً مغفول واقع می‌شود با اینکه اطلاعات بسیار دقیقی از تمایز مواد رشد یافته نسبت به زیر لایه را در خود دارد [7]. در تصاویر توپوگرافی و فاز نمونه مس خام هیچ اثری از حضور گرافن دیده نشد. در توپوگرافی نمونه های ۱ تا ۳، ساختار سطح نسبت به مس خام تغییرات بارزی پیدا کرده و عناصری بر روی این سطوح دیده می‌شود که تمایز گرافن از مس را نشان می‌دهد. این موضوع در تصاویر فاز مربوطه تایید می‌شود. علاوه بر مرزخانه‌های گرافن،

خواص ساختاری و مغناطیسی نانو صفحات CuO و $Cu_{0.92}Fe_{0.08}O$ تهیه شده به روش

هیدروترمال

خالقی، حسن؛ احسانی*، محمد حسین

آزمایشگاه تحقیقاتی مواد مغناطیسی، دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان

چکیده

در این کار تجربی تهیه نانو صفحات CuO و $Cu_{0.92}Fe_{0.08}O$ به روش هیدروترمال گزارش شده است. خواص ساختاری نمونه ها با XRD و ریخت شناسی سطحی با FESEM, Map, EDS بررسی شد. همچنین خواص مغناطیسی نمونه ها با آنالیز VSM مشخص شد. بررسی آنالیزهای کمی و کیفی نشان می دهد نمونه ها به صورت نانو صفحه رشد کرده و دارای ساختار مونوکلینیک با گروه فضایی C2/c هستند. همچنین خاصیت پارامغناطیس دارد در حالی که $Cu_{0.92}Fe_{0.08}O$ خاصیت فرومغناطیس از خود بروز می دهد. پذیرفتاری نمونه $Cu_{0.92}Fe_{0.08}O$ نیز توسط برازش داده های منحنی مغناطش بر حسب میدان مغناطیسی با تابعی تجربی در میدانهای بالا بدست آمد.

The Structural and Magnetic Properties of CuO and $Cu_{0.92}Fe_{0.08}O$ Nanosheets Prepared by Hydrothermal Method

Khaleghi, Hasan; Ehsani*, Mohamad Hossein

Magnetism research lab, Department of Physics, University of Semnan, Semnan

Abstract

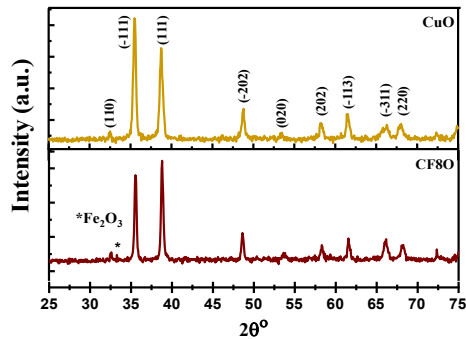
In this experimental work, preparation of CuO and $Cu_{0.92}Fe_{0.08}O$ nanosheets by hydrothermal method has been reported. The structural properties of the samples were investigated by XRD and surface morphology by Field emission scanning electron microscope (FESEM), Map and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). Also, the magnetic properties of the samples were determined by vibrating-sample magnetometer (VSM) analysis. Quantitative and qualitative analysis shows that the samples have grown as nanosheets and have a monoclinic structure with space group C2/c. CuO is also paramagnetic while $Cu_{0.92}Fe_{0.08}O$ is ferromagnetic. The magnetic susceptibility of $Cu_{0.92}Fe_{0.08}O$ was also obtained by fitting an experimental formula with the magnetization (M) vs. the applied field (H) curves of the sample in the high applied magnetic field.

۱-مقدمه

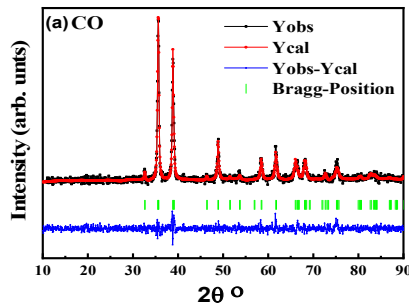
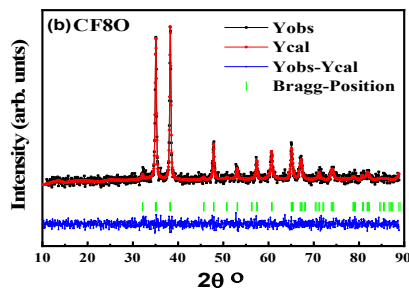
است که کاربردهای بسیاری در میکروپ کشی، ساخت باتری های لیتیومی و سلول های خورشیدی دارد [۲]. آلاییدن CuO با فلزات واسطه مانند Fe باعث تغییرات قابل توجه در خواص مغناطیسی، الکتریکی و نوری آن می شود [۳]. روش های مختلفی برای سنتز نیمرساناهای اکسیدی با ساختار نانو وجود دارد. برخی از مرسوم ترین روشها شامل: ماکروویو، هیدروترمال، کندوپاش، الکتروانباشت، سل-ژل، هم روسویی و... است [۴]. در این کار تجربی از روش هیدروترمال برای سنتز مواد استفاده شده است. ساختار بلوری مواد با پراش اشعه

در سالهای اخیر مطالعه مواد با ساختارهای نانو بسیار مورد توجه پژوهشگران بوده است. وجود دو خاصیت نیمرسانایی و مغناطیسی در مواد نیمرسانای اکسیدی، آنها را بسیار مستعد در فرایند رنگبری کرده است [۱]. در میان این اکسید های فلزی، نانو ذرات اکسید مس به دلیل غیرسمی و اقتصادی بودن بسیار مورد توجه هستند. CuO در اندازه نانو اکسیدی فلزی، نیمرسانای نوع p با ساختار بلوری مونوکلینیک

شبکه گزارش شده در جدول ۱ در انطباق کامل با ساختار مونوکلینیک اکسید مس استاندارد است.



شکل ۱: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها.



شکل ۲: تحلیل ریتولید نمونه‌ها.

جدول ۱: ثابت‌های شبکه، حجم سلول یاخته و پارامتر (GOF) Good Of Fitting

| نمونه | CO | CF80 |
|-----------------|-------|-------|
| $a(\text{Å})$ | ۴/۶۷ | ۴/۶۸ |
| $b(\text{Å})$ | ۳/۴۱ | ۳/۴۲ |
| $c(\text{Å})$ | ۵/۱۲ | ۵/۱۳ |
| $V(\text{Å}^3)$ | ۸۰/۶۳ | ۸۴/۴۶ |
| α | ۹۰ | ۹۰ |
| β | ۹۹/۵۰ | ۹۹/۶۷ |
| γ | ۹۰ | ۹۰ |
| GOF | ۱/۲۴ | ۱/۰۷ |

ایکس (XRD)، ریخت شناسی با آنالیز EDS, Map, FESEM و خواص مغناطیسی نیز از طریق VSM مورد بررسی قرار گرفته است.

کار تجربی

۱-آماده سازی

برای ساخت CuO (با کد اختصاری CO) و $\text{Cu}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}$ (با کد اختصاری CF80) به روش هیدروترمال از پیش ماده $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ استفاده شد. این پیش ماده‌ها با رعایت اسکیومتری در ۴۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل گردید. سپس محلول به مدت ۲۰ دقیقه به وسیله همزن مغناطیسی در دمای اتاق همزده شد. در مرحله دوم KOH به محلول اضافه گردید تا محلول نیم مولار حاصل شود. بعد از آن به مدت ۶ ساعت مجدداً همزده شد. سپس به اتوکلاو منتقل و به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۶۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد. محلول بعد از خروج از اتوکلاو چندین بار با آب دیونیزه و دستگاه سانتریفیوژ شستشو داده شد تا pH آن خنثی گردد. بعد از آن در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶ ساعت خشک گردید و بدین گونه پودر سیاه رنگ CuO و $\text{Cu}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}$ بدست آمد.

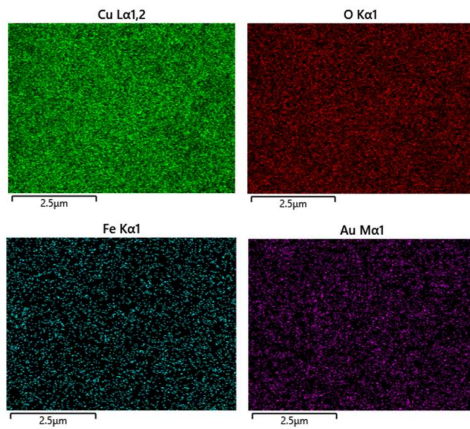
۲-نتایج و بحث

۱-۲ پراش اشعه ایکس (XRD)

ساختار بلوری نمونه‌ها با استفاده از پراش اشعه ایکس در شکل ۱ نشان داده شده است. برای نمونه CuO ساختار مونوکلینیک با گروه فضایی C2/c (کد مرجع: 00-048-1548) بدست آمد. برای نمونه $\text{Cu}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}$ نیز همین ساختار مشاهده شد. از آنجا که شعاع یونی Fe نسبت به Cu کوچکتر است، یون‌های Fe به راحتی به جای یون‌های Cu در شبکه بلوری CuO جایگزین شده اند بدون آنکه در ساختار مونوکلینیک آن تغییری ایجاد کنند. الگو XRD نمونه‌ها شامل دو قله اصلی در صفحات (۱۱۱) و (-۱۱۱) است. نمونه CuO مطابق شکل تک فاز و بدون ناخالصی است اما در الگو XRD نمونه $\text{Cu}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}$ یک قله اضافی در $2\theta = 33.25^\circ$ مشاهده می‌شود. این قله اضافی مربوط به فاز دوم Fe_2O_3 موجود در نمونه است.

به منظور بررسی دقیق‌تر نمونه‌ها از تحلیل ریتولد به کمک نرم افزار فول پروف استفاده شده است. شکل ۲ تحلیل ریتولد نمونه‌ها را نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده در جدول ۱ ذکر شده است. ثابت‌های

۲-۲ ریخت شناسی سطحی

شکل ۴: تصاویر Map نمونه $\text{Cu}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}$

ضخامت نانوصفحات نمونه‌ها توسط نرم افزار دی جی مایزر اندازه گیری گردید. داده‌ها به صورت ستون عمودی رسم و با تابع نمایی زیر برازش شده است [۵] (پیوست شکل ۳):

$$(1)$$

$$f(D) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma D}\right) \exp\left[-\frac{\ln^2\left(\frac{D}{D_0}\right)}{2\sigma^2}\right]$$

با تعیین D_0 و σ از نمودار به دست آمده، متوسط ضخامت

نانوصفحات $\langle D \rangle$ و انحراف از معیار σ_D از روابط زیر محاسبه و در

جدول ۲ درج شده است [۶]:

$$\langle D \rangle = D_0 \exp\left(\frac{\sigma^2}{2}\right) \quad (2)$$

$$\sigma_D = \langle D \rangle \left[\exp(\sigma^2) - 1\right]^{1/2} \quad (3)$$

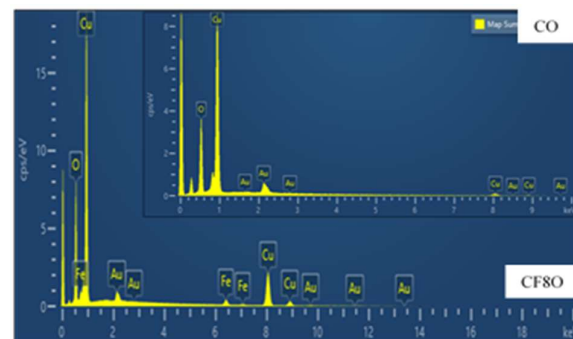
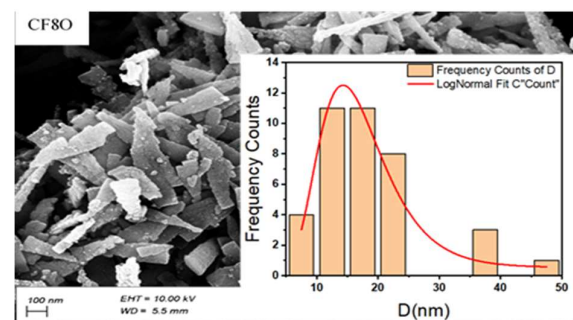
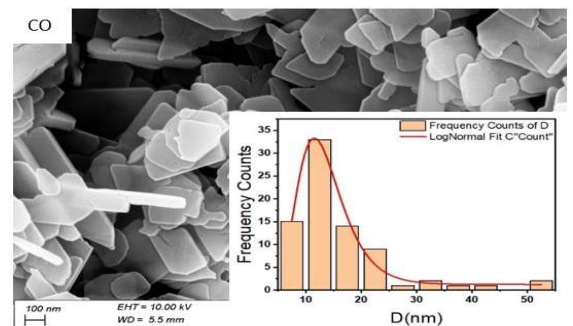
جدول ۲: میانگین ضخامت نانوصفحات، درصد اتمی عناصر موجود در نمونه

| نمونه | CO | CF80 |
|--------------------------|------------------|------------------|
| $D_{FESEM} \pm \sigma_D$ | $13/64 \pm 4/70$ | $17/41 \pm 6/54$ |
| O (Atomic %) | ۵۷/۹۰ | ۵۸/۰۵ |
| Cu (Atomic %) | ۴۲/۷۰ | ۳۹/۶۸ |
| Fe (Atomic %) | - | ۲/۲۷ |

۲-۳ خواص مغناطیسی

منحنی پسماند M-H نمونه‌ها در دمای اتاق و در میدان بالای مغناطیسی در محدوده ± 20 کیلوارستد در شکل ۵ نشان داده شده است. منحنی پسماند نمونه CuO رفتار عمومی پارامغناطیس را نشان می‌دهد. این خصوصیت برای اکسید مس توسط منابع [۱] و [۷] گزارش شده است. با ورود عنصر Fe به ماده، منحنی پسماند نمونه $\text{Cu}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}$ رفتار فرومغناطیس را نشان می‌دهد [۸]. رفتار پارامغناطیس نمونه CuO به دلیل برهمکنش ابرتبادلی میان یونهای

تصاویر FESEM با بزرگنمایی ۱۰۰ نانومتر و Map در شکل ۳ نشان داده شده است. نانو صفحات CuO به وضوح ابعاد متنوعی دارند. با ورود عنصر Fe شکل نانو صفحات در نمونه $\text{Cu}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}$ تغییر کرده و این نانو صفحات بی نظم تر و تیزتر شده‌اند. نتایج EDS نمونه‌ها در جدول ۲ گزارش شده است. این نتایج نشان می‌دهد که فاز اضافی در نمونه‌ها وجود ندارد. وجود قله‌های اضافی Au به دلیل پوشش نانوصفحات با Au در روند آنالیز EDS است. برای مثال، آنالیز Map نشان دهنده توزیع یکنواخت عناصر Fe، O و Cu در نمونه است. از این شکل نتیجه می‌شود که عناصر به خوبی در شبکه نمونه توزیع شده و نمونه با کمترین نقص شبکه ایجاد شده است. این موضوع برای نمونه CuO نیز به همین صورت صادق است.



شکل ۳: تصاویر FESEM, Map نمونه‌ها

شبکه است در حالی که رفتار فرومغناطیس نمونه $\text{Cu}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}$ به سبب برهمکنش^۱ FCE میان یون ها و جای خالی اکسیژن است. منحنی پسماند $\text{Cu}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}$ مقدار مغناطش اشباع M_s بسیار بالاتری نسبت به نمونه CuO نشان می دهد. این موضوع احتمالا به دلیل حضور فاز دوم Fe_2O_3 در نمونه $\text{Cu}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}$ است که باعث افزایش خاصیت مغناطیسی نمونه شده است.

جدول ۳: پارامترهای مغناطیسی نمونه CF80

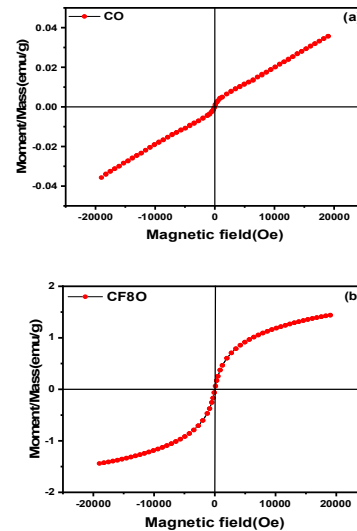
| نمونه | $M_s(\text{emu/gr})$ | χ | $H_c(\text{Oe})$ | $M_r(\text{emu/gr})$ |
|-------|----------------------|-----------------------|------------------|-----------------------|
| CF80 | ۱/۴۴ | $3/98 \times 10^{-5}$ | ۲۳۶ | $1/50 \times 10^{-3}$ |

نتیجه گیری

در این روش دو نمونه CuO و $\text{Cu}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}$ به روش هیدروترمال تهیه شد. بررسی الگوی پراش نمونه ها ساختار مونوکلینیک با گروه فضایی $C2/c$ را نشان می دهد. آنالیز FESEM, Map, EDS رشد ذرات به صورت نانو صفحات با توزیع یکنواخت عناصر در ساختار شبکه و بدون ناخالصی را مشخص می کند. بررسی آنالیز VSM نیز نشان دهنده افزایش خاصیت مغناطیسی نمونه $\text{Cu}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}$ در مقایسه با CuO به دلیل وجود فاز دوم Fe_2O_3 است. پذیرفتاری نمونه $\text{Cu}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}\text{O}$ نیز توسط برداش داده های منحنی پسماند با تابعی تجربی بدست آمد.

مرجع ها

- [۱] E. Swatsitang, A. Karaphun, and T. Putjuso, "Influence of Fe: Co co-doping on the morphology, optical and magnetic properties of $\text{Cu}_{1-(x+y)}\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{O}$ nanostructures prepared by a hydrothermal method," *Physica B: Condensed Matter*, vol. **583**, p. 412044, 2020.
- [۲] M. Shahmiri, N. A. Ibrahim, W. M. Z. W. Yunus, K. Shameli, N. Zainuddin, and H. Jahangirian, "Synthesis and characterization of CuO nanosheets in polyvinylpyrrolidone by quick precipitation method," *Advanced Science, Engineering and Medicine*, vol. **5**, no. **3**, pp. 193-197, 2013.
- [۳] B. P. Singh *et al.*, "Effect of Co and Mn doping on the morphological, optical and magnetic properties of CuO nanostructures," *Solid State Sciences*, vol. **106**, p. 106296, 2020.
- [۴] A. Joseph *et al.*, "An experimental investigation on pool boiling heat transfer enhancement using sol-gel derived nano- CuO porous coating," *Experimental Thermal and Fluid Science*, vol. **103**, pp. 37-50, 2019.
- [۵] M. Ehsani, S. Esmaili, M. Aghazadeh, P. Kameli, and I. Karimzadeh, "Magnetic evaluation of the nanoparticles coated with polyvinylpyrrolidone and polyvinyl chloride nanoparticles synthesized by electro-deposition method for hyperthermia application," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. **32**, no. **7**, pp. 2021-2030, 2019.
- [۶] S. Esmaili, M. Ehsani, and M. Fazli, "Photo-catalytic activities of LaO_3 7Ba 0.3 MnO_3 nanoparticles," *Optik*, vol. **216**, p. 164812, 2020.
- [۷] B. P. Singh *et al.*, "Effect of Co and Mn doping on the morphological, optical and magnetic properties of CuO nanostructures," *Solid State Sciences*, vol. **106**, p. 106296, 2020.
- [۸] J. Coey, A. Douvalis, C. Fitzgerald, and M. Venkatesan, "Ferromagnetism in Fe-doped SnO_2 thin films," *Applied Physics Letters*, vol. **84**, no. **8**, pp. 1332-1334, 2004.
- [۹] A. Gholizadeh, "A comparative study of the physical properties of Cu-Zn ferrites annealed under different atmospheres and temperatures: Magnetic enhancement of CuO . 5ZnO . $5\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles by a reducing atmosphere," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. **452**, pp. 389-397, 2018.

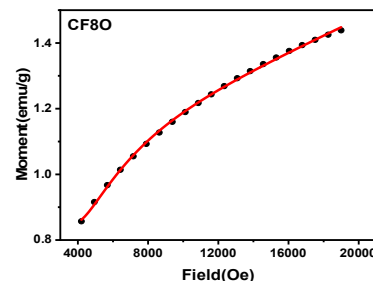


شکل ۵: منحنی پسماند نمونه ها

منحنی مغناطش نمونه CF80 در میدان های بالا را می توان با رابطه تجربی زیر برازش داد[۹]:

$$M(H) = M_s [1 - (a/H) - (b/H^2) - (c/H^3)] + \chi H + EH^{1/2} \quad (4)$$

در این رابطه $M(H)$ مغناطش در میدان H و M_s مغناطش اشباع است. پارامترهای برازش شامل a, b, c, E و χ است. جهت بدست آوردن پارامترهای برازش کافی است رابطه ۴ را با منحنی پسماند برازش داد. در اینصورت پذیرفتاری بدست می آید. شکل ۶ برازش مناسب رابطه فوق با مقادیر مغناطش را در میدان بالا نشان می دهد. مقادیر χ بدست آمده در جدول ۳ ارائه شده است.



شکل ۶: منحنی برازش داده های مغناطش برای نمونه CF80.

¹ Face-center Exchange

بررسی ویژگی‌های ترموالکتریکی زیرکونیوم نیتريد تک لایه با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی

شیروانی، فاطمه^۱؛ شکری، علی اصغر^{۱،۲}؛ عابدی روان، بهرام^۳

^۱ گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور، ص.ب. ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵، تهران، ایران

^۲ دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

^۳ گروه فیزیک، دانشگاه علوم و فنون هوایی شهید ستاری، تهران، ایران

چکیده

در این مقاله با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی و نظریه‌ی ترابرد نیمه کلاسیکی بولتزمن ویژگی‌های ترموالکتریکی ساختار تک لایه‌ی زیرکونیوم نیتريد را مطالعه کرده‌ایم و رفتار پارامترهایی مانند ضریب سبیک، رسانندگی الکتریکی و عامل قدرت ترموالکتریکی را بر حسب پتانسیل شیمیایی و در دماهای مختلف مورد بررسی قرار داده‌ایم. در نهایت از روی مقادیر بدست آمده برای این پارامترها و مقایسه‌ی آن‌ها با کار دیگران، کارایی این ترکیب را برای کاربردهای ترموالکتریکی مشخص کرده‌ایم. **واژه‌های کلیدی:** نظریه‌ی نیمه کلاسیکی بولتزمن، نظریه‌ی تابعی چگالی، ضریب سبیک، رسانندگی الکتریکی، عامل قدرت ترموالکتریکی

Investigating of thermoelectric properties of monolayer Zirconium Nitride using density functional theory

Shirvani, Fatemeh¹; Shokri, Aliasghar^{1,2}; Abedi Ravan, Bahram³

¹ Department of Physics, Payame Noor University (PNU), P. O. Box 19395-3697 Tehran, Iran

² Department of Physics, Iran University of Science and Technology (IUST), 19395-3697 Tehran, Iran

³ Faculty of Basic Sciences, Shahid Sattari Aeronautical University of Science and Technology, Tehran, Iran

Abstract

In this paper, we have studied thermoelectric properties of monolayer Zirconium Nitride using density functional theory and semi-classical Boltzmann transport theory and have investigated the behavior of parameters like Seebeck coefficient, electrical conductivity and thermoelectric power factor. Finally, from obtained values for these parameters and comparing them to others work we have determined the applicability of this compound for thermoelectric applications.

Keywords: Semi-classical Boltzmann transport theory, Density functional theory, Seebeck coefficient, Electrical conductivity, Thermoelectric power factor

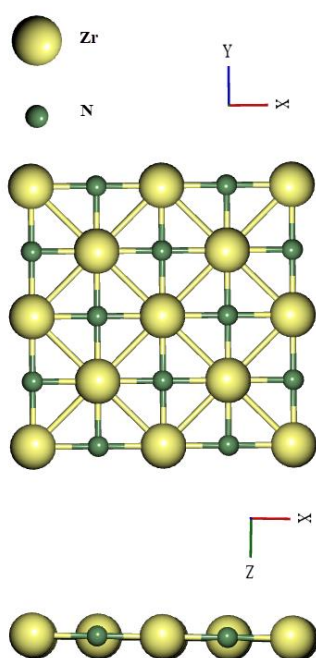
PACS No. 60

مقدمه

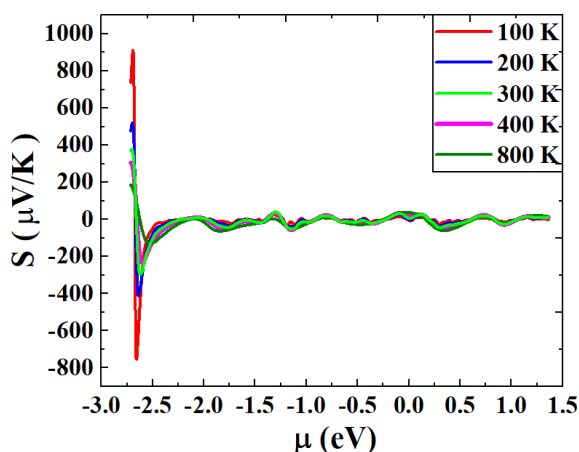
باعث کاهش هزینه‌های تبدیل انرژی گرمایی به الکتریکی و برعکس می‌شوند. به طور کلی مواد دارای معیار شایستگی در حدود یک یا بیشتر از یک دارای خاصیت ترموالکتریکی مناسب می‌باشند و در این میان در سال‌های اخیر بر روی برخی گروه ترکیبات نیتريدی فلزات واسطه مانند زیرکونیوم نیتريد، اسکاندیوم نیتريد و هافنیوم نیتريد مطالعاتی صورت گرفته‌است که نشان

مواد ترموالکتریک از آنجایی که سبب کاهش انرژی مصرفی در صنایع و ابزار آلات مختلف می‌گردند در طول دهه‌های اخیر مورد توجه بسیاری قرار گرفته اند [۱،۲]. از جمله‌ی این مواد می‌توان به Bi_2Te_3 ، PbTe و همچنین آلیاژهای منیزیم اشاره کرد [۳-۵]. در میان مواد ترموالکتریک آن‌هایی که دارای معیار شایستگی (ZT) بالاتری هستند برای استفاده در صنایعی با میزان انرژی مصرفی بالا مانند صنایع هوا-فضا، بسیار مناسب می‌باشند زیرا که

می‌باشند [۹]. شکل ۲ ضریب سبیک را در دماهای ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ (دمای اتاق)، ۴۰۰ و ۸۰۰ کلوین بر حسب پتانسیل شیمیایی در بازه ۳- تا ۱/۵ الکترون ولت نشان می‌دهد. بر طبق این نمودارها مقادیر ضریب سبیک با افزایش دما کاهش پیدا می‌کند و از بالاترین مقدار خود در ۱۰۰ کلوین (۹۰۹ میکروولت بر کلوین) به کمترین مقدار خود در ۸۰۰ کلوین (۱۸۵/۴۵ میکروولت بر کلوین) می‌رسد.



شکل ۱: نمای بالایی و پهلوئی ابرسلول زیرکونیوم نیتريد تک لایه



شکل ۲: نمودارهای ضریب سبیک بر حسب پتانسیل شیمیایی در دماهای مختلف

نتایج ما در مقایسه با مقادیر به دست آمده ضریب سبیک برای برخی مواد ترموالکتریک شناخته شده مانند

می‌دهد این ترکیبات نیز می‌توانند در زمهری مواد ترموالکتریک قرار گیرند [۶,۷].

در این مقاله ما با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی و نظریه‌ی ترابرد نیمه کلاسیکی بولتزمن بر روی ساختار تک لایه‌ی زیرکونیوم نیتريد مطالعات خود را به انجام رسانده‌ایم و رفتار ضریب سبیک، رسانندگی الکتریکی و عامل قدرت ترموالکتریکی این ترکیب را بر حسب پتانسیل شیمیایی و در دماهای مختلف مورد بررسی قرار داده‌ایم. در ادامه به توضیح روش انجام محاسبات و همچنین نتایج آن‌ها می‌پردازیم.

روش محاسبات

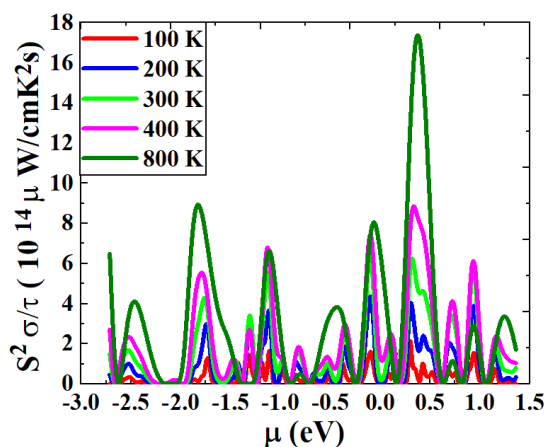
در اینجا برای انجام محاسبات میدان خود-سازگار و ساختار نواری از نظریه‌ی تابعی چگالی و بسته‌ی محاسباتی کوانتوم اسپرسو بهره برده‌ایم [۸]. همچنین محاسبات با استفاده از شبه پتانسیل بارپایسته و تقریب شیب تعمیم یافته انجام شده اند. ما در این مقاله زیرکونیوم نیتريد تک لایه (در حالت حجمی دارای ساختار نمک طعام) با ابر سلول $2 \times 2 \times 1$ (شکل ۱) و میزان خلأ ۱۳ آنگستروم را در نظر گرفتیم و با انرژی قطع ۵۴ ریذبرگ و مش بندی نقاط شبکه‌ی وارون $6 \times 6 \times 1$ در محاسبات بهینه سازی به همگرایی رسیدیم. در نهایت محاسبات ترموالکتریکی نیز با استفاده از نظریه‌ی ترابرد نیمه کلاسیکی بولتزمن و بسته محاسباتی بولتزترپ که از خروجی‌های محاسبات بسته کوانتوم اسپرسو استفاده می‌کند صورت پذیرفت [۹].

در ادامه به تحلیل نمودارهای ضریب سبیک، رسانندگی الکتریکی و عامل قدرت ترموالکتریکی بر حسب پتانسیل شیمیایی در دماهای مختلف می‌پردازیم.

بحث و نتایج

ضریب سبیک (S) نسبت ولتاژ القایی در یک ماده به تغییرات دما می‌باشد و هر اندازه مقدار آن بیشتر باشد نشان دهنده‌ی قدرت بیشتر ویژگی ترموالکتریکی ماده است. این کمیت با استفاده از رابطه‌ی $\sigma_{ai}^{-1} \nu_{\beta j}$ بدست می‌آید که در آن σ_{ai} به ترتیب معرف رسانندگی گرمایی و سرعت گروه در جهت‌های مختلف

خستگی می‌کنند. بنابراین هر چه که میزان این تخریب کمتر باشد ماده خاصیت ترموالکتریکی بیشتری را دارا خواهد بود و لذا در مرحله‌ی آخر کار خود به بررسی عامل قدرت ترموالکتریکی (TPF) که برابر با حاصل ضرب مجذور ضریب سبیک در رسانندگی الکتریکی است، می‌پردازیم. شکل ۴ نمودار عامل قدرت ترموالکتریکی به روی زمان واهلش بر حسب پتانسیل شیمیایی در دماهای در نظر گرفته شده را نشان می‌دهد.



شکل ۴: نمودارهای عامل قدرت ترموالکتریکی بر حسب پتانسیل شیمیایی در دماهای مختلف

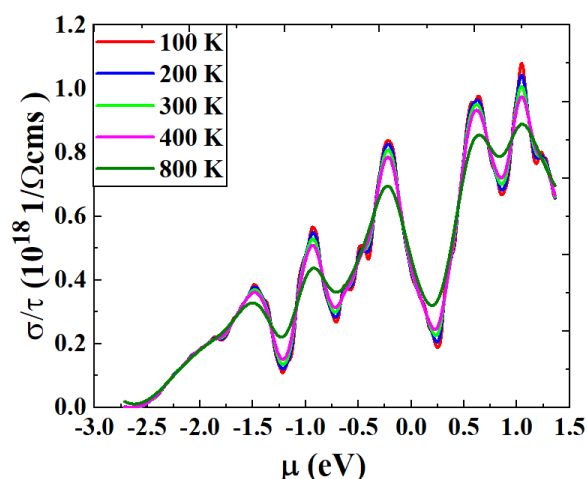
بر طبق شکل ۴ میزان عامل قدرت ترموالکتریکی با افزایش دما بیشتر می‌شود و از مقدار قله $\frac{\mu W}{cmK^2}$ ۲/۱۳ در ۱۰۰ کلوین و پتانسیل شیمیایی ۰/۳ الکترون ولت به مقدار قله $\frac{\mu W}{cmK^2}$ ۱۷/۳۷ در ۸۰۰ کلوین و پتانسیل شیمیایی ۰/۳۸ الکترون ولت می‌رسد. نتایج بدست آمده در کار حاضر مقادیر قابل قبولی را در مقایسه با مواد ترموالکتریکی چون $ScNiSb$ ، $TmNiSb$ و $PbTe$ (که عناصر منیزیوم و کادمیم به آن اضافه شده است) قابل رقابت می‌باشد و حاکی از آن است که می‌توان این ترکیب را برای استفاده در صنایعی مانند صنایع خنک کننده‌ها در نظر گرفت [۵،۱۱].

نتیجه گیری

ما محاسبات خود را با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی و نظریه‌ی ترابرد نیمه کلاسیکی بولتزمن و با کمک تقریب شیب تعمیم یافته و شبه پتانسیل بار پایسته بر روی ساختار تک لایه زیرکونیوم

Mo_2CF_2 و Nb_2CF_2 ، Bi_2Te_3 دارای مقادیر قابل قبول و حتی بالاتری می‌باشد [۹،۱۰].

رسانندگی گرمایی نیز یکی دیگر پارامترهای مورد نیاز در بحث ترموالکتریک می‌باشد و بر طبق رابطه‌ی معیار شایستگی $ZT=S^2\sigma T/K$ که در آن K مربوط به رسانندگی گرمایی ماده می‌باشد و T هم معرف دما بر حسب کلوین است، به مانند ضریب سبیک هر چه قدر میزان آن بیشتر باشد خاصیت ترموالکتریکی ماده می‌تواند بیشتر باشد. شکل ۳ رسانندگی الکتریکی ترکیب زیرکونیوم نیتريد تقسیم بر زمان واهلش (از مرتبه‌ی 10^{-4}) را در دماهای داده شده بر حسب پتانسیل شیمیایی نشان می‌دهد.



شکل ۳: نمودارهای رسانندگی الکتریکی بر حسب پتانسیل شیمیایی در دماهای مختلف

در اینجا با افزایش دما تغییر چندانی در رفتار نمودارها مشاهده نمی‌شود که بدلیل پیوندهای قوی الکترونی بین اتم‌های ترکیب زیرکونیوم نیتريد می‌باشد. اما به هر ترتیب با افزایش دما مقادیر رسانندگی الکتریکی به میزان کمی کاهش می‌یابند. نتایج بدست آمده با نتایج کارهای دیگران برای موادی همچون Mo_2CF_2 و $Sc_2C(OH)_2$ قابل رقابت می‌باشد [۱۰].

تا اینجا نتایجی که بدست آوردیم مقادیر قابل قبولی را برای استفاده جهت کاربردهای ترموالکتریک نشان می‌دهند اما ذکر این نکته قابل توجه است که قله‌ها و دره‌های ضریب سبیک و رسانندگی الکتریکی از آنجا که معمولاً در یک محدوده‌ی پتانسیل شیمیایی رخ می‌دهند، وقتی در هم ضرب می‌شوند یکدیگر را

مراجع

- [۱] X.F. Zheng, Y.Y. Yan, and K. Simpson. A potential candidate for the sustainable and reliable domestic energy generation thermoelectric cogeneration system. *Appl. Therm. Eng.*, **53**, (2013), 305-311.
- [۲] D. Champier. Thermoelectric generators: A review of applications. *Energy Convers. Manag.*, **140**, (2017), 167-181
- [۳] D.Y. Chung, T. Hogan, J. Schindler, L. Iordarridis, P. Brazis, C.R. Kannewurf, B. Chen, C. Uher, and M.G. Kanatzidis. Complex bismuth chalcogenides as thermoelectrics. In *xvi ict '97. Proceedings ict'97. 16th International Conference on Thermoelectrics* (Cat. No.97TH8291).IEEE, (1997), 459-462.
- [۴] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. OQuinn. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, **413**, (2001), 597-602.
- [۵] L. D. Zhao, H. J. Wu, S. Q. Hao, C. I. Wu, X. Y. Zhou, K. Biswas, J. Q. He, T. P. Hogan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid, and M. G. Kanatzidis. All-scalehierarchical thermoelectrics: Mgte in pbte facilitates valence band convergence and suppresses bipolar thermal transport for high performance. *Energy Environ. Sci.*, **6**, (2013), 3346.
- [۶] B. Saha, J. Acharya, T. D. Sands, and U. V. Waghmare, *J. Appl. Phys*, **107**, (2010), 033715.
- [۷] B. Saha, T.D. Sands, and U.V. Waghmare. First-principles analysis of zn/scn metal/semiconductor superlattices for thermoelectric energy conversion. *J. Appl. Phys.*, **109**, (2011), 083717.
- [۸] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, Ch. Gougousis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sciauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics. Condensed matter: An Institute of Physics journal*, **21**, Issue number 39, (2009).
- [۹] G.K.H. Madsen and D.J. Singh. Boltztrap. a code for calculating band-structure dependent quantities. *Comput. Phys. Commun.*, **175**, (2006), 67-71.
- [۱۰] M. Khazaei, M. Arai, T. Sasaki, M. Estili, and Y. Sakka. Two-dimensional molybdenum carbides: potential thermoelectric materials of the mxene family. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, (2014), 7841-7849.
- [۱۱] K. Ciesielski, K. Synoradzki, I. Wolanska, P. Stachowiak, L. Kepinski, A. Jezowski, T. Tolinski, and D. Kaczorowski. High-temperature power factor of half-heusler phases renish (re = sc, dy, ho, er, tm, lu). *J. Alloys Compd.*, **816**, (2020), 152596.

نیترید به انجام رساندیم. کلیه محاسبات انجام شده برای ضریب سیبک، رسانندگی الکتریکی و عامل قدرت ترموالکتریکی حاکی از مقادیری است که قابل رقابت با برخی مواد ترموالکتریکی شناخته شده می‌باشد و می‌توان از آن برای بهینه سازی مصرف انرژی در صنایع خنک کننده‌ها بهره جست. علاوه بر این می‌توانیم در کارهای آینده با اضافه کردن عناصر سبک و ارزان قیمت مانند منیزیوم که بسیاری از آلیاژهای آن به عنوان مواد ترموالکتریکی شناخته شده اند کیفیت ویژگی‌های گفته شده را بررسی نمود.

تحلیل ویلیامسون-هال و شرر در برآورد اندازه بلورک، کرنش و چگالی دررفتگی شبکه‌ای نانوبلورهای هسته-پوسته‌ی ZnSe:Cu@ZnS سنتز شده به روش آبی - فوتوشیمیایی

ابراهیمی، سعید؛ سوری، داریوش؛ خضری پور، علیرضا

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه ملایر، ملایر

چکیده

در این کار، نانوبلورهای (NCs) نیمرسانای ZnSe:Cu و هسته-پوسته ZnSe:Cu@ZnS با مقادیر مختلف ناخالصی مس با استفاده از یک رویکرد آبی-فوتوشیمیایی سنتز شدند. در فرایند مذکور، تیوگلیکولیک اسید (TGA) به عنوان عامل پوششی استفاده شد. به منظور بررسی مشخصات ساختاری نانوبلورهای سنتز شده، تحلیل مبسوط قله‌های پراش پرتو X (XRD) اجرا شد. آنالیز XRD ساختار بلوری زینک بلند مکعبی آن‌ها را نشان داد. مطابق با نتایج بدست آمده برای نمونه‌های سنتز شده، هیچ جابجایی قابل توجهی در موقعیت پیک‌های XRD با افزایش ناخالصی مشاهده نشد. وابسته به درصد ناخالصی، اندازه نانوبلورها در محدوده 0.50-1.17 nm بود. در این پژوهش، ویژگی‌های ساختاری از قبیل چگالی دررفتگی (δ)، کرنش شبکه (ϵ) اندازه ذرات (D) و عرض کامل در نیم بیشینه‌ی (FWHM: β_{hkl}) قله‌های XRD به روش‌های ویلیامسون-هال و شرر ارزیابی شده است، و دلالت بر این دارد که ZnSe:Cu(0.1%)@ZnS دارای بهترین کیفیت بلوری می‌باشد و همچنین، رهیافت ویلیامسون-هال برای ملاحظات ساختاری نظیر کرنش و چگالی دررفتگی شبکه‌ای نتایج دقیق‌تری را ارائه می‌دهد.

Williamson-Hall and Scherrer analysis in evaluation of crystallite size, lattice strain and dislocation density of ZnSe:Cu@ZnS core-shell nanocrystals synthesized by aqueous-photochemical method

Ebrahimi, Saeed; Souri, Dariush; Khezripour, Ali reza

Department of Physics, Faculty of science, Malayer University, Malayer

Abstract

In this work, ZnSe:Cu and ZnSe:Cu@ZnS core-shell semiconductor nanocrystals (NCs) with different contents of copper dopant were synthesized using an aqueous-photochemical approach. In the mentioned process, Thioglycolic acid (TGA) was used as capping agent. To investigate the structural features of synthesized NCs, extended X-ray diffraction (XRD) peaks analysis was performed. XRD analysis demonstrated their cubic zinc blende crystal structure. According to the obtained results for synthesized samples, no significant displacement was seen in the position of XRD peaks with increase of impurity. Depending to the dopant content, the size of the NCs were in the range of 0.50-1.17 nm. In this research, structural characteristics such as dislocation density (δ), lattice strain (ϵ), size of nanoparticles (D) and full width at half maximum (FWHM: β_{hkl}) of XRD peaks have been evaluated by Scherrer's and Williamson-Hall method, and implying on that ZnSe:Cu(0.1%)@ZnS has the best crystalline quality and also, Williamson-Hall approach offers more precise results for structural considerations such as lattice strain and dislocation density.

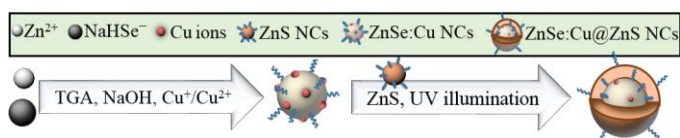
PACS No. 61, 81

اکسایتونی پهن (21 meV) در دمای اتاق و یکی از بهترین میزبان-ها برای ناخالصی می‌باشد که در دستگاه‌های فوتونی، دیودها، سنسورها و برجسب‌های زیستی کاربردهای گسترده‌ای دارد [۳-۱]. به طور کلی، نورتابی نانوبلورهای ZnSe در ناحیه طیف آبی-

مقدمه

ZnSe یک نیمرسانای با خواص مطلوب از قبیل: ماهیت نوع n، گاف پهن و مستقیم 2.7 eV در حالت کپه‌ای، عبور نوری در محدوده 0.5-2.2 μm ، شعاع بوهر 0.38 nm، انرژی بستگی

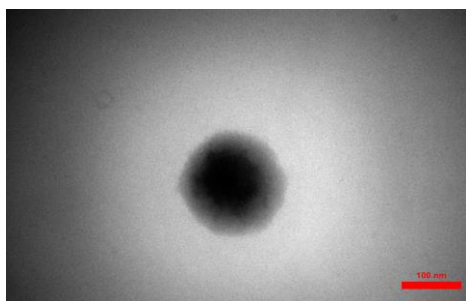
(S). سپس مقدار g $0.33/0$ استات روی در cc $7/5$ آب دی یونیزه حل می‌شود (تهیه منبع یون Zn). حال دو محلول حاصل، ترکیب شده و به cc 30 از ZnSe سنتز شده در مرحله قبل اضافه می‌گردد. سپس با افزودن مقدار مناسبی از TGA خالص به محلول مذکور و تنظیم pH آن روی ۹، محلول به مدت ۹۰ دقیقه تحت تابش UV قرار می‌گیرد. $Na_2S_2O_3$ ماده‌ای حساس به تابش UV است که برخی گونه‌های S را جداسازی و ایجاد می‌کند، الکترون-های مورد نیاز برای واکنش آزاد شده و منجر به تشکیل ZnS، حول هسته ZnSe می‌گردد [۸]. شکل ۱ فرآیند کلی سنتز نانوبلورهای مورد مطالعه را نشان می‌دهد.



شکل ۱: فرآیند کلی سنتز نانوبلورهای ZnSe:Cu(0, 0.1, 0.75, 1.5%)@ZnS

نتایج و بحث

شکل ۲ تصویر TEM نمونه ZnSe:Cu(0.1%)@ZnS را نشان می‌دهد که مؤید تشکیل ساختار هسته-پوسته با شکل کروی است.



شکل ۲: تصویر TEM نانوبلورهای ZnSe:Cu(0.1%)@ZnS

در ادامه، شکل‌های ۳ تا ۵ الگوهای XRD نانوبلورهای سنتز شده را نشان می‌دهند. با توجه به شکل ۳، برای نانوبلورهای ZnSe، موقعیت زوایای 2θ سه پیک اصلی در 26.94 ، 46.77 و 53.25 واقع شده‌اند که به ترتیب منطبق بر صفحات (۱۱۱) و (۲۲۰) و (۳۱۱) می‌باشند که با استاندارد (JCPDS No. 05-0566) مطابقت داشته و نشان‌دهنده ساختار مکعبی مرکز وجهی زینک بلند آن‌ها است. قله‌های پراش پهن تشکیل ساختار نانومقیاس را نشان می‌دهند. برای نانوبلورهای هسته-پوسته ZnSe@ZnS الگوی عمومی شبکه مکعبی حفظ شده و به طور کلی انتظار می‌رود، قله-

بنفش (کمتر از 500 nm) قرار داشته و افزودن ناخالصی‌های فلزی مانند Cu و Mn اغلب به منظور تعدیل گسیل آن‌ها به محدوده مرئی صورت می‌گیرد [۴]. از طرفی رشد همبافته نانوبلورهای نیمرسانای هسته-پوسته با یک نیمرسانای با گاف نواری پهن‌تر مانند ZnS ($3/6\text{ eV}$) می‌تواند بازده فلوئورسنس و پایداری در برابر فوتو-اکسیداسیون را بهبود بخشد [۵]. تعیین اندازه نانوذرات و ویژگی‌های شبکه‌ای آن‌ها در تعیین ماهیت نیمرسانایی و همچنین ویژگی‌های فیزیکی و نوری آن‌ها، نقش بسزایی دارد که برای اندازه‌گیری آن‌ها، روش‌های مختلفی از جمله شرر و ویلیامسون-هال (W-H) ارائه شده است. در روش شرر، پهن شدگی قله‌ها ناشی از اندازه دانه‌ها معرفی می‌شود که این از نقایص این رهیافت است؛ اما روش W-H، علاوه بر اندازه دانه‌ها، کرنش-های درون شبکه‌ای (اندازه‌گیری توزیع ثابت‌های شبکه‌ای در مقابل نواقص بلوری مانند دررفتگی‌های شبکه‌ای) را نیز علت پهن شدگی قله‌ها می‌داند [۶]. در این کار، نانوبلورهای ZnSe:Cu و ZnSe:Cu@ZnS با درصد‌های مختلف ناخالصی مس، با استفاده از یک روش آبی-فوتوشیمیایی سنتز شده و از نمونه پودری به دست آمده، جهت آنالیز XRD استفاده شد. اثر ناخالصی مذکور روی برخی ویژگی‌های ساختاری آن‌ها، همچون اندازه نانوبلورها، چگالی دررفتگی، کرنش شبکه‌ای و پهنای قله در نیم بیشینه به دو روش شرر و ویلیامسون-هال مورد بررسی قرار گرفته است.

روش تجربی

در سنتز نانوبلورهای ZnSe:Cu، پودرهای سلیوم (Se) و سدیم بوروهیدرید ($NaBH_4$) برای تهیه منبع یون Se، استات روی ($Zn(Ac)_2$) به منظور تهیه منبع یون Zn، سدیم هیدروکسید ($NaOH$) برای تنظیم pH، سولفات مس جهت تهیه منبع ناخالصی Cu و تیوگلیکولیک اسید جهت ممانعت از کلوخه‌ای شدن ذرات مورد استفاده قرار گرفته‌اند. جزئیات دقیق مراحل سنتز در مرجع شماره [۷] ذکر شده است. به منظور تهیه نانوبلورهای هسته-پوسته ZnSe:Cu@ZnS، مقدار g 0.117 سدیم تیوسولفات ($Na_2S_2O_3$) در cc $7/5$ آب دی یونیزه حل شده و محلول حاصل به مدت ۸۰ دقیقه تحت تابش UV قرار می‌گیرد (تهیه منبع یون

آنالیز قله‌های XRD در روش شرر

با توجه به رابطه شرر (رابطه ۱)، ارتباط مستقیمی بین مقدار پهنای کل در نیم بیشینه (β_{hkl}) و اندازه بلورک‌ها وجود دارد.

$$D^{SCH} = \frac{k\lambda}{\cos\theta_{hkl}\beta_{hkl}} \quad (1)$$

که D_{hkl}^{SCH} اندازه‌ی نانوبلورها، $\lambda = 1/54 \text{ \AA}$ طول موج تابشی پرتو ایکس، θ_{hkl} زاویه پراش و مقدار k برای نانوبلورهای با شکل کروی برابر $0/89$ می‌باشد. همچنین کرنش شبکه‌ای ϵ^{SH} و چگالی دررفتگی شبکه‌ای δ^{SH} از روابط زیر قابل محاسبه‌اند [۳و۶].

$$\epsilon^{SH} = \beta_{hkl}/4 \tan \theta_{hkl} \quad (2)$$

$$\delta^{SH} = 15\beta_{hkl} \cos\theta_{hkl}/4aD_{hkl} \quad (3)$$

که در آن $a=5/66882 \text{ \AA}$ ثابت شبکه و D_{hkl} اندازه نانوبلورها می‌باشد. نتایج بدست آمده در جدول ۱ گزارش شده‌اند. مشاهده می‌شود که اندازه نانوبلورهای ZnSe:Cu با افزایش درصد ناخالصی، کاهش یافته اما اندازه نانوبلورهای ZnSe:Cu@ZnS یک رفتار نوسانی را نشان می‌دهد که می‌تواند به تفاوت نوع جانشینی ناخالصی مس نسبت داده شود. همچنین با تشکیل پوسته ZnS روی هسته ZnSe، به وضوح اندازه ذرات کاهش یافته است که احتمالاً ناشی از تغییر ضخامت پوسته و نیز اندازه هسته می‌باشد. مطابق جدول ۱ به طور کلی رابطه مستقیمی بین کرنش و چگالی دررفتگی وجود دارد که رفتاری قابل انتظار است. مطابق مقادیر بدست آمده برای کرنش، نانوبلورهای ZnSe:Cu(0.1%) و ZnSe:Cu(0.1%)@ZnS دارای بیشترین کیفیت بلوری می‌باشند.

جدول ۱: مقادیر β_{hkl} ، اندازه نانوبلورها، چگالی دررفتگی و کرنش شبکه‌ای

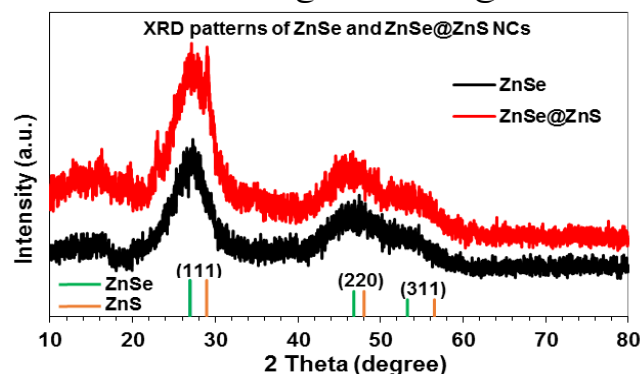
نانوبلورهای ZnSe:Cu و ZnSe:Cu@ZnS

| Sample | β_{hkl} (rad) | D^{SCH} (nm) | $\delta \times 10^{17}$ (line/m ²) | ϵ^{SCH} |
|--------------------|---------------------|----------------|--|------------------|
| ZnSe Pure | 0/1023 | 1/38 | 6/098 | 0/0782 |
| ZnSe@ZnS | 0/1171 | 1/21 | 5/552 | 0/0791 |
| ZnSe:Cu(0.1%) | 0/1064 | 1/33 | 5/421 | 0/0760 |
| ZnSe:Cu(0.1%)@ZnS | 0/0926 | 1/52 | 3/847 | 0/0760 |
| ZnSe:Cu(0.75%) | 0/1111 | 1/27 | 7/563 | 0/0841 |
| ZnSe:Cu(0.75%)@ZnS | 0/1603 | 0/88 | 10/345 | 0/1015 |
| ZnSe:Cu(1.5%) | 0/1164 | 1/21 | 7/397 | 0/0850 |
| ZnSe:Cu(1.5%)@ZnS | 0/1472 | 0/96 | 9/325 | 0/0990 |

آنالیز قله‌های XRD در رهیافت ویلیامسون-هال

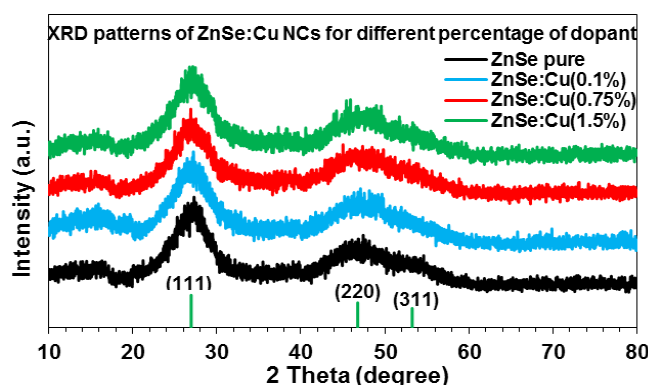
روش W-H به دلیل ملاحظه همه قله‌های پراش، دقیق‌تر بوده

های پراش به درجات بالاتر و بین فاز ZnSe و ZnS منتقل شوند که این با ثابت شبکه کوچکتر برای ZnS در مقایسه با ZnSe مطابقت دارد. نتایج مشابهی در مراجع [۴و۵] گزارش شده‌اند.

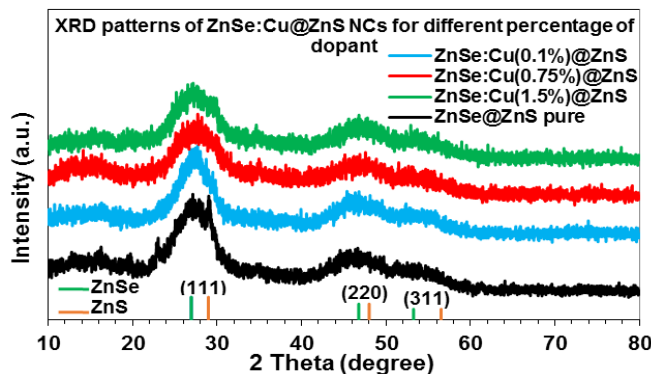


شکل ۳: الگوی پراش پرتوی X نانوبلورهای ZnSe@ZnS و ZnSe

با توجه به شکل‌های ۴ و ۵ از جابجایی اندک مکان قله‌های پراش با درصد‌های مختلف ناخالصی، مشاهده می‌شود که افزودن ناخالصی، تأثیری بر نوع شبکه براوه‌ی نانوبلورهای مذکور نداشته است [۶]. در واقع جابجایی اندک مکان قله‌ها به دلیل درصد کم ناخالصی و همچنین نزدیک بودن شعاع یونی روی و مس می‌باشد.



شکل ۴: الگوی XRD برای نانوبلورهای ZnSe:Cu(0, 0.1, 0.75, 1.5 %)



شکل ۵: الگوی XRD برای نانوبلورهای ZnSe:Cu(0, 0.1, 0.75, 1.5%)@ZnS

درجاتی از کرنش را ایجاد کرده است. به طور کلی علیرغم مشابهت روند مقادیر اندازه و کرنش شبکه‌ای حاصل از هر دو روش شرر و W-H، نتایج بدست آمده از روش دوم، به طور معناداری کوچکتر است. دلیل اصلی تفاوت نتایج همانطور که پیشتر ذکر شد، دقت بیشتر روش W-H به دلیل لحاظ و تحلیل همه قله‌های پراش در قالب یک نمودار می‌باشد.

نتیجه گیری

الگوهای XRD مؤید تشکیل ساختار هسته-پوسته و زینک بلند برای نمونه‌هاست. به دلیل کم بودن درصد ناخالصی و نزدیک بودن شعاع یونی روی و مس جابجایی قابل توجهی در پیک‌های پراش مشاهده نشد. با افزایش درصد ناخالصی، اندازه نانوبلورهای ZnSe:Cu@ZnS روند کاهشی و اندازه هسته-پوسته ZnSe:Cu رفتاری نوسانی دارد. روند تغییرات اندازه بلورک‌ها و کرنش شبکه‌ای در هر دو روش شرر و W-H یکسان بوده اما روش دوم نتایج دقیق‌تری را ارائه می‌دهد. نتایج بدست آمده نشان داد که ZnSe:Cu(0.1%)@ZnS دارای بالاترین کیفیت بلوری است. با توجه به سمیت پایین و محدوده نورتایی این مواد [۸]، آن‌ها می‌توانند گزینه‌های امید بخشی در زمینه برچسب‌های زیستی باشند.

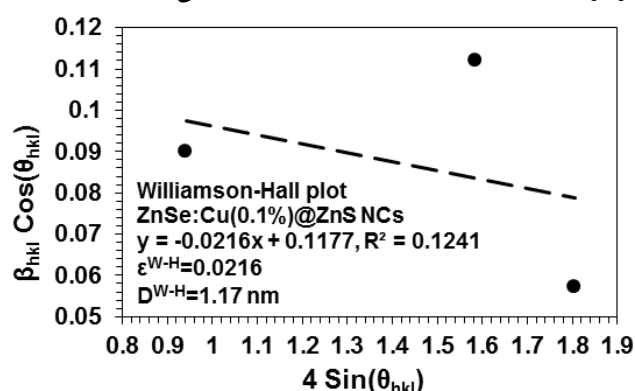
مرجع‌ها

- [1] H. Q. Wu, Q. Wang, Y. Z. Yao, C.Q. P. Cao, X. J. Zhang and X. W. Wei; "Microwave-assisted synthesis and highly photocatalytic activity of MWCNT/ZnSe heterostructures"; *Materials Chemistry and Physics* **113**, (2009) 539-543.
- [2] N. Priyadharsini, M. Elango, S. Vairam and T. Venkatachalam; "Effect of temperature and pH on structural, optical and electrical properties of Ni doped ZnSe nanoparticles"; *Optik* **127**, (2016) 7543-7549.
- [3] K. Yadav, Y. Dwivedi and N. Jaggi; "Structural and optical properties of Ni doped ZnSe nanoparticles"; *Journal of Luminescence* **158**, (2015) 181-187.
- [4] M. Liu and L. Li; "Microwave-assisted One-pot Synthesis of Yellow Cu: ZnSe/ZnS Quantum Dots Using Selenium Dioxide Containing Copper Impurity"; *Journal of Optics Applications* **4**, (2015) 1-6.
- [5] L. Wang, L. Cao, W. Liu, C. Xia and H. Zhou; "Preparation and characterization of water-soluble ZnSe:Cu/ZnS core/shell quantum dots"; *Applied Surface Science* **280**, (2013) 673-678.
- [6] M. Ghasemi Hajtabadi, M. Zamanian and D. Souri; "Williamson-Hall analysis in evaluation of lattice strain and the density of lattice dislocation for nanometer scaled ZnSe and ZnSe:Cu particles"; *Ceramics International* **45**, (2019) 14084-14089.
- [7] S. Ebrahimi, D. Souri and M. Ghabooli; "Third Order Non-linear Optical Susceptibility (v(3)) and Evaluation of Antibacterial Activity of Cu-Doped ZnSe Nanocrystals Fabricated by Hydro-Microwave Technique"; *Cluster Science* **30**, (2003) 677-686.
- [8] M. Molaei, A.R. Bahador and M. Karimpour; "Green synthesis of ZnSe and core-shell ZnSe@ZnS nanocrystals (NCs) using a new, rapid and room temperature photochemical approach"; *Journal of Luminescence* **166**, (2015) 101-105.

و می‌توان اندازه نانوبلورها و کرنش شبکه‌ای را با استفاده از رابطه زیر که جهت معرفی این رهیافت می‌باشد، محاسبه نمود:

$$\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D^{W-H}} + 4\varepsilon^{W-H} \sin \theta_{hkl} \quad (4)$$

که در آن ε^{W-H} و D^{W-H} به ترتیب کرنش شبکه‌ای و اندازه نانوبلورها در روش W-H هستند. با ترسیم نمودار $\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}$ بر حسب $4 \sin \theta_{hkl}$ خطی بدست می‌آید که از شیب آن، مستقیماً کرنش و توسط عرض از مبدأ آن می‌توان اندازه نانوبلور را تعیین نمود [۶]. شکل ۶ بصورت نوعی، نمودار W-H را برای نانوبلورهای ZnSe:Cu(0.1%)@ZnS نشان می‌دهد.



شکل ۶: نمودار ویلیامسون-هال نانوبلورهای ZnSe:Cu(0.1%)@ZnS

جدول ۲ مقادیر اندازه و کرنش شبکه‌ای نانوبلورهای مورد بررسی را در روش W-H نشان می‌دهد.

جدول ۲: نتایج مشخصات ساختاری به روش ویلیامسون-هال برای نانوبلورهای ZnSe:Cu@ZnS و ZnSe:Cu با درصد‌های مختلف ناخالصی

| Sample | D ^{W-H} (nm) | ε ^{W-H} |
|--------------------|-----------------------|------------------|
| ZnSe Pure | ۱/۰۲ | ۰/۰۲۲۶ |
| ZnSe@ZnS | ۰/۸۱ | ۰/۰۴۷۷ |
| ZnSe:Cu(0.1%) | ۰/۹۵ | ۰/۰۳۳۱ |
| ZnSe:Cu(0.1%)@ZnS | ۱/۱۷ | ۰/۰۲۱۶ |
| ZnSe:Cu(0.75%) | ۰/۸۸ | ۰/۰۳۲۴ |
| ZnSe:Cu(0.75%)@ZnS | ۰/۵۰ | ۰/۱۰۱۱ |
| ZnSe:Cu(1.5%) | ۰/۸۴ | ۰/۰۳۷۲ |
| ZnSe:Cu(1.5%)@ZnS | ۰/۶۱ | ۰/۰۶۶۶ |

مطابق جدول ۲ به‌طورکلی، روند تغییرات کرنش شبکه‌ای و ارتباط آن با اندازه‌ی نانوبلورها در روش W-H، مشابه با رهیافت شرر است. در هر دو روش مشاهده می‌شود که با افزایش (یا کاهش) اندازه نانوبلورها، کرنش کاهش (یا افزایش) می‌یابد. در واقع از روش W-H می‌توان دریافت که کرنش شبکه‌ای، ناشی از جابجایی یا دررفتگی‌ها به عنوان نقایص بوده و کاهش اندازه‌ی نانوبلور

سنتز و مشخصه یابی نانوکامپوزیت ZnO/rGO

علی یار، زهرا؛ رحمانی، محمدباقر

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

چکیده

اخیرا نانوکامپوزیت های ZnO/rGO به دلیل خواص الکتروشیمیایی و نوری عالی در کاربردهای مختلفی از جمله ذخیره سازی انرژی، سلول خورشیدی، حسگر گازی، فوتوکاتالیست و... بسیار مورد استفاده قرار گرفته اند. در این تحقیق نمونه های ZnO و rGO به صورت جداگانه آماده شدند و سپس با ترکیب آن ها به روش گرمایی نمونه ی نانوکامپوزیت ZnO/rGO تهیه شد. ویژگی های ساختاری نمونه ها توسط آنالیزهای FESEM, RAMAN, XRD و EDX مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج، کاهش موفقیت آمیز اکسید گرافن، ساختار شش گوشه و ترتزیت اکسید روی و تشکیل نانوکامپوزیت ZnO/rGO در عدم وجود ناخالصی و با اندازه بلورک حدود ۳۳ nm را تایید کردند. همچنین تصاویر FESEM نشان دادند نانوذرات ZnO به خوبی بر روی ورق های rGO متصل شده اند.

واژه های کلیدی: نانوکامپوزیت، گرمایی، اکسید روی، اکسید گرافن کاهش یافته

Synthesis and characterization of ZnO/rGO nanocomposites

Aliyar, Zahra; Rahmani, Mohammad Bagher

Department of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood

Abstract

Recently, ZnO/rGO nanocomposites have been widely used in various applications such as energy storage, solar cells, gas sensors, photocatalysts, etc. due to their excellent electrochemical and optical properties. In this research, ZnO and rGO samples were prepared separately and then by combining them, ZnO/rGO nanocomposite sample was prepared by hydrothermal method. The structural characteristics of the samples were studied by XRD, RAMAN, FESEM and EDX analyzes. The results of successful graphene oxide reduction confirmed the structure of hexagonal wurtzite Zinc Oxide and non-impermeable ZnO/rGO nanocomposite structures with a crystal size of about 33 nm. FESEM images also showed that ZnO nanoparticles bonded well to rGO sheets.

Keywords: nanocomposites, hydrothermal, zinc oxide, reduced graphene oxide

PACS No

است، زیرا با لایه برداری از اکسید گرافیت کپه ای که به راحتی از اکسیداسیون گرافیت تهیه می شود به دست می آید. GO دارای گروههای عاملی اکسیژن فراوان از جمله گروههای اپوکسید اکسیژن، کربونیل، هیدروکسیل و غیره می باشد که در طول لایه برداری شیمیایی به شبکه توری کربن مسطح وارد می شود [۲]. با استفاده از کنترل این گروه های فعال اکسیژن در سطح، اکسید گرافن کاهش یافته (rGO) به عنوان بسترهایی برای تهیه نانوساختارهای کامپوزیتی بر پایه ی rGO به طور گسترده ای مورد استفاده قرار گرفته است. گزارش شده است که rGO در مقایسه با گرافن دارای گاف نواری پهن تری است و در نتیجه خواص نوری و الکترونیکی بهتری از خود نشان می دهد [۳].

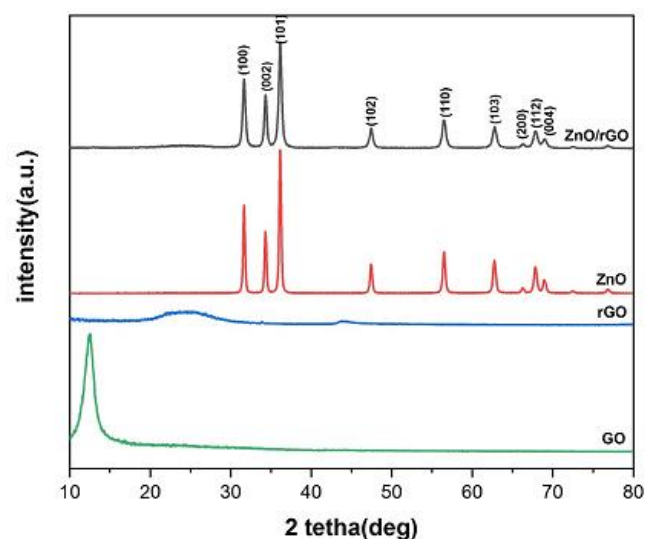
مقدمه

اخیرا گرافن به دلیل خواص شگفت انگیزی از جمله رسانندگی الکتریکی بالا، تحرک پذیری خوب حامل های بار، مساحت سطح زیاد و مقاومت مکانیکی قوی بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱]. ساختار گرافن شامل اتم های کربن هیبرید شده sp^2 است که در یک شبکه لانه زنبوری چیده شده اند. علیرغم خواص عالی، گرافن تک لایه به دلیل مشکلاتی از جمله تولید با کیفیت بالا و ارزان در مقیاس صنعتی به موفقیت محدودی دست می یابد. اما پیش ماده GO در دهه های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته

مغناطیسی در دمای محیط حل شد. محلول به دست آمده به یک اتوکلاو فولاد ضدزنگ با روکش تفلون منتقل شد و در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۲۰۰ به مدت ۲ ساعت نگهداری شد. پس از سرد شدن اتوکلاو در دمای اتاق، حاصل چندین بار با آب دوبار تقطیر و اتانول شسته شد و در کوره بمدت یک شبانه روز خشک شد. در نهایت نمونه بازپخت شد و پودر ZnO بدست آمد.

به منظور کاهش اکسید گرافن، ابتدا مقدار ۲۰۰ mg از پودر آماده ی GO در آب دو بار تقطیر به صورت التراسونیک به خوبی پراکنده شد. سپس هیدازین هیدرات به محلول اضافه شده و محلول نهایی در ستون تقطیر تحت رفلاکس نگهداری شد. پس از ۲۴ ساعت نمونه بدست آمده با آب دوبار تقطیر شستشو داده شد و نمونه ی rGO بدست آمد.

برای تهیه ی نانو کامپوزیت ZnO/rGO نمونه ی rGO تهیه شده در آب دو بار تقطیر به صورت التراسونیک پراکنده شد. سپس ۰/۱۵ گرم از پودر ZnO به محلول اضافه شده و ۳۰ دقیقه دیگر التراسونیک شد تا محلول یکنواخت بدست آید. محلول نهایی به اتوکلاو منتقل شد و در کوره بمدت ۲ ساعت حرارت دید. پس از آن با آب دو بار تقطیر شسته شد و در کوره قرار گرفت تا خشک شد و پودر نانو کامپوزیت ZnO/rGO بدست آمد. نمونه های سنتز شده تحت مشخصه یابی های مختلف قرار گرفتند.



شکل ۱: الگوی پراش (XRD) مربوط به نمونه های GO، rGO، ZnO و نانو کامپوزیت ZnO/rGO

اخیرا نانو کامپوزیت ها در بخش های مختلف از جمله انرژی، حسگری و فوتوکاتالیست بسیار مورد پژوهش قرار گرفته اند. انواع مختلف اکسیدهای فلزی نیمه رسانا نیز به عنوان نانومواد مفید در دستگاه های الکترونیکی، ذخیره و تبدیل انرژی و در پاکسازی آلودگی های محیطی به طور گسترده این مورد استفاده قرار گرفته اند. نانوذرات اکسید روی در مقایسه با دیگر اکسیدهای فلزی نیمرسانا، به دلیل خواص شگفت انگیزی همچون در دسترس بودن، گاف نواری پهن (3.37 eV)، سنتز آسان، پایداری نوری طولانی، انتقال خوب الکترون و طبیعت غیر سمی مورد بررسی محققان قرار گرفته است [۴].

ترکیب ZnO با rGO می تواند خصوصیات ویژه ای را نشان دهد زیرا ZnO یک دهنده الکترون خوب و rGO یک گیرنده الکترون عالی است. کامپوزیت های ZnO/rGO دارای سطحی وسیع و برای کاربردهای فوتوشیمیایی و الکتروشیمیایی، مانند اپتوالکترونیک، حسگرهای گاز، ذخیره سازی انرژی و سلول های خورشیدی بسیار مفید هستند [۵].

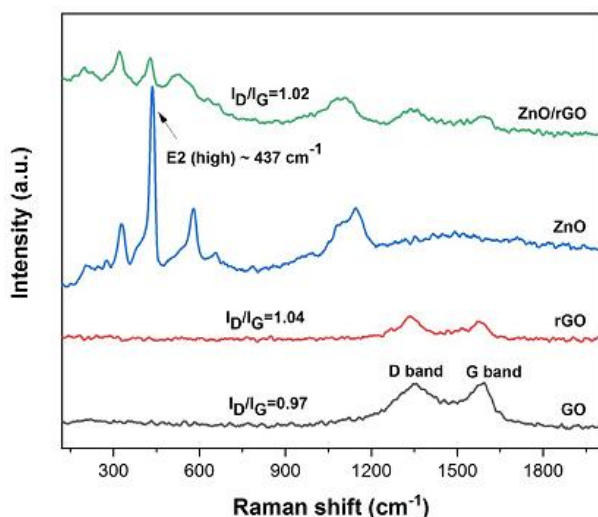
در این تحقیق سنتز جدا از هم نانو کامپوزیت های ZnO بر پایه ی rGO و مشخصه یابی آن ها مورد بررسی قرار خواهد گرفت. نمونه های تهیه شده به روش های میکروسکوپ روبشی گسیل میدانی مدل Zeiss sigma 300 که به طیف نگار تفکیک انرژی (EDX) مدل Oxford Aztec One مجهز است، پراش پرتو X (XRD) مدل X'Pert Pro، و طیف نگاری رامان با چشمه لیزر ۵۳۲ nm مدل uRaman-532-Ci مورد آنالیز قرار گرفتند.

جزئیات آزمایشگاهی

روش تهیه نمونه

در این تحقیق نمونه های نانو کامپوزیت ZnO/rGO به روش گرمایی تهیه شدند.

برای تهیه ی پودر ZnO خالص ابتدا مقدار ۳ گرم نترات روی شش آبه ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) از طریق التراسونیک در آب دوبار تقطیر پراکنده شد. سپس مقدار مشخصی اوره ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) به محلول اضافه شد و به وسیله ی همزن



شکل ۲: طیف رامان نمونه های ZnO، rGO، ZnO و نانو کامپوزیت ZnO/rGO

ارتعاش E_2 می باشد و چندین قله ی کوچک تر در 326 ، 386 و 581 cm^{-1} مشاهده می شود که ناشی از پراکندگی چند فونونی است. طیف نانوکامپوزیت ZnO/rGO در اصل ترکیب طیف های ZnO و rGO است که نشان می دهد با موفقیت به روش گرمایی تهیه شده است [۷].

شکل ۳ تصاویر FESEM نمونه ZnO خالص و ریخت شناسی سطحی نانوکامپوزیت ZnO/rGO را نشان می دهد. شکل ۳ (الف) تصویر SEM از ساختار شش وجهی ZnO خالص را نشان می دهد. همچنین مشاهده می شود که نانو بلورهای ZnO دارای اندازه متوسط $43/23 \text{ nm}$ می باشند. در شکل ۳ (ب) مشاهده می شود که نانوذرات ZnO به خوبی بر روی ورق های rGO قرار گرفته اند و ترکیب خوبی از ZnO و rGO را نشان می دهد [۸].

در شکل ۴ نیز طیف EDX کامپوزیت ZnO/rGO حضور Zn، O و C را در ترکیب مواد نشان می دهد که تشکیل موفقیت آمیز نانوکامپوزیت ZnO/rGO و عدم وجود ناخالصی را در نمونه تایید می کند.

نتایج و بحث

خواص ساختاری

الگوی پراش پرتو X (XRD) نمونه های ZnO، rGO، ZnO و نانو کامپوزیت ZnO/rGO در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود نمونه ی GO یک قله ی تیز پراش را در $2\theta = 12.34^\circ$ نشان می دهد که مربوط به اتم های کربن است. این قله در الگوی پراش rGO از بین می رود و یک قله ی پهن در حدود $2\theta = 25^\circ$ ظاهر می شود که نشان دهنده ی کاهش موفقیت آمیز GO به rGO می باشد. نمونه های ZnO و ZnO/rGO تقریباً مشخصات مشابهی دارند و همه ی قله های پراش نشان دهنده ی تشکیل ساختار شش ضلعی و رتزیات می باشند و با کارت استاندارد JCPDS شماره ی 01-079-0206 تطابق دارد [۶].

اندازه بلورک ها در راستای (۱۰۱) و با استفاده ی از رابطه ی شرر برای نمونه های ZnO و rGO محاسبه شد.

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

که در این رابطه D اندازه بلورک ها بر حسب nm، θ زاویه ی پراش براگ، λ طول موج پرتو X بر حسب nm و β پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه و بر حسب رادیان است. اندازه ی بلورک نمونه ی ZnO برابر با 28 nm و در نمونه نانوکامپوزیت 33 nm بدست آمد.

شکل ۲ ساختار نمونه های خالص ZnO، rGO، ZnO و نانو کامپوزیت ZnO/rGO را با استفاده از طیف سنجی پراکندگی Raman نشان می دهد. طیف رامان نمونه های GO و rGO دارای دو قله مشخصه در حدود 1336 cm^{-1} (نوار D) و 1581 cm^{-1} (نوار G) می باشد. در اینجا I_D/I_G پس از کاهش از 0.97 به 1.04 افزایش یافته است که نشان می دهد اکثر گروه های دارای اکسیژن در فرایند کاهش حذف شده اند. همچنین طیف رامان نمونه ی ZnO شامل یک قله ی تیز 437 cm^{-1} مربوط به حالت

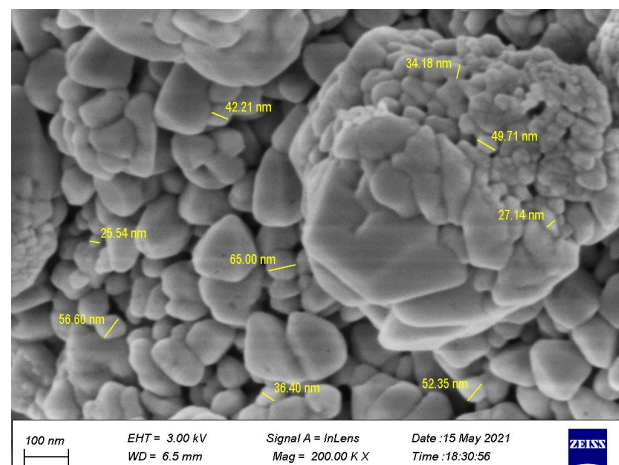
نتیجه گیری

در این مقاله سنتز و مشخصه یابی نانو کامپوزیت ZnO بر پایه ی rGO مورد پژوهش قرار گرفت. برای این منظور نمونه های ZnO و rGO به طور جداگانه تهیه شدند و با استفاده از روش آسان و به صرفه ی گرمایی پودر ZnO/rGO به دست آمد. نتایج XRD نشان داد که ترکیب ZnO با rGO باعث کاهش شدت قله های فاز ZnO شده و اندازه بلورک ها را افزایش می دهد. همچنین بررسی طیف رامان کاهش موفقیت آمیز GO به rGO و نیز تشکیل نانو کامپوزیت ZnO/rGO را تایید کرد. تصاویر SEM نشان داد ساختار های شش گوشه ZnO به خوبی بر روی نانورق های rGO متصل شده اند و طیف EDX نیز ترکیب های Zn, O و C و عدم وجود ناخالصی در کامپوزیت را تایید کرد.

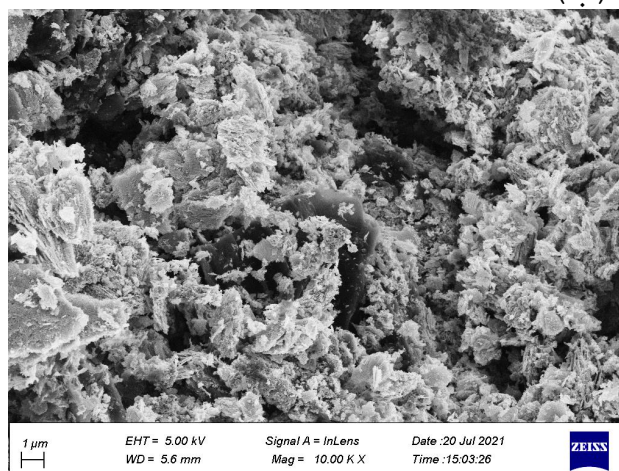
مرجع ها

- [۱] Lawal, A.T.J.B. and Bioelectronics, Graphene-based nano composites and their applications. A review. 2019. 141: p. 111384.
- [۲] Sun, L.J.C.J.o.C.E., Structure and synthesis of graphene oxide. 2019. 27(10): p. 2251-2260.
- [۳] Li, Y.T., et al., Nearly white light photoluminescence from ZnO/rGO nanocomposite prepared by a one-step hydrothermal method. 2017. 715: p. 122-128.
- [۴] Thakare, N., et al. Reduced graphene oxide-ZnO composites based gas sensors: a review. in AIP Conference Proceedings. 2018. AIP Publishing LLC.
- [۵] Hao, J., Ji, L., Wu, K., & Yang, N. (2018). Electrochemistry of ZnO@ reduced graphene oxides. Carbon, 130, 480-486.
- [۶] Zhang, L., et al., ZnO-reduced graphene oxide nanocomposites as efficient photocatalysts for photocatalytic reduction of CO₂. 2015. 41(5): p. 6256-6262.
- [۷] Ding, J., et al., Hydrothermal synthesis of zinc oxide-reduced graphene oxide nanocomposites for an electrochemical hydrazine sensor. 2015. 5(29): p. 22935-22942.
- [۷] Ding, J., et al., Hydrothermal synthesis of zinc oxide-reduced graphene oxide nanocomposites for an electrochemical hydrazine sensor. 2015. 5(29): p. 22935-22942.
- [۸] Van Tuan, P., et al., *In-situ hydrothermal fabrication and photocatalytic behavior of ZnO/reduced graphene oxide nanocomposites with varying graphene oxide concentrations*. 2020. 115: p. 105114.

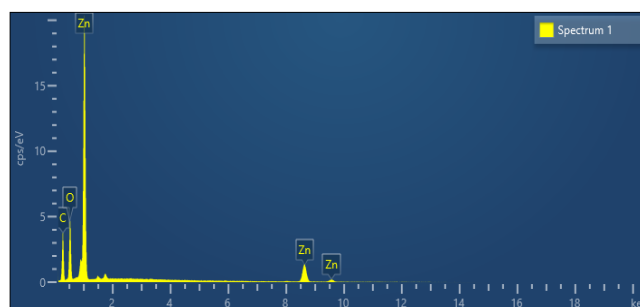
(الف)



(ب)



شکل ۳: تصاویر FESEM (الف) نمونه ی ZnO خالص و (ب) نانو کامپوزیت ZnO/rGO



شکل ۴: طیف EDX از نانو کامپوزیت ZnO/rGO

نانوکامپوزیت MoS_2/C به عنوان الکترود در ابرخازن با غلظت‌های مختلف

هوشیار، محبوبه؛ مومنی، مهسا

دانشکده فیزیک دانشگاه شهید بهشتی، اوین، تهران

چکیده

کامپوزیت مولیبدن دی سولفید/کربن (MoS_2/C) با روش هیدروترمال ساخته و پنج مقدار مختلف نمونه به عنوان الکترود ابرخازن استفاده شد. خصوصیات ساختاری مواد از طریق پراش اشعه‌ی X و خصوصیات الکتروشیمیایی مواد نیز با استفاده از ولت‌سنجی چرخه‌ای، شارژ/تخلیه‌ی گالوانواستاتیک ارزیابی شد. نتایج حاکی از این است که ترکیب کربن و MoS_2 می‌تواند رسانایی الکتریکی را افزایش دهد که این امر منجر به افزایش مساحت سطح ویژه، و در نتیجه بهبود عملکرد الکتروشیمیایی ماده می‌شود.

واژه‌های کلیدی: MoS_2 ، کربن، نانوکامپوزیت، ابرخازن.

MoS₂/C nanocomposite as electrode in supercapacitor with different concentrations

Houshiar, Mahboubeh; Momeni, Mahsa

Department of Physics, University of Shahid beheshti, Evin, Tehran

Abstract

Composite of molybdenum disulfide/carbon (MoS_2/C) was synthesized by hydrothermal route and five different amounts of the sample were utilized for the electrode of supercapacitor. The morphologies and structures of materials were characterized by X-ray diffraction. Electrochemical properties of materials were evaluated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge/discharge. The results show that the combination of carbon and MoS_2 can increase the electrical conductivity leading to the increment of specific surface area, which result in the improvement of electrochemical performances of material.

Keywords: MoS_2 , Carbon, Nanocomposite, Supercapacitor

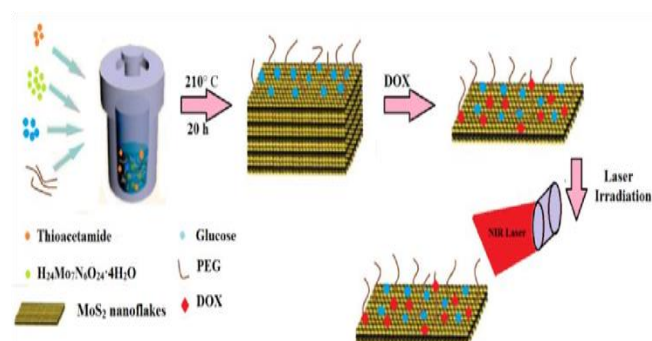
PACS No. (61, 68, 74, 81, 85)

مقدمه

انرژی بالا در مرتبه‌ی باتری‌های متداول و همچنین توان ظرفیتی بالا در حد خازن‌های الکترواستاتیکی است [۶]. ابرخازن‌ها از نظر ساختاری به سه دسته‌ی خازن‌های الکتریکی دولایه، شبه‌خازن‌ها و ابرخازن‌هایی با ساختار هیبریدی تقسیم می‌شوند. در دسته‌ی اول، انرژی بر اثر تشکیل دولایه در صفحه‌ی بین الکترود/الکترولیت ذخیره می‌شود. دسته‌ی دوم از طریق یک واکنش فارادیک سریع و برگشت‌پذیر بر روی عناصر فعال نظیر اکسید فلزات واسطه/هیدروکسیدها، کالکوژنیدهای فلزی، پلیمرهای رسانا و ترکیبات آن‌ها انرژی را ذخیره می‌کند. دسته‌ی سوم ابرخازن‌ها از

امروزه با افزایش سهم انرژی‌های تجدیدپذیر در تولید برق، نیاز به روش‌های ذخیره‌سازی نوین با ضریب بهره‌وری بالا ضرورت یافته است [۱]. ارتقاء بهره‌وری باتری‌های لیتیوم-یون [۲ و ۳] و تولید باتری گرمایی با چگالی انرژی بسیار بالا [۴] از روش‌های متداول در این زمینه است، یکی از راه‌های کم‌تر توسعه‌یافته‌ی ذخیره‌سازی انرژی، استفاده از ابرخازن‌ها است. مهم‌ترین مزایای ابرخازن‌ها شامل طول عمر بالا؛ بیش از 10^5 سیکل، زمان شارژ پایین و سازگاری با محیط زیست است [۵]. این روش ذخیره‌سازی انرژی دارای چگالی

سپس محلول آبی هیدروکلریک اسید ۱۲ مولار به آرامی به محلول حاصل اضافه شد تا PH محلول به عدد ۱ برسد. در نهایت محلول به دست آمده در اتوکلاو استیل ریخته و به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه قرار داده شد. ماده‌ی به دست آمده چندین بار با آب دوبار تقطیر سانتریفیوژ شد و به مدت ۴۸ ساعت فریز-خشک گردید. به منظور مقایسه؛ کربن خالص در عدم حضور آمونیوم مولیبدات، تیواستامید و پلی اتیلن گلیکول به روش بالا (هیدروترومال) سنتز شد و همچنین پنج نمونه تهیه شد؛ که در نمونه‌ی ۱ غلظت MoS_2/C به کار رفته ۰/۰۶۶ بود، در نمونه‌های ۲، ۳، ۴ و ۵ این غلظت به ترتیب ۲، ۴، ۶ و ۸ برابر شد.



شکل ۱: طراحی شماتیک از سنتز نانوکامپوزیت MoS_2/C

تهیه‌ی الکتروود و ساخت ابرخازن

ماده‌ی الکتروود از ماده‌ی فعال، گرافیت و پلی تترافلوئورواتیلن با نسبت جرمی ۸۵:۱۰:۵ تشکیل شده است. در دمای اتاق، الکل به ماده‌ی الکتروود اضافه شده و به طور مداوم هم‌زده شد تا دوغاب همگنی حاصل شود. سپس دوغاب حاصل به عنوان الکتروود کاری بر روی شبکه‌ی نیکل؛ با استفاده از روش دیکال تحت فشار قرار گرفت و سپس به منظور تبخیر حلال، در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد و الکتروود کار به دست آمد. مساحت سطح ثابت و بارگذاری جرم ماده‌ی فعال موجود در یک الکتروود منفرد؛ به ترتیب ۰/۲۵ سانتی‌متر مربع و ۵ میلی‌گرم بود.

نتایج و بحث

شکل ۲ طیف XRD نانوکامپوزیت MoS_2/C را نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، پیک‌های پراش در

ویژگی‌های هر دو دسته‌ی پیشین برای افزایش بهره‌وری ذخیره‌سازی انرژی بهره می‌گیرد.

در مقایسه با شبه‌خازن‌ها، خازن‌های الکترونیکی دولایه‌ای متشکل از مواد کربنی، دارای رسانندگی و مساحت بالای سطح ویژه بوده و از موادی نظیر کربن فعال و گرافن بهره می‌برند. کالکوژنیدهای فلزات واسطه با ساختار کلی MX_2 که مشابه ساختار لایه‌ای گرافیت است، خواص منحصر به فردی همچون ظرفیت سطحی و بار بالا از خود نشان داده‌اند که آن‌ها را نمایندگانی مناسب جهت استفاده به عنوان الکتروود باتری‌های سدیم-یون و ابرخازن‌ها می‌کند [۷]. از میان خانواده‌ی این کالکوژنیدها، مولیبدن‌دی‌سولفید MoS_2 بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از نقطه نظر تئوری، این ماده دارای ظرفیت خازنی بالاتر از گرافیت در کنار رسانندگی یونی ذاتی بالا است، که هم‌زمان به دلیل ساختار لایه‌ای S-Mo-S مساحت سطح واکنش را در ابرخازن‌های دولایه‌ای افزایش می‌دهند [۸، ۹]. البته MoS_2 دارای رسانندگی کمی بوده و باعث کاهش ظرفیت ویژه‌ی خازنی می‌شود؛ به منظور افزایش این رسانندگی و در نهایت افزایش ظرفیت ویژه، می‌توان از ترکیب آن با موادی با رسانندگی بالا بهره گرفت. یکی از ترکیبات مورد توجه MoS_2/C است؛ رسانش بالای کربن باعث افزایش رسانندگی، بهره‌وری الکتروشیمیایی و همچنین کنترل تغییرات حجمی نانوکامپوزیت‌ها و نانورقه‌ها به عنوان الکتروود در باتری‌های سدیم-یون و ابرخازن‌ها شده است [۸، ۱۰]. تولید این ترکیب به روش‌های ارزان‌قیمت؛ نظیر فریز-خشک کردن می‌تواند استفاده از کالکوژنیدها را در انواع سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی افزایش دهد [۱۱].

در این پژوهش ترکیب MoS_2/C شامل غلظت‌های متفاوت کربن، به عنوان الکتروود ابرخازن مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

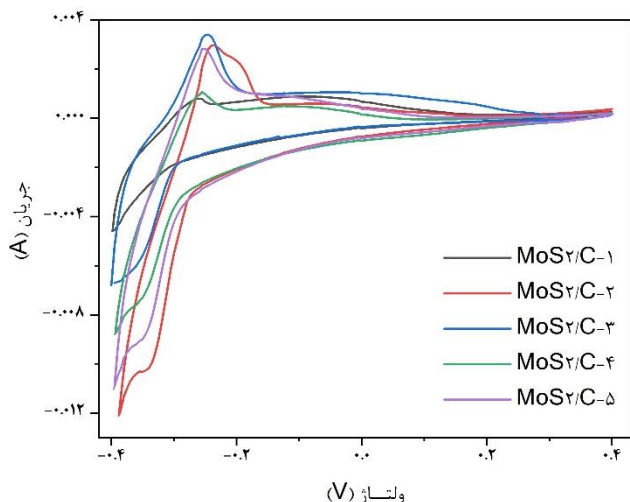
آماده‌سازی نانوکامپوزیت MoS_2/C

برای تهیه‌ی نانوکامپوزیت MoS_2/C ، ابتدا ۰/۵ گرم پلی‌اتیلن-گلیکول ۴۰۰ و ۰/۱۷۶۶ گرم آمونیوم مولیبدات تتراهیدرات در ۲۰ سی‌سی آب مقطر دوبار تقطیر حل شد. سپس ۱۰ سی‌سی از محلول ۲ میلی‌مول تیواستامید به محلول بالا اضافه شد تا محلول شفاف حاصل شود. در ادامه ۰/۰۸۸ گرم پودر گلوکز به محلول بالا اضافه و محلول حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در حمام فراصوتی قرار داده شد.

اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیوستات گالوانوستات شرکت رشد نانوفناوران و در محلول ۶ مولار KOH در دمای محیط انجام شد. در سیستم سه الکترودی، از الکتروود مرجع Ag/AgCl، الکتروود کمکی پلاتین و نمونه‌های تهیه شده به عنوان الکتروود کاری خازن استفاده شد. شکل ۴، منحنی‌های فرکانس بالا و پایین ابر خازن‌ها بر اساس پنج نمونه کامپوزیت MoS₂/C تحت پتانسیل -۰/۴ تا ۰/۴ ولت با نرخ تغییرات ۵۰ میلی‌ولت در ثانیه را نشان می‌دهد. ظرفیت ویژه را می‌توان با استفاده از این نمودار، مطابق رابطه‌ی زیر تعریف کرد:

$$C_p = \int IdV / (mV\Delta k) \quad (1)$$

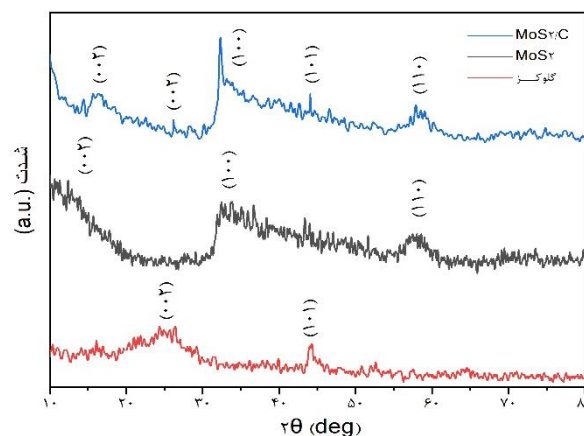
که در این رابطه I جریان بر حسب آمپر، V محدوده‌ی پتانسیل بر حسب ولت، $\int IdV$ انتگرال مساحت داخلی نمودارهای ولتامتری چرخه‌ای و k نرخ تغییرات پتانسیل بر حسب میلی‌ولت بر ثانیه و m جرم ماده‌ی فعال الکتروود بر حسب گرم است.



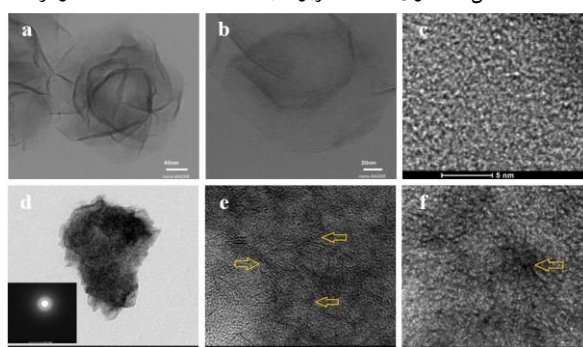
شکل ۴: منحنی‌های فرکانس بالا و پایین نمونه‌های MoS₂/C

از این شکل می‌توان دریافت که با افزایش غلظت کربن در نمونه‌ی مورد بررسی، منحنی مربوطه دارای پاسخ جریان بالا و مساحت سطحی بیشتری خواهد بود. افزودن کربن باعث افزایش فعالیت الکتروشیمیایی MoS₂ و در نتیجه افزایش ظرفیت ویژه می‌شود. منحنی شکل ۵، رفتارهای گالوانوستاتیکی شارژ/تخلیه‌ی ابرخازن‌ها را بر اساس آزمایش کامپوزیت‌های پنج نمونه‌ی یاد شده از ۸۰۰- تا ۲۰۰ میلی‌ولت نشان می‌دهد. برای همه‌ی نمونه‌ها، منحنی‌های شارژ و تخلیه به خوبی متقارن هستند، و این موضوع نشان‌دهنده‌ی طبیعت خازنی ایده‌آل است.

زوایای ۱۴.۱، ۳۳.۳، ۳۹.۳، ۴۹.۲ و ۵۹.۳ منطبق بر بازتاب از صفحات کریستالی (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۳)، (۱۰۵) و (۱۱۰) مربوط به MoS₂ هستند، ولی دو پیک پرش متفاوت در زوایای ۲۶/۲۲ و ۴۴/۳۶ مربوط به صفحات (۰۰۲) و (۱۰۱) کربن گرافیت هستند. از این رو اتم‌های کربن در بین نانورقه‌های MoS₂ قرار گرفته‌اند. ثابت شبکه ۶/۲۵ و سایز کریستالی ۲۸/۸۰ نمونه با استفاده از اندیس‌های میلر و رابطه‌ی دبابی شرر محاسبه شدند.



شکل ۵: الگوی XRD مربوط به MoS₂/C، MoS₂ و گلوکز



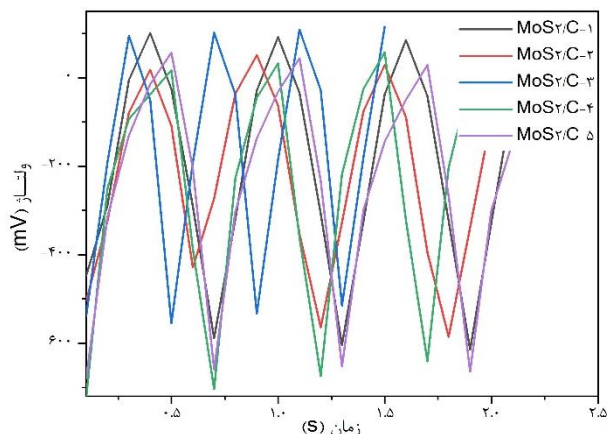
شکل ۳: تصاویر TEM از نانورقه‌های MoS₂ در مقیاس‌های (a) ۲۰، (b) ۴۰ و (c) ۵ نانومتر و نانوکامپوزیت MoS₂/C در مقیاس‌های (d) ۵۰، (e) ۱۰ و (f) ۵ nm شکل ۳ نشان می‌دهد که پس از آنکه نانوذرات کربن در بین ورقه‌های MoS₂ قرار گرفتند، نانورقه‌ها شکل خود را حفظ کرده ولی اندازه‌ی آن‌ها کاهش یافت. پیکان‌های نشان داده شده در شکل e نشان می‌دهند که ضخامت نانورقه‌ها در نمونه‌ی نانوکامپوزیت حدود ۰/۵ تا ۱/۶ نانومتر است که شامل ۲ تا ۵ لایه می‌باشد؛ این افزایش ضخامت در مقایسه با نانورقه‌های MoS₂ می‌تواند به تغییر در شرایط واکنش نسبت داده شود. در شکل f مشاهده می‌شود که نانوذرات کربن با ابعادی بین ۳ تا ۵ نانومتر در بین نانورقه‌های MoS₂ قرار گرفته‌اند.

خلاصه و نتیجه‌گیری

نانوکامپوزیت‌های مزوحفره‌ای MoS_2/C با مورفولوژی گل-مانند، با استفاده از روش سنتز هیدروترمال در پنج نمونه‌ی مختلف؛ بر اساس میزان غلظت کربن به کار رفته در آن‌ها، ساخته و به عنوان الکترود ابرخازن استفاده شدند. در مقایسه با ابرخازن مبتنی بر MoS_2 ، ورود کربن می‌تواند مساحت سطح ویژه و هدایت الکتریکی ماده‌ی الکترود را افزایش داده و منجر به عملکردهای بهتر الکتروشیمیایی ابرخازن شود. ظرفیت ویژه‌ی نانوکامپوزیت MoS_2/C بالاتر از ظرفیت MoS_2 خالص و کربن است. علاوه بر این، ابرخازن مبتنی بر MoS_2/C از دوام طولانی‌تری برخوردار است. مطالعه‌ی حاضر نشان می‌دهد که افزودن کربن در MoS_2 باعث ایجاد رابط‌های بزرگ الکترود/الکترولیت می‌شود که موقعیت‌های فعال‌تری را برای عملکرد الکتروشیمیایی با ذخیره‌ی بار زیاد MoS_2/C فراهم می‌کند. مشخص شد که افزایش غلظت کربن در نمونه‌ها، منجر به افزایش ظرفیت ویژه می‌شود. این امر نشان می‌دهد که ماده‌ی MoS_2/C نماینده‌ی مناسبی برای دستگاه‌های ابرخازن دارای عملکرد بالا است.

مرجع‌ها

- [1] Rodrigues, E. M. G., et al; "Energy storage systems supporting increased penetration of renewables in islanded systems."; *Energy* **75**, (2014) 265-280.
- [2] Lee, Yong-Gun, et al; "High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enabled by silver-carbon composite anodes."; *Nature Energy* **5.4**, (2020) 299-308.
- [3] Bonnick, Patrick, et al; "A high performance all solid state lithium sulfur battery with lithium thiophosphate solid electrolyte."; *Journal of Materials Chemistry A* **7.42**, (2019) 24173-24179.
- [4] Zhigang Zak Fang, et al; "Metal hydrides based high energy density thermal battery"; *Journal of Alloys and Compounds* **645**, (2015) S184-S189
- [5] Vinodh, Rajangam, et al; "A review on porous carbon electrode material derived from hypercross-linked polymers for supercapacitor applications."; *Journal of Energy Storage* **32**, (2020) 101831.
- [6] Fan, Le-Qing, et al; "Facile one-step hydrothermal preparation of molybdenum disulfide/carbon composite for use in supercapacitor."; *International Journal of Hydrogen Energy* **40.32**, (2015) 10150-10157.
- [7] Mukherjee, Santanu, et al; "Exfoliated transition metal dichalcogenide nanosheets for supercapacitor and sodium ion battery applications."; *Royal Society open science* **6.8**, (2019) 190437.
- [8] Song, H. S., et al.; "Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of MoS_2/C nanocomposite."; *Int J Electrochem Sci* **13**, (2018) 6708-6716.
- [9] Soon, Jia Mei, and Kian Ping Loh; "Electrochemical double-layer capacitance of MoS_2 nanowall films."; *Electrochemical and Solid State Letters* **10.11**, (2007) A250.
- [10] Li, Minchan, et al; "Facile synthesis of ultrathin MoS_2/C nanosheets for use in sodium-ion batteries."; *RSC Advances* **7.1**, (2017) 285-289.
- [11] Zhang, Rui, et al; "Facile preparation of robust porous MoS_2/C nanosheet networks as anode material for sodium ion batteries."; *Journal of Materials Science* **54.3**, (2019) 2472-2482.



شکل ۵: منحنی‌های گالوانواستاتیک شارژ/تخلیه‌ی ابرخازن بر اساس نمونه‌های

MoS_2/C

ظرفیت ویژه را با توجه به نمودار فوق و با استفاده از رابطه‌ی زیر نیز می‌توان تعیین کرد:

$$C_p = \frac{I \Delta t}{m \Delta V} \quad (2)$$

که در این رابطه I جریان بر حسب آمپر، Δt زمان تخلیه بر حسب ثانیه، m جرم ماده‌ی فعال الکترود بر حسب گرم و ΔV محدوده‌ی پتانسیل بر حسب ولت می‌باشد.

جدول ۱: مقایسه‌ی ظرفیت ویژه‌ی نمونه‌های MoS_2/C

| نمونه | نرخ تغییرات (mV/S) | غلظت کربن (g) | ظرفیت ویژه (F/g) |
|-----------------------|--------------------|---------------|------------------|
| MoS ₂ /C_۱ | ۵۰ | ۰/۰۶۶ | ۱/۰۱ |
| MoS ₂ /C_۲ | ۵۰ | ۰/۱۳۲ | ۴/۰۴ |
| MoS ₂ /C_۳ | ۵۰ | ۰/۲۶۴ | ۱۱/۰۱ |
| MoS ₂ /C_۴ | ۵۰ | ۰/۳۹۶ | ۱۵/۰۰ |
| MoS ₂ /C_۵ | ۵۰ | ۰/۵۲۸ | ۱۵/۱۵ |

بر اساس نتایج مشخصه‌های ساختاری و ریخت‌شناسی و آزمایش‌های الکتروشیمیایی مواد الکترود، عملکردهای برتر الکتروشیمیایی کامپوزیت MoS_2/C را باید به طور عمده به سه دلیل زیر نسبت داد: یک، مزوحفره‌ی تشکیل شده در کامپوزیت MoS_2/C برای انتشار سریع یون‌ها مفید است. دو، تماس بین لایه‌ای کربن و MoS_2 می‌تواند رسانایی الکتریکی مواد الکترود را افزایش دهد، در نتیجه انتقال الکترون سریع‌تر انجام می‌شود. سرانجام، مجموعه‌ی کربن و MoS_2 می‌تواند مساحت سطح ویژه را افزایش داده و منجر به افزایش ناحیه‌ی ویژه‌ی بین لایه‌ای کامپوزیت MoS_2/C و الکترولیت شود.

بررسی اثر غلظت پیش ماده ها بر روی ویژگی های ساختاری نانومیله های اکسید روی

ترکمانی، رضا^۱؛ اصلی بیکی، باقر^۱؛ نقش آرا، حمید^۱؛ دربندی، مسیح^۲

^۱دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز، تبریز

^۲دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز

چکیده

در این تحقیق نانومیله های اکسید روی به روش هیدروترمال و در محلول رشد با غلظت های ۱۰، ۳۰ و ۵۰ میلی مولار تهیه شدند. از پیش ماده های نیترات روی چهار آب و هگزامتیل تترامین برای بدست آوردن محلول رشد استفاده شد. پس از تهیه نانومیله های اکسید روی، ساختار بلوری آن ها با استفاده از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شد و ریخت شناسی نمونه ها بوسیله تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FE-SEM) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج XRD ساختار شش گوش (ورتسایت) نمونه ها را نشان می دهد و شدت قله (۰۰۲) با افزایش غلظت افزایش یافت. همچنین ریخت شناسی نانومیله ها توسط FE-SEM نشان داد که با افزایش غلظت، قطر و طول نانومیله ها افزایش می یابد.

واژه های کلیدی: نانومیله ها، اکسید روی، هیدروترمال، غلظت.

Investigation of the effect of precursor concentration on the structural properties of ZnO nanorods

Torkamani, Reza¹; Aslibeiki, Bagher¹; Naghshara, Hamid¹; Darbandi, Masih²

¹Faculty of Physics, University of Tabriz, Tabriz

²Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz

Abstract

In this study, ZnO nanorods were prepared by hydrothermal method in growth solution with concentrations such as 10, 30 and 50 mM. Zinc nitrate tetrahydrate and Hexamethylenetetramine (HMTA) precursors were used to obtain the growth solution. The crystal structure of the samples was investigated using XRD and the morphology of the samples was evaluated by FE-SEM. The XRD results show the hexagonal structure of the samples and (002) peak intensity increases with increasing the concentration. Also, the morphology of nanorods by FE-SEM showed that with increasing concentration, diameter and length of nanorods increased.

Keywords: Nanorods, Zinc oxide, Hydrothermal, Concentration.

مقدمه

کارایی در توان و دمای بالا است. اکسید روی ذاتا یک نیم رسانای نوع n است. آلایش نوع n را می توان به آسانی با جانشانی اتم روی با عناصر گروه III مثل آلومینیوم، گالیم، ایندیم یا از طریق جانشانی اکسیژن با عناصر گروه VII مثل ید و کلر کنترل کرد [۱]. آلایش نوع p برای نیمه رساناهایی با گاف انرژی پهن همانند اکسید روی کار دشواری است. آلایش نوع p شامل عناصر گروه I مثل لیتیم، سدیم

اکسید روی نیم رسانایی با گاف نواری پهن (۳/۳۷) الکترون ولت) در دمای اتاق است. پهن بودن گاف انرژی اکسید روی دارای مزیت هایی است. از جمله مزایای آن ولتاژ شکست بالا، توانایی تحمل میدان های الکتریکی بزرگ، تولید اختلال الکتریکی کمتر و

روش و مواد آزمایش

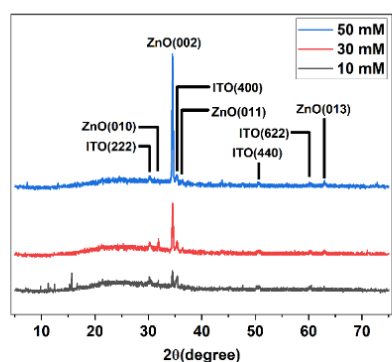
نانومیله های اکسید روی با استفاده از روش هیدروترمال بر روی زیرلایه شیشه ای با پوششی نازک از ITO تهیه شدند. قبل از شروع آزمایش زیرلایه ها با استفاده از استون و اتانول هر کدام به مدت ۱۰ دقیقه در حمام فراصوت تمیز و سپس خشک گردیدند. زیرلایه هایی با اندازه های ۱۰×۱۰ mm استفاده شدند. رشد نانومیله های اکسید روی در دو مرحله صورت گرفت: مرحله اول تهیه لایه بذریه و مرحله دوم تهیه محلول رشد برای سنتز نانومیله ها بود. در مرحله اول ابتدا ۵ میلی مولار محلول سل از استات روی دوآبه در اتانول (به عنوان حلال) بدست آمد. جهت تهیه لایه بذریه از روش پوشش دهی چرخشی استفاده گردید. فرایند پوشش دهی با سرعت ۲۱۶۰ دور بر دقیقه و به مدت ۳۰ ثانیه انجام گرفت. پس از پوشش دهی، به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد خشک گردید. این فرایند ۶ بار تکرار گردید. پس از پوشش دهی، نمونه ها در دمای ۳۵۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت در کوره قرار گرفتند. در مرحله دوم جهت آماده سازی محلول رشد از پیش ماده های نیترات روی چهار آبه و هگزامتیلن تترامین با نسبت مولی ۱:۱ استفاده گردید. همچنین آب دیونیزه به عنوان حلال مورد استفاده قرار گرفت. محلول رشدی با غلظت ۱۰ میلی مولار تهیه شد و سپس درون راکتور اتوکلاو ریخته شد. در ادامه لایه بذریه به صورت وارونه درون محلول و راکتور اتوکلاو قرار گرفت. اتوکلاو بسته شده و درون آن به مدت ۳ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. در آخر بعد از خارج کردن نمونه از راکتور اتوکلاو دوباره نمونه به مدت نیم ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد جهت بلورینگی بهتر نانومیله ها درون کوره قرار گرفت. همین مراحل برای محلول هایی با غلظت های ۳۰ و ۵۰ میلی مولار تکرار گردید. در این تحقیق از استات روی دوآبه، نیترات روی چهارآبه و هگزامتیلن تترامین ساخت شرکت Merck، اتانول محصول شرکت نوترون و همچنین آب دیونیزه جهت سنتز نانومیله ها استفاده گردید. آزمون پراش پرتو ایکس با دستگاه Siemens D500 با اشعه دارای طول

و عناصر گروه V مثل فسفر، نیتروژن، آرسنیک و همچنین عناصر نقره و مس می باشند [۲، ۳]. ویژگی های الکتریکی نانو ساختارهای اکسید روی به صورت گسترده مورد بررسی قرار گرفته است. بدلیل تحرک پذیری بالای الکترون در اکسید روی می توان از نانو ساختارهایی مانند نانوسیم ها، نانومیله ها، نانولوله ها در زمینه هایی مانند حسگرهای نوری و گازی، سلول های خورشیدی غیره استفاده کرد [۴-۶]. جهت تهیه نانو ساختارهای اکسید روی روشهای مختلفی به کار گرفته می شود. اخیرا روش هیدروترمال که روشی متداول، سریع و مقرون به صرفه جهت سنتز نانومیله ها است مورد استفاده قرار گرفته است [۷-۹]. ژو و همکارانش نانومیله های اکسید روی را به روش گرما آبی بر روی زیرلایه شیشه ای تهیه کردند و وابستگی خواص نوری نانومیله های اکسید روی به زمان رشد را مورد بررسی قرار دادند [۱۰]. نتایج این تحقیق نشان داد که با افزایش زمان رشد دهی، جهت مندی قطر نانومیله ها تقریبا ثابت باقی می ماند ولی طول آنها به تدریج افزایش می یابد. همچنین گبربردز و همکارانش نانومیله های متعددی از اکسید روی با استفاده از روش گرما آبی تهیه کردند [۱۱]. این گروه گزارش دادند که انحراف از رشد عمودی نانومیله ها در دما و pH های بالا رخ می دهد. همچنین زمان رشد بهینه برای رشد نانومیله ها روی دانه های موجود روی زیرلایه را تقریبا ۳ ساعت گزارش کردند، به شرطی که pH محلول تغییر نکند. دمای بهینه برای رشد نانومیله ها را در روش گرما آبی در محدوده ۹۰ - ۸۰ درجه سانتی گراد معرفی کردند و غلظت یک دهم مولار برای هر دو پیش ماده را برای تهیه نانومیله های اکسید روی بهترین میزان غلظت بدست آوردند.

با تمامی مطالعات انجام شده تاکنون بررسی اثر غلظت پیش ماده بر روی ویژگی های ساختاری نانومیله ها به صورت مستقل انجام نگرفته است. در این تحقیق برای تهیه نانومیله های از روش هیدروترمال استفاده شد. در نهایت نیز اثر غلظت پیش ماده محلول رشد بر ویژگی های ساختاری نانومیله ها مورد مطالعه قرار گرفته است.

غلظت پیش ماده ها می تواند اشاره به افزایش قطر و طول نانوميله ها داشته باشد که با افزایش غلظت پیش ماده ها افزایش می یابد و همین طور می تواند اشاره به افزایش بلورینگی نانوميله ها داشته باشد که هرچه نانوميله ها افزایشی در قطر و طول شان رخ می دهد بلورینگی آنها نیز افزایش می یابد. همچنین چون سایر پیک های نمونه ها دارای شدت قابل توجهی نسبت به پیک اصلی نمی باشند می توان نتیجه گرفت که افزایش غلظت در محدوده ۱۰ الی ۵۰ میلی مولار تاثیری بر همراستایی نانوميله ها نخواهد گذاشت.

شکل ۲ تصاویر FE-SEM نانوميله ها با غلظت های مختلف را نشان می دهد. همان طور که از تصاویر مشاهده می شود نانوميله ها در همه غلظت ها دارای جهت مندی بالایی می باشند و افزایش غلظت پیش ماده ها تاثیری بر روی جهت مندی نانوميله ها نمی گذارد. این موضوع ادعایی که در مورد الگوی XRD نمونه ها داشتیم را تایید می کند. همچنین با افزایش غلظت، شاهد افزایش قطر و طول نانوميله ها می باشیم که این موضوع نیز در توافق با یافته های مربوط به XRD است. قطر و طول نانوميله ها با استفاده از نرم افزار Digimizer اندازه گیری و توزیع متوسط آنها توسط تابع توزیع لگاریتمی نرمال برازش شدند. قطر نانوميله ها به طور میانگین برای غلظت های ۱۰، ۳۰ و ۵۰ میلی مولار به ترتیب برابر با ۷۲، ۷۳/۶۶ و ۹۴/۹۷ نانومتر بدست آمدند. همچنین طول نانوميله ها به طور میانگین برای غلظت های ۱۰، ۳۰ و ۵۰ میلی مولار به ترتیب برابر با ۸۰۰/۵۶، ۱۱۲۲/۰۶ و ۱۲۶۳/۰۱ نانومتر بدست آمدند.

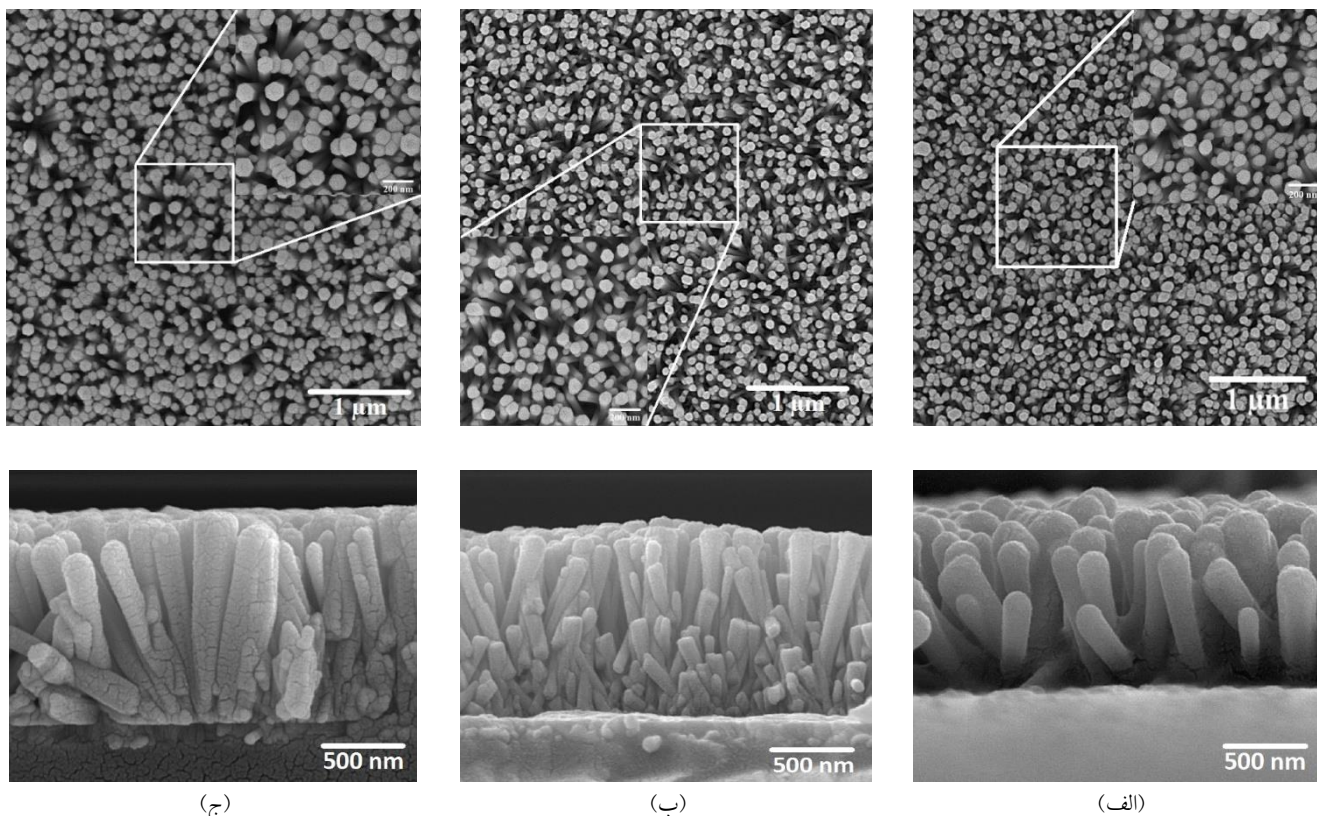


شکل ۱- الگوی XRD نانوميله های اکسید روی با غلظت های مختلف

موج ($\lambda = 1/0.6 \text{ \AA}$) در محدوده 2θ (۵ تا ۷۵ درجه) و کلیه مطالعات ریخت شناسی بر روی نمونه ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (MIRA3-TESCAN) صورت گرفت.

نتایج و بحث

شکل ۱ الگوی پراش پرتو X را برای نانوميله های اکسید روی با غلظت های ۱۰، ۳۰ و ۵۰ میلی مولار نشان می دهد. الگوها نشان دهنده ساختار ورتسایت شش گوش مطابق با کارت استاندارد با شماره ۱۶۶۳-۹۰۱-۹۶ می باشند. الگوهای XRD نشان می دهند که به جز فاز ZnO و ITO فاز دیگری وجود ندارد و همه نمونه ها بلوری است. فاز مربوط به ITO به سبب استفاده از زیرلایه ای شیشه ای با لایه ای نازک از ITO جهت رشد نانوميله ها ظاهر گردیده است. همچنین در هر سه الگوی XRD قله براگ (۰۰۲) مربوط به نانوميله های اکسید روی دارای شدت بیشینه نسبت به سایر قله ها می باشند. این می تواند بدین معنی باشد که نانوميله ها در راستای قله (۰۰۲) رشد یافته اند. و از آنجایی که این قله، راستایی در جهت C است، در نتیجه می توان ادعا کرد که نانوميله ها دارای جهت مندی بالا می باشند [۸، ۱۰، ۱۲، ۱۳]. اندازه بلورکها توسط رابطه شرر برای نمونه های با غلظت های ۱۰، ۳۰ و ۵۰ میلی مولار به ترتیب ۲۵/۳، ۳۴/۷ و ۳۷/۸ نانومتر تخمین زده شدند که نشان می دهد افزایش در غلظت، باعث افزایش در اندازه بلورک ها و به دنبال آن باعث افزایش در اندازه نانوميله ها خواهد شد. همچنین جهت مقایسه الگوهای XRD نمونه ها با یکدیگر از شکل ۱ کاملاً مشخص است که با افزایش غلظت پیش ماده ها، شدت قله (۰۰۲) افزایش می یابد. به صورتی که در نمونه با غلظت ۵۰ میلی مولار شاهد افزایش بیشتری در قله (۰۰۲) نسبت به سایر نمونه ها با غلظت های مختلف می باشیم. همچنین در نمونه با غلظت ۵۰ میلی مولار با رشد قله (۰۰۲) شاهد رشد قله های دیگر با شدت های ضعیفی همچون (۰۱۰)، (۰۱۱) و (۰۱۳) می باشیم. با مقایسه الگوهای XRD نمونه ها با یکدیگر می توان این طور بیان کرد که افزایش



شکل ۲- تصاویر FE-SEM و نمای عرضی از نانومیله‌ها با غلظت (الف) ۱۰، (ب) ۳۰ و (ج) ۵۰ میلی مولار

نتیجه گیری

نانومیله‌های اکسید روی با غلظت‌های مختلف به روش هیدروترمال رشد داده شدند. نتایج حاصل از XRD نشان دهنده جهت مندی و هم راستایی نانومیله‌ها است. همچنین با افزایش غلظت، قطر و طول نانومیله‌ها افزایش می‌یابد. تصاویر FE-SEM از نمونه نیز نتایج مربوط به الگوی XRD نمونه‌ها را تایید می‌کنند.

مرجع‌ها

- [۶] C.-H. Kwak, B.-H. Kim, C.-I. Park, S.-Y. Seo, S.-H. Kim, S.-W. Han, Structural and electrical properties of ZnO nanorods and Ti buffer layers, *Applied Physics Letters*, 96 (2010) 051908.
- [۷] S. Kurbanov, S.Z. Urolov, Z. Shaymardanov, T. Kang, Effect of ambient conditions on a violet emission band from ZnO nanorods, *Journal of Luminescence*, 197 (2018) 159-163.
- [۸] Y.-C. Yoon, K.-S. Park, S.-D. Kim, Effects of low preheating temperature for ZnO seed layer deposited by sol-gel spin coating on the structural properties of hydrothermal ZnO nanorods, *Thin Solid Films*, 597 (2015) 125-130.
- [۹] H.O. Chu, W. Quan, Y.-j. Shi, S.-g. Song, W.-g. Liu, Z. Shun, D. Gibson, Y. Alajlani, L. Cheng, Structural, optical properties and optical modelling of hydrothermal chemical growth derived ZnO nanowires, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 30 (2020) 191-199.
- [۱۰] L. Xu, X. Wang, L. Qian, Y. Zhu, X. Luo, W. Wang, X. Xu, J. Xu, The dependence of the optical properties of ZnO nanorod arrays on their growth time, *Optik*, 202 (2020) 163634.
- [۱۱] V. Gerbreder, M. Krasovska, E. Sledevskis, A. Gerbreder, I. Mihailova, E. Tamanis, A. Ogurcovs, Hydrothermal synthesis of ZnO nanostructures with controllable morphology change, *CrystEngComm*, 22 (2020) 1346-1358.
- [۱۲] M. Toe, N. Jusoh, S. Pung, K. Yaacob, A. Matsuda, W. Tan, S. Han, Effect of ZnO seed layer on the growth of ZnO nanorods on silicon substrate, *Materials Today: Proceedings*, 17 (2019) 553-559.
- [۱۳] S.-Y. Liu, T. Chen, J. Wan, G.-P. Ru, B.-Z. Li, X.-P. Qu, The effect of pre-annealing of sputtered ZnO seed layers on growth of ZnO nanorods through a hydrothermal method, *Applied Physics A*, 94 (2009) 775-780.

- [۱] H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto, T. Yao, Growth and characterization of Ga-doped ZnO layers on a-plane sapphire substrates grown by molecular beam epitaxy, *Journal of Crystal Growth*, 237 (2002) 538-543.
- [۲] B.G. Shohany, A.K. Zak, Doped ZnO nanostructures with selected elements-Structural, morphology and optical properties: A review, *Ceramics International*, 46 (2020) 5507-5520.
- [۳] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of applied physics*, 98 (2005) 11.
- [۴] P. Wagner, R. Helbig, Halleffekt und anisotropie der beweglichkeit der elektronen in ZnO, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 35 (1974) 327-335.
- [۵] S. Haffad, G. Cicero, M. Samah, Structural and electronic properties of ZnO nanowires: a theoretical study, *Energy Procedia*, 10 (2011) 128-137.

رشد و بررسی خواص فیزیکی بلورهای تری گلیسین سولفات خالص و آلاییده توسط کلسیم

وحدانی ، زهرا^۱؛ رضا قلی پور دیزجی، حمید^۲

^۱دانشکده فیزیک دانشگاه سمنان ، کیلومتر ۲ جاده دامغان، سمنان

^۲دانشکده فیزیک دانشگاه سمنان ، کیلومتر ۲ جاده دامغان، سمنان

چکیده

در کار حاضر بلور تری گلیسین سولفات (TGS) خالص و آلاییده توسط $0/5 M$ کلسیم به روش تبخیر آهسته ی محلول رشد داده شد. بلورهای رشد یافته توسط طیف نمایی تبدیل فوریه ی فرسرخ (FT-IR)، پراش اشعه ی ایکس (XRD) و طیف عبور نوری بررسی شد. گروه های عاملی موجود در بلورهای رشد یافته توسط طیف FT-IR تعیین شدند. آزمایش XRD نشان داد که بلور رشد یافته دارای ساختار مونوکلینیک می باشد. مقایسه شفافیت اپتیکی بلورهای رشد داده شده آشکار نمود که TGS آلاییده شفافیت اپتیکی بهتری نسبت به بلور TGS خالص برخوردار می باشد.

Growth and investigation of the physical properties of pure and calcium doped triglycine sulfate TGS crystals

Vahdani, Zahra; Rezagholipour Dizaji, Hamid

Faculty of Physics, Semnan University, Semnan

Abstract

In the present work, triglycine sulfate (TGS) and calcium doped TGS crystals were grown by slow evaporation technique. The grown crystals were investigated by FT-IR, XRD (X-ray diffraction), and optical transmission spectroscopy techniques. Comparison of the optical transmission of the grown crystals revealed that the doped TGS crystal had higher transmission than the pure one.

ماده TGS از واکنش گلايسين و اسيد سولفوریک به نسبت مولی 1:3 طی واکنش شیمیایی زیر تهیه شده است. [4]

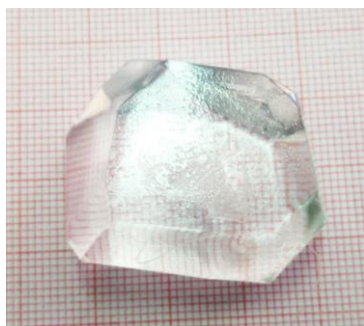


به منظور جلوگیری از تجزیه شدن نمک دمای محلول سنتز پایین تر از 50 درجه سانتی گراد در نظر گرفته شده است. بعد از آماده شدن محلول آن را به یک ظرف بزرگتر انتقال می‌دهیم تا فرآیند تبخیر با سرعت بیشتری انجام شود. پس از گذشت هفت روز حلال تبخیر شده و بلورها کنار هم تشکیل شدند. شکل 1 بلورهای اولیه TGS بدست آمده را نشان می‌دهد.



شکل 1: بلورهای اولیه TGS

بلورهای بدست آمده از فرآیند فوق در محلول آب دیونیزه حل شده و با توجه به منحنی حلالیت، محلول ابر اشباع TGS تهیه شد. محلول آماده شده پس از فیلتر شدن با کاغذ فیلتر به درون ظرفی وارد می‌شود، آنگاه روی ظرف با سلفون پوشیده شده و با ایجاد روزنه های کوچکی اجازه تبخیر به محلول داده می‌شود. بعد از گذشت تقریباً یک هفته بلورهای TGS در ته ظرف تشکیل می‌شوند. بهترین بلوردانه‌ها برای رشد بلور TGS انتخاب شد. برای تهیه بلور TGS یک بلور دانه با نخ نایلونی در ظرف حاوی TGS آویزان شد و مجدداً به روش فوق تبخیر صورت گرفت و بلوری که در شکل 2 نشان داده شده است ایجاد شد.



شکل 2: بلور TGS

در مرحله بعد به منظور تهیه CaSO_4TGS مقدار 0/136 گرم کلسیم به محلول اضافه شد بلوردانه در ظرف تعبیه شد و درون

مقدمه

رشد بلور به فرآیند شیمیایی همگن یا ناهمگنی که منجر به تشکیل ماده جامد همگن با چیدمان سه بعدی شود، گفته می‌شود. امروزه تک بلورها به دلیل خواص فیزیکی منحصر به فرد خود که در اثر نظم در ساختار آن‌ها به وجود می‌آید کاربردهای بسیاری در زمینه‌های اپتیکی، الکترونیکی و غیره پیدا کرده‌اند. بلورشناسی نحوه تشکیل بلورها، شکل و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مواد رشد داده شده را مورد بحث قرار می‌دهد.

امروزه روش‌های مختلفی برای رشد بلور استفاده می‌شود که با توجه به نوع و کیفیت بلور رشد داده شده می‌تواند سودمند واقع شده و در ساخت ادوات الکترونیکی و اپتیکی مورد استفاده قرار گیرند و اساس فناوری نوین را رقم زنند. رشد بلور نقش اساسی در توسعه فناوری‌هایی همچون سلول‌های فوتوولتایی و آشکارسازها و ساخت دیودهای نوری با طول عمر زیاد و ذخیره سازی انرژی و سلول‌های خورشیدی دارد [1].

رشد از فاز محلول در دمای پایین

این روش یکی از قدیمی ترین و وسیع ترین روش‌های رشد بلور محسوب می‌شود. از این روش برای موادی که قبل از رسیدن به نقطه ذوب تجزیه می‌شوند و گذار فازشان پایین تر از نقطه ذوب است و یا فشار بخار خیلی بالایی در نقطه ذوب دارند استفاده می‌شود. روش تبخیر یکی از روش‌های رشد در دمای پایین می‌باشد. در این روش دما ثابت است و اجازه تبخیر شدن به حلال داده می‌شود. مزیت این روش این است که بلور در دمای ثابتی رشد می‌کند. این روش تنها روشی است که می‌توان با آن موادی که پایداری ضریب دمایی خیلی کمی دارند را رشد داد. از روش تبخیر برای رشد موادی که دارای قابلیت انحلال بالا و ضریب دمایی مثبت کوچک هستند استفاده می‌شوند [2].

روش آزمایش

بلور TGS از جمله مواد فرو الکتریک است. این ماده در زمینه های مختلف از جمله خازن ها و آشکار ساز های فرسوخ کاربرد گسترده ای دارد [3].

به منظور سنتز ماده TGS به داشتن گلايسين و اسيد سولفوریک نیاز است که فرآیند تهیه آن بصورت زیر است.

TGS خالص در 28.28 قرار داد. ثابت های شبکه بلوری در TGS-Ca نسبت به TGS خالص افزایش یافته است. اما زاویه مونوکلینیک در نمونه ناخالص کاهش یافته است. افزایش ثلثت های شبکه حکایت از استقرار اتم های کلسیم در داخل شبکه بلوری می کند که منجر به بزرگتر شدن آن گردیده است. همچنین در شکل (b) افزایش شدت قله ها و یک قله جدید مشاهده شد که همانند مطالعات مشابه این امر به دلیل حضور یون کلسیم بوده است. [5]

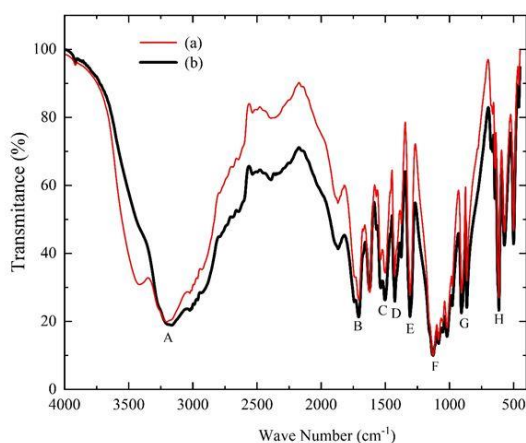
ثابت های شبکه بلوری نمونه TGS-Ca و TGS خالص به کمک این طیف اندازه گیری شد که در جدول 1 نشان داده شده است.

جدول 1: مقادیر ثابت های شبکه

| نمونه | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) | Volume(Å ³) |
|-------------------------------------|-------|--------|-------|-------------|-------------------------|
| TGS | 9.400 | 12.630 | 5.730 | 110.350 | 637.430 |
| TGS – 0.5 % CaSO ₄ | 9.419 | 12.647 | 5.735 | 110.260 | 639.810 |

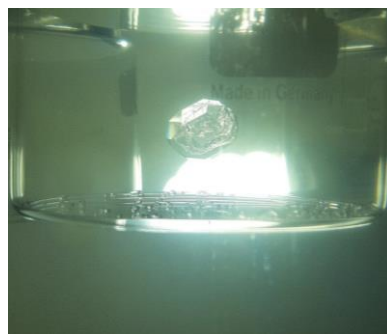
طیف تبدیل فوریه فرو سرخ

به منظور شناخت ساختار شیمیایی و تعیین پیوند های به وجود آمده در بلور های رشد یافته، آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ انجام شد. شکل 5 مقایسه بین نمودار FTIR مربوط به بلور TGS-Ca و بلور TGS خالص را نشان می دهد.



شکل 5: طیف FTIR (a) نمونه به همراه افزودنی کلسیم 0.5 mol % و (b) نمونه TGS خالص.

حمام آبی مجهز به کنترل کننده دما با دقت 0/01 درجه سانتی گراد، در دمای 28 درجه سانتی گراد قرار داده شد و پس از 10 روز بلور TGS-Ca که در شکل 3 نشان داده شده است بدست آمد.



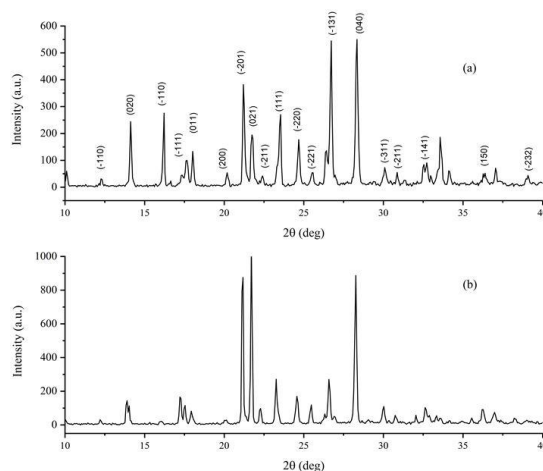
شکل 3: بلور TGS-Ca در حال رشد در حمام آبی مجهز به کنترل کننده دما

نتایج و بحث

در این بخش به منظور بررسی خواص ساختاری و کیفیت بلور های رشد یافته آنالیزهای طیف سنجی اشعه ایکس، طیف سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ و طیف سنجی عبور نوری بر روی نمونه صورت گرفت که در ادامه به شرح آن می پردازیم.

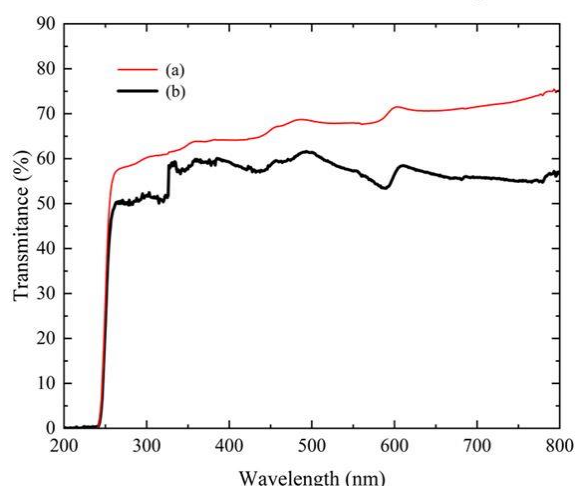
تحلیل داده های آنالیز اشعه ایکس توسط نرم افزار ایکسپرت صورت گرفت. الگوی ایجاد شده در تطابق خوبی با **pdfcard** به شماره **00-014-0873** بود. شکل 4 طیف XRD بلور TGS

و TGS-Ca را نمایش می دهد.



شکل 4: طیف XRD (a) نمونه خالص TGS و (b) TGS به همراه افزودنی کلسیم.

در شکل فوق (b)، قله ها نسبت به (a) کمی به چپ منتقل شده اند، برای مثال قله (040) برای بلور TGS-Ca روی محور 2θ مقدار 28/33 را نشان می دهد، درحالی که این قله در



شکل 6: طیف عبوری بلور TGS (a) به همراه افزودنی کلسیم (b) خالص.

نتیجه گیری

بلور تری گلاسین سولفات از جمله مواد فروالکتریک است. از کاربرد های این بلور میتوان به آشکار سازهای مادون قرمز و ابزار های اکتشافات زمین شناسی و همچنین در دوربین های مادون قرمز و تلسکوپ های پیشرفته نجومی به عنوان یک سنسور حساس اشاره کرد. [6] در این پژوهش بلور TGS و TGS-Ca رشد داده شد. آزمایش های لازم برای بررسی کیفیت بلور های رشد یافته مانند طیف سنجی اشعه ایکس، طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ و طیف سنجی شفافیت نوری برای هر دو نمونه انجام گردید. طیف سنجی اشعه ایکس برای هر دو نمونه ساختار مونوکلینیک شناسایی و مقادیر ثابت های شبکه گزارش شد. طیف FTIR نمونه ها وجود گروه های عاملی در هر دو نمونه را که کاملاً شبیه یکدیگر بودند نشان داد. مشخصه یابی UV نشان داد که نمونه همراه با افزودنی در تمام طیف مرئی و IR عبور بهتری نسبت به نمونه خالص دارد.

مرجع ها

- [1] G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad, M. Dudley and Eds. "Springer Handbook of Crystal Growth", Springer Press (2010).
- [2] R. Renugadevi et al./ *Elixir Crystal Growth* 55A (2013) 13033-13035
- [3] G. Jayaprakash, B. Narayana Moolya, and K. Ravindraswami AIP Conference Proceedings. Vol. 1942. No. 1. AIP Publishing LLC, 2018.
- [4] Khanum, Farhana, and Jiban Podder. "Synthesis, Growth, and Electrical Transport Properties of Pure and Li⁺SO₄-Doped Triglycine Sulphate Crystal." *International Journal of Optics* 2012 (2012).
- [5] Ghane-Motlagh, R., J. Fammels, A. N. Danilewsky, U. Pelz, and P. Woias. "Effect of surfactants on the growth and characterization of triglycine sulfate crystals." *Journal of Crystal Growth* 563 (2021): 126081 (2021)
- [6] Upadhyay, T. Ch, and Ashish Nautiyal. "Theoretical study of ferroelectric triglycine sulphate (TGS) crystal in external electric fields." *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy* 6 (2013): 54-65.

طیف های دو نمونه کاملاً نظیر یکدیگرند، با این تفاوت که در طیف بلور TGS-Ca، به دلیل حضور افزودنی کلسیم و به خصوص نقش تعیین کننده یون Ca^{2+} شبکه بلوری، نوارها باریک تر و قله ها تیز تر شده اند. نوع پیوند های تشکیل شده را در جدول 2 مشاهده می کنید.

جدول 1: جدول هم بستگی عناصر

| قله | TGS | TGS-Ca | نوع پیوند |
|-----|------|--------|---|
| A | 3146 | 3211 | ارتعاشات کششی NH_3 |
| B | 1703 | 1707 | حرکت کششی C-O |
| C | 1498 | 1507 | ارتعاش خمشی متقارن و پاد متقارن COO^- |
| D | 1428 | 1420 | ارتعاشات خمشی متقارن و پاد متقارن COO^- |
| E | 1313 | 1305 | ارتعاشات پیچشی CH_2 |
| F | 1128 | 1128 | پیوند C-N |
| G | 907 | 911 | ارتعاشات کششی C-C |
| H | 620 | 614 | نوسان پیچشی NH_3 |

طیف سنجی عبور نوری

برای نمونه خالص و نمونه همراه با افزودنی مقدار عددی طول موج قطع ($\lambda_{cut-off}$) 242 nm است که در آن جذب قوی اتفاق می افتد. این نشان می دهد که با اضافه کردن کلسیم به بلور TGS این قطع شدگی به ازای طول موج های کمتر از 242 nm تغییر پیدا نمی کند. همچنین به دلیل مشارکت یون کلسیم در سطح شبکه بلوری، درصد عبور در ناحیه فرابنفش تا فروسرخ افزایش یافته است. شکل 6 طیف عبور دو نمونه را نمایش می دهد.

بررسی اثر سوخت در اندازه نانوذرات $Zn_{1-x}Cu_xO$ تهیه شده به روش سل-ژل خوداحتراقی به منظور استفاده از آنها در ساخت نانوسیال‌های هیبریدی

آهانگپور، آمنه*^۱؛ شاخی، امل^۲؛ فرید، منصور^۳

^{۱،۲،۳}گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، جمهوری اسلامی ایران

چکیده

در این تحقیق، نانوذرات ZnO ، CuO و $Zn_{1-x}Cu_xO$ به روش سل-ژل خوداحتراقی با استفاده از گلیسین به عنوان سوخت با نسبت‌های مولی مختلف یون فلزی گلیسین ساخته شدند. به منظور ساخت نانوذرات آلایش یافته $Zn_{1-x}Cu_xO$ مقادیر مختلف $X = 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.07, 0.08$ مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج الگوی پراش پرتو ایکس نشان دادند که در مقادیر $X = 0.02, 0.03$ جانشین‌سازی اتم‌های مس با اتم‌های روی به طور کامل انجام شده است ولی از $X = 0.04$ به بعد قله مس در الگوی پراش پرتو ایکس ظاهر شده و با افزایش X رشد کرده است. بنابراین مقدار $X = 0.03$ به عنوان حد حلالیت برای ساخت نانوذرات آلایش یافته $Zn_{1-x}Cu_xO$ بدست آمد.

واژه های کلیدی: سل-ژل خوداحتراقی، گلیسین، اکسیدروی، اکسید مس، نانوسیال.

Investigation of the effect of fuel on the size of $Zn_{1-x}Cu_xO$ nanoparticles synthesized by sol-gel auto-combustion method in order to prepare hybrid nanofluids

Ahangarpour, Ameneh*¹; Shakhi, Amal²; Farbod, Mansoor³

^{1,2,3} Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, I.R.Iran

Abstract

In this study ZnO , CuO and $Zn_{1-x}Cu_xO$ nanoparticles were fabricated by sol-gel auto-combustion method using glycine as fuel with different molar ratios of metal ions / glycine. In order to fabricate the $Zn_{1-x}Cu_xO$ doped nanoparticles, different values of $X = 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.07, 0.08$ were investigated. The X-ray diffraction pattern results showed that for $X = 0.02, 0.03$, the substitution of copper atoms for zinc atoms has been done completely but for $X = 0.04$, the copper peak appeared in the X-ray diffraction pattern and increased with increasing of X . Therefore, $X = 0.03$ was obtained as the Solubility limit for the fabrication of $Zn_{1-x}Cu_xO$ doped nanoparticles.

Keywords: sol-gel auto-combustion, glycine, zinc oxide, copper oxide, nanofluid.

PACS No 81

شد. جهت بهبود خواص حرارتی نانوسیال‌ها افزودنی‌های متنوعی از جمله نانوذرات فلزی، اکسیدهای فلزی و یا نانولوله‌های کربنی در سیال‌های پایه پخش می‌شوند. اگر در تهیه نانوسیال‌ها، بیش از یک نانوافزودنی یا بیش از یک نوع سیال پایه استفاده شود، نانوسیال را نانوسیال هیبریدی می‌نامند. از جمله اکسیدهای فلزی مورد استفاده در تهیه

مقدمه

فناوری نانو توانایی ساخت، کنترل و استفاده از مواد در ابعاد نانومتری است. نانوسیال‌ها، سیال‌های انتقال حرارت با خواص ترموفیزیکی و بازده انتقال گرمای افزایش یافته هستند که شامل یک سیال پایه به همراه نانوذرات معلق شده در آن می‌باشند. اصطلاح نانوسیال توسط چوی^۱ در سال ۱۹۹۵ ابداع

¹ Choi

* ایمیل نویسنده مسئول:

a.ahangarpour@scu.ac.ir

یکنواخت شدن و تشکیل سل توسط هم‌زن مغناطیسی، هم-زده شد. برای بقیه نسبت‌ها نیز به‌همین روش به‌منظور تهیه هر کدام از نانوذرات، مقدار دلخواه از نیترات فلزی مورد نظر را برداشته و مقدار گلاسیسین را با استفاده از روابط استوکیومتری به‌دست می‌آوریم. سپس جهت تشکیل ژل، نمونه تحت دور ثابت هم‌زن مغناطیسی تا دمای $100^{\circ}C$ حرارت داده شد. ادامه دادن حرارت‌دهی، منجر به فرآیند احتراق شده و محصول پودری به‌دست آمد. نهایتاً پودر حاصله به‌خوبی آسیا شده و در کوره به مدت ۴ ساعت در دمای $500^{\circ}C$ حرارت‌دهی شد. با توجه به اینکه مشاهده شد در نسبت ۱:۱ میانگین اندازه ذرات کوچک‌تر و توزیع اندازه ذرات یکنواخت‌تر است، بنابراین به منظور ساخت نانوذرات آلایش یافته $Zn_{1-x}Cu_xO$ نسبت ۱:۱ برای نسبت مولی یون فلزی/گلاسیسین مورد استفاده قرار گرفت و روش قبلی تکرار شد. همچنین به‌منظور یافتن حد حلالیت جهت آلایش نانوذرات اکسیدروی با اتم‌های مس مقادیر مختلف ۰/۰۸ و $X = 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.07$ مورد بررسی قرار گرفتند.

بحث و نتایج

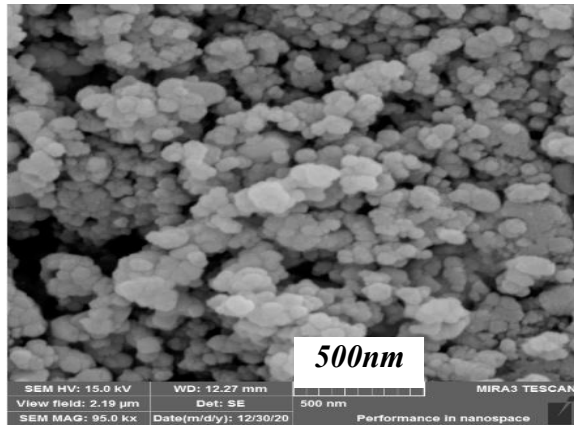
به‌منظور بررسی ساختار و خلوص فازی نمونه‌های تشکیل شده از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نانوذرات ZnO با نسبت‌های مولی مختلف یون روی/گلاسیسین را نشان می‌دهد. می‌توان ملاحظه کرد که برای تمامی نمونه‌های تشکیل شده، طیف بدست آمده نشان دهنده ساختار وورتسایت شش ضلعی اکسیدروی است که با کارت استاندارد (JCPDS No. 05-0664) مطابقت دارد و هیچ‌گونه قله اضافه‌ای مشاهده نمی‌شود. شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نانوذرات CuO با نسبت‌های مولی مختلف یون مس/گلاسیسین را نشان می‌دهد. در این شکل نیز ملاحظه می‌گردد که برای تمامی نمونه‌های تشکیل شده، طیف بدست

نانوسیال‌ها، ZnO و CuO هستند. ZnO دارای رسانش گرمایی $32.9 W/m.K$ و CuO دارای رسانش گرمایی $21 W/m.K$ می‌باشند که در مقایسه با رسانش گرمایی سیال‌های پایه (آب، اتیلن‌گیکول و روغن) بسیار بالاتر است [۲۰]. ZnO یکی از اکسیدهای فلزی پرکاربرد و یک نیم‌رسانای نوع n می‌باشد که از نظر شیمیایی و حرارتی پایدار و دارای گاف نواری $3.37 eV$ است. CuO نیز یکی از اکسیدهای فلزی مورد توجه است که نیم‌رسانای نوع P و دارای گاف نواری $1.85 eV$ می‌باشد. یکی از راه‌های بهبود خواص اکسیدهای فلزی، جانشین‌سازی اتم‌های فلزی با یکدیگر است. از جمله می‌توان اتم‌های Zn را در اکسیدروی با اتم‌های Cu جانشین نمود و خواص ماده را تغییر داد [۳]. در مقالات متعدد از نانوذرات ZnO و CuO و ترکیب آن‌ها جهت ساخت نانوسیال‌های هیبریدی استفاده شده است ولی در هیچ‌کدام از مقاله‌ها، نانوذرات آلایش یافته در تهیه نانوسیال‌ها مورد استفاده قرار نگرفته‌اند. به‌همین دلیل در این تحقیق نانوذرات آلایش یافته $Zn_{1-x}Cu_xO$ نیز ساخته شده‌اند تا جهت تهیه نانوسیال‌ها در تحقیقات آینده مورد استفاده قرار گیرند.

کارهای آزمایشگاهی

در این تحقیق جهت تهیه نانوذرات ZnO ، CuO و $Zn_{1-x}Cu_xO$ از روش سل-ژل خوداحتراقی و پیش‌ماده‌های نیترات روی شش آبه $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و نیترات مس سه آبه $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ به‌همراه گلاسیسین $C_2H_5NO_2$ به‌عنوان سوخت (جهت احتراق) استفاده شد. نسبت‌های مولی مختلف یون فلزی/گلاسیسین به صورت نسبت‌های ۱:۱، ۱:۲، ۱:۴، ۱:۶ و ۳:۴ برای ساخت نانوذرات ZnO و CuO مورد بررسی قرار گرفتند. برای تهیه نانوذرات روی با نسبت ۱:۱ مقدار $5/877$ گرم از نیترات روی را برداشته و با $1/483$ گرم گلاسیسین (برای تهیه نانوذرات مس با نسبت ۱:۱ مقدار $4/086$ گرم از نیترات مس را با $1/299$ گرم گلاسیسین) را با یکدیگر ترکیب کرده و پس از افزودن آب، نمونه جهت

هستند لذا نمونه با بیشترین میزان سوخت یعنی نسبت ۱:۱ به عنوان نمونه بهینه در نظر گرفته شد. شکل ۳ تصویر *FESEM* مربوط به نانوذرات اکسیدروی و شکل ۴ تصویر *FESEM* مربوط به نانوذرات اکسیدمس را نشان می‌دهند.

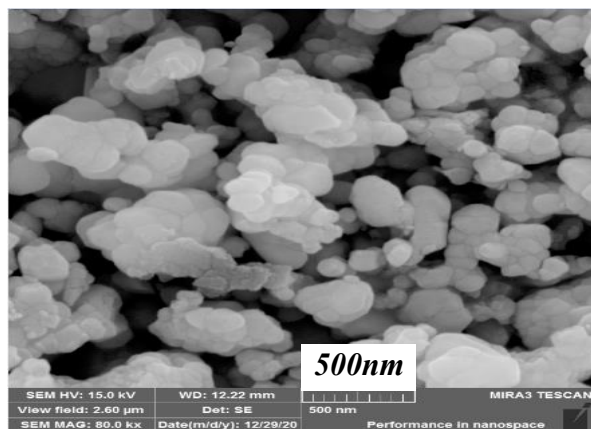


شکل ۳- تصویر *FESEM* نانوذرات اکسیدروی با نسبت مولی یون روی/گالاسین ۱:۱

جدول ۱: میانگین اندازه ذرات برای نمونه‌های اکسیدروی با نسبت-

های مولی مختلف یون روی/گالاسین

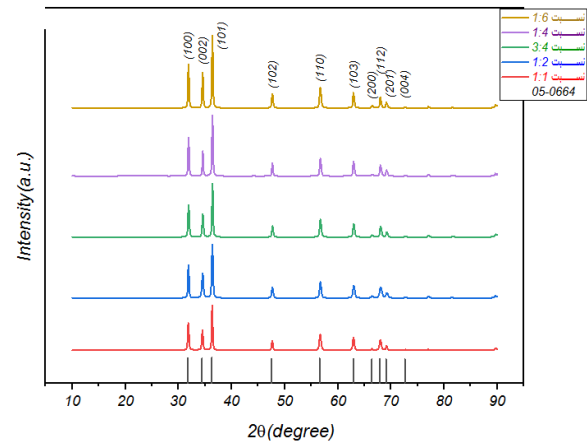
| نسبت مولی | ۱:۱ | ۱:۲ | ۳:۴ | ۱:۴ | ۱:۶ |
|--------------------------|------|-------|-----|-----|--------|
| میانگین اندازه ذرات (nm) | ۴۴ | ۵۵ | ۶۵ | ۸۸ | ۹۴ |
| محدوده اندازه ذرات (nm) | ۹-۸۹ | ۱۹-۸۵ | ۱۱۸ | ۲۸۳ | ۲۵-۲۱۴ |
| | | | ۲۸- | ۳۰- | |



شکل ۴- تصویر *FESEM* نانوذرات اکسیدمس با نسبت مولی یون

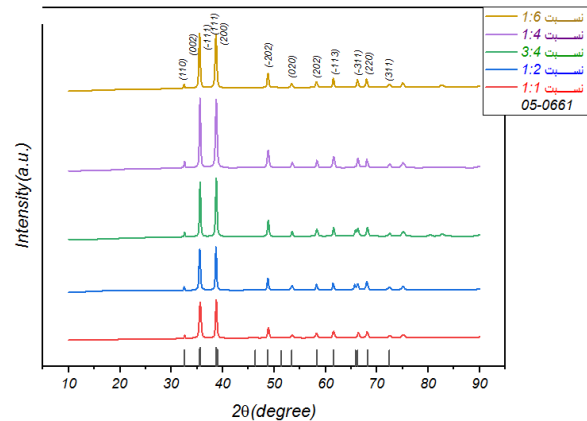
مس/گالاسین ۱:۱

آمده با کارت استاندارد (*JCPDS No. 05-0661*) مطابقت دارد و هیچ گونه قله اضافه‌ای مشاهده نمی‌شود.



شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نانوذرات اکسیدروی با

نسبت‌های مولی مختلف یون روی/گالاسین

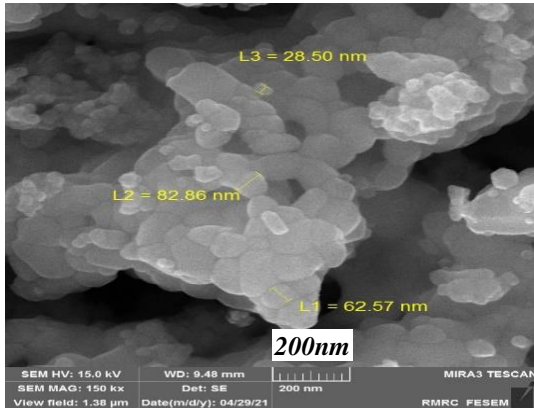


شکل ۲: الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نانوذرات اکسیدمس با

نسبت‌های مولی مختلف یون مس/گالاسین

به منظور بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌های تشکیل شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (*FESEM*) استفاده شد. میانگین اندازه ذرات نمونه‌ها با استفاده از نرم-افزار دیجی‌مایزر اندازه‌گیری شدند که مقادیر مربوط به نانوذرات اکسیدروی در جدول ۱ و مقادیر مربوط به نانوذرات اکسیدمس در جدول ۲ آورده شده‌اند. برای هر دو نوع نانوذرات، نتایج نشان دادند که با افزایش میزان سوخت مورفولوژی ذرات کروی و یکنواخت‌تر و میانگین اندازه ذرات نیز کوچک‌تر می‌شود. با توجه به اینکه جهت ساخت نانو سیال‌ها، ذرات کوچک‌تر به دلیل پایداری بهتر، مناسب‌تر

شوند. بنابراین مقدار $X = 0.3$ به‌عنوان حد حلالیت برای ساخت نانوذرات آلایش یافته $Zn_{1-x}Cu_xO$ در نظر گرفته شد. شکل ۶ تصویر FESEM از نانوذرات آلایش یافته $Zn_{0.98}Cu_{0.02}O$ را نشان می‌دهد.



شکل ۶: تصویر FESEM مربوط به نانوذرات آلایش یافته $X=0/02$

نتیجه‌گیری

در این تحقیق نانوذرات ZnO ، CuO و $Zn_{1-x}Cu_xO$ به روش سل-ژل خوداحتراقی تهیه و اثر سوخت بر اندازه آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق میزان سوخت (گلاسیسین) نسبت به یون‌های فلزی به‌گونه‌ای تنظیم شد که با افزایش نسبت مولی سوخت به یون فلزی، اندازه نانوذرات کاهش می‌یابد. همچنین مقدار $X = 0.3$ به‌عنوان حد حلالیت برای ساخت نانوذرات آلایش یافته $Zn_{1-x}Cu_xO$ بدست آمد.

مرجع‌ها

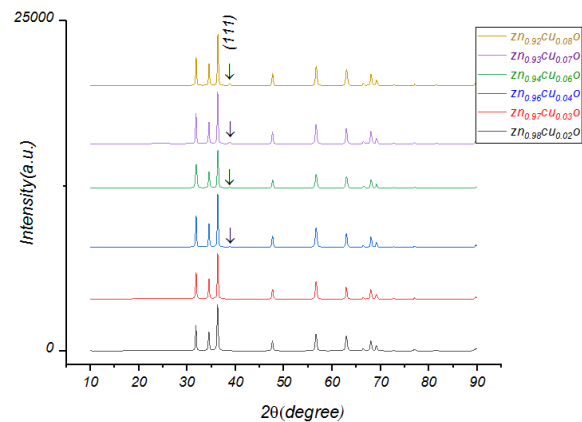
- [1] M. Gupta, V. Singh, S. Kumar, S. Kumar, N. Dilbaghi, and Z. Said; "Up to date review on the synthesis and thermophysical properties of hybrid nanofluids"; *Journal of Cleaner Production* **190**, (2018) 169-192.
- [2] P. K. Das; "A review based on the effect and mechanism of thermal conductivity of normal nanofluids and hybrid nanofluids"; *Journal of Molecular Liquids* **240**, (2017) 420-446.
- [3] R. Elilarassi and G. Chandrasekaran; "Structural, optical and electron paramagnetic resonance studies on Cu-doped ZnO nanoparticles synthesized using a novel auto-combustion method"; *Journal of Materials Science* **7**, No. 2 (2013) 196-201.
- [4] M. Mittal, M. Sharma, and O. Pandey; "UV-Visible light induced photocatalytic studies of Cu doped ZnO nanoparticles prepared by co-precipitation method"; *Solar Energy* **110**, (2014) 386-397.

جدول ۲: میانگین اندازه ذرات برای نمونه‌های اکسیدمس با نسبت‌های

مولی مختلف یون مس/گلاسیسین

| نسبت مولی | ۱:۱ | ۱:۲ | ۳:۴ | ۱:۴ | ۱:۶ |
|--------------------------|--------|-----|-----|-----|-----|
| میانگین اندازه ذرات (nm) | ۸۱ | ۸۶ | ۹۱ | ۹۷ | ۱۱۱ |
| محدوده اندازه ذرات (nm) | ۲۵-۲۱۴ | ۳۳۶ | ۲۹۵ | ۲۷۶ | ۳۳۹ |
| | | ۱۹ | ۱۲- | ۱۸- | ۳۰ |

به‌منظور ساخت نانوذرات آلایش یافته $Zn_{1-x}Cu_xO$ نسبت ۱:۱ برای نسبت مولی یون فلزی/گلاسیسین و همچنین به منظور یافتن حد حلالیت جهت آلایش نانوذرات اکسیدروی با اتم‌های مس مقادیر مختلف 0.3 ، 0.4 ، 0.6 ، 0.7 و 0.8 مورد بررسی قرار گرفتند. شکل ۵ الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود برای $X = 0.2$ ، 0.3 و 0.4 هیچ‌گونه قله اضافه‌ای که حاکی از حضور فلز مس یا اکسیدمس باشد، در الگوی XRD ایجاد نشده است که این امر نشان از جانشین‌سازی کامل اتم‌های مس با اتم‌های روی دارد. در حالی‌که از $X = 0.4$ قله کوچکی حوالی $2\theta = 38^\circ$ ظاهر شده است که مربوط به صفحه بلوری (۱۱۱) اکسیدمس است و با افزایش مقدار X در نمونه‌های بعدی رشد کرده است.



شکل ۵: الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه‌های آلایش یافته.

وجود قله اضافه بیانگر این مطلب است که برای نمونه‌های مربوط به مقادیر $X = 0.4$ و بالاتر، اتم‌های مس به‌طور کامل نمی‌توانند جانشین اتم‌های روی در شبکه اکسیدروی

اثر رشد نقاط کوانتومی ZnSe و نیز تشکیل پوسته ZnS بر نورتایی آنها

ابراهیمی، سعید؛ سوری، داریوش

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه ملایر، ملایر

چکیده

در این پژوهش، سنتز نقاط کوانتومی ZnSe و هسته-پوسته ZnSe@ZnS توسط رویکرد آبی فتوشیمیایی میکروویو-همراه با عامل پوششی تیوگلیکلیک اسید انجام شد؛ سپس، هسته‌های ZnSe تحت تابش میکروویو (MWIR) قرار گرفتند که منجر به افزایش میانگین اندازه آنها شد. آنالیز XRD نشان داد که نقاط کوانتومی دارای فاز مکعبی زینک بلند بوده و میانگین اندازه بلورکها $1.63-2.19$ nm تخمین زده شد. دریافته شد که این نقاط کوانتومی گسیل PL را در محدوده 435-533 nm نشان می‌دهند و به طور کلی شدت قله‌های PL با MWIR افزایش می‌یابد. با ایجاد پوسته ZnS حول هسته ZnSe بدون تابش میکروویو، شدت قله‌های نورتایی در هر دو گسیل لبه نواری و حالات تله‌ای کاهش یافتند. در حالی که این پوشش، برای هسته ZnSe رشد یافته با تابش میکروویو گسیل لبه نواری را افزایش و گسیل حالات تله‌ای را کاهش داد. با توجه به محدوده نورتایی و سمیت پایین این نقاط کوانتومی، آنها می‌توانند گزینه‌های امیدوارکننده‌ای جهت کاربرد در زیست حسگرهای نوری باشند.

The effect of growth of ZnSe quantum dots and also the formation of ZnS shell on their photoluminescence

Ebrahimi, Saeed; Souri, Dariush

Department of Physics, Faculty of science, Malayer University, Malayer

Abstract

In this research, synthesis of ZnSe and ZnSe@ZnS core-shell quantum dots (QDs) was performed by photochemical aqueous microwave-assisted approach with Thioglycolic acid capping agent; then, the ZnSe cores were exposed to microwave irradiation (MWIR) in which led to increase their average size. XRD analysis indicated that the quantum dots had cubic zinc blend phase and the average size of crystallites was estimated to 1.63-2.19 nm. It was found that these quantum dots exhibit PL emission within the range of 435-533 nm and generally, PL peaks intensities increases by MWIR. Both the band edge and trap states emission were reduced by creating ZnS shell around the ZnSe core without MWIR. While this coating, increased the band edge emission and reduced the trap states emission for the ZnSe core grown by MWIR. Due to luminescence range and low toxicity of this quantum dots, they can be promising candidates for use in optical biosensors.

PACS No. 61, 78, 81

آزادسازی کنترل شده هسته، کاهش مصرف مواد گرانبها و غیره است. نانوذرات هسته-پوسته به طور گسترده در کاربردهای مختلفی مانند زیست پزشکی و دارویی، کاتالیز، الکترونیک، ایجاد بلورهای فوتونیک مورد استفاده قرار می‌گیرند. به ویژه در زمینه پزشکی از این ذرات اغلب به منظور تصویربرداری زیستی، رهایش کنترل شده دارو، دارورسانی هدفمند، برچسب سلولی و کاربردهای مهندسی بافت استفاده می‌شود [۵]. متداول است که وقتی نقاط کوانتومی ZnSe توسط ZnS با گاف نواری پهن‌تر پوشیده می‌شوند، خواص نوری بهبود و سمیت آنها کاهش می‌-

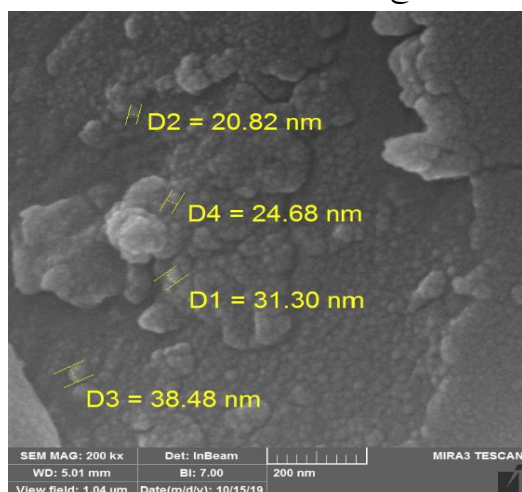
مقدمه

در بین سلنیدها، سلنیدروی (ZnSe) به دلیل مزایایی از قبیل کم هزینه بودن، فلز غیر سمی، خاصیت ضد باکتریایی و گاف نواری حدود 3.45 eV در حالت نانو، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است [۳ و ۷]. ZnSe به دلیل انرژی بستگی اکسایتونی بالا (21 meV) در دمای اتاق، دارای ویژگی نورتایی (PL) بوده و قابلیت استفاده‌های عملی را دارد [۴]. هدف از ایجاد پوسته روی ذرات، اصلاح سطح، توانایی افزایش عاملیت، پایداری و پراکندگی،

تشکیل پوسته حول هسته‌های ZnSe با/بدون تابش مایکروویو، محلول اخیر به 30 ml از محلول‌های کلئیدی هسته‌های سنتز شده در مرحله الف، اضافه گردیده و TGA به محلول حاصل افزوده می‌شود. سپس pH محلول روی 9 تنظیم شده و به مدت 90 دقیقه در معرض تابش نور UV قرار می‌گیرد تا نقاط کوانتومی ZnSe@ZnS با اندازه هسته‌های متفاوت تشکیل شوند.

نتایج و بحث

شکل ۱ به صورت نوعی تصویر FESEM هسته-پوسته‌های ZnSe@ZnS با MWIRT=6 min را نشان می‌دهد که بیانگر شکل کروی و توزیع اندازه تقریباً یکنواخت نانوذرات است.



شکل ۱: تصویر FESEM هسته-پوسته‌های ZnSe@ZnS سنتز شده در MWIRT = 6 min

الگوهای XRD نقاط کوانتومی سنتز شده، در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. موقعیت قله‌های اصلی نانوذرات ZnSe نمایانگر یک ساختار مکعبی زینک بلند است که در مرجع استاندارد (JCPDS No. 05-0566) قابل مشاهده است [۷]. با بهره‌گیری از رابطه دبای شرر برای هر سه قله، میانگین اندازه نانوبلورها برای ZnSe بدون و با تابش مایکروویو به ترتیب، 1.70 و 2.19 نانومتر و برای ZnSe@ZnS بدون و با تابش مایکروویو بر هسته آن، به ترتیب 1.63 و 1.93 نانومتر است که مؤید رشد بلورکها با تابش مایکروویو می‌باشد. همچنین با ایجاد پوشش روی هسته‌ها، اندکی میانگین اندازه بلورکها کاهش یافته است که این می‌تواند به دلیل شکسته شدن برخی پیوندهای TGA تحت تابش نور UV و جداسازی یون‌های S از سطح ذرات باشد [۷].

یابد [۶]. در این پژوهش، ابتدا نقاط کوانتومی ZnSe با روش آبی-فوتوشیمیایی سنتز شده و سپس با استفاده از تابش مایکروویو به مدت 6 دقیقه (MWIRT=6 min)، رشد داده شده‌اند. رشد نانوبلورها با این روش علاوه بر سریع بودن، می‌تواند منجر به افزایش بلورینگی، کاهش کرنش و نیز نابجایی شبکه‌ای شود [۷]. در مرحله بعد، هسته-پوسته‌های ZnSe@ZnS با و بدون رشد هسته، ساخته شده و در نهایت اثر تابش مذکور و همچنین پوشش ZnS روی خواص نورتایی مورد بررسی و تحلیل قرار گرفته‌اند.

بخش آزمایشگاهی

جزئیات سنتز در مرجع [۷] وجود دارد و در این بخش روش تهیه نقاط کوانتومی مورد نظر به طور مختصر ذکر می‌گردد.

الف) سنتز نقاط کوانتومی ZnSe و رشد آن‌ها تحت تابش مایکروویو:

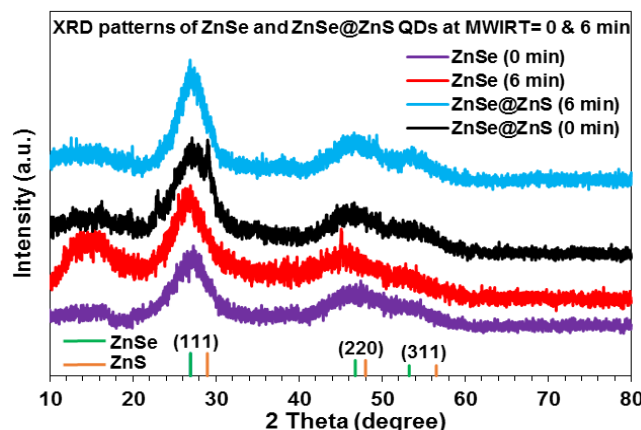
برای سنتز محلول کلئیدی نقاط کوانتومی ZnSe در مرحله نخست، منبع یون سلنیوم از ترکیب پودر سلنیوم و سدیم بوروهیدرید تحت شارش گاز آرگون تهیه می‌شود. سپس، منبع یون روی، با استفاده از پودر استات روی به دست آمده و جهت ممانعت از کلوخه‌ای شدن ذرات، عامل پوششی تیوگلیکولیک اسید (TGA) به محلول افزوده می‌گردد. پس از تنظیم pH این محلول روی 11.2، مرحله تهیه منبع یون روی به پایان می‌رسد. در نهایت دو منبع یون سلنیوم و روی، تحت شارش گاز آرگون با یکدیگر ترکیب شده و به این ترتیب نقاط کوانتومی ZnSe تشکیل می‌شوند. به منظور بررسی اثر تابش مایکروویو، محلول کلئیدی مذکور، به مدت 6 دقیقه در معرض تابش مایکروویو قرار می‌گیرد. **ب) سنتز نقاط کوانتومی ZnSe@ZnS با اندازه هسته‌های متفاوت:**

در این مرحله، برای تهیه منبع یون گوگرد مقدار 0.117 g سدیم تیوسولفات ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) در 7.5 ml آب یون زدوده حل شده و 80 دقیقه تحت تابش نور UV قرار می‌گیرد. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ماده‌ای حساس به تابش نور UV بوده و تحت این تابش برخی گونه‌های S جداسازی و ایجاد می‌شوند. سپس به منظور تهیه منبع یون روی، 0.033 g استات روی در 7.5 ml آب یون زدوده حل شده و دو منبع یون مذکور با هم ترکیب می‌شوند. در ادامه برای

مطابق با جدول ۱، با تابش میکروویو لبه جذب نقاط کوانتومی ZnSe و ZnSe@ZnS انتقال فرمزی را در مقادیر لبه جذب نمونه‌ها نشان می‌دهد که می‌تواند ناشی از افزایش اندازه ذرات و کاهش محدودیت کوانتومی باشد. همچنین با ایجاد پوشش روی هسته‌ها نیز لبه جذب به سمت طول موج‌های بلندتر منتقل شده است [۷].

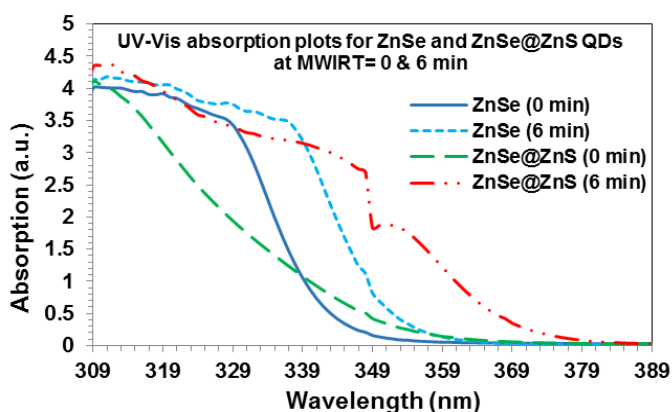
همانطور که مشاهده می‌شود طیف PL دارای یک گسیل در نزدیکی لبه جذب (نشر اکسایتونی) با قله‌ای تیز واقع در حدود 436 nm و یک گسیل نواری (ناشی از نشر جفت پذیرنده-بخشنده (DAP)) با قله‌ای پهن واقع در حدود 510 nm می‌باشد. تهی جای Zn به عنوان پذیرنده و بین شبکه‌ای Zn به عنوان بخشنده عمل می‌کند [۶]. مشاهده می‌شود که بجز برای ZnSe@ZnS بدون تابش میکروویو که گسیل عمدتاً اکسایتونی است، نورتابی همه نقاط کوانتومی غالباً ناشی از گسیل حالات تله-ای می‌باشد (به دلیل برتری شدت قله حالات تله‌ای نسبت به لبه نواری). برای ZnSe با تابش میکروویو، قله گسیل لبه نواری و حالات تله‌ای به ترتیب به 444 nm و 506 nm منتقل می‌گردند. برای ZnSe@ZnS با این تابش، قله گسیل لبه نواری تقریباً بدون تغییر بوده است اما گسیل ناشی از نقص‌های سطحی از 509 nm به 534 nm افزایش یافته است. با ایجاد پوسته ZnS بر روی ZnSe بدون تابش میکروویو، قله لبه نواری بدون تغییر به طول موج‌های کوچکتر منتقل شده است که با توجه به اینکه بعد از ایجاد پوشش روی ذرات، اندازه ZnSe تحت تابش میکروویو کاهش یافته است این نتیجه معقول به نظر می‌رسد. همچنین مشاهده می‌شود که تشکیل پوسته، گسیل حالات تله‌ای ZnSe بدون تابش میکروویو را به طول موج‌های کوتاه‌تر/بلندتر منتقل کرده است.

برای نقاط کوانتومی هسته-پوسته نسبت به ZnSe بدون تابش میکروویو، شدت هر دوی قله‌های لبه نواری و حالات تله‌ای کاهش می‌یابد. اگرچه پوسته با گاف نواری پهن‌تر، می‌تواند سطح هسته را صاف و عیوب سطحی را برطرف کند [۸]، اما گزارش شده است که با ضخیم شدن پوسته ZnS عدم تطابق شبکه (4.7٪) بین مواد ZnSe و ZnS منجر به ایجاد نقص می‌شود [۸] در این

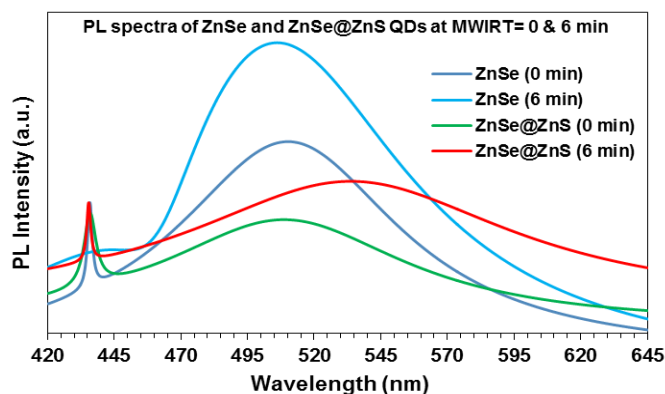


شکل ۲: الگوی‌های XRD نقاط کوانتومی هسته ZnSe بدون پوشش و هسته-پوسته‌های ZnSe@ZnS با MWIRT=0 & 6 min [۷]

در ادامه طیف‌های جذب [۷] و PL نقاط کوانتومی مورد مطالعه در شکل‌های ۳ و ۴، و داده‌های مربوط به چگالی نابجایی [۷]، کرنش شبکه‌ای [۷]، لبه جذب، موقعیت و شدت قله‌های نورتابی آن‌ها در جدول ۱ آورده شده است.



شکل ۳: نمودارهای طیف جذب نوری نقاط کوانتومی هسته ZnSe بدون پوشش و هسته-پوسته‌های ZnSe@ZnS با MWIRT=0 & 6 min [۷]



شکل ۴: نمودارهای طیف PL نقاط کوانتومی هسته ZnSe بدون پوشش و هسته-پوسته‌های ZnSe@ZnS با MWIRT=0 & 6 min [۷]

نتیجه گیری

۱. در اثر تابش میکروویو، میانگین اندازه نانوبلورها افزایش یافت و برای ZnSe شدت گسیل لبه نواری کاهش و گسیل حالات تله-ای افزایش پیدا کرد. درحالی که برای ZnSe@ZnS شدت هر دو گسیل، بهبود یافت.
۲. رشد هسته در ساختار هسته-پوسته، هر دو گسیل لبه نواری و حالات تله‌ای را افزایش داد.
۳. ایجاد پوشش روی ZnSe بدون تابش میکروویو، باعث کاهش شدت هر دو قله لبه نواری و حالات تله‌ای شد.
۳. با تشکیل پوسته روی هسته‌های رشد یافته توسط میکروویو، به دلیل کاهش چگالی نابجایی و کرنش شبکه‌ای، گسیل حالات تله‌ای کاهش و گسیل لبه نواری افزایش یافت.
۴. باتوجه به محدوده نورتابی این نانوذرات و نیز سمیت پایین آن-ها [۶]، احتمالاً می‌توانند گزینه‌های مناسبی برای استفاده در حسگرهای نوری و بیولوژیکی باشند.

مرجع‌ها

- [1] C. Ren, W. Li, S. Gu, X. Liu, X. Li, H. Fun, K. Han and X. Ma; "A novel and noble-metal-free heterojunction photocatalyst for enhancing photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation"; *Applied Materials Today* 20, (2020) 1–11.
- [2] S. Ebrahimi, D. Souri and M. Ghabooli; "Third Order Non-linear Optical Susceptibility ($\chi^{(3)}$) and Evaluation of Antibacterial Activity of Cu-Doped ZnSe Nanocrystals Fabricated by Hydro-Microwave Technique"; *Cluster Science* 30, (2003) 677–686.
- [3] B. Goswami, S. Pal and P. Sarkar; "A Theoretical Study on the Electronic Structure of ZnSe/ZnS and ZnS/ZnSe Core/Shell Nanoparticles"; *J. Phys. Chem. C* 112, (2003) 11630–11636.
- [4] I. Assadullah, M.B. Zaman, K. Ahmad Malik, J. Hamid Malik, A. Ahmad Bhat and R. Tomar; "Growth and properties of hydrothermally derived crystalline ZnSe quantum dots"; *Environmental Science and Pollution Research* 28, (2021) 3953-3959.
- [5] R.G. Chaudhuri and S. Paria; "Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications"; *Chemical Reviews* 112 (2012) 2373–2433.
- [6] M. Molaei, A.R. Bahador and M. Karimipour; "Green synthesis of ZnSe and core-shell ZnSe@ZnS nanocrystals (NCs) using a new, rapid and room temperature photochemical approach"; *Journal of Luminescence* 166, (2015) 101-105.
- [7] S. Ebrahimi and D. Souri; "Green synthesis and optical properties of ZnSe:Cu@ZnS core/shell nanocrystals fabricated by new photochemical microwave-assisted colloidal method"; *Journal of Alloys and Compounds* 840, (2020) 1–12.
- [8] Z. Fang, Y. Li, H. Zhang, X. Zhong and L. Zhu; "Facile Synthesis of Highly Luminescent UV-Blue-Emitting ZnSe/ZnS Core/Shell Nanocrystals in Aqueous Media"; *J. Phys. Chem. C* 113, (2009) 14145–14150.

کار نیز که کنترلی بر ضخامت پوسته وجود ندارد، ممکن است از این طریق، بازترکیب‌های غیرتابشی افزایش یافته باشد. با این حال، برای نقاط کوانتومی تحت تابش میکروویو، مشاهده می‌شود که ایجاد پوشش باعث افزایش شدت قله لبه نواری و کاهش قابل ملاحظه قله حالات تله‌ای شده است. با توجه به گزارشات قبلی ما [۷] (که در جدول ۱ نیز ذکر شده است)، این می‌تواند به دلیل کاهش چگالی نابجایی، کرنش شبکه‌ای و در نتیجه کاهش نقص-های بلوری توسط پوسته ZnS باشد. مشخص شده است که وقتی نقاط کوانتومی با گاف نواری باریکتر، توسط یک نیم‌رسانا با گاف پهن‌تر پوشانده می‌شوند، الکترون و حفره در ناحیه هسته محدودتر شده و باعث جایگزیدگی حامل‌های بار همراه با منفعل شدن موقعیت‌های بازترکیب تابشی سطحی می‌شوند [۳]. مطابق با جدول ۱، ZnSe بدون تابش میکروویو و ZnSe@ZnS تحت تابش میکروویو، تقریباً به طور مشترک بالاترین گسیل لبه نواری و نمونه ZnSe تحت تابش میکروویو بالاترین گسیل حالات تله‌ای را نشان می‌دهند. در واقع تابش میکروویو برای ZnSe گسیل لبه نواری را کاهش و گسیل حالات تله‌ای را بطور چشمگیری افزایش داده است که با توجه به کارهای قبلی [۷]، می‌تواند ناشی از افزایش چگالی نابجایی، کرنش شبکه‌ای و در نتیجه کاهش کیفیت بلوری ذرات باشد. در حالی که این تابش برای ZnSe@ZnS هر دو گسیل لبه نواری و حالات تله‌ای را افزایش داده است که می‌تواند به پوشش مناسب هسته و مسدود شدن بازترکیب‌های غیر تابشی نسبت داده شود. شایان ذکر است که مطابق با مقادیر جدول ۱، برای این نمونه در اثر تابش میکروویو و رشد هسته، چگالی نابجایی شبکه‌ای کاهش یافته و تا حدی نظم اتمی افزایش می‌یابد.

جدول ۱: مقادیر مربوط به چگالی نابجایی [۷]، کرنش شبکه‌ای [۷]، لبه جذب نوری، موقعیت و شدت قله‌های نورتابی نقاط کوانتومی ZnSe بدون پوشش و

هسته-پوسته‌های ZnSe@ZnS در MWIRT = 0 & 6 min

| QDs | MWIRT (min) | $\delta^{SH} \times 10^{17}$ (line/m ²) | ϵ^{SH} | λ_{DASF} (nm) | PL Peak Position (nm) | | PL Intensity (a.u.) | |
|----------|-------------|---|-----------------|-----------------------|-----------------------|----------|---------------------|---------|
| | | | | | peak 1 | peak 2 | peak 1 | peak 2 |
| ZnSe | 0 | 4.775 | 0.1068 | 342.936 | 435.8654 | 510.2348 | 9.7219 | 33.7904 |
| | 6 | 10.101 | 0.1572 | 353.982 | 444.1799 | 506.0775 | -8.9314 | 72.8482 |
| ZnSe@ZnS | 0 | 6.250 | 0.1217 | 353.982 | 435.8654 | 508.6181 | 5.5353 | 2.9704 |
| | 6 | 2.881 | 0.0826 | 372.995 | 435.4034 | 533.7928 | 9.6830 | 18.1127 |

بررسی پسماند الکتریکی و مقاومت تحت فشار نانوکامپوزیت‌های اکسید گرافن / کبالت

ایرانشاهی، سعیده؛ موسیوند، صبا^۱

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه لرستان، خرم‌آباد، لرستان

چکیده

اکسید گرافن (GO) به دلیل داشتن گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار و انواع مختلف نواقص روی آن، توجهات مثبتی را به خود جلب کرده است. از این گروه‌ها و نقص‌های کاربردی می‌توان برای طراحی ویژگی‌های مورد نظر استفاده کرد و به عنوان مثال در کاتالیزورها، سنسورها و کامپوزیت‌ها بکار برد. در این پژوهش به بررسی پسماند الکتریکی نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کبالت ساخته شده در ولتاژهای مختلف پرداخته می‌شود. همچنین مقاومت الکتریکی این نانوکامپوزیت‌ها تحت فشارهای مختلف بررسی می‌گردد. بدین منظور از روش چهار نقطه‌ای برای اندازه‌گیری های الکتریکی استفاده می‌شود. همچنین نتایج مربوط به آنالیزهای FT-IR و AFM نیز برای نمونه‌ی بهینه انتخاب شده از مقالات قبلی مورد بررسی قرار می‌گیرد. بررسی‌ها نشان داد که نانوکامپوزیت‌های ساخته شده در ۸، ۱۳ و ۲۸ ولت فاقد پسماند الکتریکی و غیردی الکتریک می‌باشند و نانوکامپوزیت‌های ساخته شده در ۱۸ و ۲۳ ولت دارای پسماند الکتریکی و دی الکتریک هستند. در بررسی مقاومت الکتریکی نمونه‌ها تحت فشارهای مختلف نیز دریافتیم که مقاومت با افزایش فشار، کاهش می‌یابد.

واژه های کلیدی: نانوکامپوزیت، اکسید گرافن، کبالت، پسماند الکتریکی، مقاومت الکتریکی، روش الکترواکسیداسیون.

Investigation of electrical residue and pressure resistance of graphene oxide / cobalt nanocomposites

Iranshahi, Saeede; Mosivand, Saba¹

¹ Department of Physics, University of Lorestan, Khorramabad

Abstract

Graphene oxide (GO) has attracted positive attention due to its oxygenated functional groups and various types of defects on it. These groups and application defects can be used to design the desired properties and can be used, for example, in catalysts, sensors and composites. In this research, the electrical waste of graphene oxide / cobalt nanocomposites made at different voltages is investigated. Also, the electrical resistance of these nanocomposites under different pressures is investigated. For this purpose, a four-point method is used for electrical measurements. The results of FT-IR and AFM analyzes are also examined for the optimal sample selected from previous articles. Studies have shown that nanocomposites made at 8, 13 and 28 volts have no electrical residue and are non-electric, and nanocomposites made at 18 and 23 volts have electrical residue and are dielectric. In examining the electrical resistance of samples under different pressures, we also found that the resistance decreases with increasing pressure.

Keywords: Nanocomposite, Graphene oxide, Cobalt, Electrical residue, Electrical resistance, Electro-oxidation method.

PACS No. 61

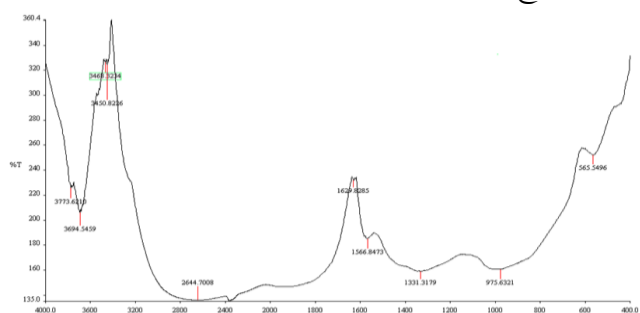
از آنجا که گرافن برای اولین بار از طریق لایه برداری میکرومکانیکی گرافیت کشف شد، به دلیل خواص غیر معمول

مقدمه

دیگر را به ضخامت قرص متصل نمودیم تا جریان و ولتاژ برقرار گردد.

نتایج و بحث

برطبق کار انجام شده در مقاله قبلی [۲] نانوکامپوزیت ساخته شده در ۲۳ ولت را به عنوان نمونه‌ی بهینه در نظر گرفته‌ایم و نتایج حاصل از آزمون FT-IR و AFM را برای آن بررسی می‌کنیم. شکل ۱ نتایج حاصل از آزمون FT-IR را نشان می‌دهد.



شکل ۱: طیف FT-IR نمونه‌ی تهیه شده در ۲۳ ولت

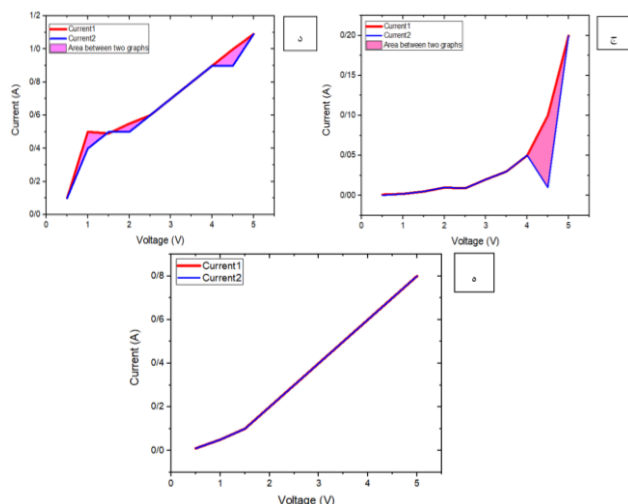
پیک مشاهده شده در 565 cm^{-1} متناظر با ارتعاشات کششی (Co-O) به واسطه واکنش بین اکسیژن و کاتیون‌های موجود در مکان‌های هشت‌وجهی است که وجود درصد کمی از اکسیدکبالت را در نانوکامپوزیت تأیید می‌کند. پیک موجود در 975 cm^{-1} به حالت خمش Co-OH نسبت داده می‌شود و بر تولید هیدروکسیدکبالت دلالت دارد. پیک‌های موجود در 3450 cm^{-1} ، 3694 ، 3773 و 3644 و همچنین پیک موجود در 1331 cm^{-1} بیانگر وجود پیوند O-H، یکی از پیوندهای مولکول آب می‌باشند. پیک 1566 cm^{-1} به ارتعاشات اسکلتی ورقه‌های گرافن نسبت داده می‌شوند. پیک 1629 cm^{-1} به ترکیب آروماتیک C=C اختصاص دارد که می‌توان به ارتعاشات اسکلتی حوزه‌های گرافیتی اکسید نشده و باقی مانده نسبت داد. پیک موجود در 2644 cm^{-1} بیانگر حالت ارتعاشی متقارن C-H گروه‌های CH_2 است [۳-۶].

جهت بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها، از میکروسکوپ نیروی اتمی استفاده شد. نتایج حاصل از آزمون AFM در دو حالت دو و سه‌بعدی برای نمونه نانوکامپوزیت اکسیدگرافن/کبالت ساخته شده در ولتاژ ۲۳ ولت در شکل ۲ ارائه شده است. نقاط زردرنگ در شکل‌ها، نانوذرات کبالت را که روی صفحات اکسیدگرافن رسوب

مکانیکی، الکتریکی و حرارتی توسط دانشمندان متعددی در کاربردهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. گرافن یک لایه دو بعدی از اتم‌های کربن sp^2 است که در یک شبکه لانه زنبوری چیده شده است. از آنجا که GO معمولاً از طریق اکسیداسیون گرافیت با استفاده از عوامل اکسیدکننده سنتز می‌شود، یک ورقه گرافن است که دارای گروه‌های عملکردی اکسیژن‌دار مانند گروه‌های هیدروکسیل و اپوکسی در سطح پایه و گروه‌های کربونیل و کربوکسیل در لبه‌های ورق است [۱]. در این پژوهش به بررسی پسماند الکتریکی نانوکامپوزیت‌های اکسیدگرافن/کبالت ساخته شده به روش الکترواکسیداسیون و همچنین اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی تحت فشارهای مختلف می‌پردازیم. اثر تغییر مقدار ولتاژ اعمالی به سلول الکترواکسیداسیون بر این خواص را نیز مطالعه می‌کنیم. بدین منظور از دستگاه اندازه‌گیر هدایت الکتریکی چهار پراب و دستگاه آزمایش یونیورسال استفاده می‌کنیم. بعد از ساخت نمونه‌ها به روش الکترواکسیداسیون و خشک شدن آن‌ها، از پودر به دست آمده، قرص ساخته و سپس به اندازه‌گیری‌های الکتریکی ذکر شده می‌پردازیم.

مواد و روش‌ها

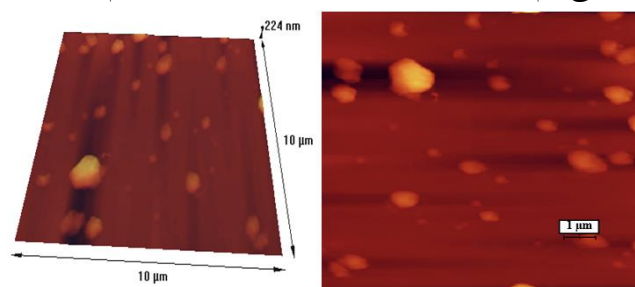
پنج نمونه نانوکامپوزیت اکسیدگرافن/کبالت در یک سلول الکتروشیمیایی شامل آند از جنس گرافیت و کاتد از جنس نیکل در محلول الکترولیت ۰/۱ مولار سولفات کبالت ۷ آب، تحت ولتاژهای اعمالی ۸، ۱۳، ۱۸، ۲۳ و ۲۸ ولت و در مدت زمان ۹۰ دقیقه ساخته شدند. در این روش با اعمال ولتاژ، به‌طور هم‌زمان آند گرافیتی طی واکنش‌های الکتروشیمیایی، پوسته‌پوسته شده و صفحات گرافن تشکیل می‌شوند و با رسوب نانوذرات کبالت روی سطح گرافن، نانوکامپوزیت‌های موردنظر به روش الکترواکسیداسیون ساخته می‌شوند. در مرحله‌ی بعد، پس از خشک شدن پودر به دست آمده، با استفاده از دستگاه قرص ساز از نمونه‌ها، قرص‌هایی با قطر ۱۶ میلی‌متر ساختیم و سپس به اندازه‌گیری‌های الکتریکی با روش چهارنقطه‌ای پرداختیم. بدین صورت که دو پراب از دستگاه را روی سطح قرص و دو پراب



شکل ۳: منحنی‌های مربوط به پسماند الکتریکی نانوکامپوزیت‌های سنتز شده در ولتاژهای الف) ۸ ولت، ب) ۱۳ ولت، ج) ۱۸ ولت، د) ۲۳ ولت و ه) ۲۸ ولت. همان‌طور که مشاهده می‌شود، منحنی رفت و برگشتی جریان نمونه‌های سنتز شده در ولتاژهای ۸، ۱۳ و ۲۸ ولت بر روی یکدیگر قرار گرفته‌اند و این مواد غیر دی‌الکتریک می‌باشند؛ منحنی رفت و برگشتی جریان نمونه‌های ساخته شده در ولتاژهای ۱۸ و ۲۳ ولت، به‌طور کامل بر روی هم قرار نگرفته‌اند و در نتیجه این مواد، دی‌الکتریک می‌باشند و سطح بین دو منحنی نشان‌دهنده مقدار پسماند الکتریکی است که این مقدار برای نمونه‌ی ساخته شده در ولتاژ ۱۸ ولت برابر با 0.04486 VA و برای نمونه‌ی ساخته شده در ولتاژ ۲۳ ولت برابر با 0.12125 VA می‌باشد. این مقادیر با استفاده از نرم‌افزار اورجین محاسبه شده‌اند.

برای تجاری‌سازی پودرهای نانوکامپوزیت، کیفیت پودرها باید مشخص و کنترل شود. این را می‌توان با برداشتن مقدار کمی از نمونه‌ها از مواد بالک و توصیف مقاومت الکتریکی آن‌ها انجام داد. در این حالت، اندازه‌گیری الکتریکی پودر فشرده شده می‌تواند یکی از روش‌های مفید باشد زیرا به فرآیندها یا مواد اضافی نیاز ندارد. در این پژوهش، ما مقاومت الکتریکی حجمی پودرهای نانوکامپوزیت GO/Co را تحت فشارهای مختلف با توجه به میزان ولتاژهای اعمالی متفاوت بررسی می‌کنیم. اندازه‌گیری‌های الکترومکانیکی با استفاده از دستگاه آزمایش یونیورسال انجام شده است. دستگاه از یک استوانه عایق، یک پیستون استیل ثابت در پایین استوانه و یک پیستون استیل متحرک در بالای سیلندر هر کدام با سطح مقطع 200 mm^2 تشکیل شده است. پس از پر کردن

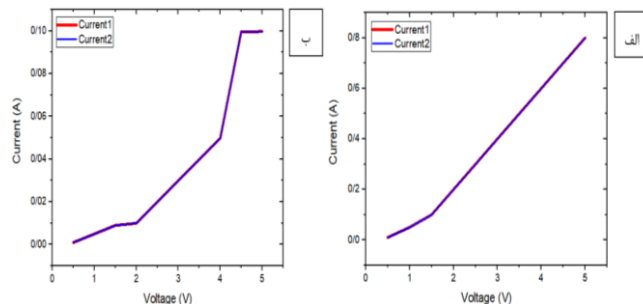
کرده‌اند، نشان می‌دهد. در این ولتاژ شاهد توزیع یکنواخت همراه با تجمع کم نانوذرات روی صفحات اکسیدگرافن هستیم.



شکل ۲: تصویر دو و سه‌بعدی حاصل از آزمون AFM برای نمونه‌ی ساخته شده در ولتاژ ۲۳ ولت

بررسی پسماند الکتریکی مواد، نشان‌دهنده‌ی دی‌الکتریک یا غیر دی‌الکتریک بودن آن‌هاست. بدین منظور ماده موردنظر را در یک مدار الکتریکی قرار داده و یک ولتاژ رفت و برگشتی را بر نمونه اعمال و جریان عبوری را یادداشت می‌کنیم؛ سپس منحنی داده‌های به‌دست آمده را رسم می‌کنیم. چنانچه منحنی رفت و برگشت نمونه بر روی یکدیگر قرار بگیرند، نمونه غیر دی‌الکتریک می‌باشد و در صورتی که دو منحنی با فاصله از یکدیگر قرار گیرند، سطح بین دو منحنی نشان‌دهنده مقدار پسماند الکتریکی ماده بوده و دی‌الکتریک بودن آن را تأیید می‌کند.

در این قسمت، پسماند الکتریکی نانوکامپوزیت‌های ساخته شده در ولتاژهای مختلف را مطالعه می‌کنیم. به همین منظور نمونه‌ها را در یک مدار الکتریکی به روش چهارنقطه‌ای قرار داده و ولتاژ رفت و برگشتی را به نمونه‌ها اعمال و جریان عبوری را یادداشت می‌کنیم، به این صورت که یکبار ولتاژ ۰/۵ تا ۵ ولت و بار دیگر ولتاژ ۵ تا ۰/۵ ولت را به نمونه‌ها اعمال و جریان عبوری گذرنده از آن‌ها را یادداشت کرده، سپس منحنی مربوط به داده‌ها را رسم می‌کنیم. شکل ۳ منحنی پسماند الکتریکی نمونه‌های سنتز شده در ولتاژهای ۸، ۱۳، ۱۸، ۲۳ و ۲۸ ولت را نشان می‌دهد.



در برخی نمونه‌ها، مقاومت با فشار رابطه مستقیم روبه‌جلو را نشان نمی‌دهند، زیرا پارامترهای دیگر مانند شکل ذرات، کشش سطحی بین ذرات، مکانیزم انتقال الکترون و چگالی فشرده‌سازی نیز از عواملی هستند که بر مقاومت حجمی تأثیر دارند [۷].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش به بررسی پسماند الکتريکی و مقاومت الکتريکی تحت فشارهای مختلف برای نانوکامپوزیت اکسیدگرافن/کبالت ساخته شده در ولتاژهای مختلف پرداختیم. بررسی‌ها نشان داد که نانوکامپوزیت‌های ساخته شده در ۱۳ و ۸ و ۲۸ ولت فاقد پسماند الکتريکی و غیردی الکتريکی می‌باشند و نانوکامپوزیت‌های ساخته شده در ۱۸ و ۲۳ ولت دارای پسماند الکتريکی و دی الکتريکی هستند. در بررسی مقاومت الکتريکی نمونه‌ها تحت فشارهای مختلف نیز دریافتیم که به طور کلی مقاومت با افزایش فشار اعمالی، کاهش می‌یابد.

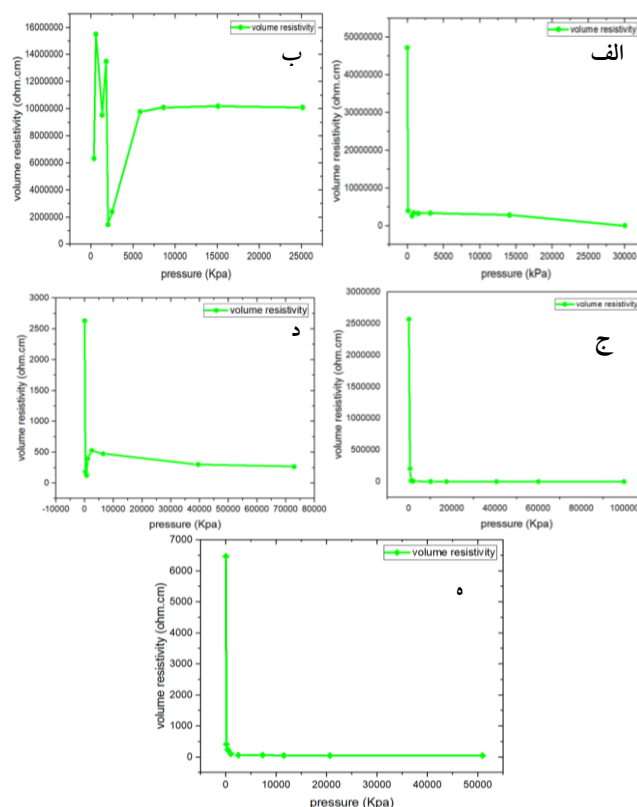
مرجع‌ها

- [۱] Y. Yoon and et al; "Comparative evaluation of magnetite-graphene oxide and magnetite-reduced graphene oxide composite for As(III) and As(V) removal"; *Hazardous materials*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.053>.
- [۲] ایرانشاهی، سعیده؛ موسیوند، صبا؛ «ساخت نانوکامپوزیت اکسید گرافن/کبالت به روش الکترواکسیداسیون و بررسی اثر ولتاژ بر خواص ساختاری و مغناطیسی آن»؛ پانزدهمین کنفرانس انجمن فیزیک ایران ماده چگال، زمستان ۱۳۹۹، صفحه ۱۳۸ تا ۱۴۱.
- [۳] D. Karthickraja and et al; "Fabrication of core-shell CoFe2O4@HAp nanoparticles: a novel magnetic platform for biomedical applications", *Royal Society of Chemistry*, **43**, P.P.13584-13593, 2019.
- [۴] A.A. Eslam; A. Goma; Ch. Kwok Feng; "Cobalt Oxide Supercapacitor Electrode Recovered from Spent Lithium-Ion Battery", *Chemistry of Advanced Materials*, **3**(4), P.P.67-74, 2018.
- [۵] S. Sagadevan and et al; "Reduced graphene/nanostructured cobalt oxide nanocomposite for enhanced electrochemical performance of supercapacitor applications", *Journal of Colloid and Interface Science*, **558**, P.P.68-77, 2020.
- [۶] G. Wang; Y. Ma; Zh. Wei; M. Qi; "Development of multifunctional cobalt ferrite/graphene oxide nanocomposites for magnetic resonance imaging and controlled drug delivery", *Chemical Engineering Journal*, **289**, P.P.150-160, 2016.
- [۷] H. Park; S. Lim; D. Nguyen; J. Suk; "Electrical measurements of thermally reduced graphene oxide powders under pressure", *journal of Nanomaterials*, **9**, 2019.

حفره در سیلندر با مقدار دقیق پودرهای اندازه‌گیری شده، پیستون بالا با استفاده از دستگاه آزمایش یونیورسال به داخل سیلندر فشار داده شد. در طول فشرده‌سازی، مقاومت الکتريکی (R) DC بین دو الکتروود (پیستون) استیل با اعمال جریان الکتريکی و اندازه‌گیری ولتاژ حاصل تعیین شد. پس‌از آن، هدایت الکتريکی (σ) با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد:

$$\sigma = \frac{L}{AR} \quad (1)$$

که در آن L فاصله بین دو الکتروود و A سطح مقطع حفره استوانه‌ای شکل است. مقاومت حجمی نیز با معکوس کردن رسانایی الکتريکی حجمی برای نمونه‌ها به دست آمد. نمودارهای مقاومت حجمی در برابر فشار برای نانوکامپوزیت اکسیدگرافن/کبالت در ولتاژهای ۸، ۱۳، ۱۸، ۲۳ و ۲۸ ولت در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴: منحنی‌های مقاومت حجمی نانوکامپوزیت GO/Co در ولتاژهای الف) ۸ ولت، ب) ۱۳ ولت، ج) ۱۸ ولت، د) ۲۳ ولت و ه) ۲۸ ولت، تحت فشار. اعمال فشار اساساً با بزرگ کردن ناحیه تماس بین ذرات، مقاومت را کاهش می‌دهد. در نانوکامپوزیت‌های ساخته شده در ولتاژهای مختلف نیز شاهد کاهش مقاومت هم‌زمان با افزایش فشار هستیم.

ساخت و بررسی ساختاری ترکیب پایه آهن $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$

باغبان زاده، ایمان؛ شاکری پور، حمیده

دانشگاه فیزیک دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱

پست الکترونیکی: hshakeri@iut.ac.ir

چکیده

ترکیب بس بلوری پایه آهن $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ با روش واکنش حالت جامد دو مرحله‌ای و در پخت دمای پایین حدود $800^\circ C$ ساخته شد. در ابتدا ترکیب $FeAs$ ساخته شد و سپس با ترکیب آن با پتاسیم و باریوم، ترکیب موردنظر تهیه شد. طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با نرم افزار $MAUD$ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. ساختار بلوری نمونه، تتراگونال با گروه فضایی $I4/mmm$ به دست آمد. پارامترهای شبکه، حجم سلول واحد و زوایای پیوندی به دست آمده از تحلیل، با داده‌های در مقالات تطابق خوبی نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: ترکیب پایه آهن، $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ ، واکنش حالت جامد

Preparation and Structural Characterization of $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ Iron Based Compound

Baghbanzadeh, Iman; Shakeripour, Hamideh

Department of physics, Isfahan university of technology, Isfahan 84156-83111

Abstract

$Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ polycrystalline Iron based compound was prepared by two-step solid state reaction method. The sinter heat treatment was done at low temperature, nearly $800^\circ C$. First, the $FeAs$ powder was prepared and then it was mixed with Ba and K to prepare $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ sample. The phase identification was characterized using x-ray diffraction (XRD) with $CuK\alpha$ radiation. X-ray diffraction pattern of the sample was analyzed using $MAUD$ software. The crystal structure is tetragonal with the space group $I4/mmm$. The obtained results of the XRD analysis: lattice parameters, unit cell volume and bonding angles of the crystal structure showed good agreement with the literatures.

Keywords: Iron based compound, $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$, Solid state reaction

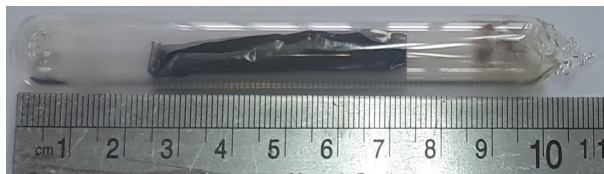
مقدمه

ترکیب شیمیایی این مواد، این خانواده از ترکیبات به گروه‌های مختلفی تقسیم شده‌اند. نوع RFe_2As_2 (R: فلزات قلیایی) یا نوع 122 دارای کمترین ناهمسانگردی ساختاری می‌باشد که این امر سبب شده تا از لحاظ کاربردی دارای پتانسیل بالایی باشد [2,3].

ابررساناهای پایه آهن در سال ۲۰۰۶ با ترکیب $LaFePO$ با دمای گذار ۴ کلونین توسط گروه تحقیقاتی هیدئو هوسونو که به مطالعه مواد نیمه هادی نوع p مشغول بودند، کشف شد [1]. تا به حال، انواع مختلفی از ابررساناهای پایه آهن کشف شده است. بر حسب

سپس، در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت حرارت داده شد. در انتها، کوره خاموش شد.

در مرحله دوم پخت، جهت ساخت نمونه $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ عناصر فلزی باریوم و پتاسیم، توزین و با پودر پیش ماده $FeAs$ مخلوط و به مدت ۳ ساعت سایش انجام شد. پودر نهایی، به قرص تبدیل و درون ورقه تانتالوم، درون لوله کوارتز قرار گرفت و لوله پلمپ شد. لوله در دمای ۸۰۰ درجه و به مدت ۴۸ ساعت حرارت داده شد. به جهت همگن شدن بهتر مواد، مرحله کلوخه سازی دو بار و بین دوبار، نمونه به مدت نیم ساعت سایش داده شد. در شکل ۱ لوله کوارتز همراه نمونه، پس از پخت نهایی، نشان داده شده است.



شکل ۱: نمونه ی $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ درون لوله کوارتز پلمپ شده، پس از پخت نهایی.

نتایج و بحث

پراش اشعه ایکس برای نمونه های $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ و $FeAs$ انجام شد. در شکل ۲، نمودار پراش اشعه ایکس ترکیب اصلی نشان داده شده است. داده های پراش، با استفاده از نرم افزار MAUD مورد تحلیل قرار گرفتند. آنالیز پراش $FeAs$ نشان از (۳۹٪) ناخالصی $FeAs_2$ دارد.

آنالیز پراش $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ درصد کمی (۱۸٪) از ناخالصی Fe_2As را نشان می دهد. براساس نتایج تحلیل، ساختار بلوری ترکیب، تتراگونال با گروه فضایی $I4/mmm$ به دست آمد که مطابق با سایر گزارش های مرتبط با این ترکیب می باشد [4,6,7] (شکل ۲).

در این تحقیق، ساخت ماده ۱۲۲ با ترکیب $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ مورد نظر قرار گرفته است. ترکیب مادر آن $BaFe_2As_2$ است که در دمای ۱۴۰ کلوین خاصیت پادفرومغناطیسی نشان می دهد. ساختار بلوری این مواد، لایه ای بوده و یکی از لایه های مهم، لایه $FeAs$ است. با تزریق K^{+1} به جایگاه Ba^{+2} صفحه $(FeAs)^{-1}$ تحریک شده و در نتیجه، فاز مغناطیسی سرکوب، و فاز ابررسانایی ظاهر می گردد. برای رسیدن به دمای گذار بهینه، زاویه پیوندی بین $As-Fe-As$ باید مقدار $109/5^\circ$ باشد [4,1]. بیشترین دمای گذار ۳۸ کلوین در ابررسانای $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ در مقدار $x=0.4$ می باشد. ترکیب دارای میدان بحرانی بالای $75 (H_{c2})$ تسلا می باشد [5]. در این تحقیق، پس از بررسی مقالات و ساخت چندین نمونه، ترکیب $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ با ساختار بلوری مدنظر ساخته شد و آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه، درصد ناخالصی کمی را نشان داد.

ساخت

ترکیب پایه آهن $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ با روش حالت جامد دومرحله ای و با پخت دمای پایین تهیه شد. در ساخت این ترکیب از عناصر فلزی با درصد خلوص ۹۹/۹۸ استفاده شد. عناصر به صورت پودر آهن، دانه های آرسنیک، و همچنین تکه های باریوم و پتاسیم بودند.

به علت حساسیت بالای عناصر فلزی به اکسیژن موجود در هوا و نیز سمی بودن آرسنیک، تمامی مراحل ساخت مانند توزین و سایش در جعبه دستکش و تحت گاز آرگون انجام شد. توزین با دقت 10^{-4} گرم انجام شد. به دلیل فرار بودن آرسنیک و همچنین داشتن دمای کلوخه سازی بالاتری نسبت به ترکیب $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ ، ابتدا $FeAs$ به عنوان پیش ماده ساخته شد.

برای تهیه ترکیب $FeAs$ مطابق با استوکیومتری، مواد، توزین و سپس سایش دستی به مدت ۵۰ دقیقه صورت گرفت. پودر تحت دستگاه پرس به قرص تبدیل شد و درون لوله کوارتز قرار گرفت و پس از خلاکردن لوله، لوله کوارتز پلمپ شد. لوله برای حرارت دهی، در کوره با نرخ یک درجه بر دقیقه دمای کوره به ۶۰۰ درجه سانتیگراد رسید و به مدت ۲۴ ساعت در این دما قرار گرفت.

| $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ | | |
|---------------------------|--|----------------------------|
| ثابت شبکه | $a = 3.962 \text{ (\AA)}$ | $c = 13.034 \text{ (\AA)}$ |
| زوایای پیوندی | $\alpha = 110.86^\circ$ | $\beta = 108.85^\circ$ |
| حجم سلول واحد | $V = 204.600 \text{ (\AA)}^3$ | |
| مرجع [4] | $a = 3.909 \text{ (\AA)}$ | $c = 13.212 \text{ (\AA)}$ |
| مرجع [4] | $\alpha = 109.9^\circ$ | $\beta = 109.3^\circ$ |
| مرجع [4] | حجم سلول واحد $V = 201.88 \text{ (\AA)}^3$ | |
| مرجع [7] | $a = 3.940 \text{ (\AA)}$ | $c = 13.195 \text{ (\AA)}$ |
| مرجع [6] | $a = 3.913 \text{ (\AA)}$ | $c = 13.318 \text{ (\AA)}$ |

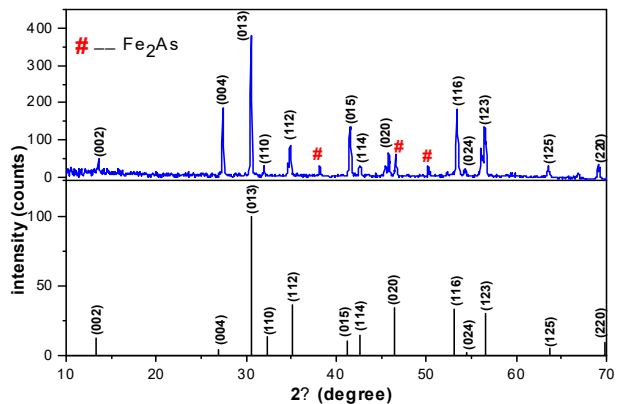
نتیجه گیری

در این تحقیق، ساخت ترکیب پایه آهن $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ با استفاده از روش دومرحله ای واکنش حالت جامد انجام شد. طی مطالعات و ساخت های فراوان، دمای کلوخه سازی حدود ۸۰۰ درجه سانتیگراد انتخاب شد. در این دما، مقداری فاز ناخالصی در ترکیب مشاهده شد. پارامترهای ساختاری به دست آمده، تطابق نسبتاً خوبی را با مقالات نشان می دهند. برای رسیدن به خاصیت ابرسانی برای این ترکیب، نیاز به بهینه سازی روش ساخت است.

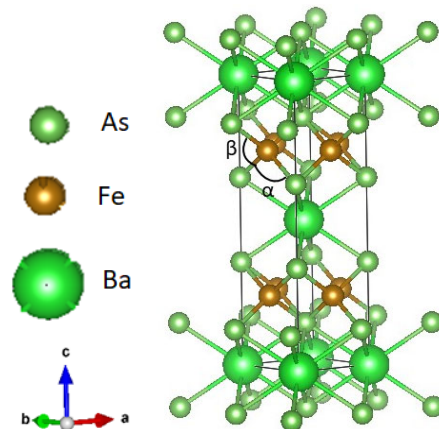
مرجع ها

- [1] Hosono, Hideo, et al. "Recent advances in iron-based superconductors toward applications." *Materials Today* **21** (2018) 278-302.
- [2] Qin, Dongyi, et al. "Realization of epitaxial thin films of the superconductor K-doped $BaFe_2As_2$." *Physical Review Materials* **5** (2021) 014801.
- [3] Qi, Yanpeng, et al. "Transport critical currents in the iron pnictide superconducting wires prepared by the ex situ PIT method." *Superconductor Science and Technology* **23** (2010) 055009.
- [4] Rotter, Marianne, Marcus Tegel, and Dirk Johrendt. "Superconductivity at 38 K in the iron arsenide $(Ba_{1-x}K_x)Fe_2As_2$." *Physical Review Letters* **101** (2008) 107006.
- [5] Johrendt, Dirk, and Rainer Pöttgen. "Superconductivity, magnetism and crystal chemistry of $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$." *Physica C: Superconductivity* **469** (2009) 332-339.
- [6] Wang, Chunlei, et al. "Enhanced critical current properties in $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ superconductor by overdoping of potassium." *Applied Physics Letters* **98** (2011) 042508.
- [7] Pervakov, K.S. and Vlasenko, V.A., "Synthesis of electron- and hole-doped bulk $BaFe_2As_2$ superconductors by mechanical alloying." *Ceramic International* **46** (2020) 8625.

شکل ۳، شماتیکی رسم شده از ساختار بلوری ترکیب $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ را نشان می دهد. به کمک آنالیز داده های پراش پرتو ایکس، پارامترهای شبکه و زوایای پیوندی α و β (زاویه پیوندی بین As-Fe-As در صفحات FeAs) محاسبه و با داده های گزارش شده در مقالات، در جدول ۱ مقایسه شده اند. مقایسه نشان می دهد که داده های به دست آمده در این تحقیق، تطابق نسبتاً خوبی با مقالات مربوطه دارند [4,6,7]. این مقایسه در جدول ۱ انجام شده است.



شکل ۲: (بالا) نمودار پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه ساخته شده $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$. علامت های # مربوط به ناخالصی Fe_2As می باشد. (پایین) نمودار پراش پرتو ایکس مربوط به ترکیب استاندارد $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$.



شکل ۳: ساختار بلوری ترکیب $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$
جدول ۱: اطلاعات ساختاری برای ترکیب $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$

اثرات نسبیتی حرکت الکترونها بر هندسه و ساختار الکترونی UO_2 در چارچوب $DFT+U$

پیامی شبستر، محمود

پژوهشکده فیزیک و شتابگرها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، انتهای خیابان کارگر شمالی، تهران

چکیده

در مطالعه بلورها و مولکولهای حاوی اتمهای سنگین، لحاظ نمودن اثرات نسبیتی اهمیت شایانی دارد زیرا در اتمهای سنگین، الکترونها و اوربیتالهای نزدیک به هسته دارای سرعتهایی قابل مقایسه با سرعت نور هستند. لذا لازم است برای اینکه به نتایج محاسباتی صحیح برسیم، اثرات نسبیتی را در حرکت اوربیتالی الکترونها لحاظ نماییم. در این پژوهش، در چارچوب روش ابتدا به ساکن مبتنی بر $DFT+U$ ساختار الکترونی و هندسی دی اکسید اورانیوم (UO_2) را در فرمولبندیهای غیرنسبیتی و نسبیتی اسکالر محاسبه و مقایسه نموده ایم. نتایج نشان می‌دهد که اوربیتالهای اتمی غیرنسبیتی اورانیوم در حدود حداکثر 0.3 آنگستروم گسترده تر از اوربیتالهای متناظر نسبیتی اسکالر هستند و این موضوع باعث افزایش ثوابت شبکه به میزان 3% می‌شود.

واژه های کلیدی: دی اکسید اورانیوم، نظریه تابعی چگالی، پاد-فرومغناطیس، عایق مات، $DFT+U$.

Relativistic Effects of Electrons' Motion on the Geometry and Electronic Structure of UO_2 in $DFT+U$ Method

Payami Shabestar, Mahmoud

Physics and Accelerators Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, Tehran

Abstract

Inclusion of relativistic effects is very important in the study of crystals and molecules consisting heavy atoms, because the electrons on the orbitals near to the heavy nuclei acquire speeds comparable to that of light in vacuum. So, in order to obtain accurate results, we have to take into account these effects in our calculations. In this work, the electronic structure and geometry of the uranium dioxide (UO_2) are calculated and compared in the context of ab-initio $DFT+U$ method in non-relativistic and scalar-relativistic formulations. The results show that the non-relativistic orbitals of uranium are spatially more extended than corresponding scalar-relativistic orbitals to within 0.3 Angstrom. This fact results in an increase of lattice constants to an amount of 3% .

Keywords: Uranium dioxide, Density functional theory, Anti-ferromagnetism, Mott insulator, $DFT+U$.

PACS No.: 71; 73; 75

نمایند و اتمهای اکسیژن در مکانهای با تقارن $Pa\bar{3}$ قرار می‌گیرند. ساختار الکترونی UO_2 قبلاً توسط سایرین مورد بررسی قرار گرفته و نشان داده شده که تقریبهای ساده (مانند LDA و GGA) مورد استفاده در نظریه تابعی چگالی (DFT) برای این سیستم رفتار نادرست فلزی پیش بینی می‌نماید در حالی که بطور تجربی معلوم شده است که این سیستم عایق می‌باشد و به آن اصطلاحاً "عایق مات" (Mott-Insulator) می‌گویند [۱ و ۲]. پیش بینی نادرست فلزی برای این سیستم ناشی از این حقیقت

مقدمه

دی اکسید اورانیوم (UO_2) یکی از سوختهایی است که در اکثر راکتورهای هسته‌ای به کار گرفته می‌شود. مطالعات تجربی نشان داده که این بلور دارای ساختار پاد-فرومغناطیس با نظم $3k$ در دماهای کمتر از 30 کلوین بوده و در دماهای بالاتر شکل پارامغناطیس به خود می‌گیرد. در دماهای پایین اتمهای اورانیوم مکانهای شبکه FCC با ثابت شبکه $5/47$ آنگستروم را اشغال می‌کنند.

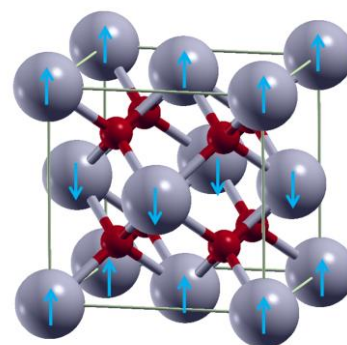
هر اتم دو نوع شبه پتانسیل تولید نموده ایم که یکی با استفاده از هامیلتونی غیر نسبیته (NR) و دیگری با استفاده از هامیلتونی نسبیته اسکالر (SR) می باشد [۵]. در روش تولید NR، معادلات کوهن-شم بصورت خودسازگار برای پتانسیل موثر با تقارن کروی حل می شود در حالی که در مورد SR، معادلات دیراک ساده سازی شده حل می شود که در هامیلتونی آن از جمله برهمکنش اسپین-مدار چشم پوشی شده ولی جملات "جرم-سرعت" (MV) و "داروین" (Darwin) حفظ می شوند و معادلات بصورت خودسازگار حل می شوند.

با انجام آزمونهای همگرایی، انرژیهای قطع برای بسط بر حسب امواج تحت به ترتیب برابر ۱۱۰ و ۸۸۰ ریدبرگ برای بسط توابع موج و چگالی در حالت NR و برابر ۹۰ و ۷۲۰ ریدبرگ برای حالت SR در نظر گرفته شده اند. برای احتراز از مشکلات مربوط به خودسازگاری از روش هموارسازی (smearing) متفصل-پاکستون (MP) با پهنای ۰/۰۱ ریدبرگ جهت اشغال اوربیتالهای نزدیک به سطح فرمی استفاده نموده ایم. برای انتگرال گیریها در فضای معکوس جهت بهینه سازی ساختار هندسی از مش ۶×۶×۶ استفاده نموده در حالی که برای محاسبه چگالی حالتها (DOS) از مش ۸×۸×۸ و روش درونیایی تتراهدرون برای اشغال اوربیتالها استفاده کرده ایم. در محاسبات DFT+U مقدار پارامتر هابارد U را برابر ۴/۰ الکترون ولت گرفته ایم. بهینه سازی ساختارهای هندسی به گونه ای انجام شده که فشارهای وارد بر سلول واحد حداکثر برابر ۰/۵ کیلوبار و نیروهای باقیمانده بر روی اتمها برابر ۰/۰۰۱ میلی ریدبرگ بر واحد اتمی شود.

نتایج و بحث

برای اینکه نتایج محاسبات بیشترین توافق را با نتایج تجربی داشته باشند، از تابعی تبادل-همبستگی GGA-PBESol استفاده نموده ایم که نزدیکترین مقدار به تجربه را برای ثابت شبکه می دهد. برای تخمین اثرات نسبیته اسکالر بر هندسه دی اکسید اورانیوم، ابتدا به مقایسه اوربیتالهای والانس اتم اورانیوم در حالتها NR و SR می پردازیم.

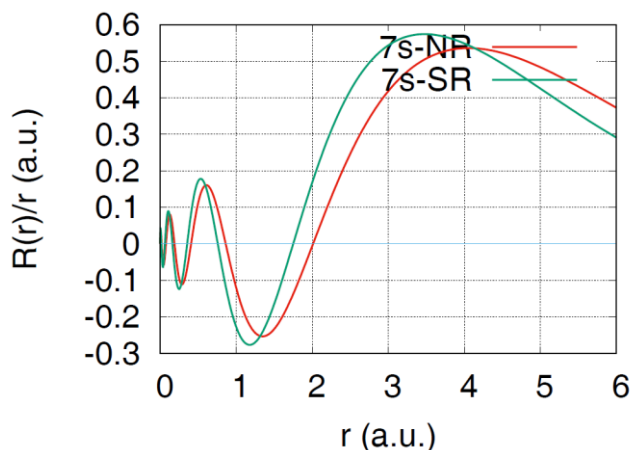
است که در این تقریبهای ساده، روش یکسانی برای اوربیتالهای جایگزیده والانس $5f$ و اوربیتالهای ناجایگزیده s و p اعمال می شود. یکی از راههای غلبه بر این مشکل آنست که سهم اوربیتالهای جایگزیده در انرژی کل را با استفاده از مدل هابارد تصحیح نماییم، که به آن روش DFT+U گفته می شود و از نظر محاسباتی بسیار کم هزینه تر از روشهای وابسته به اوربیتال می باشد [۱]. در این پژوهش، با در نظر گرفتن آرایش پاد-فرومغناطیس با نظم $1k$ برای اتمهای اورانیوم، ساختار هندسی تعادلی و ساختار الکترونی را در رژیمهای غیر نسبیته و نسبیته اسکالر با استفاده از DFT+U محاسبه نموده و نشان داده ایم که تاثیر به حساب آوردن آثار نسبیته اسکالر به اندازه ۲٪ کاهش در ثوابت شبکه می باشد. در شکل ۱، آرایش پاد-فرومغناطیس با نظم $1k$ ، که در اینجا مورد استفاده قرار گرفته، نشان داده شده است.



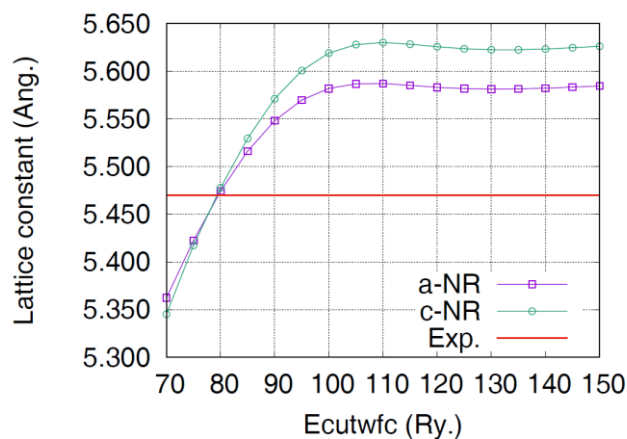
شکل ۱: بلور دی اکسید اورانیوم که در آن اتمهای اورانیوم دارای آرایش پاد-فرومغناطیس با نظم $1k$ هستند.

روش محاسباتی

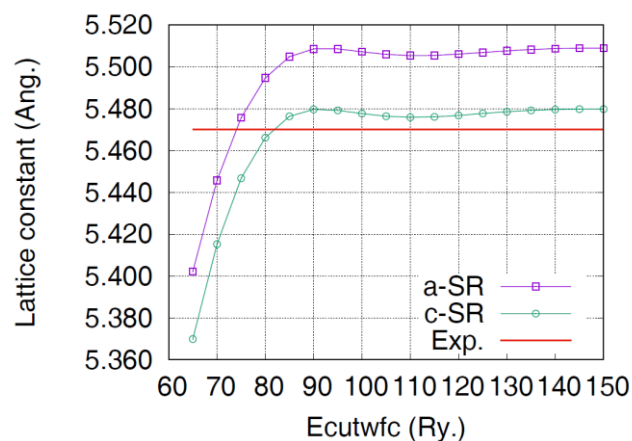
تمام محاسبات بر اساس حل معادلات کوهن-شم اسپین-قطبیده در DFT [۳] با استفاده از کد محاسباتی کوانتم-اسپرسو (Quantum-ESPRESSO) انجام شده است [۴]. برای تابعی تبادل-همبستگی از فرم گرادپانی تعمیم یافته GGA-PBESol استفاده کرده ایم. برای اتمهای U و O از شبه پتانسیلهای فوق نرم (USPP) که توسط کد اتمیک (atomic) موجود در کوانتم-اسپرسو تولید نموده ایم، استفاده شده است. در تولید شبه پتانسیلهای از آرایشهای $O(2s2, 2p4)$ و $U(6s2, 6p6, 7s2, 7p0, 6d1, 5f3)$ به ترتیب برای اورانیوم و اکسیژن استفاده نموده ایم. برای



شکل ۳: اوربیتالهای اتمی والانس تمام الکترونی $7s$ در دو فرمولبندی NR و SR برای اتم اورانیوم. چنانکه ملاحظه می شود، همانند $6s$ ، در حالت NR تابع موج فضایی گسترده تر از SR می باشد و میزان گستردگی بیشتر از $6s$ است.



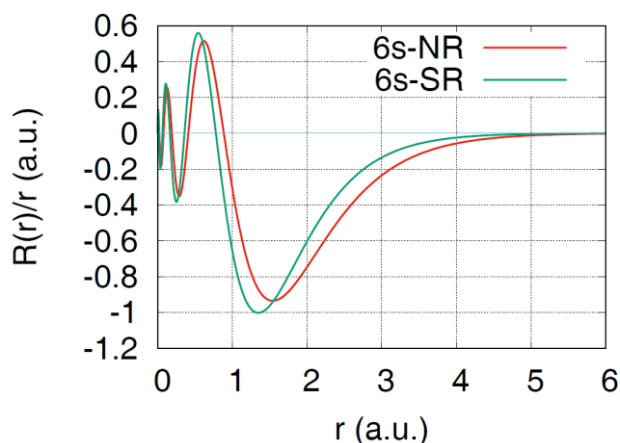
شکل ۴: ثابتهای شبکه بصورت تابعی از انرژی قطع تابعی موج برای حالت NR. ملاحظه می شود در ۱۱۰ ریدبرگ ثابت شبکه همگرا می شوند. مقدار تجربی برابر $5/47$ آنگستروم می باشد.



شکل ۵: ثابتهای شبکه بصورت تابعی از انرژی قطع تابعی موج برای حالت SR. ملاحظه می شود در ۹۰ ریدبرگ ثابت شبکه همگرا می شوند.

در شکل‌های ۲ و ۳، قسمت‌های شعاعی اوربیتالهای والانس $6s$ و $7s$ محاسبات تمام-الکترونی اتمی برای NR و SR مقایسه شده اند. این اوربیتالها نسبت به سایر اوربیتالهای والانس بیشترین تفاوت را بین NR و SR داشته اند. چنانکه ملاحظه می شود، مکان بیرونی ترین قله تابع موج $7s$ برای NR حدود $0/5$ بوهر دورتر از مکان متناظر SR است. در مورد سایر اوربیتالهای والانس این تفاوتها کوچکتر است و بدین جهت از نشان دادن آنها صرفنظر شده است. لازم به ذکر است که علاوه بر اوربیتالهای نزدیک هسته که مستقیما تحت تاثیر اثرات نسبیتی واقع می شوند، اوربیتالهای والانس نیز بطور غیر مستقیم تحت تاثیر پتانسیل موثر اتمی اصلاح شده قرار گرفته و اصلاح می شوند.

در شکل ۴ و ۵، رفتار همگرایی ثوابت شبکه بر حسب انرژی قطع تابع موج به ترتیب برای حالت‌های NR و SR نشان داده شده است. لازم به ذکر است که چون در ساده سازی محاسبات به جای نظم $3k$ از نظم $1k$ پادفرو مغناطیس استفاده کرده ایم، شکل شبکه بلور اندکی از حالت مکعبی خارج می شود و داریم: $a = b \neq c$. چنانکه از شکل‌های ۴ و ۵ ملاحظه می شود، در حالت NR انرژیهای قطع بالا مقدار ثابت شبکه c (در راستای z) نسبت به مقدار ثابت شبکه a بزرگتر می شود در حالی که در مورد SR در تمام انرژیهای قطع نامساوی $c < a$ برقرار می ماند.



شکل ۶: اوربیتالهای اتمی نیمه مغزه تمام الکترونی $6s$ در دو فرمولبندی NR و SR برای اتم اورانیوم. چنانکه ملاحظه می شود، در حالت NR تابع موج فضایی گسترده تر از SR می باشد.

نسبت به **SR** به دلیل طول پیوند بزرگتر در **NR** و در نتیجه مقدار کمتر اشتراک بار در پیوند می باشد.

جدول ۱: ثوابت شبکه بر حسب آنگستروم، مغناطش کل و مطلق بر حسب بوهر-مگنتون بر واحد فرمول، و گاف انرژی الکترونی بر حسب الکترون ولت برای دو فرمولبندی غیر نسبی و نسبی اسکالر.

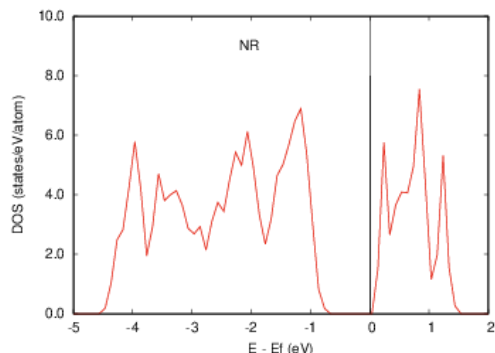
| فرمولبندی | a | c | مغناطش کل | مغناطش مطلق | گاف انرژی |
|-----------|--------|--------|-----------|-------------|-----------|
| NR | ۵/۵۸۶۶ | ۵/۶۲۳۳ | ۰/۰۰ | ۲/۷۱۵ | ۰/۹۰ |
| SR | ۵/۵۱۶۹ | ۵/۴۵۳۰ | ۰/۰۰ | ۲/۰۷۰ | ۲/۰۰ |

نتیجه گیری

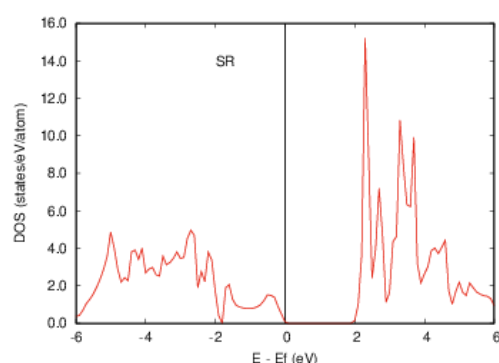
تاثیر اثرات نسبی اسکالر بر هندسه و خواص الکترونی سیستم UO_2 بررسی گردید. محاسبات با استفاده از شبه پتانسیلهای فوق نرم و توسط کد کوانتم-اسپرسو، که مبتنی بر **DFT** می باشد، در چارچوب **DFT+U** انجام گردید. مقایسه نتایج نشان داد که در حالت **SR** اوربیتالهای اتمی منقبض می شوند و این منجر به کاهش ثابت شبکه به اندازه ۳٪ می شود که بسیار نزدیک به مقدار تجربی می شود. همچنین، احتساب اثرات نسبی اسکالر باعث افزایش گاف انرژی الکترونی شده که تطابق بسیار خوبی با تجربه دارد. در انتها، لازم به ذکر است که برای لحاظ نمودن اثرات اسپین-مدار باید از شبه پتانسیلهای کاملاً نسبی استفاده شود که تولید این شبه پتانسیلهای نیاز به تبحر بالایی داشته و در صورت نیاز در جای دیگری انجام خواهد شد.

مرجع ها

- [1] S. Dudarev, D. N. Manh, and A. Sutton; "Effect of Mott-Hubbard Correlations on the Electronic Structure and Structural Stability of Uranium dioxide"; *Philosophical Magazine B* **75** (1997) 613.
- [2] S. Sheykhi and M. Payami; " Electronic Structure Properties of UO_2 as Mott Insulator"; *Physica C: Superconductivity and its Applications* **549** (2018) 93.
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn; "Inhomogeneous Electron Gas"; *Physical Review* **136** (1964) B864; W. Kohn and L. J. Sham; "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects"; *Physical Review* **140** (1965) A1133.
- [4] P. Giannozzi, et. al.; "Quantum ESPRESSO: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials"; *Journal of Physics: Condensed Matter* **21** (2009) 395502.
- [5] D. Koelling and B. Harmon; "A technique for relativistic spin-polarised calculations"; *Journal of Physics C: Solid State Physics* **10**, (1977) 3107.
- [6] J. Schoenes; "Optical Properties and Electronic Structure of UO_2 "; *Journal of Applied Physics* **49** (1978) 1463.



شکل ۶: چگالی حالت‌های الکترونی بصورت تابعی از انرژی نسبت به انرژی فرمی برای حالت غیر نسبی. گاف انرژی برابر ۰/۹ الکترون ولت می باشد.



شکل ۷: چگالی حالت‌های الکترونی بصورت تابعی از انرژی نسبت به انرژی فرمی برای حالت نسبی اسکالر. گاف انرژی برابر ۲/۰ الکترون ولت می باشد.

در شکل‌های ۶ و ۷ چگالی حالات الکترونی بر حسب انرژی رسم شده اند. با توجه به قرار گرفتن سطح انرژی فرمی در داخل گاف انرژی، در هر دو مورد **NR** و **SR** سیستم عایق می باشد. گاف انرژی الکترونی در **SR** برابر ۲/۰ الکترون ولت و حدود دو برابر مقدار در **NR** می باشد و توافق بسیار خوبی با مقدار تجربی ۲/۱۰ الکترون ولت دارد.

در جدول ۱، ثوابت شبکه تعادلی بر حسب آنگستروم، گاف انرژی الکترونی بر حسب الکترون ولت، مغناطش کل و مطلق بر حسب بوهر-مگنتون بر واحد فرمول برای دو حالت **NR** و **SR** درج شده است. ملاحظه می شود که در حالت **NR** مقدار c/a بزرگتر از واحد شده در حالیکه در **SR** این نسبت کوچکتر از واحد است. در ضمن مقادیر پیش بینی شده برای ثابت شبکه در حالت **SR** بسیار نزدیک به مقدار تجربی ۵/۴۷ آنگستروم می باشد ولی در حالت **NR** مقادیر پیش بینی شده برای ثابت شبکه حدود ۳٪ بزرگتر هستند. از طرف دیگر، بزرگتر بودن مغناطش مطلق در **NR**

محاسبه دام‌های الکترونی در $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2:\text{Dy}$ با استفاده از محاسبات نظریه تابعی چگالی

جانبازی رودبالی^{*}، مهدی؛ ساسانی قمصری، مرتضی

پژوهشکده فوتونیک و فناوری‌های کوانتومی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، تهران، ایران

نویسنده مسئول: mehdijanbazi@yahoo.com

چکیده

در این مقاله، چگالی دام‌های الکترونی هیدروکسی آپاتیت آلانید با ناخالصی Dy با استفاده از محاسبات نظریه تابعی چگالی محاسبه می‌شود. ابتدا با استفاده از نظریه تابعی چگالی ساختار بلوری و الکترونی هیدروکسی آپاتیت با تهی جایی OH و ناخالصی Dy بررسی شد. دو مکان برای جایگزینی Dy در ساختار هیدروکسی آپاتیت در نظر گرفته شد. برای محاسبه عمق دام‌های شکل گرفته از ناخالصی Dy، تهی جایی OH در ساختار هیدروکسی آپاتیت در نظر گرفته شد. مقادیر محاسبه شده از عمق دام‌های الکترونی حاصل از ناخالصی Dy با تهی جایی OH در ساختار هیدروکسی آپاتیت موافقت خوبی با نتایج تجربی دارند.

واژه های کلیدی: هیدروکسی آپاتیت، نظریه تابعی چگالی، تهی جایی OH، ناخالصی Dy

Calculation of electron traps in $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2:\text{Dy}$ using density functional theory calculations

Janbazi Roodbali, Mehdi; Sasani Ghamsari, Morteza

Photonics and Quantum Technologies Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran

Abstract

In this article, the density of electrons traps in hydroxyapatite doped with Dy impurity is calculated using density functional theory. At first, the variation in crystalline and electron structure of hydroxyapatite resulted from OH vacancy and Dy impurity were evaluated using density functional theory. Two sites were considered to replace Dy impurity in the hydroxyapatite structure. OH, vacancy was considered in the hydroxyapatite structure to calculate the electron traps depths formed by Dy impurity. The obtained values from the electron traps depth yield from Dy impurity with OH vacancy in the hydroxyapatite structure have good agreement with the experimental results.

Keywords: Hydroxyapatite, Density functional Theory, OH vacancy, Dy impurity

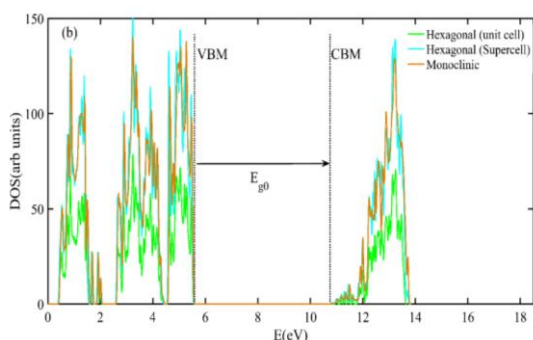
مقدمه

نشان می‌دهند که برای افزایش بازده لومینسانس لازم است یون‌های ناخالصی به عنوان عوامل فعال کننده به بلور میزبان اضافه شوند. به منظور دستیابی به خاصیت فوتولومینسانس هیدروکسی آپاتیت لازم است اثر تهی جایی‌ها و جایگزینی ناخالصی‌ها در شبکه بلوری آن بررسی شود. وجود تهی جایی و جایگزینی‌ها باعث ایجاد سطوح انرژی منفصلی در باند ممنوعه و گاف انرژی این ترکیب شوند. در نتیجه، ترازهایی که به نوار رسانش نزدیک‌ترند تمایل به جذب الکترون داشته که این ترازها را دام می‌نامند و ترازهایی که به نوار ظرفیت نزدیک‌ترند تمایل به جذب حفره داشته و آنها را ترازها یا مراکز بازترکیب نام گذاری کرده‌اند [۵]. اخیراً متخصصان از عناصر کمیاب خاکی برای افزایش خاصیت ترمولومینسانس مواد استفاده می‌کنند [۶ و ۷].

هیدروکسی آپاتیت $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$ ماده اصلی تشکیل دهنده مواد معدنی مینای دندان و استخوان پستانداران است که به طور معمول در ساخت استخوان مصنوعی و ایمپلنت در دندانپزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱ و ۲]. تحقیقات تجربی نشان داده است با وارد کردن تهی جایی‌ها و جایگزینی یون‌ها به شبکه بلوری این ترکیب می‌توان فعالیت زیستی آنرا به میزان قابل توجهی بهبود داد [۳]. هیدروکسی آپاتیت به دلیل برخورداری از خاصیت فوتولومینسانس سرچشمه گرفته از الکترون‌ها محبوس شده که در اثر تابش‌های یون‌ساز در این ترکیب شکل می‌گیرند، کاربردهای دزیمتری گذشته‌نگر دارد [۴]. نتایج بررسی‌های تجربی

نتایج و بحث

در شکل ۲ چگالی حالت‌های الکترونی برای فازهای هگزائگونال و مونوکلینیک هیدروکسی آپاتیت خالص نشان داده شده است. محاسبه چگالی حالت‌های الکترونی وجود سطوح انرژی جدید E_i درون منطقه ممنوعه را نشان می‌دهد که بواسطه تھی جایی OH و ناخالصی Dy ایجاد می‌شوند.



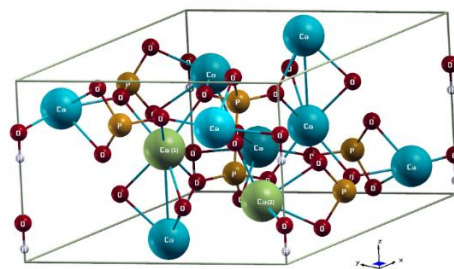
شکل ۲: چگالی حالت‌های الکترونی برای فازهای هگزائگونال با یک سلول واحد، ابریاخته با دو سلول واحد و مونوکلینیک هیدروکسی آپاتیت خالص.

چگالی حالت‌های الکترونی هیدروکسی آپاتیت حاصل از تھی جایی گروه هیدروکسی در شکل ۳ با چگالی حالت‌های الکترونی هیدروکسی آپاتیت خالص نشان داده شده است. سطوح انرژی ایجاد شده توسط تھی جایی گروه هیدروکسی می‌تواند اشغال شده یا اشغال نشده باشد. این سطوح در صورتی می‌توانند دام‌هایی برای الکترون‌ها بوده و برای نشر طیف ترمولومینسانس استفاده شوند که اولاً اشغال شده باشند. همچنین شدت این سطوح به اندازه کافی بزرگ بوده بگونه‌ای که نسبت به شدت قله‌های بزرگ باند والانس بیشتر از ۵٪ باشند [۴ و ۵]. علاوه بر این عمق دام‌های خیلی زیاد (بزرگتر از ۲/۵ الکترون‌ولت) نباشند. از شکل ۳ می‌توان فهمید، سطوح انرژی به عمق ۱/۷۷، ۱/۹۰، ۱/۹۷ و ۲/۰۴ الکترون‌ولت اشغال شده و سطوح انرژی به عمق ۰/۵، ۰/۶۲، ۰/۸۰، ۰/۹۲ و ۱/۰۱ اشغال نشده‌اند. همچنین شدت عمق ۲/۰۴ نسبت به قله بزرگ در باند والانس در حدود ۳٪ است که چنین سطح انرژی را نمی‌توان مطلوب دانست. بنابراین فقط سطوح انرژی به عمق ۱/۷۷، ۱/۹۰ و ۱/۹۷ می‌توانند الکترون‌هایی را به دام بیندازند و برای انتشار نور استفاده شوند. برای مطالعه بیشتر تھی جایی هیدروکسی در ساختار هگزائگونال ابریاخته شامل ۸۸ اتم و مونوکلینیک بررسی شدند. نتایج نشان دادند که تھی جایی در این

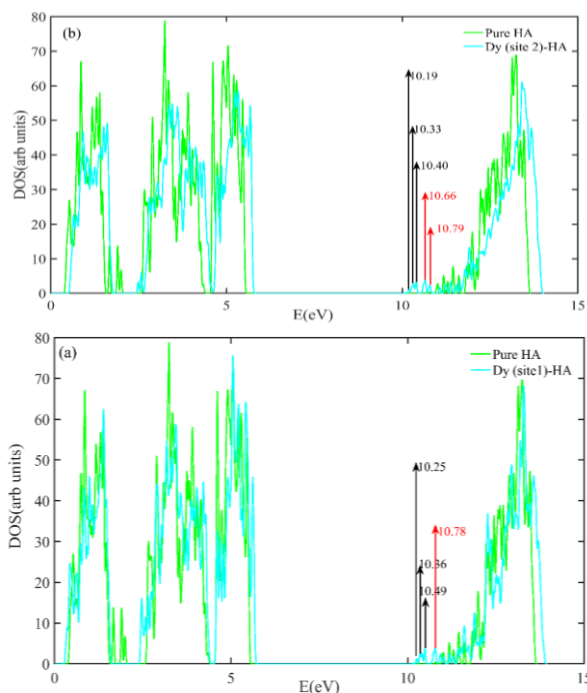
در پژوهش حاضر، با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) اثر تھی جایی OH و ناخالصی Dy در ساختار هیدروکسی آپاتیت مورد مطالعه قرار گرفته است. سطوح انرژی جدید (دام‌های الکترونی) حاصل از تھی جایی و ناخالصی Dy با استفاده از محاسبات DFT انجام می‌شود. نشان خواهیم داد عمق دام‌های الکترونی محاسبه شده برای تھی جایی OH و جایگزینی Dy با داده‌های تجربی موجود توافق خوبی دارند.

شیوه محاسبات

در ابتدا ساختارهای الکترونی هیدروکسی آپاتیت خالص و با تھی جایی OH و آلاییده با ناخالصی Dy در دو فاز هگزائگونال (با یک سلول واحد و ابریاخته شامل دو سلول واحد در امتداد جهت b) و مونوکلینیک با استفاده از روش PAW در بسته نرم افزاری QUANTUMESPRESSO [۸] مبتنی بر نظریه تابعی چگالی، و حل خود سازگار معادلات کوهن-شم [۹] بهینه شدند. در انجام محاسبات از تقریب گرادیان تعمیم یافته تابعی تبدیلی PBE استفاده شد. سپس چگالی از حالت‌های الکترونی برای هیدروکسی آپاتیت خالص و با تھی جایی OH و آلاییده با Dy با استفاده از روش PAW در بسته نرم افزاری QUANTUMESPRESSO محاسبه شد. براساس نتایج تجربی تھی جایی OH در ساختار هیدروکسی آپاتیت بررسی شد. تھی جایی با حذف گروه OH در ساختار هیدروکسی آپاتیت شکل می‌گیرد. از آنجا که شعاع یونی و حالت والانس اتم Dy به شعاع یونی و حالت والانس اتم‌های کلسیم در ساختار هیدروکسی نزدیکتر است، در بلور هیدروکسی آپاتیت جایگزین اتم‌های کلسیم در مکان Ca(1) و Ca(2) می‌شود. Ca(1) توسط نه یون اکسیژن از چهار ضلعی فسفات احاطه شده و مکان Ca(2) توسط شش یون اکسیژن از پنج گروه فسفات و یون هیدروکسیل احاطه شده است (شکل ۱).



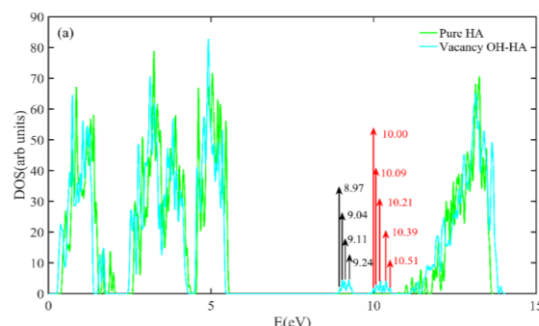
شکل ۱: سلول واحد هگزائگونال هیدروکسی آپاتیت خالص



شکل ۴: (a) و (b) مقایسه چگالی حالت‌های الکترونی در فاز هگزائگونال هیدروکسی آپاتیت خالص با جایگزینی اتم Dy در محل ۱ و ۲ و سطوح انرژی جدید (سطوح اشغال شده به رنگ مشکی و سطوح اشغال نشده به رنگ قرمز).

نمونه‌های HAP معمولاً شامل تپه‌جایی OH هستند. وجود ناخالصی Dy در مکان‌های Ca(1) و Ca(2) در ساختار هیدروکسی آپاتیت هگزائگونال (سلول واحد شامل ۴۴ اتم) همراه با تپه‌جایی گروه هیدروکسی بهینه‌سازی شد. چگالی حالت‌ها الکترونی اتم Dy در ساختار هیدروکسی آپاتیت هگزائگونال با تپه‌جایی OH جایگزیده در مکان Ca(1) و Ca(2) یا هیدروکسی آپاتیت خالص در شکل ۵ مقایسه شده است. از این شکل می‌توان فهمید که جایگزینی اتم Dy در ساختار هیدروکسی آپاتیت هگزائگونال با تپه‌جایی OH باعث ایجاد سطوح انرژی جدید در ناحیه ممنوعه در مقایسه با هیدروکسی آپاتیت خالص می‌شود. سطوح انرژی به عمق ۰/۸۶، ۱/۰۰، ۱/۱۶، ۱/۳۷، ۱/۵۶ می‌شود. سطوح انرژی برای جایگزینی اتم Dy در محل ۱ و سطوح انرژی به عمق ۱/۰۳، ۱/۱۳، ۱/۱۹، ۱/۴۵ و ۱/۶۶ الکترون‌ولت برای جایگزینی اتم Dy در محل ۲ اشغال شده هستند و از آنجا که شدت سطوح انرژی ایجاد شده نسبت به قله بزرگ در باند والانس بیشتر از ۵٪ است و می‌تواند الکترون‌های را به دام انداخته و برای فوتولومینسانس مورد استفاده قرار بگیرند.

حالت باعث تشکیل سطوح انرژی به عمق ۱/۷۲ (۱/۷۳)، ۱/۷۹ (۱/۷۷) و ۱/۹۴ (۱/۹۵) پایین باند هدایت برای هگزائگونال ابریخته شامل ۸۸ اتم (مونوکلینیک) می‌شوند و با توجه به شدت زیاد می‌توانند برای دام‌های الکترون استفاده شوند.



شکل ۳: چگالی حالت‌های الکترونی در فاز هگزائگونال هیدروکسی آپاتیت خالص و با تپه‌جایی OH و سطوح انرژی جدید (سطوح اشغال شده به رنگ مشکی و سطوح اشغال نشده به رنگ قرمز).

وجود ناخالصی Dy در مکان‌های Ca(1) و Ca(2) در ساختار هیدروکسی آپاتیت هگزائگونال (سلول واحد شامل ۴۴ اتم) نیز مطالعه شد. برای بررسی تاثیر ناخالصی Dy بر خواص الکترونیکی هیدروکسی آپاتیت، چگالی حالت‌ها الکترونی برای اتم Dy جایگزیده در مکان Ca(1) و Ca(2) یا هیدروکسی آپاتیت خالص در شکل ۴ مقایسه شده است. همانطور که قابل مشاهده است جایگزینی اتم Dy باعث ایجاد سطوح انرژی جدید در ناحیه ممنوعه در مقایسه با هیدروکسی آپاتیت خالص می‌شود. سطوح انرژی به عمق ۰/۵۲، ۰/۶۶ و ۰/۷۶ الکترون‌ولت برای جایگزینی اتم Dy در محل ۱ و سطوح انرژی به عمق ۰/۶۸، ۰/۸۲ و ۰/۸۶ الکترون‌ولت برای جایگزینی اتم Dy در محل ۲ اشغال شده هستند. از آنجا که شدت سطوح انرژی به عمق ۰/۷۶ و ۰/۸۶ الکترون‌ولت نسبت به قله بزرگ در باند والانس کمتر از ۵٪ است و سطح انرژی به عمق ۰/۵۲ الکترون‌ولت با توجه به عمق کوچک آن نمی‌تواند الکترون‌ها در دمای اتاق به دام بیندازد. فقط سطح انرژی ۰/۶۱ الکترون‌ولت، برای جایگزینی اتم Dy در محل ۱ و سطوح انرژی به عمق ۰/۶۸ و ۰/۶۱ الکترون‌ولت برای جایگزینی اتم Dy در محل ۲ می‌تواند الکترون‌ها را به دام بیندازد و برای انتشار نور مورد استفاده قرار بگیرند. به هر حال نتایج بسیار مهم زمانی به دست می‌آیند که فرض شود اتم Dy در سلول واحد هیدروکسی آپاتیت با تپه‌جایی OH جایگزین شده است.

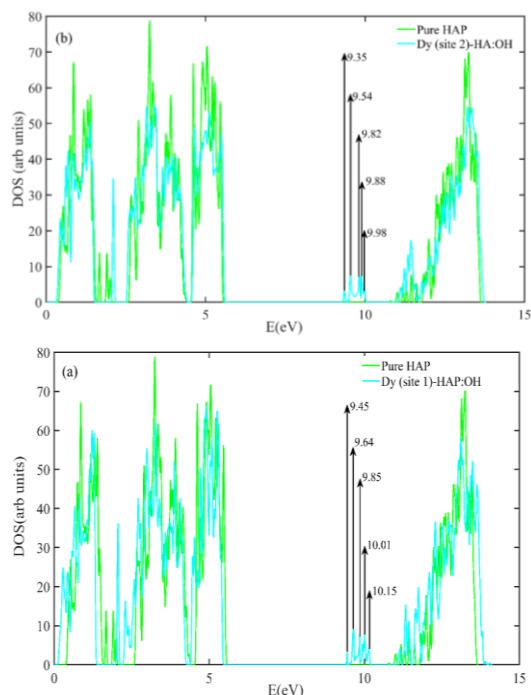
مناسب از جایگزینی اتم‌های بدست بیوریم و سطوح انرژی جدید و دام‌های الکترونی ایجاد شده برای فرایند ترمولومینسانس برای چنین جایگزینی را توضیح دهیم.

نتیجه گیری

با استفاده از محاسبات نظریه تابعی چگالی تهی‌جایی گروه هیدروکسی و جایگزینی اتم Dy در ساختار هیدروکسی آپاتیت مورد بررسی قرار گرفت. سطوح انرژی جدید حاصل از تهی‌جایی و جایگزینی اتم Dy در ساختار هیدروکسی آپاتیت محاسبه شد. محاسبات نظریه تابعی چگالی نشان داد اتم Dy دام‌های الکترونی کم عمق تشکیل می‌دهند. بنابراین به تنهایی نمی‌توان برای لومینسانس پایدار در ساختار هیدروکسی آپاتیت استفاده شوند. برای محاسبه عمق دام تجربی حاصل از اتم Dy، تهی‌جایی OH در ساختار هیدروکسی آپاتیت در نظر گرفته شد. نشان داده شد در این حالت مقادیر محاسبه شده از عمق دام الکترونی حاصل از اتم Dy با تهی‌جایی OH درون ساختار هیدروکسی آپاتیت توافق بهتری با نتایج تجربی دارند.

مرجع‌ها

- [1] W. Suchanek and M. Yoshimura, Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants, *J. Mater. Res.*, 1998, 13, 94–117
- [2] H. Zhou and J. Lee, Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering, *Acta Biomater.*, 2011, 7, 2769–2781.
- [3] M. Zahedifar, E. Sadeghi, Z. Mohebbi, "Synthesis and thermoluminescence characteristics of Mn doped CaF₂ nanoparticles", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 241(2012) 162-166.
- [4] Daneshvar, H., M. Shafaei, F. Manouchehri, S. Kakaei, and F. Ziaie, "Study on Effects of Hydroxyapatite Synthesis Conditions Using Hydrothermal Method on its Thermoluminescence Response from Dosimetry Viewpoint", *Iranian Journal of Radiation Safety and Measurement* 7 (2019) 49-55.
- [5] A.J.J. Bos, "Theory of thermoluminescence", *Radiation Measurements* 41 (2006) S45-S56.
- [6] V. Barros, W. Azevedo, H. Khoury, and P. Cunha Filho, "Rare earth doped aluminum oxide dosimeter prepared by combustion synthesis" *International Nuclear Atlantic Conference*, Santos, SP, Brazil, September 30 to October 5, 2007.
- [7] H. Daneshvar, M. Shafaei, F. Manouchehri, S. Kakaei, and F. Ziaie, "The role of La, Eu, Gd, and Dy lanthanides on thermoluminescence characteristics of nano hydroxyapatite induced by gamma radiation, *SN Applied Sciences* 1, (2019) 1146.
- [8] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21 (2009) 395502
- [9] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple", *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.



شکل ۵: (a) و (b) مقایسه چگالی حالت‌های الکترونی در فاز هگزاگونال هیدروکسی آپاتیت خالص با جایگزینی اتم Dy در محل ۱ و ۲ با تهی‌جایی OH و سطوح انرژی جدید (سطوح اشغال شده به رنگ مشکی).

دام‌های الکترونی تاثیر گذار در منحنی درخشندگی به روش تجربی برای Dy دارای انرژی فغالسازی ۰/۸، ۱/۱۳، ۱/۰۰، ۰/۶۷، ۱/۴۳ و ۱/۶۳ الکترون‌ولت هستند. همانطور که قابل مشاهده است دام‌های الکترونی محاسبه شده با نظریه تابعی چگالی برای جایگزینی اتم Dy موافقت خوبی با نتایج تجربی دارند. محاسبات بیشتر برای تعیین دقیق‌تر عمق دام الکترونی با تاثیر و برهم‌کنش تجمع تهی‌جایی در ساختار هیدروکسی آپاتیت آلاییده با ناخالصی با سلول بزرگتر مورد نیاز است. استفاده از سلول بزرگتر امکان تنظیم فاصله بین تهی‌جایی را فراهم می‌کند اما زمان انجام محاسبات را بسیار بالا می‌برد. یکی از عوامل در تفاوت نتایج محاسباتی و تجربی این است که در ساختار هیدروکسی آپاتیت مدل سازی شده یک شبکه کریستال ایده‌آل در نظر گرفته شد در حالی که در ساختارهای واقعی کریستال هیدروکسی آپاتیت چنین ایده‌آل وجود ندارد و چندین انحراف به دلیل نوسانات موقعیت اتمی وجود دارد که منجر به تغییرات موضعی احتمالی در استوکیومتری می‌شود. عامل دیگری مربوط به روش‌های مختلف سنتز و روش‌های قرائت دستگاه TLD است. با وجود برخی از بررسی نظری ایده آل این رویکرد محاسباتی فرصتی را به ما می‌دهد تا یک روند کیفی

شبیه‌سازی رشد نانوذرات حاصله از فرسآب لیزری درون مایع با سازوکار باردارشدگی الکتریکی

چراغچی، رقیه^۱؛ رضوانی جلال، مسعود^{۱*}؛ پیشدست، مسعود^۲؛ عبدی کیان، علیرضا^۱

^۱گروه فیزیک و فوتونیک، دانشگاه ملایر، ملایر

^۲پژوهشکده پلاسما و گداخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران

چکیده

در این مقاله، به بررسی و شبیه‌سازی رشد نانوذرات بلوری در فرآیند فرسآب لیزری درون مایع پرداخته می‌شود. ابتدا مکانیسم‌های احتمالی رشد که شامل "چگالش هیدرودینامیکی" و "باردارشدگی الکتریکی" هستند، معرفی می‌شوند. سپس، با استفاده از نظریه "حرکت مداری محدود" معادلات دیفرانسیل حاکم بر رشد در سازوکار باردارشدگی الکتریکی (بدون در نظر گرفتن تبخیر سطحی) به دست می‌آیند. با حل عددی این معادلات در محیط‌های پلاسمایی بسیار داغ و پرچگال (که در فرسآب لیزری درون مایع ایجاد می‌شوند) رشد نانوذره مورد شبیه‌سازی قرار می‌گیرد و حد بالایی که برای اندازه آن قابل حصول است به دست می‌آید. نتایج نشان می‌دهند که اندازه نانوذرات با مکانیسم باردارشدگی الکتریکی نمی‌تواند بیشتر از 10 nm رشد داشته باشد.

واژه‌های کلیدی: فرسآب لیزری درون مایع، مکانیسم رشد، باردارشدگی الکتریکی، حرکت مداری محدود.

Simulation of Nanoparticles Growth Synthesized from Laser Ablation in Liquid by Electrical Charging Mechanism

Cheraghchi, Roghayeh¹; Rezvani Jalal, Masoud^{1*}; Pishdast, Masoud²; Abdikian, Alireza¹

¹Department of Physics and Photonics, Malayer University, Malayer

²Plasma and Nuclear Fusion Research School, Nuclear science and Technology Research Institute, Tehran

Abstract

In this paper, investigation and simulation of crystalline nanoparticles growth by laser ablation in liquid (LAL) are considered. Firstly, the probable growth mechanisms including "hydrodynamic condensation" and "electrical charging" are introduced. Then, using the Orbital Motion Limited (OML) theory, governing differential equations of growth in electrical charging mechanism (without inclusion of surface evaporation) are obtained. By numerical solving of the equations in hot and high-density plasmas (which are typical of laser ablation in liquid), the growth of nanoparticles is simulated and the upper limit of its size is obtained. The results show that the size of nanoparticles by electrical charging mechanism cannot grow more than 10 nm.

Keywords: Laser ablation in liquid, growth mechanism, electrical charging, orbital motion limited.

PACS No. 34, 52, 79

ماده هدف (و یا ترکیبات آن) در فضای پیرامون تولید می‌کند. فرسآب لیزری را می‌توان در خلأ و یا محیط‌های گازی انجام داد و یا اینکه در یک سیال (مثل آب) از آن استفاده کرد که اختصاراً به آن LAL گفته می‌شود [۲]. یکی از ویژگی‌های LAL در مقایسه با فرسآب درون خلأ یا گاز این است که نانوذرات ریزتر و یکنواخت‌تری تولید

مقدمه

روش‌های مختلفی برای تولید نانوذرات وجود دارد که یکی از آنها فناوری فرسآب (یا کندوسوز) لیزری است [۱]. در این روش، یک پالس لیزری بسیار کوتاه و قوی به سطح هدف مورد نظر تابانده می‌شود. این پالس باعث تبخیر موضعی شده و نانوذراتی از جنس

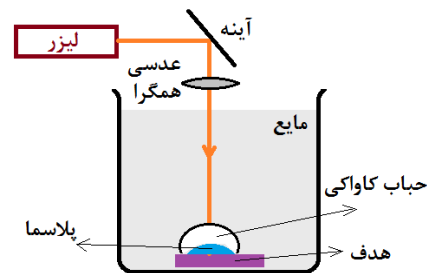
دلیل مکانیسم‌های مختلف رشد در هرکدام از این نواحی باید به دقت مورد مطالعه قرار گیرد تا تاثیر و سهم هر کدام به طور کامل مشخص گردد. بر اساس مطالعات انجام شده در مراجع می‌توان گفت که سازوکارهای "باردارشدگی الکتریکی" و "چگالش هیدرودینامیکی" نقش اصلی هسته‌زایی و رشد نانوذرات در LAL را دارند که اولی در فاز پلاسما و دومی هم در فاز بخار به وقوع می‌پیوندد. گزارش‌های ارائه شده در مراجع [۶ و ۷] حاکی است که باردارشدگی الکتریکی سهم عمده را دارد ولی مقالات [۹ و ۸] مدعی هستند که چگالش هیدرودینامیکی عامل اصلی هسته‌زایی و رشد می‌باشد. درست است که چگالش هیدرودینامیکی شواهد تجربی بیشتری دارد ولی مدل ارائه شده در باردارشدگی الکتریکی نیز منطقی و درست است. در این روش جریان‌های الکترونی و یونی که از پلاسما وارد خوشه اولیه نانوذره می‌شوند رشد آنرا رقم می‌زنند. وقتی که این مدل با عواملی مثل تبخیر نانوذره و نیز طول عمر پلاسما ترکیب شود می‌تواند رشد نانوذرات را به خوبی پیش‌بینی کند. البته اعتبارسنجی این مدل نظری نیاز به مطالعات بیشتری دارد که در مقاله حاضر تا حدی به آن پرداخته می‌شود.

در این مقاله، مکانیسم رشد با روش باردارشدگی الکتریکی بر اساس نظریه "حرکت مداری محدود" مورد مطالعه قرار می‌گیرد. ساختار مقاله به این صورت است که ابتدا این نظریه توضیح داده می‌شود. سپس نتایج محاسبات ذکر می‌گردد. در انتها نیز جمع‌بندی آورده می‌شود.

نظریه حرکت مداری محدود

ساده‌ترین مدلی که می‌توان برای رشد نانوذرات در پلاسما لحاظ کرد نظریه "حرکت مداری محدود" می‌باشد. در یک پلاسما که شامل الکترون‌ها و یون‌های مثبت است قابلیت حرکت الکترون‌ها (به خاطر جرم بسیار کوچکی که دارند) خیلی بیشتر از یون‌ها می‌باشد. همین خاصیت باعث می‌شود که اگر یک جسم خارجی (مثلاً یک پروب و یا یک ذره گرد و غبار) در داخل پلاسما قرار گیرد با گذشت زمان دارای بار و پتانسیل منفی شود. اگر شرایط پلاسما به صورت ایستا (یعنی مستقل از زمان) باشد این بار و پتانسیل در نهایت به یک حالت پایدار و حدی می‌رسد و جریان‌های

می‌کند. گزارش‌های جدید و متعددی از سنتز نانومواد (مثل نانوذرات نیکل، سیلیکون و ...) با این روش قابل یافت است که نشان از اهمیت آن می‌باشد [۳ و ۴]. مکانیسم کلی LAL به این صورت است که با برخورد پالس لیزری قوی به هدف، ابتدا فرایند ذوب و تبخیر موضعی رخ می‌دهد. این بخار در برهمکنش با قسمت‌های میانی و انتهایی پالس لیزری تبدیل به یک پلاسما بسیار داغ و چگال (با دمای $8000-4000 K$ و چگالی نوعی $10^{18} cm^{-3}$) می‌شود. رسانش گرمایی بین پلاسما و سیال پیرامون آن منجر به تبخیر سریع لایه تماسی شده و یک حباب منبسط‌شونده شکل می‌گیرد. با سرد شدن پلاسما، انبساط حباب متوقف شده و فشار سیال پیرامون باعث انقباض و مچاله‌شدگی آن می‌گردد و فرایند LAL در کسری از ثانیه خاتمه پیدا می‌کند. در شکل ۱ شمایی از فرایند LAL نشان داده شده است [۵].



شکل ۱: طرح‌واره فرسب لیزری در داخل مایع.

یکی از سوالاتی که درباره تولید نانوذرات با روش LAL وجود دارد و هنوز هم پاسخ روشن و متقنی به آن داده نشده است به مکان و سازوکار تولید نانوذرات مربوط است. تعدادی از پژوهشگران معتقد هستند که فرایند هسته‌زایی و رشد نانوذرات در فاز پلاسمایی LAL و به واسطه باردارشدگی الکتریکی اتفاق می‌افتد [۶ و ۷]. محققان دیگری نیز اعتقاد دارند که این فرایندها در داخل حباب انبساطی و به خاطر چگالش هیدرودینامیکی ناشی از حالت فوق اشباعی بخار ماده رخ می‌دهد و مرحله رشد حتی در فاز انقباض حباب نیز ادامه دارد [۸ و ۹]. از این مباحث معلوم است که هسته‌زایی و رشد نانوذرات در روش LAL یک اتفاق پیچیده است که نیاز به بررسی‌های دقیق دارد. به نظر می‌آید که همه مراحل LAL (یعنی پلاسما، حباب انبساطی و انقباض حباب) هرکدام با سازوکار خاص خودشان به نحوی در فرایند رشد نانوذرات درگیر هستند. به همین

روابط (۳) و (۵) در واقع معادلات دیفرانسیل مرتبه اول جفت شده هستند. با حل آنها می‌توان شعاع ذره (یعنی r) و پتانسیل آن (یعنی V) را به دست آورد. البته لازمه انجام این کار آن است که دما و چگالی پلاسما (یعنی n و T) معلوم باشند. در یک آزمایش نوعی LAL که با پالس‌های نانو ثانیه‌ای لیزری انجام می‌شود طول عمر پلاسما در حدود چند ده نانو ثانیه است. با فرض میرایی نمایی می‌توان چگالی پلاسما را به شکل زیر در نظر گرفت [۶]:

$$n = n_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (۶)$$

که n_0 چگالی اولیه می‌باشد. با یک تقریب خوب هم می‌توان پلاسما را به صورت همدم با رابطه $T=T_0$ مدل کرد. اکنون با داشتن n و T و حل معادلات (۳) و (۵) می‌شود رشد نانو ذره را بررسی کرد. البته باید دقت داشت سایر عواملی که می‌توانند اندازه ذره را تحت تاثیر بگذارند در مدل فوق وارد نشده‌اند مثلاً این که اندازه ذره به خاطر تبخیر سطحی می‌تواند کاهش یابد. از آنجایی که هدف مقاله به دست آوردن بالاترین حد آهنگ رشد و یافتن شعاع بیشینه نانو ذرات است به همین خاطر عوامل کاهشنده اندازه ذره لحاظ نشده‌اند.

نتایج شبیه‌سازی و بررسی آنها

برای شبیه‌سازی رشد نانو ذرات از حل عددی معادلات (۳) و (۵) استفاده می‌شود. جهت انجام این کار از یک کد Mathematica که توسط نویسندگان مقاله نوشته شده است استفاده می‌گردد. هدف فلزی از جنس نیکل با چگالی 8.9 g/cm^3 انتخاب می‌گردد و چگالی اولیه پلاسما $n_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ و دمای آن نیز $T_0 = 6000 \text{ K}$ در نظر گرفته می‌شود. شعاع هسته اولیه نیز به طور دلخواه مقدار $r_0 = 0.8 \text{ nm}$ و بار اولیه آن هم صفر لحاظ می‌گردد. در شکل ۲ تحول زمانی شعاع نانو ذره و نیز بار الکتریکی آن نشان داده شده است.

از شکل ۲-الف معلوم است که شعاع ذره شروع به افزایش می‌کند و در مقدار حدود 3 nm به اشباع می‌رسد و رشد آن متوقف می‌گردد. بار الکتریکی نانو ذره (شکل ۲-ب) نیز از مقدار ۰ شروع به کاهش می‌کند و نهایتاً به حالت اشباع در می‌آید. اگر از هسته‌های دیگری با شعاع اولیه متفاوت در شبیه‌سازی استفاده می‌شد باز هم تقریباً همین اعداد به دست می‌آمد. محاسبات نشان می‌دهند که مدل استفاده شده حساسیت خیلی کمی به دمای پلاسما دارد ولی شدیداً

الکترونی و یونی وارد به جسم با هم برابر شده و همدیگر را خنثی می‌کنند. از همین پدیده می‌توان استفاده کرد و رشد نانو ذرات در فاز پلاسمایی روش LAL را مدل‌سازی نمود. فرض می‌شود که یک هسته اولیه از نانو ذره‌ای که می‌خواهد رشد یابد در داخل پلاسما وجود داشته باشد. این هسته تحت شارش الکترونی و یونی پلاسما قرار دارد. شار الکترونی باعث منفی شدن بار ذره می‌شود و شارش یونی نیز باعث رشد آن می‌گردد. با این مکانیسم ساده اندازه ذره مذکور رفته رفته افزایش می‌یابد و رشد اتفاق می‌افتد. می‌توان به راحتی اثبات کرد که در یک پلاسمای خنثی که دمای الکترون‌ها و یون‌ها (با درجه یونش $Z=1$) با هم برابر هستند جریان الکترونی و یونی به سمت ذره از رابطه‌های زیر به دست می‌آید [۶]:

$$I_e = -\pi r^2 e n \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_e}} e^{\frac{eV}{kT}} \quad (۱)$$

$$I_i = \pi r^2 e n \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_i}} \left(1 - \frac{eV}{kT}\right)$$

که در آن منظور از m_e و m_i جرم الکترون و یون است. k ثابت بولتزمن، e اندازه بار الکترون، r شعاع ذره و V نیز پتانسیل الکتریکی آن می‌باشد. n و T نیز چگالی و دمای پلاسما هستند. با فرض کروی بودن ذره می‌توان بار الکتریکی آنرا با رابطه زیر به دست آورد [۶]:

$$Q = 4\pi\epsilon_0 r V \quad (۲)$$

البته روابط فوق موقعی دارای دقت مناسب هستند که اندازه ذره خیلی کوچک‌تر از طول دمای پلاسما باشد. با استفاده از رابطه‌های بالا می‌توان معادله حاکم بر تحول زمانی شعاع ذره را به دست آورد. مشتق زمانی بار ذره همان جریان خالص است که می‌شود:

$$\frac{dQ}{dt} = I_e + I_i = 4\pi\epsilon_0 \left(V \frac{dr}{dt} + r \frac{dV}{dt} \right) \quad (۳)$$

اگر چگالی جرمی ماده هدف ρ و جرم مولی آن هم M باشد آنگاه شعاع اتمی به صورت زیر خواهد بود:

$$a = \left(\frac{3M}{4\pi N_A \rho} \right)^{1/3} \quad (۴)$$

که در آن N_A عدد آووگادرو است. از آنجایی که افزوده شدن هر یون به ذره باعث رشد آن می‌شود آنگاه آهنگ افزایش شعاع ذره به صورت زیر خواهد بود:

$$r^2 \frac{dr}{dt} = \frac{I_e a^3}{3e} \quad (۵)$$

نتیجه گیری

در این مقاله، فرایند رشد نانوذرات در فرسای لیزری درون مایع (یا LAL) با مکانیسم باردارشدگی الکتریکی بدون در نظر گرفتن موانع رشد (مثل تبخیر) مورد شبیه‌سازی قرار گرفت. معلوم شد که برای پلاسمای نوعی ایجاد شده در LAL اندازه نهایی نانوذرات در حدود ۱۰ نانومتر خواهد بود. احتساب اثراتی مانند گسیل گرمایی و میدانی الکترون‌ها و نیز تبخیر سطحی از نانوذرات می‌تواند اندازه نهایی را کوچک‌تر از این مقدار به دست دهد که البته در این مقاله لحاظ نشدند. نتیجه مهمی که گرفته می‌شود این است که اگر فرایند رشد نانوذرات در روش LAL صرفاً به فاز پلاسمایی محدود باشد آنگاه اندازه آنها نباید بیشتر از ۱۰ نانومتر باشد. اگر هم در یک آزمایش LAL ذراتی بزرگ‌تر از این حد تولید شوند قطعاً باید مکانیسم دیگری غیر از (و یا در کنار) باردارشدگی الکتریکی (مثل چگالش هیدرودینامیکی) در فرایند رشد حضور داشته باشد.

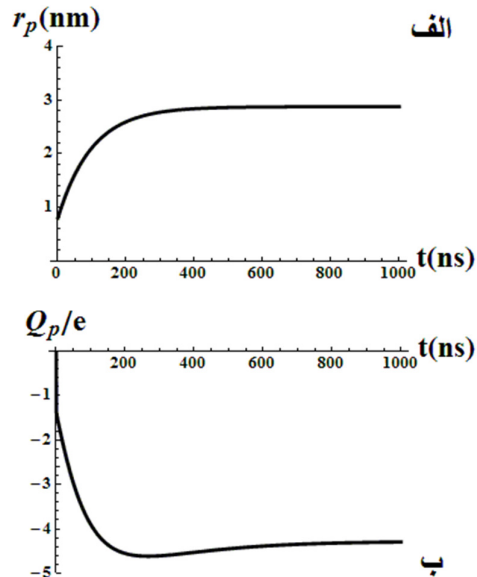
سپاسگزاری

از دانشگاه ملایر و نیز پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای به خاطر حمایت از این کار پژوهشی قدردانی می‌شود.

مرجع‌ها

- [۱] N. G. Semaltianos, "Nanoparticles by Laser Ablation", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **35** (2010) 105–124.
- [۲] Koichi Sasaki, and Noriharu Takada, "Liquid-phase laser ablation", *Pure Appl. Chem.*, Vol. **82**, No. 6 (2010) 1317–1327.
- [۳] R. Mahfouz et al, "Synthesis and physico-chemical characteristics of nanosized particles produced by laser ablation of a nickel target in water", *Applied Surface Science* **254** (2008) 5181–5190
- [۴] M. Taheri and N. Mansour, "Silicon Nanoparticles Produced by Two-Step Nanosecond Pulsed Laser Ablation in Ethanol for Enhanced Blue Emission Properties", *Silicon*, volume **12** (2020) 789–797.
- [۵] Enza Fazio et al, "Nanoparticles Engineering by Pulsed Laser Ablation in Liquids: Concepts and Applications", *Nanomaterials* **10** (2020) 2317.
- [۶] F Taccogna et al, "On the growth mechanism of nanoparticles in plasma during pulsed laser ablation in liquids", *Plasma Sources Sci. Technol.* **26** (2017) 045002.
- [۷] Francesco Taccogna, "Nucleation and growth of nanoparticles in a plasma by laser ablation in liquid", *J. Plasma Phys.* **81** (2015) 495810509.
- [۸] Wafaa Soliman et al, "Growth Processes of Nanoparticles in Liquid-Phase Laser Ablation Studied by Laser-Light Scattering", *Applied Physics Express* **3** (2010) 035201.
- [۹] N. A. Inogamov et al, "Hydrodynamic and molecular-dynamics modeling of laser ablation in liquid: from surface melting till bubble formation", *Optical and Quantum Electronics* **52:63** (2020) 1-24.

به چگالی پلازما وابسته است. اگر چگالی پلازما دو برابر آنچه که استفاده شد لحاظ گردد آنگاه شعاع نانوذره تا اندازه ۵ nm نیز رشد خواهد داشت.



شکل ۲: (شکل بالا) تحول زمانی شعاع ذره r_p ; (شکل پایین) تحول زمانی بار الکتریکی آن Q_p .

همانطور که گفته شد در این مدل هیچ تبخیر و یا عوامل دیگری که بخواهند منجر به تحلیل رفتن ذره شود لحاظ نشده است. به بیان دیگر اندازه‌ای که با این فرض برای ذره به دست می‌آید در حقیقت بیشترین مقداری است که می‌توان برای رشد نانوذره در محیط پلاسمای LAL با مدل باردارشدگی الکتریکی انتظار داشت. مباحث فوق نشان می‌دهند که با مکانیسم باردارشدگی، قطر نانوذره نهایتاً می‌تواند تا ۱۰ nm در پلاسمای LAL رشد داشته باشد و اگر عواملی همچون تبخیر نیز نقش آفرین باشند قطر ذره از این هم باید کوچک‌تر باشد. کارهای تجربی که در مراجع گزارش شده‌اند چنین اندازه‌هایی را برای نانوذرات نیکل حاصل از LAL گزارش کرده‌اند که می‌تواند دلیلی بر صحت و توانایی مکانیسم باردارشدگی الکتریکی در توجیه رشد باشد [۳]. البته کارهای تجربی دیگری در مراجع قابل‌یافت است که نانوذراتی بزرگ‌تر از این حد را گزارش کرده‌اند. شاید بتوان علت آنرا ادامه فرایند رشد در فاز حبایی LAL جست‌وجو کرد. به هر حال باید گفت که بیشترین رشدی که ذره می‌تواند در فاز پلاسمایی LAL داشته باشد نهایتاً تا اندازه‌های زیر ۱۰ نانومتر است و رشد بیشتر از آن در این فاز ممکن نیست.

ساخت نانوبلورهای لومینسنت $\text{LaVO}_4:\text{Dy}$ و بررسی اثر اندازه‌ی اتوکلاو بر ویژگی‌های

نانوبلورها

چمن زاده، زهره^۱

^۱دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان

چکیده

این پژوهش، به ساخت و مشخصه‌یابی نانو بلورهای $\text{LaVO}_4:\text{Dy}$ با استفاده از روش هیدروترمال می‌پردازد. ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی محصولات با استفاده از دستگاه‌های الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف تفرق اشعه X (EDAX)، طیف سنج فتولومینسانس (PL) و طیف سنج فرابنفش-مرئی (UV-Visible) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد، نانوبلورهای $\text{LaVO}_4:\text{Dy}$ می‌توانند به عنوان یک ماده تبدیل‌کننده‌ی فرکانس، نور ماورابنفش را جذب کنند و آن را به نور مرئی تبدیل نمایند. علاوه بر این تاثیر سایه‌ی اتوکلاو استفاده شده در روش هیدروترمال بر ساختار بلور، اندازه دانه، شکل و طیف نشری نانوذرات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهند که اندازه و شکل نانوذرات به شدت تحت تاثیر این پارامتر قرار می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی: هیدروترمال، فتولومینسانس، نانوبلور

Synthesis of luminescent $\text{LaVO}_4:\text{Dy}$ nanocrystals and investigation the effect of autoclave size on properties of nanocrystals

Chamanzadeh, zohreh¹

¹ School of Physics, Damghan University, Damghan

Abstract

This research investigated synthesis and characterization of $\text{LaVO}_4:\text{Dy}$ nanocrystals by using the hydrothermal method. The structure and optical properties of the products were studied by X-ray diffraction (XRD) pattern, Scanning Electron Microscopy (SEM), Spectra Energy Displacement of X-ray (EDAX), Photoluminescence Spectroscopy (PL) and Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-Vis). The results show that, the $\text{LaVO}_4:\text{Dy}$ nanocrystals as a frequency converter material, can be absorbed ultraviolet light and convert to visible light. Besides, the influence of autoclave size used in the hydrothermal method has been investigated on the crystal structure, grain size, morphology, and emission spectrum. The size and morphology of the products could be found to be greatly influenced by this parameter.

Keywords: Hydrothermal, Photoluminescence, Nanocrystals

PACS No. 61, 81

فروالکترونیک‌ها، مواد میزبان لیزرها، کاتالیست‌ها و مواد تبدیل کننده فرکانس به فرکانس‌های بالا و پایین [۵-۲]، تلاش‌های قابل توجهی برای ساخت نانو ساختارهای لومینسنت آلاینده با عناصر کمیاب خاکی شده است.

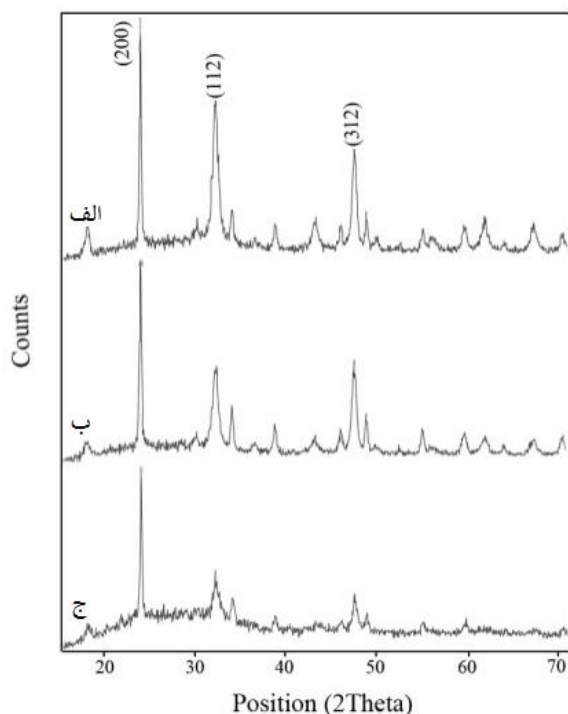
مقدمه

نانوبلورهای لومینسنت به دلیل نسبت سطح به حجم خیلی بزرگ و اهمیت اساسی ترازهای سطحی در بهبود ویژگی‌های اپتیکی و لومینسانس مورد توجه زیادی قرار گرفته اند [۱]. به علت کاربردهای وسیع آنها مانند فسفرها، باتری‌های لیتیومی،

آزمایش نقش تغییر اندازه‌ی اتوکلاو (۸۰۰، ۴۰۰ و ۲۰۰ میلی لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. سپس به مشخصه‌یابی محصولات بدست آمده، به کمک دستگاه‌های الگوی پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف تفرق اشعه X، طیف سنج فتولومینسانس و طیف سنج فرابنفش-مرئی پرداخته شد.

نتایج و بحث

الگوی پراش اشعه X نانوبلورهای $\text{LaVO}_4:\text{Dy}$ ساخته شده در اتوکلاوهای با اندازه‌های مختلف در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: الگوی XRD نانوبلور $\text{LaVO}_4:\text{Dy}$ ساخته شده در اتوکلاو: الف) ۸۰۰ (ب) ۴۰۰، ج) ۲۰۰ میلی لیتر

نتایج XRD نشان می‌دهد که نمونه‌های ساخته شده قله‌های تیزی در زوایای ۲۴، ۳۲ و ۴۷/۵ درجه نشان می‌دهد که به ترتیب مربوط به صفحات بلوری (۲۰۰)، (۱۱۲) و (۳۱۲) هستند. تمامی قله‌ها به خوبی با فاز تتراگونال LaVO_4 با ساختار زیرکون با گروه فضایی $I41/amd$ و ثوابت شبکه $a=b=7.49 \text{ \AA}$ و $c=6.59 \text{ \AA}$ منطبق هستند (JCPDS No. 32-0504). به علاوه، هیچ قله اضافی در الگوها دیده نمی‌شود، که نشان دهنده‌ی یک فاز

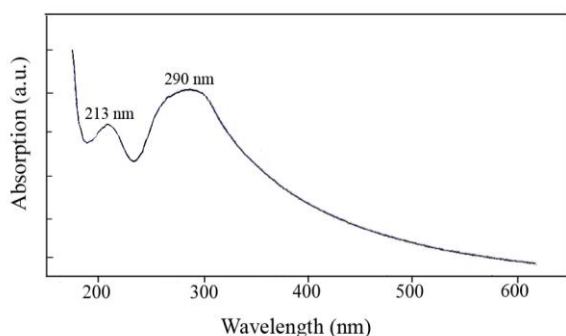
در سال‌های اخیر، تلاش‌های زیادی برای ساخت کنترل شده‌ی فسفرهای لومینسنت اورتووانادات لاتنانید مانند اورتووانادات لاتنانیوم (LaVO_4) با فازها و شکل‌های مطلوب شده است [۶ و ۷]. ساخت فسفرهای LaVO_4 آلائیده با عناصر کمیاب خاکی با مورفولوژی کنترل شده، بسیار مورد توجه است، زیرا می‌تواند به فهم اثرات مورفولوژی بر ویژگی‌های نانوبلورهای LaVO_4 کمک کند. به علاوه، آلائش نانوبلورها با عناصر کمیاب خاکی انگیزه‌های جدیدی برای تحقیق و کاربرد LaVO_4 با مورفولوژی خاص و ویژگی‌های عالی ایجاد می‌کند.

در این پژوهش، ساخت نانوبلور LaVO_4 با ناخالصی Dy با استفاده از روش هیدروترمال ارائه شده است و سپس تاثیر حجم اتوکلاو بر ویژگی‌های نانوذرات تولید شده مورد مطالعه قرار گرفت. مشخصه‌یابی نانوبلورهای ساخته شده توسط دستگاه‌های XRD، SEM، EDAX، UV-Visible، PL و انجام شد.

بخش تجربی

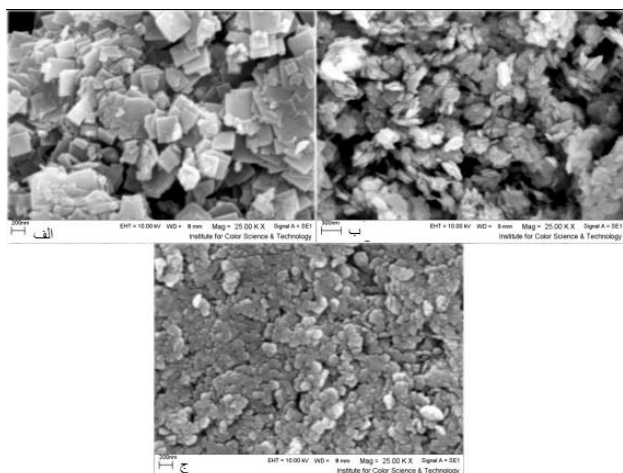
برای ساخت نانوبلورهای LaVO_4 به همراه ناخالصی دیسپرسیوم (Dy) از روش هیدروترمال استفاده شد. ابتدا ۰/۳ gr از سدیم هیدروکسید، ۰/۰۳ gr از آمونیوم متاوانادات در ۲/۵ آب یون زدایی شده در بشر ۵۰ mL حل شدند. سپس مخلوطی از ۵ mL اولئیک اسید و ۵ mL اتانول، تحت چرخش به محلول اول اضافه شد. پس از آن ناخالصی Dy به نسبت مولی ۰/۰۲: ۰/۹۸ (دیسپرسیوم نترات هیدرات: لاتنانیوم استات هیدرات) با حل کردن ۰/۰۴۳ gr دیسپرسیوم نترات هیدرات به همراه ۰/۱۶۳۵ gr لاتنانیوم استات هیدرات (با درصد خلوص ۹۹/۹) در ۱ mL آب یون زدایی شده، به واکنش اضافه می‌شود. پس از هم خوردن محلول نهایی به مدت ۱۵ دقیقه، بشر محتوی واکنشگرها درون اتوکلاو قرار گرفت. اتوکلاو در دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت نگهداری و سپس در دمای اتاق به طور طبیعی سرد شد. سپس رسوب سفید رنگ تولید شده توسط دستگاه سانتریفوژ جداسازی و جهت حذف ناخالصی‌ها، چندین بار با سیکلوهگزان و اتانول شستشو داده شد. سرانجام رسوب در آون در دمای ۵۰ درجه به مدت ۲ ساعت خشک شد. در این

طیف جذبی نانوبلورهای $\text{LaVO}_4:\text{Dy}$ در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، این ماده می‌تواند تابش UV را جذب کند و بیشینه‌ی جذب آن در ۲۱۳ و ۲۹۰ نانومتر قرار می‌گیرد که این بعلت انتقال بار بین باندهای V-O می‌باشد. بنابراین این ماده می‌تواند مانند یک فیلتر UV عمل کند. چنانچه مشاهده می‌شود این نانوبلورها در ناحیه‌ی مرئی هیچ جذب قوی ندارند.



شکل ۳: طیف جذب نانوبلور $\text{LaVO}_4:\text{Dy}$

مورفولوژی و جزئیات ساختاری نانوبلورهای $\text{LaVO}_4:\text{Dy}$ در شکل ۴ نشان داده شده است. این شکل مورفولوژی‌های مختلفی را برای $\text{LaVO}_4:\text{Dy}$ ساخته شده در اتوکلاوهای مختلف نشان می‌دهد.



شکل ۴: تصاویر SEM نانوبلور $\text{LaVO}_4:\text{Dy}$ ساخته شده در اتوکلاو: الف)

۸۰۰، ب) ۴۰۰، ج) ۲۰۰ میلی لیتر

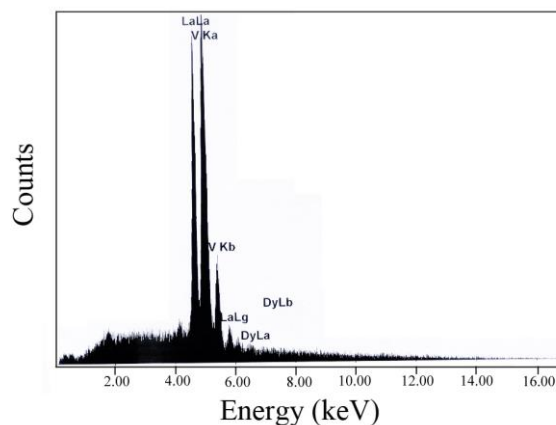
چنانچه مشاهده می‌شود در اتوکلاو با حجم ۸۰۰ میلی لیتر صفحاتی مربعی شکل با ضخامت نانومتری تشکیل شده است. با

خالص تتراگونال و بلورینگی خوب محصولات است. از اطلاعات XRD، قطر بلوری (Dc) نانوبلورها با استفاده از معادله‌ی شرر محاسبه شد:

$$D_c = K\lambda / \beta \cos\theta$$

به طوریکه β پهناي قله در نصف شدت بیشینه‌ی آن است، K ضریب شکل نامیده می‌شود که معمولاً مقدار آن در حدود ۰/۹ است و λ طول موج پرتو X استفاده شده در XRD است. اندازه‌ی بلوری تخمین زده شده از دبای شرر حدود ۱۲، ۱۴، ۱۰ نانومتر به ترتیب برای شکل‌های ۱ الف، ب، ج به دست آمد، که متناظر با عرض نانوصفحات و قطر ذرات مشاهده شده در تصاویر SEM می‌باشد. همانطور که دیده می‌شود، وقتی اندازه‌ی اتوکلاو افزایش می‌یابد، شدت قله‌های XRD متناظر در $\text{LaVO}_4:\text{Dy}$ افزایش می‌یابد که نشان دهنده‌ی بهبود ساختار بلوری در اتوکلاو بزرگتر می‌باشد.

از آنجا که مقدار ناخالصی Dy بسیار کم است، در XRD حضور ناخالصی قابل مشاهده نیست. بنابراین آنالیز EDAX جهت تعیین حضور دیسپرسیوم در نمونه انجام شد. شکل ۲ طیف EDAX نمونه $\text{LaVO}_4:\text{Dy}$ را نشان می‌دهد.



شکل ۲: طیف EDAX نانوبلور $\text{LaVO}_4:\text{Dy}$

این طیف وجود عناصر لانتانیم، وانادیوم و ناخالصی دیسپرسیوم را در ساختار تایید می‌کند. البته قله‌های مربوط به اکسیژن در این طیف مشاهده نمی‌شود که مربوط به قدرت دستگاه در تشخیص آن می‌باشد.

به هر حال، تمامی نمونه‌ها تابش UV را جذب می‌کنند و متعاقباً این انرژی را به یون‌های Dy انتقال می‌دهند و در نهایت نور مرئی گسیل می‌کنند.

نتیجه‌گیری

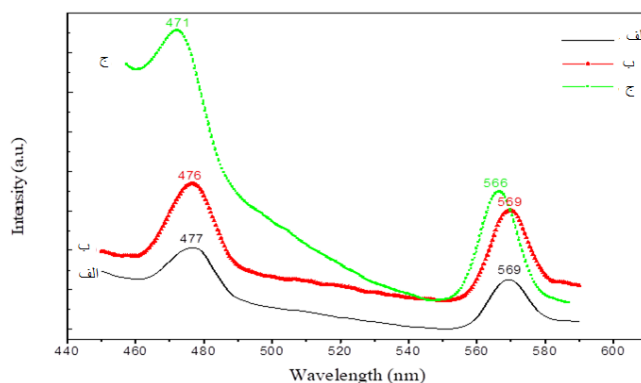
نانوبلور Dy: LaVO₄ با موفقیت توسط روش آسان هیدروترمال ساخته شدند. در این پژوهش به بررسی اثر اندازه‌ی اتوکلاو بر موفولوژی و اندازه ذرات پرداخته شد. نمونه‌های ساخته شده با استفاده از دستگاه‌های XRD, EDAX, SEM, UV-Visible و PL مشخصه‌یابی شدند. نتایج XRD نشان می‌دهد که نانوبلورهای Dy: LaVO₄ با فاز تتراگونال بدون هیچ ناخالصی تهیه شده‌اند. این نانوبلور لومینسنت می‌تواند توسط نور UV برانگیخته شوند و نور مرئی را گسیل نمایند. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که ویژگی‌های نانوبلورهای Dy: LaVO₄ می‌تواند با تغییر اندازه‌ی اتوکلاو تغییر کند، که بعلاوه کاهش فشار هوا در اتوکلاو با اندازه بزرگ‌تر می‌باشد.

مرجع‌ها

- [1] W.L. Fan, X.Y. Song, S.X. Sun, X. Zhao, "Microemulsion-mediated hydrothermal synthesis and characterization of zircon-type LaVO₄ nanowires", *J. Solid State Chem.* **180** (2007) 284.
- [2] T. Higuchi, Y. Hotta, Y. Hikita, S. Maruyama, Y. Hayamizu, H. Akiyama, H. Wadati, D.G. Hawthorn, T.Z. Regier, R.I.R. Blyth, G.A. Sawatzky, H.Y. Hwang, "LaVO₄: Eu Phosphor films with enhanced Eu solubility", *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011) 071902.
- [3] A.B. Seddon, Z. Tang, D. Furniss, S. Sujecki, T.M. Benson, "Progress in rare-earth-doped mid-infrared fiber lasers", *Opt. Express* **18** (2010) 26704.
- [4] R. Chai, H. Lian, Z. Hou, C. Zhang, C. Peng, "Preparation and Characterization of Upconversion Luminescent NaYF₄:Yb, Er (Tm)/PMMA Bulk Transparent Nanocomposites Through In Situ Photopolymerization", *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 610.
- [5] T. Tojo, Q. Zhang, F. Saito, "Mechanochemical synthesis of rare earth orthovanadates from R₂O₃ (R = rare earth elements) and V₂O₅ powders", *J. Alloys Compd.* **427** (2007) 219.
- [6] X. Chen, H. Xu, N. Xu, F. Zhao, W. Lin, G. Lin, Y. Fu, Z. Huang, H. Wang, and M. Wu, "Kinetically Controlled Synthesis of Wurtzite ZnS Nanorods through Mild Thermolysis of a Covalent Organic-Inorganic Network", *Inorganic Chemistry* **42** (2003) 3100.
- [7] W.W. Yu, Y.A. Wang, X.C. Peng, "Formation and stability of size-, shape-, and structure-controlled CdTe nanocrystals: ligand effects on monomers and nanocrystals", *Chem. Mater.* **15** (2003) 4300.

کوچک شدن حجم اتوکلاو، در شرایط آزمایشگاهی یکسان، فشار درون اتوکلاو افزایش یافته و این افزایش فشار موجب ایجاد ذراتی کوچکتر خواهد شد. در اتوکلاو با حجم ۴۰۰ میلی لیتر صفحات نانومتری تقریباً مربعی شکل کوچکتری ایجاد شده و با کوچکتر شدن سایز اتوکلاو در حجم ۲۰۰ میلی لیتر ذراتی بسیار کوچک و تقریباً کروی تشکیل می‌شود. بنابراین، اندازه اتوکلاو در تعیین مورفولوژی محصولات به شدت تاثیر گذار است.

به منظور بررسی بیشتر ویژگی‌های اپتیکی نانوبلورها طیف فتولومینسانس محصولات در دمای اتاق، تحت برانگیختگی ۲۹۰ نانومتر در حلال سیگلوهگزان اندازه‌گیری شد و نتایج در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵: طیف PL نانوبلور Dy: LaVO₄ ساخته شده در اتوکلاو: الف) ۸۰۰

ب) ۴۰۰، ج) ۲۰۰ میلی لیتر

این نانوبلورها دارای بیشینه مقدار گسیل در محدوده‌ی طول موجی ۴۶۰ تا ۵۰۰ نانومتر و ۵۵۰ تا ۶۰۰ نانومتر دمی باشند. قوی‌ترین قله‌ها در حدود ۴۷۷ و ۵۶۹ نانومتر قرار می‌گیرد. قله‌های طیف متناظر با گذارهای 4F_{9/2}-6H_{13/2} و 4F_{9/2}-6H_{15/2} یون‌های Dy می‌باشد که نشان‌دهنده‌ی گذارهای انتقال بار در باند V-O می‌باشد. طیف گسیلی همه‌ی نمونه‌ها مشابه است و فقط تفاوت کوچکی در قله‌های بیشینه‌ی گسیل دیده می‌شود. همانطور که مشاهده می‌شود در اتوکلاو با اندازه کوچک‌تر، که اندازه ذرات نیز کوچک‌تر است، شدت طیف گسیلی بعلاوه اثر اندازه‌ی کوانتومی در ذرات کوچک‌تر افزایش می‌یابد.

سنتز و بررسی خواص ساختاری نانوذرات اکسید تنگستن آلائیده به سریم $Ce:WO_3$

مریم حاجی ابراهیمی^{۱*}، امید میرزایی^۱، ساناز علمداری^۲

^۱دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان، سمنان

^۲دانشکده فیزیک، پردیس علوم پایه، دانشگاه سمنان، سمنان

[*m.hajiebrahimi@semnan.ac.ir](mailto:m.hajiebrahimi@semnan.ac.ir)

چکیده

در این مطالعه نانوذرات $Ce:WO_3$ با روش ساده و کم هزینه هم‌رسوبی سنتز شدند و خواص ساختاری آنها بررسی گردید. نتایج XRD نشان داد نانوپودر اکسید تنگستن آلائیده به سریم با موفقیت سنتز شده و دارای ساختار مونوکلینیک منطبق بر ساختار WO_3 می باشد. اندازه میانگین بلورک ها طبق رابطه دبی شرر حدود 43.97 نانومتر برآورد گردید. مقدار کرنش با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال حدود 3.37×10^{-3} محاسبه شد. همچنین نانوپودر سنتز شده تحت تابش اشعه فرابنفش در دمای اتاق تابناکی قوی رنگ آبی-فیروزه ای را نشان داد.

واژه های کلیدی: اکسید تنگستن، خواص ساختاری، نانو ساختار، هم‌رسوبی

Synthesize and investigation of structural properties of $Ce:WO_3$ nanoparticles

Maryam Hajiebrahimi¹, Omid Mirzaee¹, Sanaz Alamdari²

¹ Faculty of materials and metallurgical engineering, Semnan University, Semnan, Iran

² Faculty of Physics, Semnan University, P.O. Box 35195-363, Semnan, Iran

Abstract

In this study, nanoparticles of $Ce:WO_3$ were synthesized by simple and low cost co-precipitation method and their structural properties were investigated. XRD results showed that Cerium doped Tungsten oxide nanopowder was successfully synthesized and had a monoclinic structure consistent with the structure of WO_3 . The average crystallite size according to Debye Scherrer equation was about 43.97 nm. The strain value was calculated with the Williamson-Hall equation about 3.37×10^{-3} . Also prepared nanoparticles under UV radiation showed a strong blue-cyan emission at room temperature.

Keywords: Tungsten oxide, structural properties, nanostructure, co-precipitation

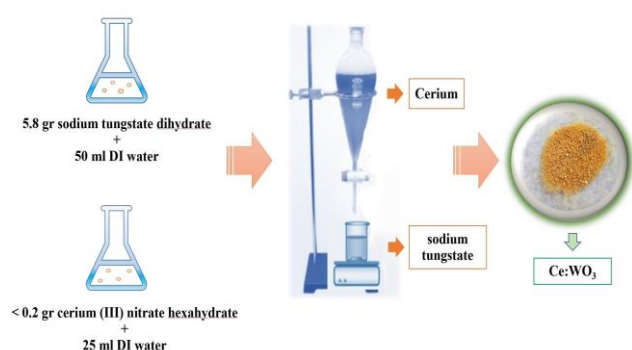
PACS No

آن علاقه مند شوند. نانوفناوری به معنی مهندسی هدفمند مواد در ابعاد کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر جهت رسیدن به خواص و کاربردهای وابسته به اندازه ی ذره است. زمانی که اندازه ی ذره در این مقیاس قرار می گیرد، خصوصیات ذاتی آن ها از جمله رنگ، استحکام و مقاومت در برابر خوردگی تغییر میابد. ساخت ذرات با ابعاد نانو از نظر علم و تکنولوژی دارای اهمیت زیادی

مقدمه

یکی از علوم بسیار مهم و تاثیرگذار در زندگی روزمره که با سرعت فراوانی در حال رشد است، علم نانو مواد و نانو ساختارها می باشد. ویژگی های بسیار جالب، گستردگی زیاد و کاربردهای بی شمار این شاخه از علم باعث شده است بسیاری از محققین به

محلول سریم به صورت قطره قطره به داخل محلول سدیم تنگستات اضافه گردید. سپس ۲ gr سدیم کلرید را داخل مقداری آب بدون یون حل کرده و به محلول اضافه شد. به منظور کاهش PH محلول مقداری اسید کلریدریک (HCl) به آن اضافه گردید. محلول نهایی توسط سانتریفیوژ شسته و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰°C درجه گرمکن خشک گردید و سرانجام در دمای ۶۰۰°C کلسینه شد. مطابق شکل مراحل سنتز نمونه به صورت خلاصه نشان داده شده است.



شکل ۱: خلاصه مراحل سنتز نمونه

تحلیل و بررسی نتایج

نمونه‌ها برای بررسی خواص ساختاری تحت مطالعه XRD قرار گرفتند. نتایج در شکل ۲ ارائه شده‌اند. با استفاده از الگوی پراش XRD، فاز کریستالی، ترکیب، پارامتر شبکه، کرنش، و اندازه بلورک‌ها محاسبه گردید. همانگونه که در شکل مشاهده می‌شود. قله‌های موجود در الگوی پراش نمونه پودر اکسید تنگستن آلانیده به سریم قله‌های پراش زوایای ۲۱/۸۹۸، ۲۳/۵۸۵ و ۲۴/۳۹۷ مربوط به صفحات (۰۰۲)، (۰۲۰) و (۲۰۰) هستند که نشان دهنده ساختار مونوکلینیک است. اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر مطابق فرمول زیر محاسبه گردید.

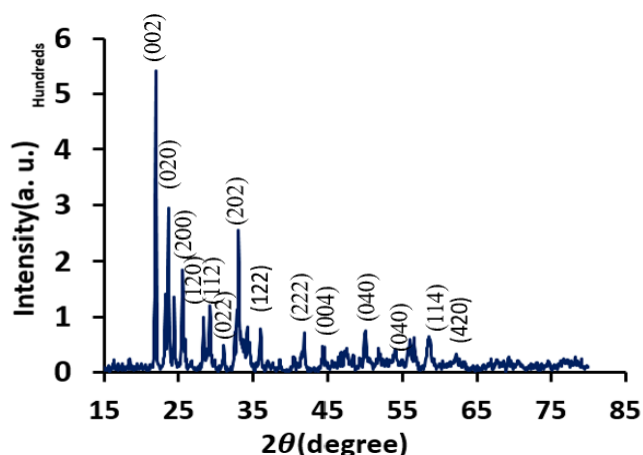
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

است که مورد توجه قرار گرفته است. اکسیدهای فلزی به سبب خواص ویژه‌ای که دارند شاخه‌ی مهمی از علم نانومواد و نانوساختارها را تشکیل می‌دهند. در بین نانوپودرهای اکسیدی، اکسید تنگستن (WO_3) دارای ویژگی‌ها، خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه، خواص اپتیکی و الکتریکی مناسب است که باعث توجه ویژه به این ماده در کاربردهای صنعتی شده است و کاربرد های فراوانی در زمینه‌های فعالیت فوتوکاتالیستی، سنسورهای گازی، پوشش‌های الکتروکرومیک، فیبرهای نسوز و فوتودیودها دارد. WO_3 به عنوان دومین ماده‌ی مهم اکسید فلزی شناخته شده و تاکنون روش‌های مختلفی از قبیل هیدروترمال [۱]، سلوترمال، سل ژل [۲]، اسپاترینگ، تخلیه‌ی قوس، تبخیر در خلأ، CVD [۳] و ... برای ساخت نانوذرات اکسید تنگستن مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین افزودن ناخالصی باعث بهبود خواص این ماده می‌شود. ناخالصی‌ها و یا فعال‌کننده‌ها تغییرات قابل توجهی را در شبکه کریستالی منظم نیمه هادی‌ها ایجاد می‌کنند. در این میان، افزودن عناصر قلیایی خاکی منجر به افزایش خواص شیمیایی و اپتیکی نیمه هادی‌های اکسیدی می‌شوند. در بین این عناصر، سریم به دلیل قدرت جذب زیاد سبب افزایش خواص اپتیکی می‌شود [۴]. در این پژوهش نانوذرات Ce:WO_3 با روش ساده و کم هزینه هم‌رسوبی سنتز شد و خواص ساختاری از جمله پارامترهای شبکه، اندازه بلورک‌ها و ... به همراه قابلیت تابناکی اولیه نانوپودرها در دمای اتاق بررسی گردید.

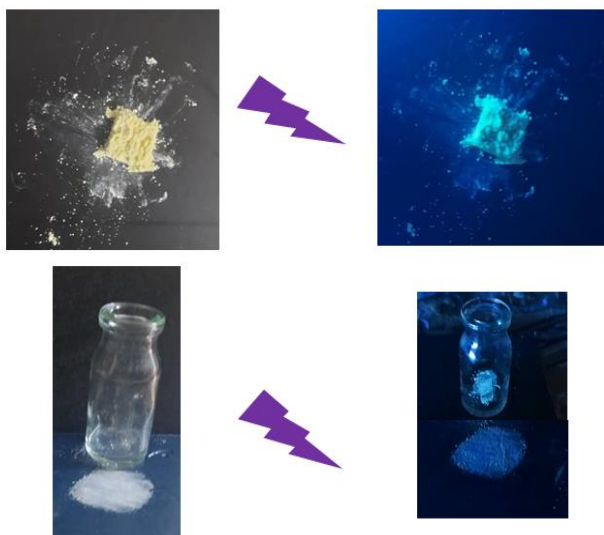
روش آزمایش

نانوذرات پودر اکسید تنگستن آلانیده به سریم و با استفاده از پیش ماده‌ی سدیم تنگستات دی‌هیدرات ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) و سریم III نیترات هگزا هیدرات ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) به روش هم‌رسوبی تهیه شدند. و از آب بدون یون به عنوان حلال استفاده شد. بدین منظور در ابتدا ۵/۸ gr سدیم تنگستات دی‌هیدرات در ۵۰ ml آب بدون یون حل شد. سپس کمتر از ۰/۲ gr سریم III نیترات هگزا هیدرات در ۲۵ ml آب بدون یون حل گردید. در ادامه

¹ Deionized water



شکل ۲: طیف XRD نمونه سنتز شده



شکل ۳: بررسی تابناکی نمونه‌ها در دمای اتاق تحت تابش نور فرابنفش

شکل ۳ نورتابی نمونه تهیه شده را تحت/غیاب تابش اشعه فرابنفش در دمای اتاق نشان می‌دهد. تابناکی قوی رنگ آبی- فیروزه‌ای در نمونه دیده شد. انتشار این نور اغلب به دلیل انتقالات الکترونی 3T1 1A1- و ترکیبات WO_6 است. بنابراین نمونه سنتز شده دارای روش تهیه ساده و کم هزینه بوده و به عنوان رنگدانه در شناسایی، موارد ضد جعل و کاربردهای نوری میتواند در آینده مورد استفاده قرار بگیرد [۵].

که در آن D قطر نانو بلورک ها، λ طول موج اشعه ی X ، β پهناي قله در نصف ارتفاع بیشینه، θ زاویه ی براگ و k یک ثابت است. مقادیر اندازه بلورک ها برای سه قله (002) ، (020) و (202) محاسبه گردید که در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ - پارامترهای رابطه شرر

| Peak Position (2θ) | 21.898 | 23.585 | 33.054 |
|-----------------------------|--------|--------|--------|
| FWHM (2θ) | 0.150 | 0.19 | 0.28 |
| D (nm) | 56.36 | 44.63 | 30.92 |

اندازه میانگین بلورک های این نمونه ۴۳/۹۷ نانومتر بدست آمد. مقدار کرنش با استفاده از رابطه ویلیامسون_هال مطابق فرمول زیر بدست آمد.

$$\beta = 4\varepsilon \frac{\sin\theta}{\cos\theta} \quad (2)$$

در نتیجه

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4\tan\theta} \quad (3)$$

که در آن ε میزان کرنش، β پهناي قله در نصف ارتفاع بیشینه، θ زاویه ی براگ است. بر اساس فرمول مقدار کرنش $3/37 \times 10^{-3}$ محاسبه گردید. پارامترهای شبکه نیز محاسبه گردید که در جدول ۲ ارائه شده است [2,3].

جدول ۲ - پارامترهای محاسبه شده از XRD

| Sample | Average crystallite size (nm) | Strain (10^{-3}) | Lattice parameter values (nm) | | |
|--------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|---------|---------|
| | | | a | b | c |
| Ce:WO ₃ | 43.97 | 3.37 | 0.7390 | 0.75220 | 0.76780 |

نتیجه گیری

در این پژوهش نانو ذرات اکسید تنگستن آلائیده به سریم تهیه شد. افزودن ناخالصی سریم به ساختار اکسید تنگستن منجر به افزایش خواص شیمیایی و اپتیکی گردید. مطالعات خواص ساختاری نانو ذرات نشان داد که نانو پودر اکسید تنگستن با موفقیت سنتز شده و دارای ساختار مونوکلینیک منطبق بر ساختار WO_3 به دست آمد. میانگین اندازه بلورک ها حدود $43/99$ نانومتر می باشد. بررسی ها نشان داد نانو ذرات تهیه شده، تحت تابش نور فرابنفش تابناکی قوی رنگ آبی-فیروزه ای را نشان می دهد که میتواند برای کاربردهای نوری مورد استفاده قرار گیرد.

مرجع ها

- [1] M. Jamali and F. S. Tehrani, "Materials Science in Semiconductor Processing Effect of synthesis route on the structural and morphological properties of WO_3 nanostructures," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 107, no. November 2019, p. 104829, 2020, doi: 10.1016/j.mssp.2019.104829.
- [2] سلامتی زاده، عادل‌فرید، کنایی؛ ((سنتز و بررسی خواص ساختاری، مورفولوژی و اپتیکی نانوبلورک های اکسید تنگستن تهیه شده به روش سل ژل))؛ بیست و سومین همایش بلورشناسی و کانی شناسی ایران، ۷ و ۸ بهمن ماه ۱۳۹۴، دانشگاه دامغان
- [3] P. E. Bataillon *et al.*, "33 optical constants of electrochromic polycrystalline WO_3 thin films prepared by chemical vapour deposition," vol. 203, pp. 33–39, 1991.
- [4] Yen YM, Raukas M, Basun SA, Van Schaik W, Happek U. Optical and photoconductive properties of cerium-doped crystalline solids. *J Lumin.* 1996;69(5-6):287–94.
- [5] P. González-Borrero., F. Sato., A. N. Medina., M. L. Baesso., A. C. Bento., 2010. Optical band-gap determination of nanostructured WO_3 film. *Applied Physics Letters*, 96, pp. 061909.

سنتز و مشخصه یابی نانو کامپوزیت سولفید تنگستن / اکسید گرافن کاهش یافته

قاسم حبیبی جتانی^۱؛ محمد باقر رحمانی^۱

^۱دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

چکیده

در این تحقیق، نانوکامپوزیت سولفید تنگستن (WS_2) و اکسید گرافن کاهش یافته (rGO) به روش آسان و تک مرحله‌ای گرما-آبی با موفقیت سنتز شد. نمونه سنتز شده برای مشخصه یابی تحت آنالیزهای پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان ($FESEM$) و طیف نگاری رامان قرار گرفت. نتایج ساختار بلوری شش گوشه را برای نمونه‌ها نشان داد. ارتفاع قله‌های XRD در نمونه کامپوزیتی در مقایسه با نمونه اولیه کاهش یافت. نتایج $FESEM$ صفحات تشکیل دهنده WS_2 را برای نمونه خالص نشان داد. نمونه نانو کامپوزیت WS_2/rGO سنتز شده از نانو صفحات نازک با ضخامت حدود ۹۵ نانومتر تشکیل شده است. طیف نگاری رامان حالت‌های فعال rGO را نشان داد و تبدیل GO به rGO را در طی فرآیند سنتز نمونه کامپوزیتی تایید کرد. همچنین وجود فاز ناخالصی WO_3 در نمونه توسط آنالیز رامان آشکار شد.

واژه های کلیدی: سولفید تنگستن، اکسید گرافن کاهش یافته، گرما-آبی، طیف نگاری رامان، ساختار بلوری شش گوشه.

Synthesis and Characterization of Tungsten Sulfide/reduced Graphene Oxide nanocomposites

Ghasem Habibi Jetani¹, Mohammad Bagher Rahmani¹;

¹ Department of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood

Abstract

In this investigation, tungsten sulfide (WS_2) and reduced graphene oxide (rGO) nanocomposite were successfully synthesized by an easy and single-step hydrothermal method. X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy ($FESEM$), and Raman spectroscopy were employed to characterize the WS_2/rGO nanocomposite and pure WS_2 . Characterization results showed a crystalline hexagonal structure. XRD peak heights decreased compared to the initial sample. $FESEM$ results showed that the obtained WS_2 comprised very thin nanosheets. The synthesized WS_2/rGO nanocomposite sample consisted of thin nano-sheets with a thickness of about 95 nm. Raman spectroscopy showed active mode rGO and confirmed the conversion of GO to rGO in the composite sample. The presence of the WO_3 impurity phase in the sample was also detected by Raman analysis.

Keywords: Tungsten Sulfide, reduced Graphene Oxide, Hydrothermal, Raman spectroscopy, hexagonal.

PACS No. 81

WS_2 و MoS_2 به دلیل داشتن گاف نواری محدود، نسبت سطح به حجم زیاد و انتخاب پذیری عالی گاز مورد توجه محققان زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱]. در این میان، سولفید تنگستن (WS_2)، یک دی کالکوژناید لایه‌ای است که شامل لایه‌های زیادی از صفحات

مقدمه

سولفیدهای فلزی به دلیل خواص الکتریکی عالی در طیف وسیعی از کاربردهای بالقوه همچون ذخیره انرژی ایتوالکترونیکی [۱]، حسگرها [۲، ۳]، دستگاههای فوتوکاتالیستی [۴] و سلول های خورشیدی [۵] مورد بررسی قرار گرفته‌اند. به طور خاص، سولفیدهای فلزی مانند

مدت حدود ۱۰ ساعت خشک شد. پودر بدست آمده مورد آنالیزهای XRD، FESEM و رامان قرار گرفت.

نتایج و بحث

شکل ۱ الگوهای XRD نمونه نانوکامپوزیت WS₂/rGO و WS₂ خالص را نشان می‌دهد. نمونه‌ها قله‌هایی را نشان می‌دهند که می‌توانند به WS₂ نسبت داده شوند. این قله‌ها بر اساس ساختار استاندارد ICOD شماره ۰۲۳۷-۰۰۸-۰۰ با ساختار بلوری شش ضلعی و پارامترهای شبکه a و b برابر با ۳/۱۵۴ Å و c برابر با ۱۲/۳۶۲ Å می‌باشند. نمونه‌ها دارای طبیعت چند بلوری هستند، شدیدترین قله در $2\theta = 14.32^\circ$ است که به صفحه (۰۰۲) اختصاص داده می‌شود. این قله با فاصله بین صفحات ۰/۶۲ nm همخوانی دارد و ساختار لایه‌ای خوبی را نشان می‌دهد. شدت قله (۰۰۲) در نمونه RGW در مقایسه با WS₂ خالص کمی ضعیف‌تر است که می‌تواند مربوط به کاهش تعداد لایه‌ها و اندازه بلوری ذرات باشد، که این به تعامل قوی بین rGO و WS₂ نسبت داده می‌شود و می‌تواند منجر به تشکیل WS₂ چند لایه شود [۱۶]. در مقایسه با طیف WS₂ خالص، شدت پیک (۰۰۴) در RGW کمی کاهش یافته است. این امر به این دلیل بود که وجود نانو صفحات rGO در کامپوزیت جهت رشد بلورهای WS₂ در فرآیند گرما-آبی است [۱۷]. قله جدید rGO در $2\theta = 20.5^\circ$ در نمونه‌های کامپوزیت WS₂/rGO تشخیص داده می‌شود که مربوط به صفحه (۰۰۲) rGO است [۱۷].

دیگر قله‌های WS₂ در شکل ۱ مشخص شده است. جدول ۱ نتایج محاسبه اندازه بلور (D)، کرنش (ε) و چگالی دررفتگی (δ) نمونه‌ها را که از روش ویلیامسون-هال و با استفاده از نتایج الگوی XRD بدست آمده است، خلاصه می‌کند. همانطور که مشاهده می‌شود، ترکیب GO باعث افزایش اندازه بلورها و میزان کرنش شده و چگالی دررفتگی را کاهش می‌دهد.

شکل ۲ (الف)، تصویر FESEM از نانوصفحات WS₂ خالص را نشان می‌دهد که در بزرگنمایی در مقیاس ۴۰۰ نانومتر است. ذرات و صفحات WS₂ تجمع یافته و اندازه متوسط نانوذرات با استفاده از نرم افزار Digimizer حدود ۶۰ نانومتر بدست آمد.

گوگرد-تنگستن-گوگرد با ساختار منشوری مثلثی می‌باشد، که توسط نیروی وان در والس به یکدیگر متصل شده‌اند [۴].

WS₂ به طور گسترده‌ای در برنامه‌های کاربردی مختلف مانند: آشکارسازهای نوری [۶]، مواد آند برای باتری‌های لیتیوم یون [۷]، کاربردهای زیست محیطی [۸]، روان کننده‌های حالت جامد [۹]، ابرخازن‌ها [۱۰]، برنامه‌های حسگری گازهایی همچون: NO₂ [۱۱]، H₂S [۱]، NH₃ [۱۲]، H₂ و رطوبت [۱۳] مورد تحقیق قرار گرفته است.

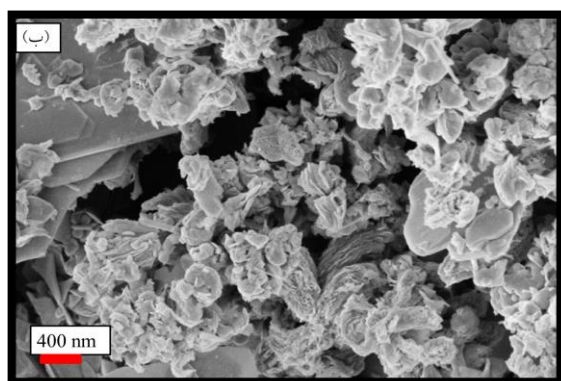
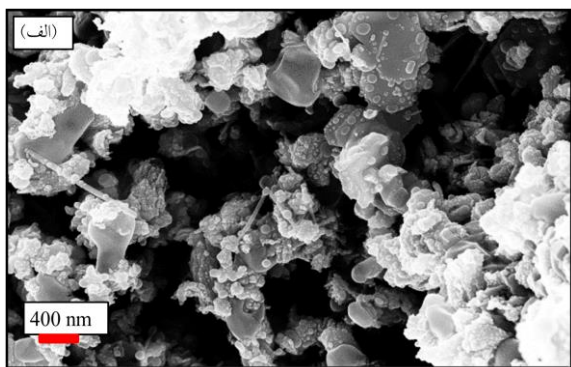
ترکیب WS₂ با سایر مواد ۲ بعدی همچون اکسید گرافن می‌تواند منجر به بهبود خواصی همچون افزایش چگالی جریان به منظور استفاده در ابرخازن‌ها شود [۱۰]. همچنین این ترکیبات می‌توانند به بهبود سطوح فعال ماده به وسیله جلوگیری از تجمع صفحات WS₂ کمک کنند [۱۴، ۱۵].

در این تحقیق، ما یک روش ساده و آسان برای ترکیب اکسید گرافن کاهش یافته (rGO) در WS₂ کرده‌ایم. برای این منظور، WS₂ و اکسید گرافن کاهش یافته توسط سنتز گرما-آبی ساده یک مرحله‌ای کامپوزیت شدند. نتایج نشان می‌دهد که rGO به طور یکنواخت بر روی سطوح چند لایه WS₂ پراکنده شده است. در نهایت ویژگی‌های ساختاری نانوکامپوزیت WS₂/rGO مورد مطالعه بیشتر قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

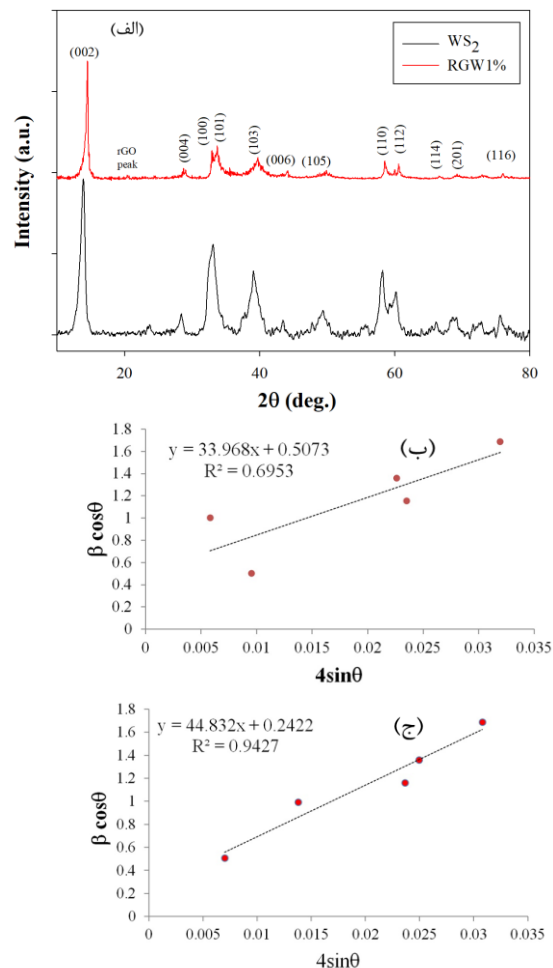
نانو کامپوزیت WS₂/rGO با روش گرما-آبی یک مرحله‌ای تهیه شد. برای این منظور ۰/۳۲ گرم از نانو صفحات WS₂ (تهیه شده از شرکت تمد کالا) در ۴۰ mL آب دوبار یونیزه به مدت ۹۰ دقیقه پراکنده شد. ۰/۰۰۳ گرم از اکسید گرافن چند لایه بسیار خالص (تهیه شده از شرکت نانو مقیاس برهان) در ۱۰ mL آب دوبار یونیزه در دستگاه اولتراسونیک به مدت دو ساعت پراکنده شد تا یک سوسپانسیون همگن بدست آید. محلول به دست آمده به نسبت وزنی ۱٪ نسبت GO به WS₂ نمونه RGW نامگذاری شد. سپس سوسپانسیون مخلوط به مدت یک ساعت در دمای ۵۰°C با همزن مغناطیسی هم زده شد. مخلوط به تفلون انتقال یافته و مهر و موم شد. محفظه در دمای ۱۸۰°C به مدت ۱۶ ساعت نگهداری شد. پس از سرد شدن تا دمای اتاق، در دمای ۶۰°C به

rGO تشکیل شده به عنوان ماده پایه با سایر ترکیبات همزمان عمل کرده و آنها را در شکل پراکنده خود حفظ می‌کند [۱۸].



شکل ۲- (الف): تصاویر FESEM مربوط به نمونه WS_2 خالص. و (ب): نمونه کامپوزیتی RGW.

طیف رامان نمونه‌های WS_2 و RGW در شکل ۳، نشان داده شده است. به منظور سهولت در انجام آنالیز از پودرهای بدست آمده با روش قطره نشانی لایه‌هایی بر روی زیرلایه شیشه‌ای تهیه شده و در دمای $100^\circ C$ خشک شد. قله‌ها در شکل ۳ (الف) حالت‌های فعال مربوط به WS_2 را در نمونه‌ها نشان می‌دهند و در شکل نامگذاری شده‌اند. در میان آنها E_{2g}^1 و A_{1g} دو حالت فونون نوری در مرکز منطقه بریلوین هستند. E_{2g}^1 مربوط به حالت نوری درون صفحه‌ای است. A_{1g} به ارتعاشات خارج از صفحه اتم‌های گوگرد نسبت داده می‌شود. LA یک حالت آکوستیک طولی است که در آن حرکت‌های جمعی درون صفحه‌ای اتم‌ها در شبکه بریلوین، شبیه به امواج صوتی هستند. قله‌های اضافی مربوط به حالت‌های چند فونونی است که با این حالت‌های مرتبه اول ترکیب شده‌اند. چند قله جدید نیز در این آنالیز مشاهده شدند که به فاز ناخالصی WO_3 نسبت داده می‌شوند. عوامل متعددی می‌توانند مسئول ایجاد قله‌های WO_3 باشند. نتایج مطالعات نشان می‌دهد با گرم شدن لایه



شکل ۱: (الف) الگوی پراش اشعه X (XRD) برای نمونه WS_2 خاص و نمونه کامپوزیتی RGW. (ب) نمودار ویلیامسون-هال برای نمونه WS_2 خالص، (ج) نمودار ویلیامسون-هال برای نمونه کامپوزیتی RGW.

جدول ۱: نتایج محاسبه اندازه بلوری (D)، کرنش (ϵ)، و چگالی دررفتگی (δ) نمونه‌ها.

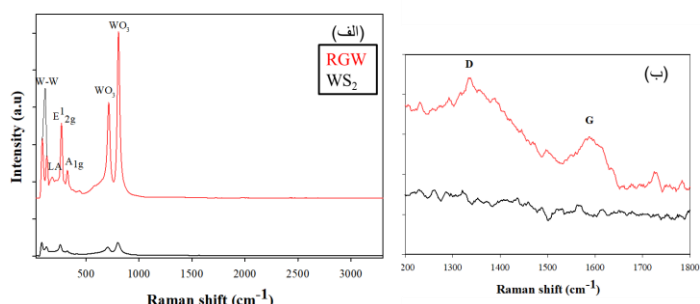
| Sample | D (nm) | ϵ | $\delta (nm^{-2})$ |
|--------|--------|------------|--------------------|
| WS_2 | ۰/۲۷ | ۳۳/۹۶۸ | ۱۳/۳۸۶ |
| RGW | ۰/۵۷ | ۴۴/۸۳۲ | ۳/۰۵۱ |

تصویر ریخت شناسی سطح نمونه RGW در شکل ۲ (ب) مشاهده می‌شود. میانگین ضخامت صفحات ۹۵ نانومتر است. افزودن GO در نانو کامپوزیت می‌تواند به جلوگیری از تجمع ذرات کمک کند [۱۴، ۱۵]. نانوصفات GO معمولاً از رشد و تجمع دانه‌ها در حین تشکیل نانو کامپوزیت جلوگیری می‌کنند.

- Sensors and Actuators B: Chemical, 2020. **303**: p. 127114.
۲. Kumar, R., et al., *Transition Metal Dichalcogenides-Based Flexible Gas Sensors*. Sensors and Actuators A: Physical, 2020: p. 111875.
۳. Bielecki, Z., et al., *Ammonia Gas Sensors: Comparison of Solid-State and Optical Methods*. Applied Sciences, 2020. **10**(15): p. 5111.
۴. Ma, S., et al., *Enhanced Photocatalytic Activity of WS₂ Film by Laser Drilling to Produce Porous WS₂/WO₃ Heterostructure*. Sci Rep, 2017. **7**(1): p. 3125.
۵. Bin Rafiq, M.K.S., et al., *WS₂: A New Window Layer Material for Solar Cell Application*. Sci Rep, 2020. **10**(1): p. 771.
۶. Kim, B.H., H.H. Gu, and Y.J. Yoon, *Large-area and low-temperature synthesis of few-layered WS₂ films for photodetectors*. 2D Materials, 2018. **5**(4): p. 045030.
۷. Hussain, S., et al., *Sputtering and sulfurization-combined synthesis of a transparent WS₂ counter electrode and its application to dye-sensitized solar cells*. RSC Advances, 2015. **5**(125): p. 103567-103572.
۸. Zhang, D.-Q., et al., *Self-Assembly Construction of WS₂-rGO Architecture with Green EMI Shielding*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019. **11**(30): p. 26807-26816.
۹. Rajakumar, N., et al., *Tribological studies of the sintered bronze-tungsten disulfide composites*. Materials Research Express, 2019. **6**(8): p. 086568.
۱۰. Lin, T.-W., et al., *Ternary Composite Nanosheets with MoS₂/WS₂/Graphene Heterostructures as High-Performance Cathode Materials for Supercapacitors*. ChemElectroChem, 2018. **5**(7): p. 1024-1031.
۱۱. Xu, T., et al., *The ultra-high NO₂ response of ultra-thin WS₂ nanosheets synthesized by hydrothermal and calcination processes*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018. **259**: p. 789-796.
۱۲. Wang, X., et al., *Reduced graphene oxide hybridized with WS₂ nanoflakes based heterojunctions for selective ammonia sensors at room temperature*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019. **282**: p. 290-299.
۱۳. Paolucci, V., et al., *Two-Step Exfoliation of WS₂ for NO₂, H₂ and Humidity Sensing Applications*. Nanomaterials (Basel), 2019. **9**(10).

WS₂ در دمای ۱۰۰ °C اتم‌های اکسیژن به سرعت در واکنش با گوگرد مبادله می‌شوند و یک لایه اکسید در لبه صفحات و تکه‌های WS₂ ایجاد می‌کنند. نفوذ اکسیژن به وسیله کانال‌های بین لایه‌های WS₂ تسهیل می‌شود و در نتیجه WO₃ تولید شده و با گذشت زمان در پوسته انتشار می‌یابد [19].

در شکل ۳ (ب)، حالت‌های فعال مربوط به rGO در نمونه کامپوزیتی RGW با بزرگنمایی بیشتر مشخص شده است که تشکیل rGO از GO در این نمونه را در حین سنتز تایید می‌کند.



شکل ۳- (الف): طیف نگاری رامان برای نمونه‌ها WS₂ خالص و نمونه RGW. (ب) مدهای فعال rGO در نمونه RGW

نتیجه گیری

نانو کامپوزیت WS₂/rGO به روش گرما-آبی سنتز شد. مشخصه یابی ساختاری و مورفولوژی نشان از سنتز موفق نمونه کامپوزیتی داد. در حین سنتز نانو صفحات GO به rGO تبدیل شدند. شدت قله‌های XRD در نمونه کامپوزیتی کاهش یافت که به دلیل خواص اکسید گرافن در نمونه است. تصاویر ریخت شناسی نشان داد، نمونه WS₂ خالص از نانوصفحات نازک تشکیل شده‌است، در این نمونه کمی تجمع ذرات و صفحات دیده می‌شود. اکسید گرافن از تجمع صفحات جلوگیری کرده و سطوح فعال را در نمونه کامپوزیتی افزایش می‌دهند. افزودن rGO می‌تواند کاربردهای WS₂ را بهبود بخشیده و این ماده را برای کاربردهای تجاری و تحقیقاتی همچون حسگری گازی و کاتالیزوری گزینه مناسبی کند.

مرجع‌ها

۱. Liu, D., Z. Tang, and Z. Zhang, *Comparative study on NO₂ and H₂S sensing mechanisms of gas sensors based on WS₂ nanosheets*.

۱۴. Hidalgo-Manrique, P., et al., *Copper/graphene composites: a review*. Journal of Materials Science, 2019. **54**(19): p. 12236-12289.
۱۵. Zhu, Y., et al., *Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications*. Adv Mater, 2010. **22**(35): p. 3906-24.
۱۶. Chen, Z., et al., *A novel polyamide-type cyclophosphazene functionalized rGO/WS₂ nanosheets for bismaleimide resin with enhanced mechanical and tribological properties*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019. **121**: p. 18-27.
۱۷. Zhang, L., et al., *Wirelessly powered multi-functional wearable humidity sensor based on RGO-WS₂ heterojunctions*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021. **329**: p. 129077.
۱۸. Mandal, S., et al., *Ultra-bright emission from Sr doped TiO₂ nanoparticles through r-GO conjugation*. Royal Society Open Science, 2019. **6**(3): p. 190100.
۱۹. Perrozzzi, F., et al., *Thermal stability of WS₂ flakes and gas sensing properties of WS₂/WO₃ composite to H₂, NH₃ and NO₂*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017. **243**: p. 812-822.

تعیین حداقل ضخامت لازم برای دیواره محفظه فولادی یک سیستم القایی چکرالسکی با استفاده از

تأثیر فرکانس پیچه

حدیدچی، ساناز؛ توکلی، محمد حسین

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

چکیده

در این مقاله، یک مجموعه شبیه‌سازی کامپیوتری دو بُعدی برای بررسی حداقل ضخامت دیواره‌ی محفظه فولادی، مورد استفاده در کوره رشد بلور چکرالسکی، با فرکانس جریان الکتریکی محرک در پیچه القایی با در نظر گرفتن استانداردهای ایمنی انجام شده است. مشخص شده است که برای همه فرکانس‌های در نظر گرفته شده (۱۰۰-۱ کیلوهرتز)، شدت میدان الکتریکی برخلاف میدان مغناطیسی در منطقه امن است. بنابراین، یک حداقل ضخامت دیواره‌ی محفظه برای کاهش میدان مغناطیسی تا سطح استاندارد ایمنی، ضروری است. هم‌چنین به دست آمد که کمترین ضخامت محفظه، با افزایش فرکانس پیچه اعمال شده، کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: چکرالسکی، گرمای القایی، پیچه القایی، فرکانس، میدان مغناطیسی، محفظه.

Determination of minimum wall thickness of a steel chamber for an inductively Czochralski system using the influence of coil frequency

Hadidchi, Sanaz; Tavakoli, Mohammad Hossein

Physics Department, Faculty of Science, Bu-Ali Sina University, Hamedan

Abstract

In this article, a set of two-dimensional computer simulations has been performed to investigate the minimum wall thickness of a steel chamber used for an inductively Czochralski crystal growth furnace versus the frequency of driving electric current in the RF-coil considering safety standard. It has been found that for all considered frequencies (1-100 kHz), the intensity of electric field is in the safe zone, contrary to the magnetic field. Therefore, a minimum wall thickness of the chamber is necessary for reducing the magnetic field to standard safe level. It has been also obtained that the least chamber thickness decreases by increasing the applied coil frequency.

Keywords: Czochralski, Induction heating, RF coil, Frequency, magnetic field, Chamber

PACS No. 40

سیگنال‌های الکترومغناطیسی کوچک انجام می‌شود، بنابراین قرار گرفتن در معرض امواج الکترومغناطیسی خارجی می‌تواند بر این سیگنال‌ها تأثیر گذاشته و عملکرد فیزیولوژیکی بدن را مختل کند [۹-۱۲]. اپراتور تجهیزات رشد القایی و هم‌چنین سیستم‌های الکترونیکی ممکن است در معرض میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی قرار گیرند که بسیار بالاتر از سطوح استاندارد جدول ۱ باشد که توسط کمیسیون بین‌المللی حفاظت در برابر اشعه غیر یونیزه (ICNIRP) مشخص شده است [۱۴، ۱۳].

مقدمه

روش گرمای القایی رادیوفرکانسی، در بسیاری از سیستم‌های رشد بلور مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵-۱]. تجهیزات گرمای القایی دارای سه عنصر اصلی است: یک سیستم قدرت جریان متناوب، یک پیچه القاگر و یک شیء (جزء رسانا) که باید به آن انرژی منتقل شود. امروزه با استفاده گسترده از گرمای القایی در فناوری رشد بلورها، که با تولید و القای میدان‌های الکترومغناطیسی مرتبط است، لازم است از آثار مضر این میدان‌ها بر روی انسان جلوگیری شود. فرآیندهای بیولوژیکی بدن انسان با ارسال

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu \mathbf{J} \quad (3)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (4)$$

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (5)$$

پتانسیل برداری، A به شکل $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ معرفی می‌شود و با فرض شرط تقارن محوری، می‌توان معادلات (۵)-(۱) را به یک معادله اسکالر ساده در مختصات استوانه‌ای (r, ϕ, z) تغییر داد [۳].

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r A_\phi) \right] + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 A_\phi}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 A_\phi}{\partial z^2} = -\mu J_\phi \quad (6)$$

که برای $A_\phi = A_\phi(r, \phi, z, t)$ $\Psi_B = r$

تابع جریان مغناطیسی)، معادله نهایی می‌شود:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial \Psi_B}{\partial r} \right] + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \Psi_B}{\partial \phi^2} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \Psi_B}{\partial z} \right) = -\mu J_\phi \quad (7)$$

این معادله‌ای است که می‌تواند با استفاده از یک J_ϕ شناخته شده و شرایط مرزی مربوطه به صورت عددی حل شود. شرط مرزی $\Psi_B = 0$ در محور تقارن ($r = 0$) است. فرض می‌شود که تمام جریان‌های الکتریکی (رانشی و القایی) فقط در جهت سمتی در پیچه و در سایر رساناها جریان دارند. محاسبه معادلات اساسی با روش اجزای محدود دو بُعدی انجام شده است. پس از به دست آوردن جواب، توزیع و شدت میدان‌های الکترومغناطیسی را در بوته، پیچه القایی، محفظه و فضای آزمایشگاه بدست می‌آید. سیستم ما از یک بوته گرافیتی، یک پیچه مسی و یک محفظه فولادی به ترتیب با رسانندگی‌های الکتریکی 7×10^4 ، 58×10^6 و 11×10^9 زیمنس بر متر تشکیل شده است. پیچه مسی به منبع تغذیه با ولتاژ ۲۰۰ ولت و جریان الکتریکی ۱۰۰۰ آمپر، با فرکانس‌های متفاوت متصل است. یک جریان الکتریکی رانشی با دامنه فرکانسی بین ۵۰ تا ۱۰۰ کیلوهرتز را در پیچه در نظر می‌گیریم.

نتایج و بحث

شروع مطالعه ما، فرکانس ۵۰ هرتز برای جریان در پیچه القایی است. همان طور که در شکل ۲ دیده می‌شود، در مورد بدون حفاظ، اگرچه

جدول ۱: سطوح مرجع برای مواجهه شغلی و عمومی با میدان‌های مغناطیسی متغیر در زمان [۱۳ و ۱۴]

| فرکانس [Hz] | میدان الکتریکی [V/m] | میدان مغناطیسی [μT] |
|---------------|----------------------|----------------------------|
| ۱-۸ | ۲۰۰۰۰ | $2 \times 10^5 / f^2$ |
| ۸-۲۵ | ۲۰۰۰۰ | $2.5 \times 10^4 / f$ |
| ۲۵-۸۲۰ | ۵۰۰ / f | ۲۵ / f |
| ۸۲۰-۶۵۰۰۰ | ۶۱۰ | ۳۰٫۷ |
| ۶۵۰۰۰-۱۰۰۰۰۰۰ | ۶۱۰ | ۲ / f |

یک محفظه فلزی، معمولاً برای هر مجموعه رشد بلور استفاده می‌شود. در این مقاله، سعی می‌شود با در نظر گرفتن یک محفظه فولادی و یافتن حداقل ضخامت دیواره، برای ایمنی القایی در خارج از آن، در سیستم چکرالسکی (شکل ۱)، اثرات مخرب میدان‌های الکترومغناطیسی ایجاد شده توسط کوره القایی چکرالسکی را که برای رشد بلورهای ژرمانیوم (Ge) استفاده می‌شود، برای فرکانس‌های مختلف کاربردی، به حداقل رساند.



شکل ۱: طرح حوزه محاسبه، شامل سیستم رشد بلور چکرالسکی و محیط اطراف آن در آزمایشگاه.

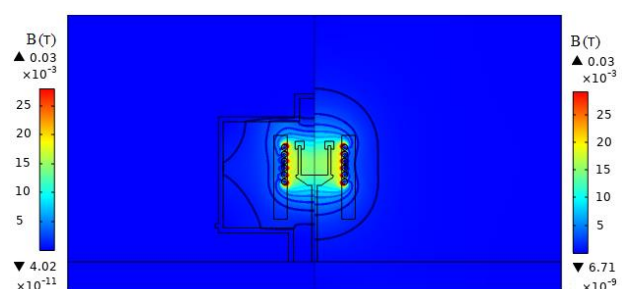
مدل سازی

برای محاسبه میدان‌های الکترومغناطیسی، باید معادلات ماکسول حل شوند [۸-۶]. فرضیات زیر در نظر گرفته می‌شوند: (۱) سیستم حول محور Z تقارن محوری دارد، (۲) همه مواد ایزوتروپ، غیرمغناطیسی و بدون بار الکتریکی خالص هستند، (۳) توزیع جریان الکتریکی رانشی (همچنین ولتاژ) در پیچه یکنواخت است. معادلات ماکسول به شکل دیفرانسیلی و واحدهای (متر-کیلوگرم بر ثانیه) را می‌توان به صورت زیر نشان داد:

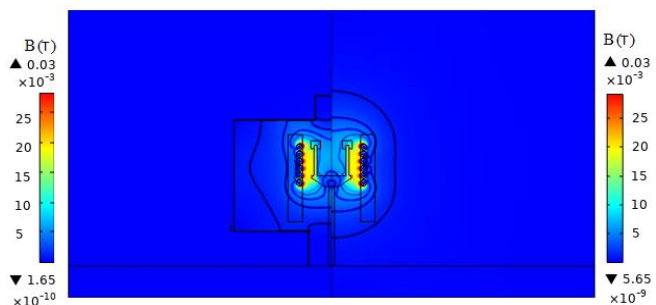
جدول ۲: حداقل ضخامت محفظه فولادی برای فرکانس‌های مختلف

| فرکانس (Hz) | حداقل ضخامت دیوار (mm) |
|-------------|------------------------|
| ۵۰ | ۱۴۰ |
| ۱۰۰ | ۱۰۰ |
| ۵۰۰ | ۳۲ |
| ۱۰۰۰ | ۲۵ |
| ۵۰۰۰ | ۳ |
| ۱۰۰۰۰ | ۱,۱ |
| ۳۲۰۰۰ | ۰,۳۲ |
| ۵۰۰۰۰ | ۰,۲ |
| ۷۵۰۰۰ | ۰,۱۵ |
| ۱۰۰۰۰۰ | ۰,۱۱ |

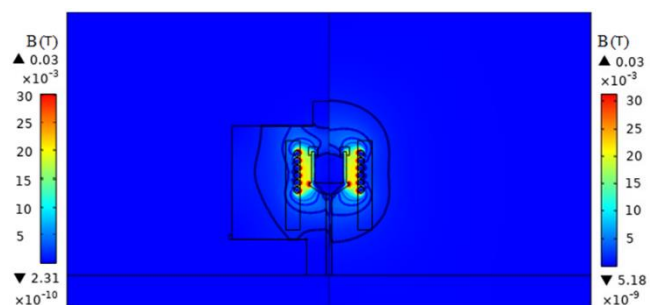
شدت میدان الکتریکی در محدوده ایمن است، اما شدت میدان مغناطیسی بسیار بیشتر از سطح استاندارد است و به همین دلیل، محفظه فلزی (با حداقل ضخامت ۱۴۰ میلی متر) برای جذب و کنترل شدت میدان مغناطیسی نیاز است. در محدوده فرکانس مورد مطالعه، شدت میدان الکتریکی همیشه کمتر از سطح مجاز است (برخلاف شدت میدان مغناطیسی)، در نتیجه، ما فقط بر کنترل میدان مغناطیسی تمرکز می‌کنیم.



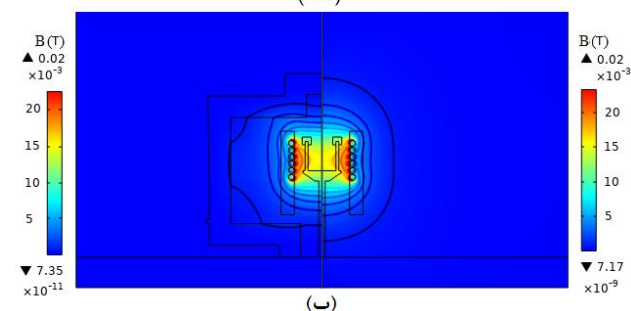
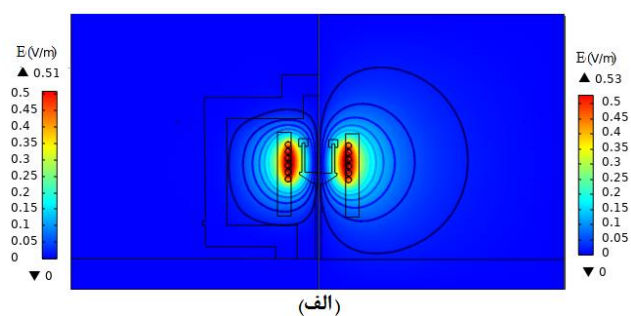
شکل ۳: میدان مغناطیسی برای فرکانس ۵۰۰ هرتز، در حالت بدون محفظه (سمت راست) و با محفظه شامل حداقل ضخامت مناسب (سمت چپ).



شکل ۴: میدان مغناطیسی برای فرکانس ۵۰۰۰ هرتز، در حالت بدون محفظه (سمت راست) و با محفظه شامل حداقل ضخامت مناسب (سمت چپ).



شکل ۵: میدان مغناطیسی برای فرکانس ۵۰۰۰۰ هرتز، در حالت بدون محفظه (سمت راست) و با محفظه شامل حداقل ضخامت مناسب (سمت چپ).



شکل ۲: توزیع الف) میدان الکتریکی و ب) میدان مغناطیسی برای فرکانس ۵۰ هرتز، در حالت بدون محفظه (سمت راست) و با محفظه شامل حداقل ضخامت مناسب (سمت چپ).

شدت میدان مغناطیسی با افزایش فرکانس مورد استفاده افزایش می‌یابد (شکل‌های ۳-۵)، اما حداقل ضخامت حفاظ کاهش می‌یابد (جدول ۲). دلیل این موضوع، کاهش عمق نفوذ میدان مغناطیسی در محفظه فلزی با افزایش فرکانس اعمال شده است. هم چنین چون میدان مغناطیسی تمایل دارد در فضای داخلی پیچه متمرکز شود، وجود حفاظ فلزی، توزیع میدان مغناطیسی را فقط در فضای خارج از پیچه تغییر می‌دهد و هیچ تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر توزیع و شدت میدان مغناطیسی در ناحیه داخلی پیچه (محل بوته) ندارد. بنابراین، گرمای تولید شده در بوته تغییر نمی‌کند.

نتیجه گیری

همان طور که در بالا مورد بحث قرار گرفت، ضخامت دیواره محفظه یکی از پارامترهای مهم طراحی در کوره های رشد بلور القایی است. ضخامت دیواره محفظه باید با جذب مناسب میدان مغناطیسی تولید شده، شدت میدان مغناطیسی محیط آزمایشگاه را در محدوده ایمن قرار دهد. برای این منظور، حداقل ضخامت دیواره محفظه برای فرکانس های مختلف جریان پیچه القایی محاسبه گردید. در نهایت، یک رابطه ساده بین عمق نفوذ میدان مغناطیسی و حداقل ضخامت دیواره برای محفظه فولادی بدست آمد.

مرجع ها

- [1] G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad and M. Dudley, Springer Handbook of Crystal Growth, Springer, 2009.
- [2] M. H. Tavakoli, Cryst. Growth Des., 2008, 8(2), 483-488.
- [3] M. H. Tavakoli, F. Samavat and M. Babaiepour, Cryst. Res. Technol., 2008, 43(2), 145-151.
- [4] M. H. Tavakoli, S. Omid and E. Mohammadi-Manesh, CrystEngComm, 2011, 13(16), 5088-5093.
- [5] H. Khodamoradi, M. H. Tavakoli and K. Mohammadi, J. Cryst. Growth, 2015, 421, 66-74.
- [6] M. B. Rudnev, V., D. Loveles, R. Cook, "Handbook of Induction Heating", New York, 2003.
- [7] A. F. and D. E. S. Leatherman, "Induction Heating Advances," Natl. Aeronaut. Sp. Adm., 1969.
- [8] M. H. Tavakoli, H. Karbaschi, and F. Samavat, "Computational modeling of induction heating process," Prog. Electromagn. Res. Lett., vol. 11, pp. 93-102, 2009, doi: 10.2528/PIERL09071509.
- [9] M. Mattsson, A. Ahlbom, K. Institutet, L. Hillert, K. Institutet, and G. Neubauer, "Possible effects of Electromagnetic Fields (EMF) on Human Health SCENIHR Possible effects of Electromagnetic Fields (EMF) on Human Health The SCENIHR adopted this opinion at the 16 th plenary of 21 March 2007," no. January 2016, 2007.
- [10] P. Sergeant, L. Dupré, J. Melkebeek, and L. Vandenbossche, "Magnetic field computation for optimized shielding of induction heaters," J. Comput. Appl. Math., vol. 168, no. 1-2, pp. 437-446, 2004, doi: 10.1016/j.cam.2003.12.006.
- [11] M. Cihan and B. Eker, "Magnetic Field Effects on Quality of Human Life," no. June, pp. 261-266, 2016.
- [12] A. Aggarwal and A. Gupta, "Effect of electromagnetic radiations on humans: A study," TechSym 2011 - Proc. 2011 IEEE Students' Technol. Symp., pp. 75-80, 2011, doi: 10.1109/TECHSYM.2011.5783805.
- [13] P. U. In and H. E. P. Hys, International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection Icnirp Guidelines for Limiting Exposure to, vol. 118, no. March, 2020.
- [14] P. L. Sergeant, L. R. Dupré, M. De Wulf, and J. A. A. Melkebeek, "Optimizing Active and Passive Magnetic Shields in Induction Heating by a Genetic Algorithm," IEEE Trans. Magn., vol. 39, no. 6, pp. 3486-3496, 2003, doi: 10.1109/TMAG.2003.819460.

عمق نفوذ (عمق مرجع یا عمق پوستی) به صورت زیر بیان می شود:

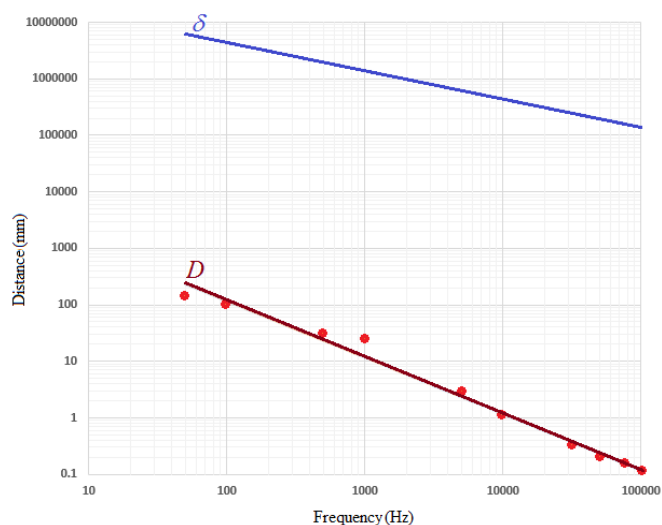
[۹-۶]

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{\pi \mu \sigma f}} \quad (۸)$$

که f فرکانس جریان الکتریکی متغیر در پیچه و μ و σ به ترتیب هدایت الکتریکی و ضریب نفوذپذیری مغناطیسی مواد هستند. شکل ۶ منحنی تغییرات عمق نفوذ (δ) و حداقل ضخامت حفاظ (D) را از نظر فرکانس جریان ورودی در پیچه القایی نشان می دهد. نمودارهای D و δ نه تنها رفتار خطی دارند بلکه با افزایش فرکانس، کاهش می یابند. کاهش حداقل ضخامت محفظه (D) بر روی فرکانس پیچه در نتیجه این واقعیت است که میدان الکترومغناطیسی القا شده و هم چنین جریان های گردابی در محفظه فلزی هر دو با افزایش فرکانس اعمال شده، به سرعت از سطح آن خارج می شوند. با استفاده از برازش منحنی برای داده های محاسبه به دست آمده برای حداقل ضخامت محفظه (D)، می توان به معادله زیر دست یافت:

$$D = 10 \cdot 4 \times 10^{-12} \delta^2 \quad [mm] \quad (۹)$$

با استفاده از این معادله ساده می توان حداقل ضخامت مورد نیاز برای دیوار محفظه فولادی با عمق نفوذ را بدست آورد.



شکل ۶: منحنی تغییرات عمق نفوذ (δ) و حداقل ضخامت محفظه (D) در مقابل فرکانس جریان ورودی در پیچه القایی.

بررسی اثر آلایش مولیبدنیوم بر خواص ساختاری نانوساختارهای اکسید قلع تهیه شده به روش مایکروویو

خان بیگی، رضوانه؛ اردیانیان، مهدی

دانشکده فیزیک دانشگاه دامغان، میدان دانشگاه، دامغان

چکیده

نانو ذرات اکسید قلع (SnO_2) با روش مایکروویو سنتز و پس از عملیات حرارتی تحت دمای $400^\circ C$ طی ۱ ساعت، خواص ساختاری آنها با استفاده داده های حاصل از پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از روش ویلیامسون-هال مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفت. پس از آن اثر آلایش با مولیبدنیوم بر روی خواص ساختاری مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد، آلایش نمونه ها با عث رفع نقایص ساختاری و تهی جایهای قلع و اکسیژن در ساختار شد. بعلاوه باعث تغییر در فاصله صفحات براگ و اندازه نانوبلورک ها شد. بعلاوه علامت کرنش از منفی به مثبت تغییر یافته و مقدار مطلق آن با افزایش میزان ناخالصی مولیبدنیوم کاهش یافته است.

واژه های کلیدی: اکسید قلع، مایکروویو، پراش پرتو ایکس،

Investigation of the effect of molybdenum doping on the structural properties of tin oxide nanostructures prepared by microwave method

Khanbeigi, Rezvaneh; Ardyanian, Mahdi

Faculty of Physics, Damghan University, Daneshgah square, Damghan

Abstract

Tin oxide (SnO_2) nanoparticles were synthesized by microwave method and after heat treatment under $400^\circ C$ for 1 hour, their structural properties were investigated and analyzed using X-ray diffraction (XRD). The data were analyzed using the Williamson-Hall method. Then the effect of molybdenum doping on structural properties was investigated. The results showed that the doping of the samples leads to the elimination of structural defects as tin and oxygen vacancies in the structure, change in the distance between Bragg plates and the nanocrystallites size. Moreover, the strain sign changed from negative to positive and its absolute value decreased with increasing molybdenum content.

Keywords: Tin oxide, Microwave, XRD,

۱

مقدمه

کنش سطح حسگر و گاز و تغییر حاملین بار ناشی از آن است. از آنجا که ویژگی نانو مواد کاملاً به ریختار آنها وابسته است، حساسیت حسگر میتواند به واسطه اندازه ریزساختار ذرات و آلایش آنها، تحت تأثیر قرار گیرد. از طریق آلایش میتوان حساسیت، سرعت پاسخ دهی، پایداری مکانیکی و شیمیایی و گزینش پذیری حسگرها را افزایش داد. با استفاده از حسگرهای مقاومتی گازی بر پایه نیمرساناهای اکسید فلزی میتوان بسیاری از گازهای سمی و یا

اکسیدقلع یک نیمرسانای نوع n با گاف نواری پهن و پایدار $3/6 eV$ در $300 K$ و انرژی پیوند اکسیتونی $1/0 eV$ است [۱]. این ترکیب به دلیل ویژگیهای خاص از جمله پایداری شیمیایی، فیزیکی و حرارتی، عدم سمیت، تحرک پذیری بالای الکترونها و کارایی در گستره وسیع دمایی، گزینه مناسبی برای حسگری گازی است. اصول کار حسگر گازی مقاومتی اکسید قلع براساس برهم

نمک MoO_3 با نسبت مولی ۱٪ الی ۴٪ به آمونیاک افزوده شد تا حل شود. سپس محلول SnCl_2 به آرامی توسط بورت به محلول اکسید مولیبدنیوم اضافه شد. PH محلول از مقدار ۰/۵ بعد از گذشت تقریباً ۱ ساعت از هم زدن سل، به ۸/۸۶ میرسد. با هدف مطالعه و بررسی تأثیر آلاینش نانوذرات با مولیبدنیوم، اکسید مولیبدنیوم با نسبت های مولی ۱ تا ۴٪ نسبت به قلع در ترکیب افزوده شدند. بعد از گذشت ۲ ساعت هم زدن سل به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق ماند. و سپس توسط یک صافی در ارلن ریخته شد تا پودر به دست آمده جدا شود و همزمان با اتانول شستشو گردید. پودر به دست آمده آسیاب و به مدت ۵ دقیقه در توان ۱۰۰ وات و با فاصله زمانی ۱ دقیقه تحت امواج مایکروویو حرارت دید. سپس پودر به دست آمده از مرحله فوق به مدت ۱ ساعت با دمای 400°C در کوره کلسینه شد. مشخصه یابی ساختاری با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Brucker با لامپ مس با طول موج خط k_{α} برابر 0.15406 نانومتر در محدوده زاویه ای 80° - 10° انجام شد. فاصله صفحات براگ از رابطه براگ (رابطه ۱) محاسبه شد. که در آن θ زاویه پراش قله، λ طول موج پرتو ایکس k ثابتی است که برای نانوبلورک های کروی 0.89 فرض شده، و β پهنای قله در نیمه شدت هستند.

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

همچنین کرنش حاصل در شبکه بلوری و اندازه نانوبلورک ها نیز با استفاده از روش ویلیامسون - هال (رابطه ۲) محاسبه شد. [۵]

$$\beta \cos \theta_{hkl} = \frac{k \lambda}{D} + 4 \varepsilon \sin \theta_{hkl} \quad (2)$$

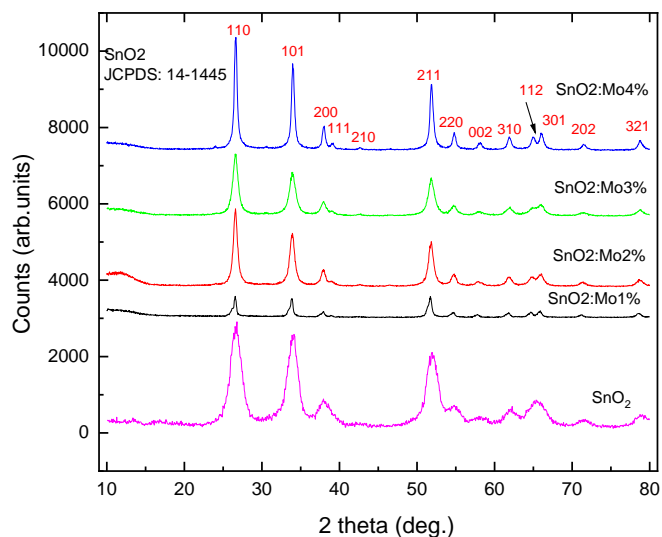
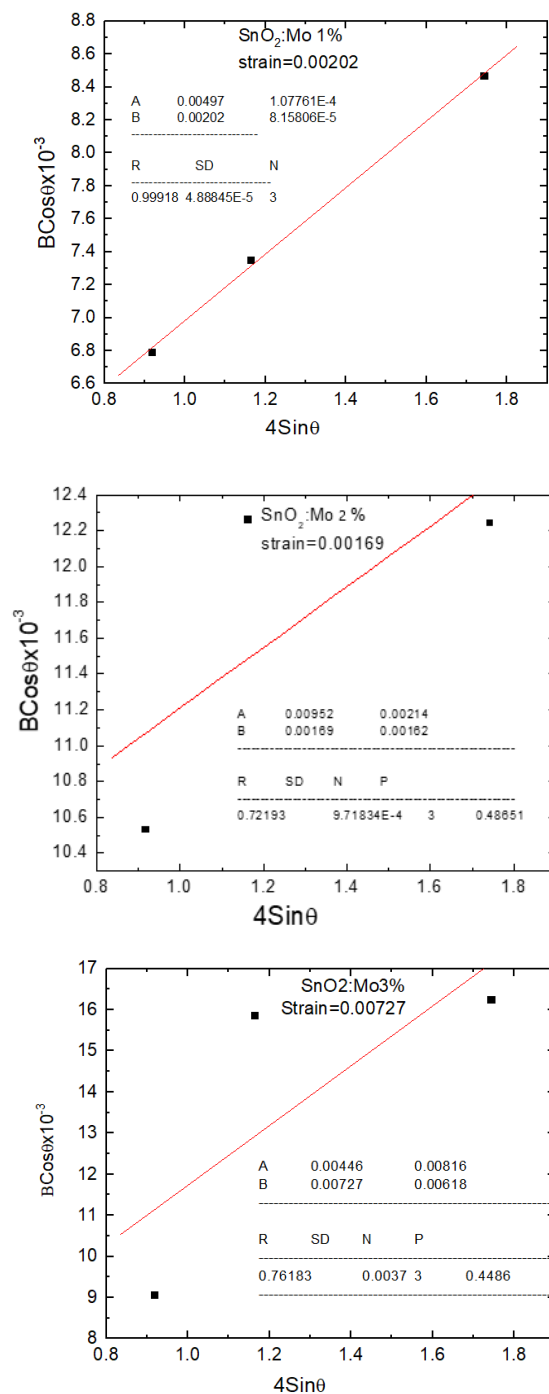
شکل (۱) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های آلاینده را بر حسب میزان آلاینش مولیبدنیوم نشان می دهد. مشاهده می شود قله ها با کارت مرجع JCPDS: 14-1445 تطابق داشته و پس از آلاینش قله جدیدی دال بر فاز اکسید مولیبدنیوم مشاهده نمی شود. همانطور که در شکل ۱ مشاهده و جدول ۱ گزارش شده است با افزایش میزان آلاینش، شدت کلیه قله ها نسبت به نمونه بدون آلاینش افزایش یافته است که نشان از افزایش بلورینگی در ساختار نمونه ها پس از آلاینش می باشد. این امر نشان می دهد یونهای

اشتعال پذیر از جمله مونواکسید کربن، خانواده الکلهها (مانند اتانول)، هیدروژن و برخی از گازهای ساده و مرکب را آشکارسازی کرد که با آلاینش میتوان ویژگیهای حسگری آن را بهبود بخشید [۲]. آلاینش اکسید قلع توسط مولیبدن انجام شده و تأثیر آن بر خواص فیزیکی و شیمیایی، ساختاری و الکتریکی مشاهده شده است. تری اکسید مولیبدنیوم (MoO_3) از جمله نیم رساناهای اکسیدی فلزات انتقالی با گاف نواری پهن از نوع n محسوب میشود. از این نیم رسانا، کاربردهای متنوعی در زمینه الکترونیک، فوتوکرومیک، کاتالستی، حسگرهای گازی و سلولهای خورشیدی گزارش شده است [۲، ۴]. در این راستا هدف این پژوهش سنتز و آلاینش نانوذرات اکسید قلع با مولیبدنیوم به روش مایکروویو و بررسی تأثیر آلاینش بر روی ساختار و خواص ساختاری آن با استفاده از روش ویلیامسون هال است. انتخاب سنتز به روش ماکروویو به دلیل کوتاه بودن زمان واکنش، راندمان بالاتر واکنش، یکنواخت بودن اندازه ذرات و بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی ذرات سنتز شده، نسبت به روش های فوق ارجحیت دارد. گرمایش با مایکروویو می تواند به طور مؤثری مشکل مربوط به غیر یکنواخت بودن گرمایش اولیه را مرتفع سازد [۳]. بنابراین در این پژوهش از روش ماکروویو جهت سنتز نانو ذرات استفاده خواهد شد. هدف از انتخاب این روش سنتز این است که پارامترهای مؤثر در سنتز از قبیل فرکانس، دما، طول موج، زمان واکنش و غلظت محلول مورد آزمایش طوری تنظیم و بهینه شوند تا نانوذرات با خواص مطلوب تر، ظاهر شوند.

مواد و روش ها:

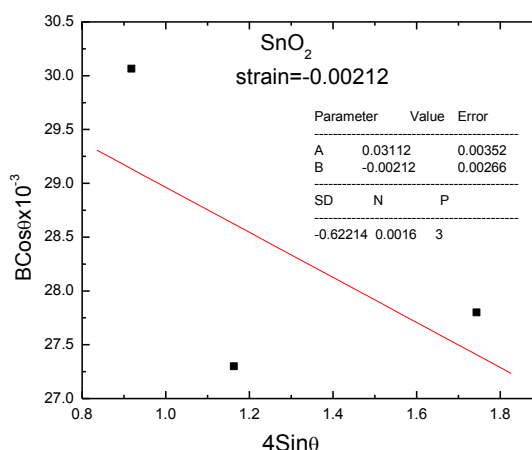
برای سنتز نانوذرات اکسید قلع، ۳ گرم SnCl_2 را به همراه 0.27 گرم پلی وینیل پیرولیدون (PVP) به عنوان عامل کنترل کننده شکل ذرات و اتانول به عنوان حلال در 100 میلی لیتر آب بدون یون در یک فلاسک ته گرد به مدت 20 دقیقه روی گرمکن چرخنده با دمای 60°C هم زده شد و مقدار 2 ml اسید هیدروکلریک 37% (HCl) به منظور افزایش حلالیت به محلول اضافه شد. ابتدا یک بالن چند دهانه را در حمام روغن قرار میدهم تقریباً وقتی دما به 50°C رسید مقدار 20 ml آمونیاک درون بالن ریخته شد تا زمانی که دمای محلول به 85°C برسد و بعد جهت آلاینش با مولیبدنیوم

مولیبیدنیم بخوبی در تهی جایهای قلع در ساختار جای گرفته و نقص های ساختاری را رفع نموده اند. این امر در نمونه ۸٪ بیش از بقیه نمونه ها مشهود می باشد.



شکل ۱: الگوی XRD نانوذرات SnO₂:Mo_x

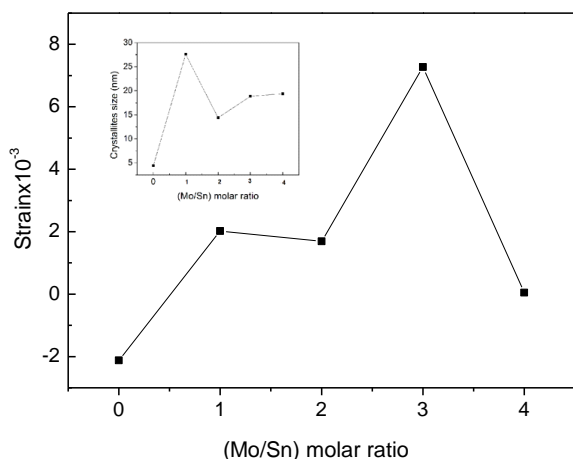
با استفاده از داده های پراش پرتو ایکس از روش ویلیامسون-هال و با استفاده از رابطه (۱) برای محاسبه اندازه نانوذرات استفاده شده است. نمودارهای برازش خطی نقاط حاصل از سه قله ارجح ۱۱۰، ۱۰۱ و ۲۱۱ در شکل های ذیل ارائه شده اند.



نیز بصورت باریک و تیزتر شدن قله ها پس از آرایش مشهود است.

نتیجه گیری:

نانوذرات اکسید قلع با استفاده از روش مایکروویو سنتز و به مولیبدنیوم آلاینده شده و خواص ساختاری آنها مطالعه شد. نتایج نشان دهنده رفع نقایص ساختاری پس از آرایش، افزایش اندازه نانوبلورک ها و کاهش کرنش در نمونه های آلاینده می باشند.



شکل ۳: تغییرات کرنش و اندازه نانوبلورک ها (نمودار زمینه) بر حسب میزان آرایش Mo

مرجع ها:

[۱] Jitendra Bahadur, Amir H. Ghahremani, Blake Martin, Thad Druffel, Mahendra K. Sunkara, Md, Kaushik Pal, "Solution processed Mo doped SnO₂ as an effective ETL in the fabrication of low temperature planer perovskite solar cell under ambient conditions", Organic, 67, 159-167, (2019)

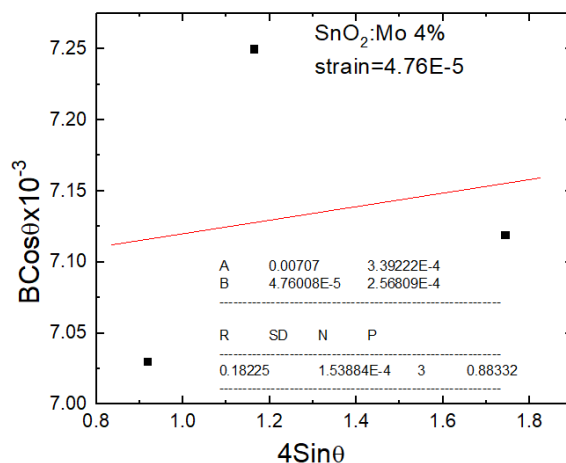
[۲] م. ملکیان، محمد رضا فدوی اسلام، مهدی اردبانیان "اثر عوامل کمپلکس ساز بر خواص ساختاری و اپتیکی نانو ذرات اکسید روی سنتز شده به روش حلال - گرمایی "نانو مقیاس، ۱۳۹۵، ۴

[۳] س. منصوری، "مطالعه ویژگیهای ساختاری و حسگری گازی نانو ذرات اکسید قلع آلاینده با آهن، "نانو مقیاس، ۱۳۹۹، شماره ۴.

[۴] P. Shriram B. M. Mahendra A. and P. Arun V, "Molybdenum doped SnO₂ thin films as a methanol vapor sensor", Volume 149, Issue 2, February 2013.

[۵] M. Rabiei, A. Palevicius, A. M. Sohrab Nasiri, A. Vilkauskas and Giedrius Janusas. "Nanomaterials (2020), 10: 1627

داوران محترم، اصلاحات متن و مورد اشاره شما انجام گرفتند، لازم به ذکر است پس از آنالیز EDS درصد واقعی مولیبدنیوم در نمونه ها مشخص و در گرافها اصلاح شده. در ضمن بدون اعمال مایکروویو امکان سنتز نمونه ها موجود نبود.



شکل ۲: برازش خطی داده های XRD با استفاده از روش ویلیامسون-هال برای مقادیر متفاوت ناخالصی

نتایج حاصل از برازش خطی داده ها در جدول ۱ و شکل ۳ گزارش شده اند.

جدول ۱: پارامترهای بلورشناسی نمونه های SnO₂:Mo_x

| Sample | hkl | 2θ | FWHM | d (Å) | $\epsilon \times 10^{-3}$ | D (nm) |
|-------------------------|-----|-----------|-------|-------|---------------------------|--------|
| SnO ₂ | ۱۱۰ | ۲۶،۵۴ | ۱،۷۷۰ | ۳،۳۵۶ | -۲،۱۲ | ۴،۴۰ |
| | ۱۰۱ | ۳۴،۱۴ | ۱،۶۴۰ | ۲،۶۲۴ | | |
| | ۲۱۱ | ۵۱،۸۹ | ۱،۷۷۰ | ۱،۷۶۰ | | |
| SnO ₂ : Mo%۱ | ۱۱۰ | ۲۶،۵۶ | ۰،۴۰۰ | ۳،۳۵۳ | ۲،۰۲ | ۲۷،۵۸ |
| | ۱۰۱ | ۳۳،۸۰ | ۰،۴۴۰ | ۲،۶۴۹ | | |
| | ۲۱۱ | ۵۱،۷۲ | ۰،۵۴۰ | ۱،۷۶۶ | | |
| SnO ₂ : Mo%۲ | ۱۱۰ | ۲۶،۵۶ | ۰،۶۲۰ | ۳،۳۵۳ | ۱،۶۹ | ۱۴،۴۰ |
| | ۱۰۱ | ۳۳،۸۴ | ۰،۷۰۳ | ۲،۶۴۶ | | |
| | ۲۱۱ | ۵۱،۸۴ | ۰،۷۷۹ | ۱،۷۶۲ | | |
| SnO ₂ : Mo%۳ | ۱۱۰ | ۲۶،۵۶ | ۰،۷۹۲ | ۳،۳۵۳ | ۷،۲۷ | ۱۸،۸۵ |
| | ۱۰۱ | ۳۳،۸۸ | ۰،۹۵ | ۲،۶۴۳ | | |
| | ۲۱۱ | ۵۱،۷۶ | ۰،۹۶۱ | ۱،۷۶۴ | | |
| SnO ₂ : Mo%۴ | ۱۱۰ | ۲۶،۶۴ | ۰،۴۱۴ | ۳،۳۴۳ | ۰،۰۴۷ | ۱۹،۳۹ |
| | ۱۰۱ | ۳۳،۹۶ | ۰،۴۲۸ | ۲،۶۳۷ | | |
| | ۲۱۱ | ۵۱،۸۸ | ۰،۴۵۳ | ۱،۷۶۱ | | |

ملاحظه می شود که پس از آرایش با Mo، کرنش منفی در ساختار به مثبت تبدیل شده است، ضمن اینکه غیر از نمونه ۳٪ مقدار مطلق کرنش روند نزولی دارد. همچنین اندازه نانوبلورک ها با افزایش میزان آرایش افزایش یافته است که این امر در طیف XRD

سنتز سبز نانوذرات نقره با استفاده از عصاره گیاه پونه وحشی

محمدامین خیاط، امیرمحمد اسدی، محمدحسین احسانی، مجید جعفر تفرشی، ساناز علمداری*

دانشکده فیزیک، پردیس علوم پایه، دانشگاه سمنان، سمنان

[*s.alamdari@semnan.ac.ir](mailto:s.alamdari@semnan.ac.ir)

چکیده

روش‌های مختلف زیادی برای تولید نانوذرات نقره وجود دارد ولی استفاده از گیاهان به دلیل هزینه کم و سازگار محیط‌زیست بودن در سنتز نانوذرات بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش سنتز سبز نانوذرات نقره به وسیله عصاره گیاه پونه وحشی کوهی و بررسی خصوصیات ضد میکروبی آن گزارش گردیده است. از عصاره گیاه پونه به عنوان عامل کاهنده برای تولید زیستی نانوذرات نقره استفاده شد. فعالیت ضد میکروبی نانوذرات تهیه شده بر علیه باکتری‌های استاندارد، اشرشیاکلی و استافیلوکوکوس اورئوس بررسی گردید. نانوذرات نقره زیستی دارای فعالیت ضد میکروبی بر علیه باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی بودند. مطابق با تصویر SEM اندازه نانوذرات حدود ۳۰ نانومتر تعیین گردید. واژه‌های کلیدی: نقره، ضد میکروبی، نانوذرات، باکتری

Green Synthesis of Ag nanoparticles Using *Mentha pulegium* extract

Mohammad Amin Khayat, Amir Mohammad Asadi, Mohammad Hosein Ehsani, Majid Jafar Tafreshi, Sanaz Alamdari*

Faculty of Physics, Semnan University, P.O. Box 35195-363, Semnan, Iran

Abstract

There are many different methods for synthesizing of Ag nanoparticles, but the use of plants due to low cost and environmental compatibility in the synthesis of nanoparticles has been considered more. In this study *Mentha pulegium* extract was used as a reducing agent for the bio-production of Ag nanoparticles. The antimicrobial activity of the prepared nanoparticles against standard bacteria, *Escherichia coli* (*E. coli*) and *Staphylococcus aureus* was investigated. Bio Ag nanoparticles showed antibacterial activity against gram-positive and gram-negative bacteria. According to the SEM image, the size of nanoparticles was determined to be about 30 nm.

Keywords: Ag, Antibacterial, nanoparticles, Bacteria

PACS No.

مقدمه

می‌کند که یکی از بهترین گیاهان دارویی شناخته شده دارای خواص تغذیه‌ای، ضد عفونی کننده، ضد التهاب و کاهش دهنده دردهای مفصلی است. تمام بخش‌های این گیاه دارای منابع غنی ترکیبات آنتی‌اکسیدان و مشتقات فنلی می‌باشد. فنل‌ها از ترکیبات بسیار مهم گیاهان دارویی هستند که هم توانایی جاروب کردن رادیکال‌های آزاد را دارند و می‌توانند یک پایدارکننده مناسب برای سنتز انواع نانوذرات باشند. نتایج بسیاری از مطالعات نشان می‌دهد که عصاره‌های برخی از گیاهان توانایی مهار رشد میکروارگانیسم‌ها را دارا می‌باشند و به این لحاظ گیاهان دارویی به عنوان عوامل ضد میکروبی جدید کاربرد‌های زیادی از جمله در پزشکی، صنایع غذایی و غیره پیدا نموده‌اند [۷]. بدین منظور در این پژوهش نانوذرات نقره با کمک عصاره گیاهی پونه به روش سبز با موفقیت سنتز شد و خواص ضد میکروبی بر دو گونه باکتری نوع مثبت و منفی بررسی گردید.

مواد و روش‌ها

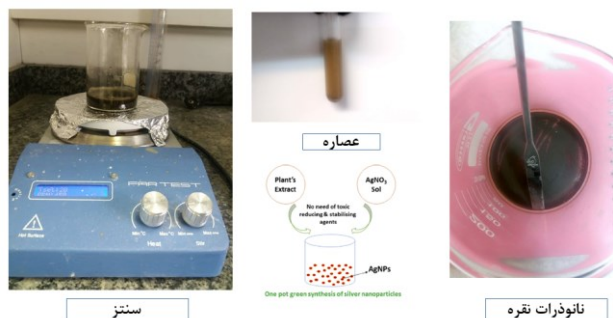
روش تهیه عصاره

به منظور تهیه عصاره گیاه پونه مقدار ۵ گرم از برگ گیاه پونه (خشک شده در بهار ۱۳۹۹-گیلان) مقداری خرد شده و سپس به ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه اضافه شده و به مدت ۳۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. عصاره حاصل توسط کاغذ صافی جدا شده و جهت سنتز مورد استفاده قرار گرفت.

روش سنتز نانوذرات نقره

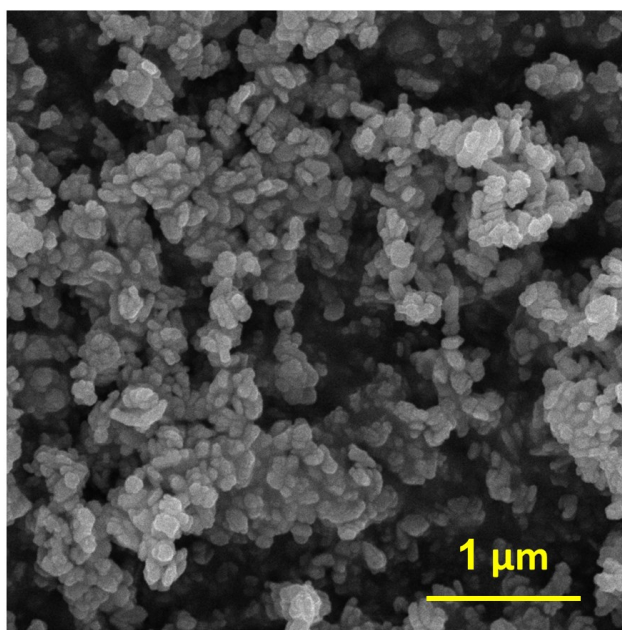
به منظور سنتز مقدار ۱ میلی‌مولار نانوذرات نقره، مقدار مشخصی از نمک نقره نیترات (مرک -۹۹.۹۹ درصد) درون ۹۰ میلی‌لیتر از آب دیونیزه حل شد. پس از ۳۰ دقیقه مقدار ۱۰ میلی‌لیتر از عصاره گیاه پونه به محلول به آرامی اضافه و به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق روی همزن قرار گرفت و pH آن با افزودن آمونیاک کنترل شد. پس از گذشت ۳ ساعت از افزوده

امروزه فناوری نانو در طیف گسترده‌ای از محصولات و خدمات در حال استفاده می‌باشد که به ما امکان ساخت و طراحی موادی را می‌دهد که دارای خواص و خصوصیات جدید هستند. این گونه مواد به ویژه در حوزه نانو پزشکی، درمان و نانو داروها بسیار پرکاربرد هستند. دیدگاه آینده دستیابی به فناوری‌هایی است که در نهایت متضمن سلامت بشر باشد. تاکنون مطالعات زیادی بر روی نانومواد گوناگونی که دارای خاصیت ضد میکروبی قوی هستند انجام شده است که از جمله آن‌ها می‌توان به Cu، Ag، TiO₂ اشاره کرد. این نانوذرات به سه روش فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی قابل تولید هستند [۱]. از جمله روش‌های شیمیایی که تا کنون مورد استفاده قرار گرفته می‌توان به احیای شیمیایی [۲]، فرسایش لیزی [۳] و امواج میکروویو [۴، ۵] اشاره کرد. در حال حاضر شیوه‌های زیادی برای تولید نانوذرات مورد استفاده قرار می‌گیرد اما معایبی نظیر سمی بودن ترکیبات شیمیایی مورد استفاده و یا گران بودن امکانات ساخت موجب گردیده که محققین در جستجوی شیوه‌های جایگزین با بازدهی بالا، تهیه ساده‌تر و خطرات کمتر برای سلامتی انسان و محیط زیست باشند [۱]. اکثر روش‌های شیمیایی علاوه بر مصرفی انرژی بالا برای تولید ذرات به دلیل استفاده از مواد شیمیایی مضراتی دارند [۶]. استفاده از گیاهان علاوه بر کاربرد به عنوان عامل کاهنده در سنتز نانوذرات موجب بهبود خواص ضد میکروب بودن نانوذرات میشوند. همچنین تولید نانوذرات به این شیوه نیاز به انرژی کمتر، تجهیزات ساده‌تر و نیاز به زمان کمتری برای تولید دارند و از آلودگی کمتری برخوردار هستند. گیاه پونه کوهی با نام انگلیسی *Pennyroyal* و نام علمی *Mentha pulegium* گیاهی علفی، گلدار و از خانواده نعناعیان است به صورت وحشی در مکان‌های مرطوب مانند حاشیه رودخانه‌ها روئیده و در سراسر مناطق معتدله نواحی مرکزی و جنوب اروپا، جنوب غربی آسیا و استرالیا رشد



شکل ۲: عصاره گیاه پونه وحشی (تصویر وسط)، محلول در حین

سنتز (تصویر سمت چپ). نانوذرات نقره تشکیل شده (تصویر سمت راست)



شکل ۳: تصویر SEM نانوذرات نقره سنتز شده با کمک عصاره گیاه پونه وحشی

بررسی خواص ضد میکروبی سنتز سبز نانوذرات نقره با عصاره گیاه پونه وحشی

جدول ۲ و ۳ نمایش دهنده بررسی اثر آزمون ضد میکروبی به روش شمارش است. این تصاویر نشان می‌دهد که نانوذرات نقره تهیه شده با استفاده از عصاره گیاه پونه وحشی خاصیت ضد عفونی‌کنندگی بر روی استافیلوکوکوس اورئوس و اشرشیاکولی که باکتری گرم مثبت و منفی هستند را دارند. نمونه سنتز شده حاصل توانسته است در ۱ ساعت ۱۰ درصد و در ۲۴ ساعت ۶۰ درصد باکتری‌های استافیلوکوکوس اورئوس و در ۱ ساعت ۹۹ درصد و در ۲۴ ساعت بیشتر از ۹۹.۹۹ درصد باکتری‌های اشرشیاکولی را از بین ببرد. مطابق با شکل ۴ علت

شدن عصاره گیاهی، محلول نهایی تغییر رنگ داد که از نشانه‌های تشکیل نانوذرات نقره بود پس از آن محلول به مدت ۱۰ دقیقه در سانتیفریوژ با دور ۳۰۰۰ قرار گرفت و رسوب آن در آون الکتریکی تحت دمای ۹۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت جهت خشک شدن قرار گرفت.

سنجش فعالیت ضد میکروبی با روش شمارش

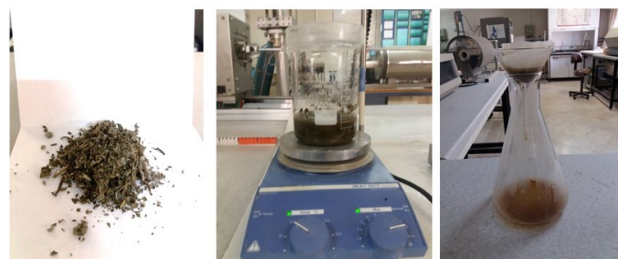
فعالیت ضد میکروبی نمونه سنتز شده توسط استاندارد آزمایشگاه علوم پزشکی تهران به روش شمارش بر روی دو نوع باکتری استافیلوکوکوس اورئوس و اشرشیاکولی با شرایط اولیه جدول ۱ انجام شد.

| شرایط اولیه | |
|------------------------|---|
| Initial Conditions | |
| Lab Control | |
| Microorganisms | <input type="checkbox"/> 1×10^5 CFU/ml <input checked="" type="checkbox"/> 1×10^6 CFU/ml <input type="checkbox"/> 1×10^7 CFU/ml |
| Samples' Concentration | <input type="checkbox"/> 100% <input type="checkbox"/> 50% <input type="checkbox"/> 10% <input type="checkbox"/> 10,000 ppm <input type="checkbox"/> 50,000 ppm <input checked="" type="checkbox"/> N/A |

جدول ۱ شرایط اولیه آزمون ضد میکروبی

نتایج و بحث

شکل ۱ نمایش دهنده گیاه پونه وحشی است که از عصاره آن جهت سنتز سبز در این پژوهش بهره گرفته شده است. شکل ۲ نیز نشان دهنده عصاره گیاه، محلول نانوذرات در حین سنتز و همچنین نانوذرات تشکیل شده نهایی است. شکل ۳ نیز تصویر SEM است که نانوذرات کروی شکل سنتز شده با اندازه ذرات میانگین حدود ۲۵ الی ۳۰ نانومتر را نشان می‌دهد.



شکل ۱: گیاه پونه و عصاره گیری

جدول ۲ نتیجه آزمون ضد میکروبی نانوذرات نقره با عصاره گیاه پونه وحشی بر روی استافیلوکوس اورئوس

| Strain: Staphylococcus aureus | | Gram Positive Bacteria |
|-------------------------------|-------|------------------------|
| Measured Item | Ag | Ag |
| Time | 1h | 24h |
| Reduction Percentage | 10% | 60% |
| Logarithmic Reduction | 0.046 | 0.398 |

جدول ۳ نتیجه آزمون ضد میکروبی نانوذرات نقره با عصاره گیاه پونه وحشی بر روی اشرشیاکولی

| Strain: Escherichia coli | | Gram Negative Bacteria |
|--------------------------|-----|------------------------|
| Measured Item | Ag | Ag |
| Time | 1h | 24h |
| Reduction Percentage | 99% | >99.99% |
| Logarithmic Reduction | 2 | > 4 |

مرجع‌ها

[1] E. Abbasi *et al.*, "Silver nanoparticles: Synthesis methods, bio-applications and properties," (in eng), *Crit Rev Microbiol*, vol. 42, no. 2, pp. 173-80, 2016, doi: 10.3109/1040841x.2014.912200.

[2] C. Faure, A. Derré, and W. Neri, "Spontaneous Formation of Silver Nanoparticles in Multilamellar Vesicles," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 20, pp. 4738-4746, 2003/05/22 2003, doi: 10.1021/jp027449u.

[3] Y. Zhang *et al.*, "Synthesis of silver nanoparticles via electrochemical reduction on compact zeolite film modified electrodes," *Chemical Communications*, 10.1039/B208222E no. 23, pp. 2814-2815, 2002, doi: 10.1039/B208222E.

[4] S. W. P. Wijnhoven *et al.*, "Nano-silver – a review of available data and knowledge gaps in human and environmental risk assessment," *Nanotoxicology*, vol. 3, no. 2, pp. 109-138, 2009/01/01 2009, doi: 10.1080/17435390902725914.

[5] I. Fatimah, "Green synthesis of silver nanoparticles using extract of *Parkia speciosa* Hassk pods assisted by microwave irradiation," *Journal of Advanced Research*, vol. 7, no. 6, pp. 961-969, 2016/11/01/ 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jare.2016.10.002>.

[6] S. Senapati, A. Syed, S. Moez, A. Kumar, and A. Ahmad, "Intracellular synthesis of gold nanoparticles using alga *Tetraselmis kochinensis*," *Materials Letters*, vol. 79, pp. 116-118, 2012.

[7] ز. آفاجانی کلالی، ر. صفایی جوان، and م. مهدوی اورتاکند، "بررسی اثر

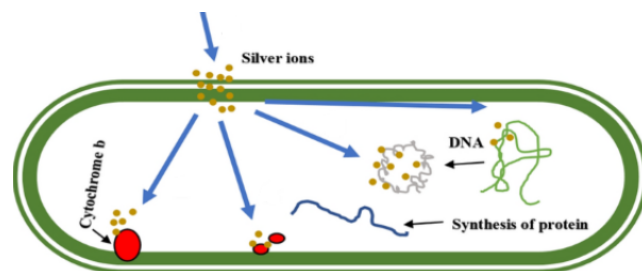
پارامترهای مختلف بر اندازه نانوذرات نقره سنتز شده توسط عصاره گیاه پونه

Mentha longifolia (L.) Hudson, دانش زیستی ایران، vol. 11, no. 3,

pp. 11-19, 2016. [Online].

[8] V. Aurore *et al.*, "Silver-nanoparticles increase bactericidal activity and radical oxygen responses against bacterial pathogens in human osteoclasts Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine Volume 14, Issue 2, February 2018, Pages 601-607

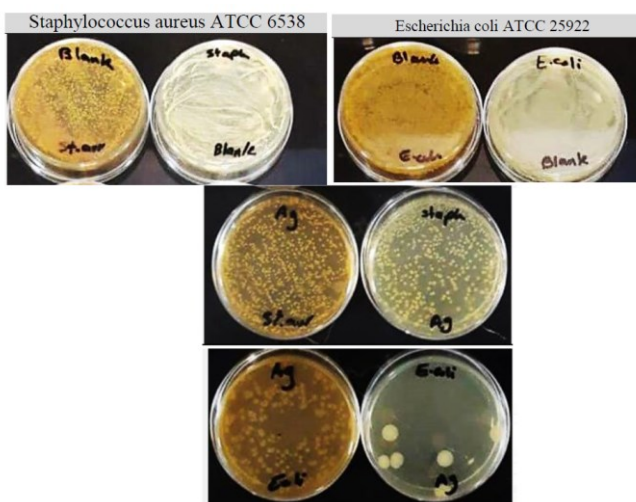
این امر می‌تواند وجود ترکیبات فنولی در عصاره و نیروی الکترواستاتیکی قوی ایجاد شده بین ذرت نقره از طریق غشای سلولی و هم چنین اتصال با ترکیبات سلول باکتری‌ها و غیرفعال‌سازی آن‌ها با تأثیر بر عملکرد آنزیم‌ها، باشد [۸]. همچنین در شکل ۵ می‌توان اثر ضد میکروبی نانوذرات نقره را بر روی باکتری‌های مورد مطالعه مشاهده کرد.



شکل ۴: تأثیر نانوذرات نقره بر خواص ضد میکروبی علیه باکتری نوع

منفی [۸]

بنابراین نانوذرات سنتز شده با کمک عصاره گیاهی پونه قابلیت کاربرد در مصارف پزشکی و مواد ضد عفونی‌کننده در آینده را می‌تواند داشته باشند.



شکل ۵: بررسی خواص ضد میکروبی نانوذرات نقره حاصل از عصاره گیاه پونه وحشی بر فعالیت باکتری‌های اشرشیاکولی و استافیلوکوکوس به روش شمارش.

بررسی تاثیر دمای بازپخت روی چگالی اپتیکی، توپوگرافی سطح لایه‌های اکسید روی و اکسید روی آلانئیده با آلومینیوم

رحیمی، نسیم؛ دلوجی، ولی

گروه فیزیک، دانشکده ملایر، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

چکیده

لایه‌های مختلف اکسید روی و اکسید روی آلانئیده با آلومینیوم با استفاده از روش کندوپاش مغناطیسی با فرکانس رادیویی در دمای اتاق با خلوص ۹۹٪ بر روی لایه‌های شیشه ای ساخته شدند. لایه‌ها در کوره الکتریکی با حضور گاز آرگون در سه درجه حرارت مختلف ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت با نمو سرعت ۱۰ درجه سانتیگراد در دقیقه بازپخت شدند. توپوگرافی سطح لایه‌ها و زبری RMS لایه‌ها توسط دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی (Autoprob - Veeco) در حالت غیر تماسی تعیین شد. چگالی اپتیکی اکسید روی نسبت به اکسید روی آلانئیده با آلومینیوم دارای حداکثر مقدار است. مقادیر اندازه عرضی نانوذرات بازپخت شده در دمای اتاق و در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد برای لایه‌های اکسید روی به ترتیب ۳۵/۴، ۲۲/۵۹، ۲۵/۲۸، ۲۸/۲۷ نانومتر، همچنین برای لایه‌های اکسید روی آلانئیده با آلومینیوم در دمای اتاق و ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد به ترتیب ۱۱/۲۴، ۱۷/۱۴، ۸/۴۷، ۳۴/۴۱ نانومتر است.

کلمات کلیدی: کندوپاش، اندازه عرضی نانو ذرات، توپوگرافی سطح لایه‌های، چگالی اپتیکی

Study of effect of annealing temperature on optical density, topography of zinc oxide film and zinc oxide film doped with aluminum

Rahimi, Nasim; Dalouji, Vali

Department of Physics, Malayer University, Malayer, Iran

Abstract

In this study, the ZnO film and ZnO film doped with Al were deposited on glass substrates by radio frequency magnetron sputtering at room temperature, and then, they were annealed at 400, 500, and 600 C in Ar atmosphere. Topology and RMS roughness of films were determined by Atomic Force Microscope Veeco-Auto probe. Images were acquired in non-contact mode over square areas of $1\mu \times 1\mu$ with standard tipped CSC12 cantilever of 0.03 N/m nominal stiffness (Veeco). All measurements were made at room temperature. The lateral size values of nanoparticles at room temperature and at temperatures of 400, 500 and 600°C for zinc oxide film are 35.4, 22.59, 25.28, 28.27nm, respectively, as well as for zinc oxide film doped with aluminum are 11.24, 17.14, 8.47, 34.41nm, respectively.

Keywords: Fractal dimensions, Structural properties, Transverse size of nanoparticles, Surface topography of layers, Optical density

مقدمه

زمینه‌ها کاربردهای گسترده ای دارند از جمله در روکشها و سنسورهای گازی [۳]، سلول خورشیدی سنتز شده (DSSC) [۴]، تخریب فوتوکاتالیستی آلانئیده ها (TCO) [۵]، دیودهای نوری (LED) [۶] مورد استفاده قرار می‌گیرند. لایه‌های اکسید روی آلانئیده با آلومینیوم (AZO) و اکسید روی به دلیل انتقال نوری زیاد، مقاومت نسبتاً کم، عدم سمیت و هزینه کم مواد، سازگاری با فیزیولوژی بدن انسان برای ساخت برخی آنزیمها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۷]. امروزه، لایه‌های اکسید روی آلانئیده با

امروزه نانو مواد نقش مهمی در شاخه‌های مختلف علوم مانند مواد، مهندسی و صنعت، پزشکی ایفا می‌کنند [۱]. یکی از پرکاربردترین مطالعات ساختاری لایه‌های نازک مواد، تجزیه و تحلیل نتایج بدست آمده از تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) است. اکسید روی یک نیمه‌هادی از نوع n با شکاف باند گسترده برابر با ۳/۳۷ ولت است [۲] و به شکل پودری سفید رنگ و غیرمحلول در آب است. نانوذرات اکسید روی در بسیاری از

توسط دستگاه Veeco - Autoprobe در حالت غیرتماسی تعیین شد. تمام اندازه گیری های نمونه‌های در دمای اتاق انجام شد. چگالی اپتیکی D_{opt} لایه‌های اکسید روی و اکسید روی آلانیده با آلومینیوم را می‌توان از رابطه زیر بدست آورد [۱۴، ۱۳]:

$$D_{opt} = \alpha t$$

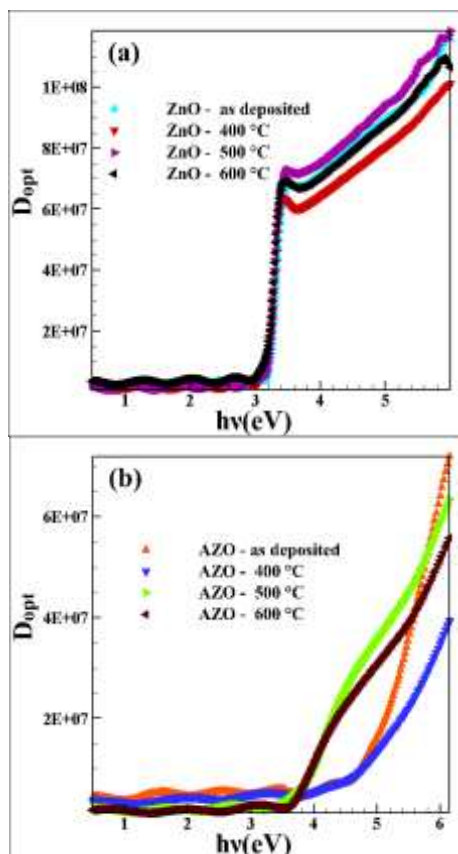
t ضخامت لایه است و α ضریب جذب که از رابطه لامبرت بدست می‌آید مطابق قانون لامبرت جذب یک نمونه به طور مستقیم به ضخامت (طول مسیر) متناسب است [۱۵]:

$$\alpha = 2.303 A/t$$

A جذب کنندگی لایه‌ها است.

نتایج و بحث

شکل ۱ چگالی اپتیکی نسبت به انرژی (الکترون ولت) را در دماهای مختلف برای لایه اکسید روی و اکسید روی آلانیده آلومینیوم نشان می‌دهد.



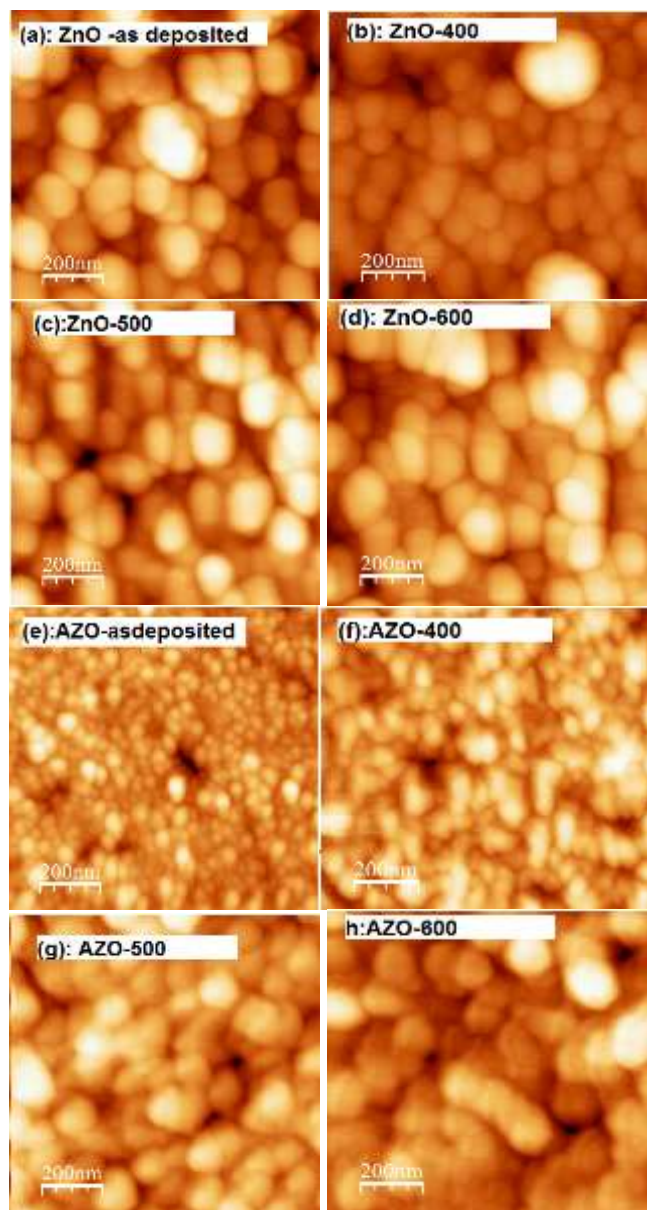
شکل ۱: نمودار چگالی اپتیکی بر حسب انرژی برای لایه‌های بازپخت شده اکسید روی و اکسید روی آلانیده با آلومینیوم در دمای اتاق، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد.

آلومینیوم بر روی بسترهای قابل انعطاف [۸] توجه بیشتری را به خود جلب کرده اند زیرا می‌توانند به دلیل مزیت‌های ویژه از جمله سبک بودن، عدم شکستگی، حجم کم، نیازهای در حال گسترش دستگاه‌های مدرن فوتوالکتریک را برآورده کنند. لایه‌های نازک اکسید آلانیده با آلومینیوم با رسوب شیمیایی بخار شیمیایی [۹]، تبخیر شیمیایی تقویت شده با پلاسما [۱۰]، سل - ژل، اتلاف حرارتی [۱۱]، رسوب لیزر پالسی و کندوپاش مغناطیسی [۱۲] و غیره تهیه می‌شوند. در این کار تاثیر دمای بازپخت بر روی توپوگرافی سطح لایه‌ها و همچنین چگالی اپتیکی لایه‌های اکسید روی و اکسید روی آلانیده با آلومینیوم مورد مطالعه قرار گرفته است.

روش تحقیق

لایه‌های مختلف اکسید روی و اکسید روی آلانیده با آلومینیوم با استفاده از روش کندوپاش مغناطیسی با فرکانس رادیویی در دمای اتاق با خلوص ۹۹٪ بر روی لایه‌های شیشه ای ساخته شدند. گاز کندوپاش آرگون و اکسیژن با نسبت ۳۰٪ بود و در حین کار با به کارگیری دو پمپ دوار و توربینی ثابت ماند. فشار پایه محفظه کندوپاش 10^{-3} میلی بار و فشار کاری در حدود 2×10^{-5} میلی بار در نظر گرفته شده بود. لایه‌ها در مدت زمان یکسان ۷۵ دقیقه و توان ۱۲۵ وات انباشت شدند. برای از بین بردن هرگونه ناخالصی احتمالی، بسترها توسط آب مقطر تمیز شدند. سپس، به مدت ۱۰ دقیقه در تمیزکننده اولتراسونیک، اتانول و استون قرار داده شدند تا هرگونه اکسید احتمالی از بین برود. ضخامت لایه‌های رسوب داده شده (اکسید روی و اکسید روی آلانیده با آلومینیوم با ۹۰٪ روی و ۱۰٪ آلومینیوم در خلوص ۹۹٪) 230 ± 5 نانومتر بود که در هنگام رسوب توسط مانیتور شیشه ای اندازه گیری شد. برای اندازه گیری ضخامت از پروفیلومتر DEKTAK 3 استفاده شده است. لایه‌ها در کوره الکتریکی با حضور گاز آرگون در سه درجه حرارت مختلف ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت با نمو سرعت ۱۰ درجه سانتی گراد در دقیقه بازپخت شدند و اثرات بازپخت در خواص مختلف لایه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. توپوگرافی سطح لایه‌ها و ریشه میانگین مربعی (RMS) لایه‌ها

نانوذرات اکسید روی آلانید با آلومینیوم وابسته به تغییرات دما دارای افت و خیزهایی می‌باشد. و دارد



شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نانوذرات روی سطح لایه های بازپخت شده اکسید روی و اکسید روی آلانید با آلومینیوم در دمای اتاق، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد.

جدول ۱ تجزیه و تحلیل EDAX را برای نانوذرات اکسید روی آلانید با آلومینیوم رسوب شده نشان می‌دهد، در این تجزیه، پیکهای روی، اکسیژن، سیلیکون و آلومینیوم وجود دارد.

چگالی اپتیکی برای لایه اکسید روی بین یک تا سه الکترون ولت ثابت است و بعد از سه الکترون ولت با شیب تندی افزایش می‌یابد سپس بعد از $3/5$ الکترون ولت با شیب یکنواخت ملایم تری در دمای اتاق افزایش می‌یابد. لایه اکسید روی آلانید با آلومینیوم و ۴۰۰ درجه سانتی گراد تا $3/5$ الکترون ولت و در دمای ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد تا $4/5$ الکترون ولت به صورت متناوب و بعد از آن با شیب ملایم تری افزایش می‌یابد. چگالی اپتیکی اکسید روی نسبت به اکسید روی آلانید با آلومینیوم دارای حداکثر مقدار است. شکل ۲ به ترتیب تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی ۵۰۰ و ۶۰۰ نانوذرات روی سطح لایه‌ها در دماهای بازپخت ۴۰۰ درجه سانتی گراد برای دو نمونه را نشان می‌دهد. با تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی می‌توان اندازه عرضی نانوذرات روی سطح نمونه را تخمین زد. مقادیر اندازه عرضی نانوذرات بازپخت شده در دمای اتاق و در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد برای لایه‌های اکسید روی به ترتیب $25/28$ ، $22/59$ ، $35/4$ ، $28/27$ نانومتر، همچنین برای لایه‌های اکسید روی آلانید با آلومینیوم در دمای اتاق و ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد به ترتیب $11/24$ ، $17/14$ ، $8/47$ ، $34/41$ نانومتر است. نمودار تغییرات اندازه عرضی نانوذرات روی سطح لایه‌ها در شکل ۳ برای هر دو نمونه نشان داده است که اندازه عرضی نانوذرات با استفاده از تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی به صورت تقریبی محاسبه شده است. برای اکسید روی بیشترین تغییرات عرضی نانوذرات مربوط به دمای اتاق می‌باشد که در ۵۰۰ درجه سانتی گراد به حداقل مقدار می‌رسد و برای دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد تغییرات عرضی نسبت به ۵۰۰ درجه سانتی گراد به صورت افزایشی است. تغییرات عرضی نانوذرات اکسید روی آلانید با آلومینیوم در دمای بازپخت نسبت به ۵۰۰ درجه سانتی گراد تغییرات چندانی نداشته است اما در ۶۰۰ درجه سانتی گراد جهش بزرگی داشته است. نانوذرات تقریباً شکل کروی دارند و با افزایش دما از حالت کروی خارج می‌شود. همچنین می‌توان مشاهده کرد که تغییرات عرضی نانوذرات اکسید روی با شیب کم در حال تغییر می‌باشد اما تغییرات عرضی اندازه نانوذرات اکسید روی آلانید با آلومینیوم حالت تناوبی داشته و تقریباً می‌توان گفت که اندازه عرضی

Sensitized Solar Cells”; *Journal of Electronic Materials* **44**, (2015) 244–251.

[۵] A. Kumar; M. O. Shaikh and C. H. Chuang “Silver Nanowire Synthesis and Strategies for Fabricating Transparent Conducting Electrodes”; *Appl. Phys. Lett.* **11**, 3(2021).

[۶] H. Masui; S. Nakamura; S. P. Den Baars and U. K. Mishra; “Nonpolar and semi polar iii-nitride light-emitting diodes: achievements and challenges”; *Electron Devices IEEE Trans* **57**, (2010) 88–100.

[۷] دلوجی، ولی؛ رحیمی، نسیم؛ رضایی، سحر؛ سوری، علیرضا؛ بررسی تاثیر دمای بازپخت روی چگالی اپتیکی، توپوگرافی و خواص ساختاری سطح لایه‌های اکسید روی و اکسید روتیزریق شده با آلومینیوم؛ *مجله علم و مهندسی سرامیک*، سال ۱۴۰۰، شماره ۱ و ۱۰، بهار ۱۴۰۰، صفحه ۵۹ تا ۷۰.

[۸] X. J. Wange; Q. S. Lei; W. XU; W. ZHOU and J. YU; “Preparation of ZnO: Al thin film on transparent TPT substrate at room temperature by RF magnetron sputtering technique”; *Materials Letters* **63**, (2009)1371-1373.

[۹] R. Baca; G. Juárez; H. Solache; J. Andraca; J. Martinez; A. Esparza; T. Kryshab and R. Peña; “Luminescence and structural properties of ZnO thin films annealing in air”; *Materials Science and Engineering* **8**, (2010) 8–12.

[10] K. Sivakumar and S.M. Rossnagel; “Deposition of aluminum-doped zinc oxide thin films for optical applications using rf and dc magnetron sputter deposition”; *Journal of Vacuum Science & Technology* **28**, No 515 (2010).

[۱۱] A. R. Balu; “CdO thin films fabricated by a simplified spray technique using perfume atomizer with different molar concentrations of cadmium acetate for optoelectronic applications”; *International Journal of Chemical and Physical Sciences* **3**, No. 4, (2014).

[۱۲] V. Dalouji; p. Abbasi and N. Rahimi; “Effect of annealing temperature on photoluminescence spectra, gap states using different models and optical dispersion parameters in copper-doped ZnO films”. *Molecular Simulation* **46**, 18(2020) 1542–1549.

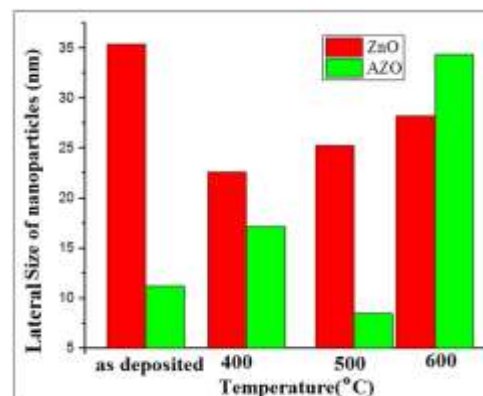
[۱۳] A. S. Hassani; A. A. Akl; “Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films”; *Superlattices and Microstructures* **89**, (2016) 153-169.

[۱۴] N. Rahimi; V. Dalouj and A.Souri; “Studying the Optical Density, Topography, and Structural Properties of CZO and CAZO Thin Films at Different Annealing Temperatures”, *Advanced Ceramics Progress* **6**, 2 (2020) 17-23.

[۱۵] V. Dalouji; S. Goudarzi and S. Solymani “The optical density and topography characterizations of MWCNTs on Ni-Cu/ a-C:H substrates with different copper percentage”; *Microscopy Research and Technique*.(2020).

جدول ۱: آنالیز EDAX نانوذرات اکسید روی آلانیده با آلومینیوم

| Element | Series | unn.C (wt.%) | norm.C (wt.%) | atom.C (at.%) |
|----------|----------|--------------|---------------|---------------|
| Oxygen | K series | ۳۶/۲۷ | ۳۳/۱۶ | ۵۴/۲۷ |
| Aluminum | K series | ۳/۴۸ | ۳/۰۸ | ۳/۱۵ |
| Silicon | K series | ۱۹/۷۴ | ۱/۰۵ | ۱۶/۸۲ |
| Zinc | K series | ۳۵/۹ | ۳۲/۰۹ | ۳۲/۸۴ |



شکل ۳: نمودار تغییرات اندازه عرضی نانوذرات روی سطح لایه‌های بازپخت شده اکسید روی و اکسید روی آلانیده شده با آلومینیوم در دمای اتاق، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد.

نتیجه گیری

در این مقاله متوجه شدیم که نانو ذرات تقریباً شکل کروی دارند و با افزایش دما از حالت کروی خارج می‌شوند. چگالی اپتیکی برای لایه اکسید روی بین یک تا سه الکترون ولت ثابت است و بعد از سه الکترون ولت با شیب تندی افزایش می‌یابد سپس بعد از ۳/۵ الکترون ولت با شیب یکنواخت ملایم تری افزایش می‌یابد.

مرجع‌ها

[۱] S. Talu; M. Bramowicz; S. Kulesza; A. Shafiekhani; A. Ghaderi; F. Mashayekhi and S. Solyamani; “Microstructure and Tribological Properties of FeNPs@a-C:H Films by Micromorphology Analysis and Fractal Geometry”; *Ind. Eng. Chem* **54**, No 33 (2015) 8212-8218.

[۲] N. Rahimi; V. Dalouji and S. Rezaei; “Effect of annealing processing on morphology, spectroscopy studies, Urbach disordering energy, and WDD dispersion parameters in Cu-Al doped zinc oxide films”; *Journal of Dispersion Science and Technology*, (2020) 1-10.

[۳] L. Chow; O. Lupan; G. Chai; H. Khallaf; L. k. Ono; B. Roldan Cuenya; L. M. Tiginyanu; V.V. Ursaki; V. Sontea and A. Schulte; “Synthesis and characterization of Cu-doped ZnO one-dimensional structures for miniaturized sensor applications with faster response”; *Sensors and Actuators A: Physical* **189**, (2013) 399 - 408.

[۴] L. Zhang; K. Jin; S. Li; L. Wang; Y. Zhang and X. Li; “Synthesis of Flower-Like ZnO Films and Their Photovoltaic Properties for Dye-

بررسی کیفیت اپتیکی بلور کلید زنی Q لیتیوم نیوبات

رزاقی، داوود^۱؛ برادران، مینا^۱؛ ملکی، هادی^۱

^۱ پژوهشکده فوتونیک و فناوریهای کوانتومی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، انتهای خیابان کارگر شمالی، تهران

چکیده

در این تحقیق کیفیت اپتیکی بلور کلید زنی Q لیتیوم نیوبات مورد مطالعه تجربی قرار گرفته است. به این منظور پارامترهای انحراف جبهه موج و نسبت خاموشی، که دو پارامتر اساسی در تعیین کیفیت اپتیکی این بلورها می باشد، برای دو نمونه مختلف اندازه گیری شده و با هم مقایسه شده است. **واژه های کلیدی:** کنترل کیفی، بلور کلید زنی Q لیتیوم نیوبات، انحراف جبهه موج، نسبت خاموشی

Quality control of Lithium Niobate Q-Switch crystal

Razzaghi, Davood¹; Baradaran, Mina¹; Maleki, Hadi¹

¹ Photonics and quantum technology research school, nuclear science and technology research institute, P.O. Box 14155-1339, Tehran, Iran

Abstract

In this research, optical quality of Lithium Niobate Q-Switch crystal is studied experimentally. For this purpose, maximum peak to valley deviation of wavefront and Extinction ratio of two samples are measured and compared. These parameters are the fundamental parameters for measurement of optical quality of these elements.

Keywords: Quality control, Lithium Niobate Q-Switch crystal, deviation of wavefront, Extinction ratio
PACS No.

مقدمه

در بلور بوجود می آید. روش تداخلسنجی به عنوان روشی قدرتمند و غیر مخرب برای تشخیص ناهمگنی قطعات اپتیکی به کار می رود [5-6]. ما برای تعیین اعوجاج جبهه موج از روش تداخلسنجی استفاده کرده ایم.

تست تداخلسنجی

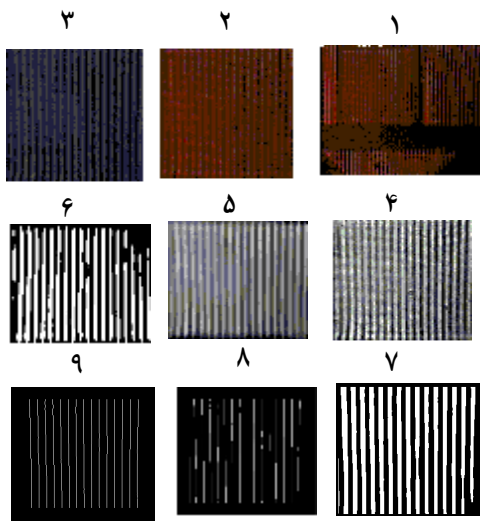
اجزای اصلی یک تداخلسنج از یک منبع نور، یک شکافنده باریکه، سطح مرجع و سطح مورد آزمایش تشکیل شده است که شکافنده پرتو، دو نور مرجع و آزمون را از منبع نور بوجود می آورد. وقتی این دو جبهه موج با هم ترکیب می شوند، فرانژهای تداخلی تشکیل می شوند که معیار تشکیل نواحی تاریک و روشن تفاوت فاز (به علت اختلاف راه نوری) بین دو نور مرجع و آزمون می باشد. در دستگاههای تداخلسنجی با تجزیه و تحلیل شکل الگوی تداخلی می توان از روی تفاوت راه نوری به کیفیت قطعات اپتیکی پی

یکی از روشهای متداول برای کاهش پهنای پالس لیزر، روش کلید زنی Q می باشد. رایج ترین روش کلید زنی Q استفاده از سلولهای الکترواپتیک یا سلولهای پاکلز است [1]. یکی از بلورهای رایج برای روش کلید زنی Q، بلور لیتیوم نیوبات (LN) LiNbO₃ می باشد [2-3].

دو پارامتر اپتیکی مهمی که برای تعیین کیفیت در مورد این بلورها در جداول راهنمای خصوصیات [4]. ذکر می شود، مقدار انحراف جبهه موج و نسبت خاموشی هستند، که ما در این مقاله به اندازه گیری این دو پارامتر پرداخته ایم.

محاسبه انحراف جبهه موج

انحراف جبهه موج بر اثر تفاوت راه اپتیکی به وجود می آید. که این تفاوت راه به علت وجود ناهمگنی ها و کشش و نقص های هندسی



شکل 2: مراحل پردازش تصویر

مراحل پردازش تصویر با نوشتن برنامه ای به زبان متلب به ترتیب به صورت زیر انجام شده است:

ضبط تصویر توسط دوربین (شکل 2-1)، بریدن تصویر: در این مرحله قسمتی از تصویر را که فقط شامل نمونه می باشد، برای انجام عملیات پردازش تصویر انتخاب می کنیم (شکل 2-2)، تبدیل تصویر رنگی به تصویر با فرمت سیاه و سفید که در این فرمت به هر پیکسل با توجه به شدت روشنایی آن عددی بین 0 (سفید) تا 255 (سیاه) نسبت می دهد (شکل 2-3)، بهبود کیفیت یا افزایش کنتراست تصویر: در این مرحله با بهبود کنتراست، به تصویر واضح تری دست یافتیم. (شکل 2-4)، اعمال فیلتر میانه: در این مرحله با اعمال فیلتر میانه، نویزهای تصویر را حذف می کنیم (شکل 2-5)، مشخص کردن مرزهای تصویر و تفکیک نوارهای تداخلی روشن و تاریک و انتخاب و حذف لبه های تصویر (شکل 2-6)، در صورتیکه نواحی از فرانتها بر اثر مراحل بالا حذف شده باشد، آنرا اصلاح می کنیم (شکل 2-7)، نازک کردن نواحی تداخلی سفید یا سیاه به صورت خط (شکل 2-8)، حداکثر می توان تا 30 درصد فرانتها را حذف کرد و محاسبات را روی بقیه فرانتها انجام داد (شکل 2-9).

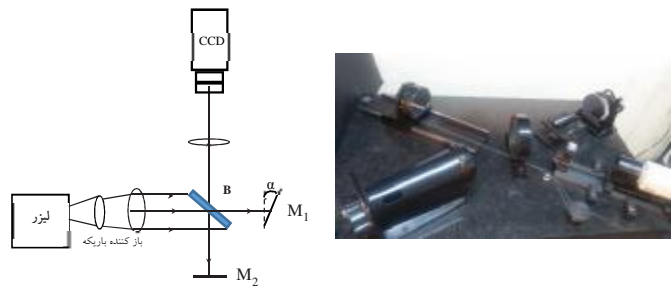
محاسبه

مراحل محاسبه را بصورت زیر انجام داده ایم [8]:

بردیکی از تداخل سنجهایی که برای تست کیفیت قطعات اپتیکی به کار می رود، تداخل سنج Twyman-Green [7] می باشد که ما در این مقاله، برای تعیین کیفیت اپتیکی المان کلیدزنی Q لیتیوم نیوبات از این تداخل سنج استفاده کرده ایم.

آرایش اپتیکی

آرایش اپتیکی استفاده شده، تداخل سنج تویمن گرین می باشد که در شکل 1 این آرایش بصورت شماتیک (چپ) و آرایش اپتیکی واقعی استفاده شده در آزمایشگاه (راست) آمده است.



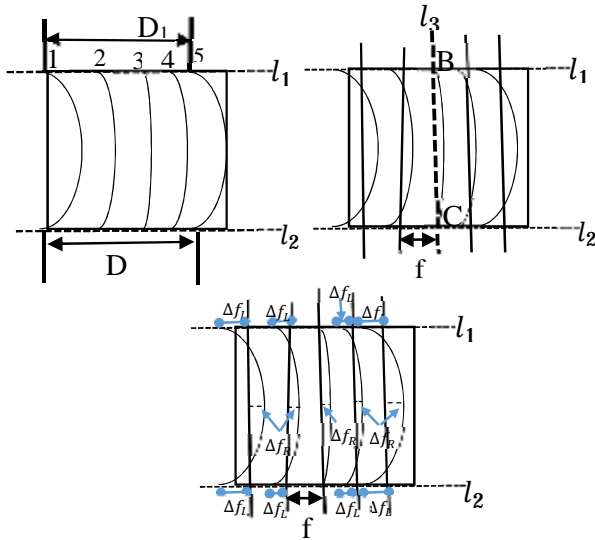
شکل 1: تداخل سنج Twyman-Green، شماتیک (چپ) و واقعی (راست)

در این تداخل سنج، نور لیزر هلیوم نئون پس از عبور از شکافنده باریکه (BS) به دو قسمت تقسیم می شود. پرتوها راه نوری مساوی از BS را طی می کنند و از آینه M_1 و M_2 انعکاس می یابند و بصورت همدوس در صفحه مشاهده تداخل می کنند. با کج کردن یکی از آینه ها با زاویه α (آینه M_1) می توان شکل نوارهای تداخلی خطی را ایجاد کرد که روی CCD قابل مشاهده است. سپس با قراردادن نمونه در یکی از بازوها، به علت عدم یکنواختی ضریب شکست در نمونه، اختلاف راه نوری در مسیر نور گذرنده از نمونه بوجود می آید و نوارهای تداخلی خطی دچار انحراف شوند. هر چه این ناهمگنی در ضریب شکست نمونه بیشتر باشد، بلور کیفیت بدتری دارد و این انحراف بیشتر است.

پردازش تصویر

تصویر دریافتی از CCD به رایانه رسیده و عملیات پردازش تصویر با استفاده از نرم افزار مطلب روی آن انجام شده است. نمونه ای از تصویر گرفته شده در شکل (2-1) آمده است:

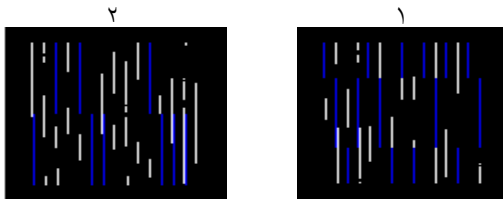
که L طول نمونه تست شده است.



شکل 3: 1- چگونگی رسم دو خط l_1 و $2l_2$ - پیدا کردن l_3
3- پیدا کردن Δf_L و Δf_R و f

ما دو بلور المان کلید زنی Q لیتیوم نیوبات یکسان که بر اثر تابش نور لیزر تخریب شده بودند را مجدد پولیش دادیم، بطوریکه به صافی سطح با کیفیت $\lambda/8$ و توازی سطوح کمتر از 2 ثانیه رسیدیم. در نمونه 1 تخریب سطحی بود و با پولیش آثار تخریب از بین رفت. ولی در نمونه تخریب عمقی تر بود و مختصری آثار تخریب برجای ماند.

برای دو نمونه 1 و 2، تداخل سنجی را انجام داده و با استفاده از برنامه نوشته شده، روی فرانسهای حاصله کار پردازش تصویر و محاسبه انجام داده ایم که مقادیر PV و FH مربوط به هر نمونه در جدول 1 آمده است. تصاویر حاصل از پردازش تصویر در شکل 4 آمده است.



شکل 4: تصاویر حاصل از پردازش تصویر نمونه های 1 و 2

تعداد فرانژها را از 1 تا m مشخص می کنیم. سپس دو خط l_1 و l_2 را طوری رسم می کنیم که کل فرانژهای 1 تا m را قطع کند و فاصله آنها حداکثر باشد (شکل 3-1). فاصله D_1 و D_2 را اندازه می گیریم و فاصله متوسط فرانژها (f) را از رابطه زیر بدست می آوریم.

$$f = \frac{D_1 + D_2}{2(m-1)} \quad (1)$$

فرانژ مرکزی را انتخاب می کنیم. دو نقطه B و C محل تقاطع فرانژ مرکزی با دو خط l_1 و l_2 می باشد و خط l_3 دو نقطه B و C را به هم وصل می کند. سپس خطوطی موازی خط l_3 و بافاصله مساوی رسم می کنیم، بطوریکه متناظر با هر فرانژ یکی از این خطوط داشته باشیم (شکل 3-2). حال برای هر فرانژ، بیشترین انحراف قسمتی از فرانژ که سمت راست خط قرار می گیرد را انحراف قله 1 (Δf_R) می نامیم و بیشترین انحراف قسمتی از فرانژ که سمت چپ خط قرار می گیرد را انحراف دره 2 (Δf_L) می نامیم (شکل 3-3).

$$Df_{\max} = Df_{L_{\max}} + Df_{R_{\max}} \quad (2)$$

مقدار ماکزیمم انحراف قله تا دره که بر حسب طول موج با واحد میکرون بهنجار شده است را، از رابطه زیر بدست می آوریم:

$$PV = (Df_{\max} \cdot \text{CCD pixel size}) / \lambda \quad (3)$$

سپس تفاوت راه اپتیکی را از رابطه زیر بدست می آوریم.

$$(OPD)_f = \frac{Df_{\max}}{f} \quad (4)$$

برای یک تداخل سنج double-pass، تفاوت راه اپتیکی از رابطه زیر بدست می آید:

$$(OPD)_1 = (OPD)_f \times \frac{1}{2} \quad (5)$$

مقدار انحراف قله تا دره جبهه موج در تعداد فرانژها در اینچ طول (25 mm) را از رابطه زیر بدست می آوریم.

$$FH = \frac{25}{L} (OPD)_f \quad (6)$$

² valley deviation

¹ Peak deviation

نتایج اندازه گیری کیفیت اپتیکی برای دو نمونه 1 و 2 بلور کلید زنی Q لیتیوم نیوبات در جدول 1 آمده است.

جدول 1: نتایج حاصل از اندازه گیری کیفیت اپتیکی نمونه های 1 و 2

| Ex.R.(dB) | PV(λ) | FH | المان سویچ Q لیتیوم نیوبات |
|-----------|-----------------|------|----------------------------|
| 17,6 | 0,10 | 0,29 | نمونه 1 |
| 15,5 | 0,13 | 0,33 | نمونه 2 |

نتیجه گیری

مقادیر FH و PV و Ex.R برای دو نمونه 1 و 2 بلور لیتیوم نیوبات، اندازه گیری و محاسبه شده است. مشاهده می شود نمونه 1، با توجه به اینکه مقادیر FH و PV کمتری نسبت به نمونه 2 دارد، جبهه موج ورودی به نمونه 1 نسبت به نمونه 2، کمتر دچار انحراف شده و بنابراین از کیفیت بهتری نسبت به نمونه 2 برخوردار است. مقادیر اندازه گیری شده Ex.R نیز این مساله را تایید می کند و مشاهده می شود که ضریب خاموشی نمونه 2 از نمونه 1 بیشتر است. با توجه به اینکه در نمونه دوم تخریب ایجاد شده عمقی تر بوده و با پولیش سطح قادر به از بین بردن آن نبوده ایم، نمونه 2 کیفیت اپتیکی بدتری از نمونه 1 خواهد داشت و اندازه گیریهای انجام شده نیز این امر را تایید می کند. همچنین، در مقایسه با بلورهای کلید زنی Q لیتیوم نیوبات شرکت quantum technology [4] نمونه 1 کیفیت قابل قبولی از نظر پارامترهای انحراف جبهه موج و نسبت خاموشی دارد.

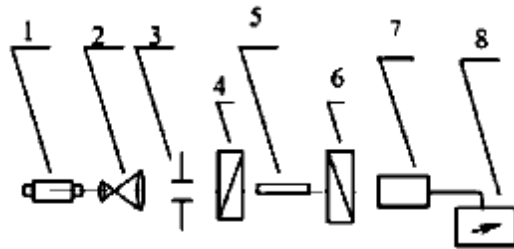
مرجع ها

- [1] H. Jel'inkov'a, J. S'ulc., P. Koranda, M. Ne'mec, M. C'ech, M. Jel'inek, and V. S'koda, *Laser Phys. Lett.* **1**, (2004) 59-64
- [2] Jan Sulc D.D.S., Helena Jelinkova, Petr Koranda, Michal Nemeec, Miroslav Cech, "LiNbO3 Pockels cell for Q-switch of Er:YAG laser" Proceedings Volume 5332, Solid State Lasers XIII: Technology and Devices; (2004).
- [3] J. Shang, J. Yang, H. Hao, Q. Li, L. Zhang, and J. Sun, *Optics express*, Vol. 28, No. 15 (2020) 22287-22296
- [4] <http://www.quantumtech.com/PDF/738.PDF>
- [5] Chiayu Ai and James C. Wyant, *Optical Engineering* **30**(1991) 1399-1404.
- [6] M. V. R. K. Murty, "Newton, Fizeau, and Haidinger interferometers, in *Optical Shop Testing*", (1978) pp. 1-45, John Wiley and Sons, New York.
- [7] M Li, C J Tay, *Opt. Laser Technol.* **40** (2008) 920.
- [8] A.H.Guenther; "Optical interferograms Reduction and Interperation"; ASTM International. (1978) Appendix 2.

اندازه گیری نسبت خاموشی

وجود نقص در بلورها باعث ایجاد دو شکستی موضعی و ناهمگنی در بلور می شود و این امر منجر به اعوجاج جبهه موج و تغییر قطبش می شود. و اندازه گیری نسبت خاموشی یکی از ساده ترین راهها برای تشخیص این ناهمگنی ها است.

چینش مورد استفاده برای اندازه گیری نسبت خاموشی در شکل 5 نشان داده شده است. لیزر مورد استفاده لیزر هلیوم نئون با طول موج 632,8nm و توان 20 mw و نوسانات توانی کمتر از 1% با واگرایی نور خروجی آن کمتر از 3 mrad می باشد. خروجی نور لیزر از یک پهن کننده باریکه عبور داده می شود که است. پس از آن از روزنه به قطر 1 mm کمتر از قطر نمونه عبور کرده و وارد



شکل 5: آرایه اپتیکی برای اندازه گیری نسبت خاموشی. 1- لیزر هلیوم-نئون 2- پهن کننده و موازی کننده نور 3- دیافراگم قابل تنظیم 4- قطبشگر 5- نمونه 6- تحلیلگر 7- آشکارساز 8- ابزار نمایش

قطبشگر شده و بعد از قطبشگر وارد نمونه شده و پس از آن از تحلیلگر عبور کرده و وارد فوتوسل می شود، و خروجی توسط یک ولتمتر دیجیتالی با دقت هزارم میلی ولت اندازه گیری می شود.

مراحل اندازه گیری به این ترتیب است که با چرخاندن تحلیلگر، به موقعیت دو قطبش نور عمود بر هم دست پیدا کنیم. که در این حالت کمترین مقدار شدت را در خروجی داریم. شدت خوانده شده در این حالت را I_{\perp} می نامیم. سپس نمونه را در مسیر قرار می دهیم و در این حالت نیز شدت را اندازه می گیریم که شدت خوانده شده در این حالت را I_{\parallel} می نامیم. در مرحله بعد آنالیزور را 90 می چرخانیم تا به قطبش موازی دست پیدا کنیم. شدت اندازه گیری شده در این حالت را I_{\parallel} می نامیم. با قرار دادن I_{\perp} و I_{\parallel} در معادله 7 مقدار ضریب خاموشی نمونه را به دست می آوریم.

$$E_x \cdot R := 10 \log \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp} - I_{\perp}} \text{ (dB)} \quad (7)$$

بررسی خواص مغناطیسی ابررسانای ایبکو آلیش شده با بیسموت

رضایی مطهر، نجمه؛ شاکری پور، حمیده

دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱

پست الکترونیکی: hshakeri@iut.ac.ir

چکیده

در این تحقیق، نمونه‌های ابررسانای ایبکو آلیش شده با عنصر بیسموت در جایگاه ایتریوم Y^{3+} با درصد ناخالصی ۰ تا ۲۰٪، به روش استاندارد واکنش حالت جامد ساخته شدند. اندازه‌گیری وابستگی دمایی پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌ها نشان می‌دهد که با آلیش بیسموت Bi^{3+} در ترکیب $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ، دمای گذار فاز ابررسانایی کاهش می‌یابد. این کاهش دمای گذار، با افزایش آلیش، ادامه می‌یابد. هم چنین، کاهش آشکار دمای گذار با حضور ناخالصی حدود ۵ درصد بیسموت در جایگاه ایتریوم، نشان دهنده وارد شدن عنصر Bi درون ساختار بلوری ترکیب می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: ابررسانای ایبکو، آلیش بیسموت، پذیرفتاری مغناطیسی

Investigation of Magnetic Properties of YBCO Superconductors Doped with Bi

Rezaei Motahar, Najmeh; Shakeripour, Hamideh

Department of physics, Isfahan university of technology, Isfahan 84156-83111

Abstract

In the present study, YBCO superconductors, with substitution of Bi^{3+} for the Y^{3+} site, with the impurity content of 0 to 20%, were prepared by the standard solid state reaction method. The temperature dependence of AC magnetic susceptibility measurements of the samples revealed a decrease in superconducting transition temperature, T_c , by increasing Bi^{3+} doping in $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ compound. This decrease in T_c continues with an increase in Bi doping. Furthermore, the clear decreasing of T_c even for low amount of Bi doping (5%) for Y shows that Bi has been entered in the crystal structure of the compound.

Keywords : YBCO superconductors, bismuth doping, magnetic susceptibility

PACS No:

شد [1]. آلیش عناصر مختلف در جایگاه‌های مختلف ترکیب، خواص فیزیکی ابررسانا را تغییر داده و منجر به بهبود یا تخریب خواص ابررسانایی می‌شود. محققان برای شناخت بهتر مکانیزم ابررسانایی در این مواد، عناصر زیادی را در جایگاه‌های مختلف جانمایی کرده‌اند [2]. با جانمایی فلزات قلیایی خاکی در جایگاه

مقدمه

پس از دستیابی به خاصیت ابررسانایی، تلاش‌های بسیاری صورت گرفت و محققین توانستند به ترکیبات و آلیش‌های ابررسانای مختلفی دست یابند. در سال ۱۹۸۷ خانواده ابررسانای دما بالای با پایه مس با دمای گذار ۹۰K با ترکیب YBCO کشف

ایتریوم، شاهد کاهش دمای گذار بوده‌اند و با کاهش شعاع یونی این عناصر، مقدار دمای گذار کاهش می‌یابد [3]. هم چنین، در جانمایی عناصر نادر خاکی در جایگاه ایتريوم، تأثیر چندانی بر روی دمای گذار مشاهده نشده است [4]. حضور ناخالصی‌های مغناطیسی در ابررساناهای متعارف، دمای گذار را کاهش می‌دهد [5]. اخیراً با مطالعه سیستماتیک ترکیب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ مشاهده شد که اضافه کردن مقادیر کم از ناخالصی‌های مغناطیسی آهن، نیکل و کبالت در جایگاه ایتريوم، نه تنها باعث کاهش دمای گذار نمی‌شود، بلکه تا حد بهینه‌ای از این آلیاژها، دمای گذار افزایش یافته است [6,7]. در حالیکه، در مطالعه مشابهی با اضافه کردن مقادیر بسیار کم ناخالصی غیرمغناطیسی کلسیم و استرانسیوم، دمای گذار شروع به کاهش می‌کند [7,8].

ساخت

نمونه‌های $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ با استفاده از روش استاندارد حالت جامد با آلیاژهای (۰/۲۰، ۰/۱۵، ۰/۱۰، ۰/۰۵، ۰) و با استفاده از استوکیومتری جرمی، پودرهای $BaCO_3$ ، CuO ، Y_2O_3 ، Bi_2O_3 با دقت 0.1 mg توزین شده و در مجاورت ایزوپروپانول در هاون از جنس آلومینا، پودرها به مدت یک ساعت تحت سایش قرار گرفتند. سپس، عمل تکلیس در دمای 850°C و به مدت ۲۴ ساعت در دو مرحله انجام شد. بعد از تکلیس پودرهمگن، به درون قالب پرسی به شکل مکعب مستطیل ریخته شده و تحت فشار 90 bar قرار گرفت. نمونه‌ها به شکل قطعه‌هایی با ابعاد $1 \times 3 \times 10 \text{ mm}^3$ درآمدند. نمونه‌ها بر روی ورقه‌ای از طلای خالص در مجاورت اکسیژن به مدت ۲۴ ساعت در دمای 950°C حرارت دیدند [14]. برای مطالعه خواص ابررسانایی نمونه‌ها، از آزمون پذیرفتاری مغناطیسی AC استفاده شد. این اندازه‌گیری از دمای اتاق تا دمای 77 K و تحت میدان مغناطیسی بسیار کوچک متناوب 0.8 A/m و با دوره تناوب 333 Hz انجام گرفت.

نتایج و بحث

در شکل (۱)، تغییرات پذیرفتاری مغناطیسی AC نمونه‌ها بر حسب دما نشان داده شده است. مؤلفه‌ی حقیقی پذیرفتاری مغناطیسی، افت سریعی از حالت بهنجار-افقی به حالت دیامغناطیسی-ابررسانایی دارد. دمای مربوط به شروع افت را T_c می‌نامند (در اینجا T_{c_onset} نامیده شد). هر چه این گذار تیزتر باشد، نشان دهنده اتصال قوی بین دانه‌ها و کم بودن میزان فاز ناخالصی است. شکل (۱) نشان می‌دهد که ماده دارای فاز ناخالصی است. برای تعیین نوع و درصد فاز ناخالصی نیاز به آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه‌ها می‌باشد که در دست انجام است.

هدف بررسی خواص مغناطیسی ترکیب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ تحت آلیاژ عنصر غیرمغناطیسی Bi^{3+} در جایگاه Y^{3+} است. شعاع یونی بیسموت و ایتريوم به ترتیب حدود 117 pm و 104 pm می‌باشد. مطالعات ما نشان می‌دهد که به جز تحقیقات جزئی زیر، مطالعاتی در این زمینه انجام نشده است. در تحقیقی، تأثیر ناخالصی ۱۵٪ بیسموت در جایگاه ایتريوم $Y_{0.85}Bi_{0.15}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ مختصر بررسی شد. گفته شد که ماده تک فاز بوده و مقاومت در حالت بهنجار، نسبت به مقاومت نمونه خالص، کمی کمتر می‌شود [9]. در تحقیقی دیگر [10] این نظر رد شده و پیشنهاد شد به دلیل کم بودن دمای پخت 830°C در تحقیق قبلی (نسبت به دمای پخت 935°C در تحقیق جدید)، پودر اکسید بیسموت با بقیه پودرها به طور کامل واکنش نداده است. پیش بینی شد که مقاومت الکتریکی ماده باید با اضافه کردن بیسموت بالا برود و ماده دو فاز خواهد بود ولی داده‌ای در این راستا نشان داده نشد [10]. در [11] مقاومت الکتریکی ترکیب $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ با $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ بررسی شد. مقاومت حالت بهنجار تا آلیاژ ۰/۱ کاهش و سپس افزایش یافت و پارامترهای شبکه با آلیاژ، تقریباً ثابت مانده و پیشنهاد شد که بیسموت قابل حل در جایگاه ایتريوم نیست [12]. در تحقیقی با اضافه کردن Bi_2O_3 به اندازه ۰/۳ درصد وزنی به ترکیب

در این تحقیق، هدف بررسی خواص مغناطیسی ترکیب $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ تحت آلیاژ عنصر غیرمغناطیسی Bi^{3+} در جایگاه Y^{3+} است. شعاع یونی بیسموت و ایتريوم به ترتیب حدود 117 pm و 104 pm می‌باشد. مطالعات ما نشان می‌دهد که به جز تحقیقات جزئی زیر، مطالعاتی در این زمینه انجام نشده است.

در تحقیقی، تأثیر ناخالصی ۱۵٪ بیسموت در جایگاه ایتريوم $Y_{0.85}Bi_{0.15}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ مختصر بررسی شد. گفته شد که ماده تک فاز بوده و مقاومت در حالت بهنجار، نسبت به مقاومت نمونه خالص، کمی کمتر می‌شود [9]. در تحقیقی دیگر [10] این نظر رد شده و پیشنهاد شد به دلیل کم بودن دمای پخت 830°C در تحقیق قبلی (نسبت به دمای پخت 935°C در تحقیق جدید)، پودر اکسید بیسموت با بقیه پودرها به طور کامل واکنش نداده است. پیش بینی شد که مقاومت الکتریکی ماده باید با اضافه کردن بیسموت بالا برود و ماده دو فاز خواهد بود ولی داده‌ای در این راستا نشان داده نشد [10]. در [11] مقاومت الکتریکی ترکیب $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ با $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ بررسی شد. مقاومت حالت بهنجار تا آلیاژ ۰/۱ کاهش و سپس افزایش یافت و پارامترهای شبکه با آلیاژ، تقریباً ثابت مانده و پیشنهاد شد که بیسموت قابل حل در جایگاه ایتريوم نیست [12]. در تحقیقی با اضافه کردن Bi_2O_3 به اندازه ۰/۳ درصد وزنی به ترکیب

شده است. این کاهش دما با افزایش ناخالصی، بیشتر می‌شود. این کاهش آشکار دمای گذار حتی با مقدار آلیش ۵ درصد، نشان دهنده وارد شدن بیسموت درون ساختار بلوری ترکیب می باشد. در حالیکه در گزارش های قبلی، عدم وارد شدن بیسموت درون ساختار بلوری پیشنهاد شده بود [10,11,12].

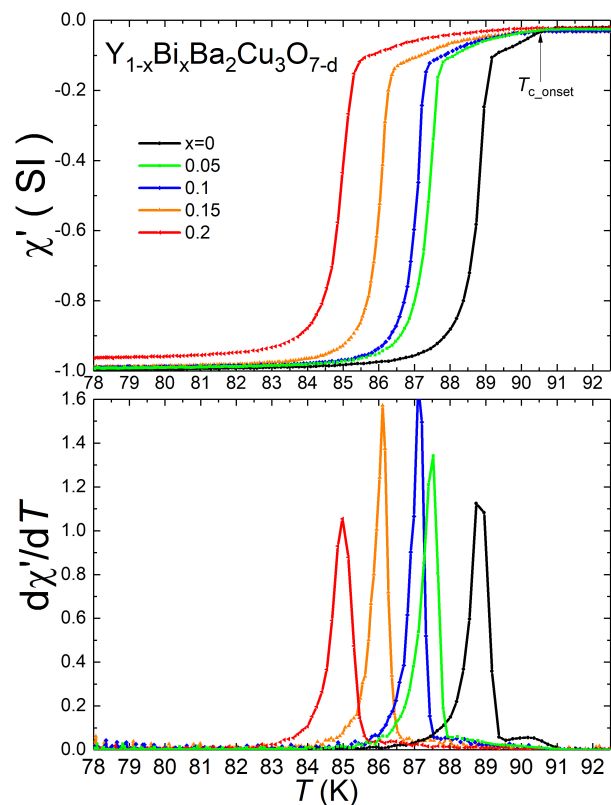
علت کاهش دمای گذار در شکل ۱، می تواند به علت شکست جفت الکترون ها به دلیل افزایش طول همدوسی به علت حضور ناخالصی باشد [5]. برای اطمینان از علت کاهش دمای گذار، نیاز به مطالعات و آنالیزهای بیشتری مانند اندازه گیری مقاومت الکتریکی و بررسی خواص ساختاری دقیق نمونه ها می باشد.

جدول ۱: مقادیر T_{c_onset} و T_{c_peak} و پهنای گذار ΔT_c به ازای غلظت- های مختلف آلیش بیسموت در ترکیب $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-d}$.

| $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-d}$ | T_{c_onset} (K) ± 0.2 | $T_{c_at\ peak}$ (K) | ΔT_c (K) $T_{c_onset} - T_{c_at\ peak}$ |
|------------------------------|---------------------------------|-----------------------|--|
| x=0 | 91.16 | 88.74 | 2.42 |
| x=0.05 | 90.03 | 87.53 | 2.50 |
| x=0.10 | 88.90 | 87.11 | 1.79 |
| x=0.15 | 88.06 | 86.11 | 1.95 |
| x=0.20 | 87.09 | 84.98 | 2.11 |

در شکل (۲) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) یک از نمونه‌های $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-d}$ نشان داده شده است. در این شکل، عدم ذوب شدگی و تشکیل دانه‌های ابرسانا مشاهده می‌شود که نشان دهنده‌ی مناسب بودن دمای پخت برای ساخت ترکیب می‌باشد. دانه‌های تشکیل شده به صورت مکعب مستطیلی می‌باشند. اندازه‌ی بعضی از دانه‌ها تقریباً ۳۰ میکرون است.

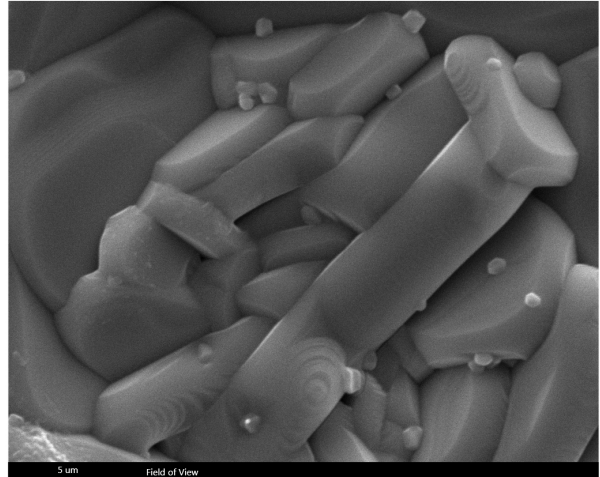
برای مشخص کردن مقدار دمای گذار ابرسانایی هر نمونه، مشتق پذیرفتاری بر حسب دما رسم شده است (شکل (۱)-پایین). از روی مکان قله ها، مقادیر T_{c_peak} به دست آمد. همچنین، پهنای گذار ΔT_c تعیین و در جدول (۱) آورده شده اند (ΔT_c معمولاً از اختلاف بین T_{c_onset} و T_{c_peak} یعنی $T_{c_peak} - T_{c_onset}$ به دست می آید و یا از روی پهنای متوسط پیک در نمودار مشتق پذیرفتاری، تعیین می شود). تشابه بین مقادیر پهنای نمودار همه نمونه ها (شکل (۱)-پایین) نشان دهنده این است که ساخت همه نمونه ها مشابه بوده است. نیز، فاز ناخالصی که باعث پهن شدن نمودار در دمای گذار می‌شود، مقدار کم و محدودی است.



شکل ۱: (بالا) نمودار پذیرفتاری مغناطیسی بر حسب دما برای ترکیب $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-d}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$). (پایین) نمودار مشتق پذیرفتاری مغناطیسی بر حسب دما به ازای غلظت های مختلف آلیش بیسموت در ترکیب $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-d}$.

در شکل (۱) دیده می‌شود آلیش بیسموت تا ۲۰٪ در نمونه‌های $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-d}$ ، موجب روند کاهش دمای گذار ابرسانایی

- temperature Superconductivity, in rare-earth (R)-barium copper oxides ($RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ”, Solid State Communications. Vol. 63, p.515-519 (1987).
- [3] Y. Tatsumi, T. Kebukawa, and Y.M. Fujiwara, “Electrical and magnetic properties of the high-Tc superconductors ($Y_{1-x}M_x$) $Ba_2Cu_3O_7$, and $Y(Ba_{1-x}M_x)_2Cu_3O_7$ ($M= Mg, Ca, Sr, Ba$)”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 31, p.L392 (1992).
- [4] P.H. Hor, R.L. Meng, Y.Q. Wang, L. Gao, Z.J. Huang, J. Bechtold, K. Forster, and C.W. Chu, “Superconductivity above 90 K in the square-planar compound system $ABa_2Cu_3O_{6+x}$ with $A= Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er$ and Lu ”, Physical Review Letters, Vol. 58, p. 1891–1894 (1987).
- [5] C.T. Wolowiec, B.D. White, M.B. Maple, “Conventional magnetic superconductors”; Physica C: Superconductivity and its Applications Vol. 514, p.113-129 (2015).
- [6] H. Shakeripour, S.S. Hosseini, S.S. Ghotb, B. Hadi, S. Pourasad, “Magnetic doping effects on the superconductivity of $Y_{1-x}M_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($M = Fe, Co, Ni$)”, Ceramics International Vol.47, p.10635-10642 (2021)
- [7] B. Hadi-Sichani, H. Shakeripour, H. Salamati, “The effect of Ni doping on the electrical and magnetic properties of $Y_{1-x}Ni_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductors, Mater. Res. Express Vol. 7, p.056002-10 (2020).
- [8] S. Pourasad, H. Shaeripour, S.S. Hosseini, H. Salamati, “ Investigation of magnetic properties of superconductors $Y_{0.98-x}Ca_xCo_{0.02}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ”, Physica C: Superconductivity and its Applications 549 p.171 (2018).
- [9] S.H. Kilconyne and R. Cywinski, “Improving inter-grain contact in high-Tc superconducting ceramic sinters”, J. Phys. D: Appl. Phys. Vol.20, p.1327 (1987).
- [10] S. K. Blower, C. Greaves, “Bismuth addition to $YBa_2Cu_3O_7$: structural characterization”, Solid State Commun. Vol. 68, p. 765 (1988)
- [11] J. Jung, J. P. Franck, W. A. Miner, and m. A. K. Mohamed, “effect of substitution of Bi, Ga, and Fe on the structure and superconducting transition of $YBa_2Cu_3O_{6.5+\delta}$ ”, Phys. Rev. B Vol. 37, p. 7510 (1988).
- [12] I. Felner, “The effect of chemical substitution on superconductivity in the $YBa_2Cu_3O_7$ ”, Thermochemica Acta vol 174, p. 41 (1991).
- [13] M. Ozabaci, Impurity effects on activation energy, structure and physical properties of YBCO superconductor, Commun. Fac. Sci. Univ. Ank. Series A2-A3 Vol. 63, p.42 (2021).
- [14] H. Shakeripour and M. Akhavan, Thermally activated phase-slip in high-temperature cuprates, Supercond. Sci. Tech. Vol. 14, p. 234 (2001).



شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ی $Y_{0.95}Bi_{0.05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ با بزرگنمایی ۵ میکرومتر.

نتیجه گیری

با مطالعه ترکیب ابررسانای $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ به وسیله اندازه گیری پذیرفتاری مغناطیسی AC دیده می‌شود، در نمونه‌های آلیش شده با عنصر بیسموت، دمای گذار کاهش یافته است. این کاهش دمای گذار، با افزایش میزان آلیش عنصر بیسموت بیشتر می‌شود. کاهش آشکار دمای گذار حتی با مقدار آلیش ۵ درصد، نشان دهنده وارد شدن بیسموت درون ساختار بلوری ترکیب می‌باشد. برای اطمینان از علت کاهش دمای گذار، نیاز به مطالعات و آنالیزهای بیشتری می‌باشد.

سپاس گزاری

از همکاری زهرا رضایی در ساخت، قدردانی می‌گردد. از همکاری آقای خالد رحمانی در اندازه گیری نمونه‌ها سپاس گزاری می‌شود.

مرجع ها

- [1] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. Torng, P. H. Hor, P.L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, “ Superconductivity at 93K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure”, Physical Review Letters, Vol. 58, p.908 (1987).
- [2] K.N. Yang, Y. Dalichaouch, J.M. Ferreira, B.W. Lee, J.J. Neumeier, M.S. Torikachvili, H. Zhou, M.B. Maple, and R.R. Hake, “High

شبیه‌سازی تأثیر نرخ کشش بر تنش گرمایی در دیواره‌های بلور ژرمانیم در رشد به روش چکراسکی

سعادت‌ی راد، محبوبه^۱؛ توکلی، محمد حسین^{۲*}؛ خدامرادی، حسین^۲

^۱گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی واحد همدان

^۲گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه بوعلی‌سینا، همدان

چکیده

در رشد بلور به روش چکراسکی، بهینه‌سازی آهنگ کشش بلور از عوامل مهم جلوگیری از رشد دندریتی و در نتیجه ایجاد تنش و نابجایی در بلور رشد یافته می‌باشد. به روش شبیه‌سازی و به کمک نرم‌افزار کامسول مشاهده گردید که با افزایش تدریجی نرخ کشش بلور، همزمان با افزایش اندازه بلور، می‌توان فصل مشترک بلور - مذاب را هموارتر و تنش و نابجایی را در این ناحیه کاهش داد. البته با این کار، تنش در دیواره‌های بلور اندکی افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: نرخ کشش، گرادیان دما، تنش گرمایی، ژرمانیم.

Simulation of the effect of pulling rate on heat stress in germanium crystal walls in growth by Czochralski method

Saadati Rad, Mahboobeh¹; Tavakoli, Mohammad Hossein^{*,2}; Khodamoradi, Hossein²

¹Department of Physics, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, I.R. Iran

²Department of Physics, Bu-Ali Sina University, Hamedan 65174, I.R. Iran

Abstract

In Czochralski method of crystal growth, optimization of crystal pulling rate is one of the important factors to prevent dendritic growth and thus create stress and dislocation in the grown-crystal. By simulation method and with the help of COMSOL software, it was observed that by gradually increasing the crystal pulling rate, along with increasing the crystal size, the crystal-melt interface can be smoothed and the stress and dislocation in this area can be reduced. Of course, this slightly increases the stress on the crystal walls.

Keywords: Pulling rate, Thermal stress, Temperature gradient, Germanium.

مقدمه

روش چکراسکی است [۱]. مقدار نابجایی‌های ایجاد شده در طی فرایند رشد، کیفیت بلور را تعیین می‌کند. با بهینه‌سازی پارامتر مهمی مانند نرخ کشش بلور، می‌توان ضمن هموارتر

امروزه بلور ژرمانیم با داشتن خواص منحصر بفرد، ماده‌ی کلیدی برای گستره وسیعی از کاربردهای تجاری و پژوهشی است. مرسوم‌ترین روش رشد بلور ژرمانیم در گستره IR

تک‌بلور ژرمانیم (بلور دانه) در حال دوران به سطح مذاب نزدیک می‌شود و در حالی که بخش کوچکی از بلور دانه در مذاب فرو می‌رود، رشد بلور از زیر بلور دانه آغاز می‌گردد. در طی فرایند رشد، بلور دانه دارای سرعت زاویه‌ای ۲۰ دور بر دقیقه و بوته نیز در خلاف جهت و با سرعت زاویه ۵ دور بر دقیقه می‌چرخد [۴]. جدول ۱ پارامترهای رشد

جدول ۱: پارامترهای رشد

| اندازه (سانتی‌متر) | اجزا سیستم |
|--------------------|-----------------|
| ۹ | شعاع داخلی بوته |
| ۳/۵ | شعاع بلور |
| ۱۷ و ۱/۵ | ارتفاع بلور |

معادلات حاکم بر سیستم رشد

روش‌های انتقال گرما در سیستم رشد بلور؛ رسانش، همرفت و تابش می‌باشند. بلور، الاستیک خطی است و هیچ‌گونه تکانه یا نیرو در سطح جانبی آن وجود ندارد. شماره‌های سیستم یعنی مذاب و گاز، تراکم‌ناپذیر با شرط تقریب بوزینسک، نیوتنی و جریان آنها آرام، خطی، غیرچرخشی و تابش در سیستم فقط از نوع سطح به سطح خواهد بود. با استفاده از مدل‌سازی رایانه‌ای می‌توان شرایط بهینه‌سازی رشد را با کیفیت بالا و هزینه کم فراهم نمود [۵]. برای این منظور از برنامه کامپوسول طی مراحل زیر استفاده شده است:

۱- در طی فرایند تشکیل بلور از مذاب، با فرض تشکیل بلوری استوانه‌ای با شعاع سطح مقطع R ، گرمای Q_L در یکای زمان و در فصل مشترک بلور- مذاب آزاد می‌شود:

$$Q_L = \rho H V = \rho H (\pi R^2) V_g$$

$$V = V_g \pi R^2 \quad (\rho \text{ چگالی و } V \text{ حجم بلور است})$$

۲- به این منظور در تنظیمات برنامه کامپوسول و در فصل مشترک بلور- مذاب گرمای L_s به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$L_s = \frac{Q_L}{V} = \frac{\rho H V_g}{\pi R^2} = \rho H V_g = 687 V_{cru}$$

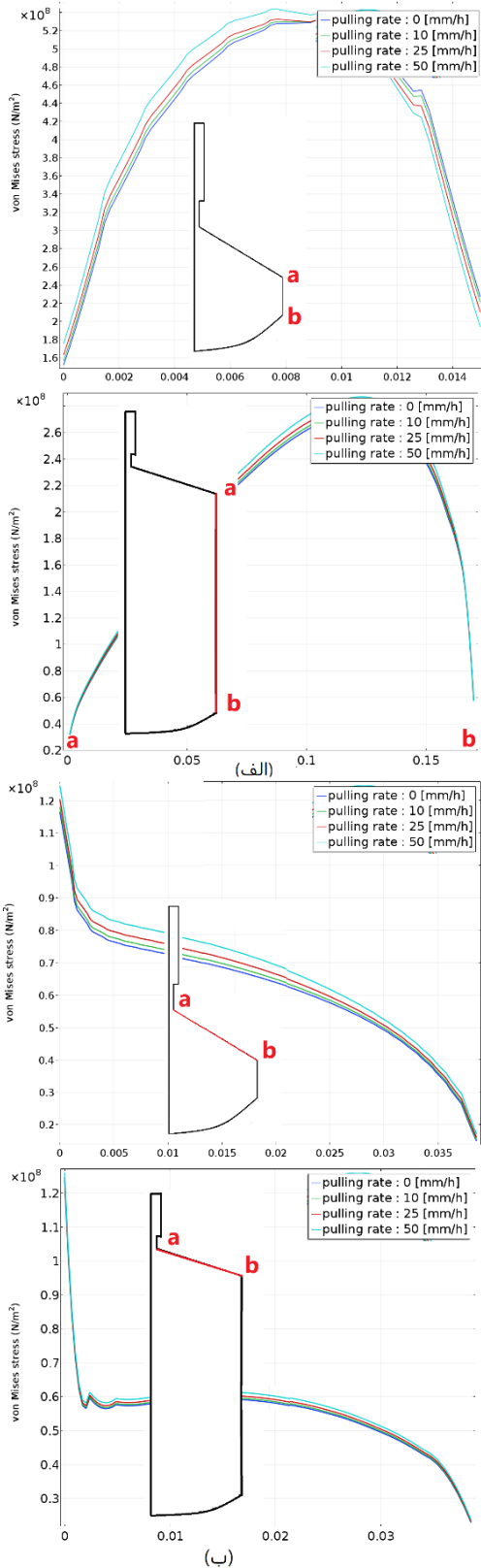
کردن فصل مشترک بلور - مذاب، مقدار تنش و نابجایی بلوری را در این ناحیه کاهش داد [۲]. با استفاده از برنامه شبیه‌سازی رشد بلور، علاوه بر صرفه‌جویی در وقت و هزینه، می‌توان تا حد امکان به شرایط آزمایشگاهی نزدیک شد [۳].

توصیف سیستم

شکل ۱ نمایی از سیستم رشد بلور ژرمانیم به روش چکراسکی را نشان می‌دهد که در آن ژرمانیم در بوته گرافیتی بوسیله گرمای المنت‌های اطراف آن، ذوب می‌گردد. گاز بی- اثر آرگون با شار $1 \frac{Lit}{min}$ ، از بالای سیستم وارد و از بخش پایینی خارج می‌شود. بخش بالابر سیستم رشد، بوته را به همان میزانی که سطح مذاب، در اثر تبدیل به بلور، پایین می‌آید، بالا می‌برد تا همواره سطح مذاب در موقعیت یکسانی نسبت به بلور در حال رشد بماند.



شکل ۱: نمایی از سیستم رشد بلور چکراسکی ژرمانیم



شکل ۲: تغییرات تنش بر حسب کشش بلور در دو اندازه بلور (الف) در دیواره

قائم (ب) در شانه بلور

$$V_g \left(\frac{mm}{h} \right) = \left(\frac{0.001}{3600} \right) \left(\frac{m}{s} \right) V_{cru}$$

در حقیقت گرمای تعریف شده L_g در فصل مشترک بلور- مذاب ملاکی از سرعت کشش بلور خواهد بود. V_{cru} عددی بدون بُعد است که با تغییر آن می‌توان V_g ، سرعت کشش برحسب میلی متر بر ساعت و در نتیجه گرما در یکای زمان و سطح در فصل مشترک بلور- مذاب را تغییر داد و اثر این تغییر را در تنش‌های بلوری بررسی نمود.

نتایج و بحث

۱- در تمام مراحل رشد، با افزایش نرخ کشش، فصل مشترک بلور- مذاب از شکل محدب، به تدریج تخت و سپس مقعر می‌گردد.

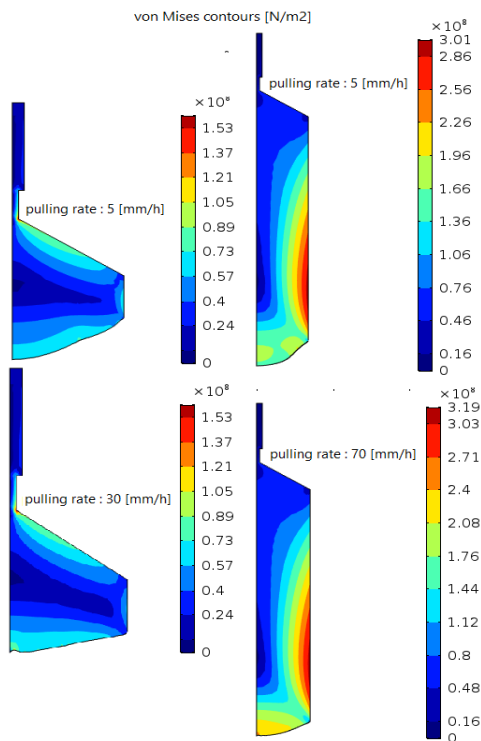
۲- با افزایش ارتفاع بلور، به منظور رسیدن به فصل مشترک هموار و در نتیجه تنش گرمایی و نابجایی بلوری کمتر، می‌توان نرخ کشش بلور را به تدریج افزایش داد (جدول ۳).

جدول ۳: بیشینه نرخ کشش بلور در دو ارتفاع آن.

| بیشینه نرخ کشش (میلی متر بر ساعت) | ارتفاع بلور (سانتی متر) |
|-----------------------------------|-------------------------|
| ۳۵ | ۵ |
| ۷۰ | ۱۷ |

با افزایش اندازه بلور، مقدار مذاب در بوته کاهش و در نتیجه دمای آن افزایش می‌یابد. بنابراین گرمای تبلور آزاد شده در اثر کشش بلور، تغییرات دمایی کمتری می‌تواند ایجاد کند که نتیجه آن ایجاد فصل مشترک هموارتر خواهد بود. هم چنین مقدار قابل توجهی از این گرما بر اثر تابش از دیواره، از بلور خارج می‌شود (شکل ۲). پس می‌توان با افزایش اندازه بلور، نرخ کشش آن را هم افزایش داد زیرا با افزایش اندازه بلور، مقدار مذاب در بوته کاهش و در نتیجه دمای آن افزایش می‌یابد. بنابراین گرمای تبلور آزاد شده در اثر کشش بلور، تغییرات دمایی کمتری می‌تواند ایجاد کند و از طرفی مقدار قابل توجهی از این گرما بر اثر تابش از دیواره، از بلور خارج می‌شود.

۴- از طرفی، بالا بردن نرخ کشش، باعث افزایش گرادیان دمایی و در نتیجه افزایش تنش‌های حرارتی در دیواره‌های قائم و تاج بلور می‌گردد (شکل ۴).



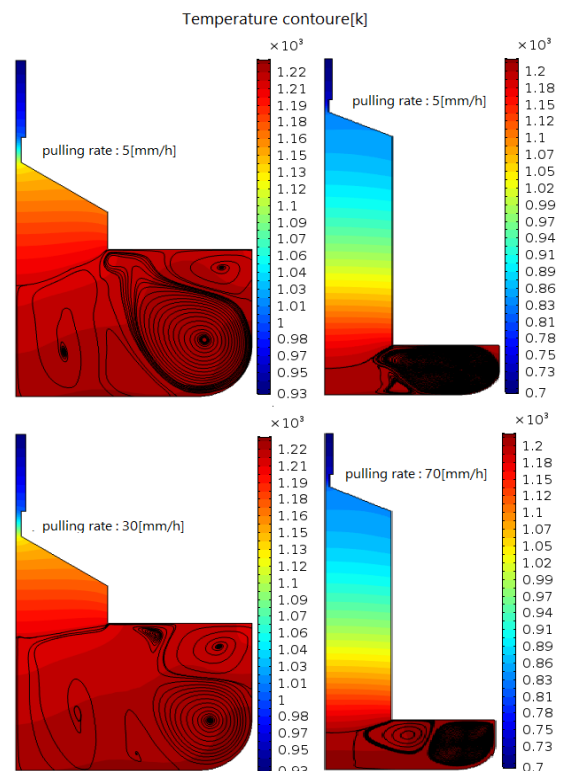
شکل ۴: اثر تغییر نرخ کشش بلور بر کانتورهای تنش در دو اندازه بلور

۵- افزایش نرخ کشش، تنش در دیواره قائم و تاج بلور، همچنین گرمای آزاد شده در فصل مشترک بلور- مذاب را افزایش می‌دهد. از طرفی فصل مشترک بلور- مذاب را در مقدار معینی مسطح می‌کند که خود عامل کاهش تنش است. بنابراین بهینه‌سازی سرعت کشش بلور در هر سیستم رشد چکراسکی ضروری به نظر می‌رسد.

مرجع‌ها

- [1] P. Rudolph, Springer Handbook of Crystal Growth. Springer, Berlin, Heidelberg (2010).
- [2] C. Claeys, *Germanium -Based Technology*, Oxford (1993).
- [3] M.H. Tavakoli, Z. Taheri, *Three-dimensional numerical simulation of temperature and flow fields in a Czochralski growth of germanium*, Journal of Heat and Mass Transfer Research, 5 (2018) 69-77.
- [4] Donald T.J. Hurlle. *Crystal pulling from the melt*, university of Bristol (2007).
- [5] M. Kirpo, *Global simulation of the Czochralski silicon crystal growth in ANSYS FLUENT*, Journal of crystal Growth, 483 (2013) 125-133.

۳- در اثر کشش بلور، گرمای نهان تبدیل مذاب به بلور آزاد شده و مشابه وجود یک منبع حرارتی در فصل مشترک عمل می‌کند. تغییر نرخ کشش بلور، مقدار این گرما را نیز تغییر می‌دهد. به عنوان مثال با افزایش کشش، مقدار گرمای آزاد شده در فصل مشترک بیشتر می‌شود. بنابراین برای حفظ دمای این ناحیه در نقطه ذوب ژرمانیم (1210 K)، المنت‌های گرماده کوره باید روی دمای کمتری تنظیم شوند. در خطوط میدان سرعت مذاب، دو گردابه وجود دارد. گردابه بزرگ از نیروی شناوری گرمای المنت‌های کوره و گردابه کوچک از چرخش بلور و بوته و در اثر کشش، در مذاب ایجاد می‌گردند. با افزایش کشش و در نتیجه افزایش گرمای فصل مشترک، اثر گردابه بزرگ کمتر و در عوض گردابه کوچک بزرگ‌تر می‌شود (شکل ۳).



شکل ۳: اثر تغییر نرخ کشش بلور بر خطوط جریان مذاب و کانتورهای گرما در دو اندازه بلور.

بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نانوکامپوزیت ZnO/Fe₂O₃

سعیدی، مائده؛ قاضی، محمد ابراهیم؛ ایزدی فرد، مرتضی

دانشگاه فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

چکیده

در این پژوهش با استفاده از روش گرما آبی، نمونه های پودری ZnO خالص و نانوکامپوزیت ZnO/Fe₂O₃ با نسبت وزنی (1:1) تهیه شدند. برای بررسی خواص ساختاری از الگوی پراش پرتو X و خواص اپتیکی از طیف سنج فرابنفش- مرئی استفاده شده است. نتایج این آنالیزها نشان داد که اندازه متوسط بلورکها ۲۰ تا ۲۸ نانومتر می باشد. میزان جذب نمونه های سنتز شده بررسی گردید و نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت ZnO/Fe₂O₃، جذب را در ناحیه فرابنفش کاهش می دهد همچنین در اثر ترکیب با اکسید آهن، گاف نواری اکسید روی کاهش می یابد. تصاویر FESEM نشان داد که نانوذرات کروی Fe₂O₃ بر روی نانو ورقه های ZnO قرار گرفته اند.

واژه های کلیدی: گرما آبی، نانوکامپوزیت ZnO/Fe₂O₃، گاف انرژی

Investigation of structural and optical properties of ZnO/Fe₂O₃ nanocomposite

M. Saidi, M. E. Ghazi, M. Izadifard

Department of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood

Abstract

In this study, pure ZnO powder samples and ZnO/Fe₂O₃ nanocomposite with weight ratio (1:1) were prepared using hydrothermal method. The structure of the samples were studied by X-ray diffraction patterns and the ultraviolet-visible spectrometer have been used to investigate the optical properties. The results of these analyzes showed that the average size of crystallites is 20-28 nm. The results obtained from optical studies showed that the ZnO/Fe₂O₃ nanocomposite has smaller band gap compared to ZnO. FESEM images showed that Fe₂O₃ spherical nanoparticles are located on the ZnO nanosheets.

Keywords: Hydrothermal, ZnO / Fe₂O₃ nanocomposite, energy gap

PACS No

آن طیف گسترده ایی از کاربردها را دارد اما با این حال ازباز ترکیب سریع الکترون - حفره برخوردار است و همچنین در اثر تابش نور مرئی عملکرد ضعیفی دارد [۲]. در میان اکسیدهای فلزی، اکسید آهن (Fe₂O₃) دارای دو فاز اصلی هماتیت و مگمیت است و نیز گاف انرژی (حدود ۲/۲ eV) به راحتی می تواند نور مرئی را جذب و تولید جفت الکترون - حفره کند [۳].

یکی از روش های بهبود یا تغییر خواص فیزیکی (مانند تغییر گاف انرژی، تغییر خواص الکتریکی، ایجاد خاصیت مغناطیسی) نانو

مقدمه

نیمه رساناها از پرکاربردترین مواد در فناوری نانو هستند. اکسید روی (ZnO) به عنوان یک نیم رسانای ذاتی نوع n، عضوی از خانواده ورتزایت و یکی از غنی ترین نانو ساختارهاست که دارای گاف انرژی مستقیم و گسترده (۳/۳۷ eV)، انرژی اکسیتونی بزرگ (۶۰ meV) و جذب نور فرابنفش (UV) در دمای اتاق است [۱].

نانو مواد بر پایه ZnO با توجه به ویژگی های اپتیکی و الکتریکی

دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت در کوره تیوبی بازپخت گردید.

برای تهیه نانوکامپوزیت ZnO/Fe₂O₃ با نسبت وزنی (۱:۱) نانوذرات ZnO بدون بازپخت (سنتز شده در مرحله قبل) و نیترات آهن را به مدت ۲۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفتند و مراحل فوق الذکر تکرار شد. سرانجام رسوب حاصل در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت در کوره تیوبی بازپخت گردید.

نتایج و بحث‌ها:

شکل ۱ طیف های پراش اشعه X نمونه های ZnO خالص و نانوکامپوزیت ZnO/Fe₂O₃ سنتز شده به روش گرما آبی را نشان می دهد. قله های پراش برای نمونه ZnO مطابق با کارت استاندارد شماره ۰۱-۰۷۵-۰۵۷۶ تشکیل ساختار شش گوشه ورتزایت و همچنین قله های Fe₂O₃ که در زوایای ۱۸/۲۷، ۳۴/۵۹، ۴۳/۰۳، ۵۳/۳۱ و ۶۳/۱۱ ظاهر شده اند به ترتیب پراش از صفحات (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲) و (۴۴۰) مطابق با کارت شماره ۰۰-۰۲۵-۱۴۰۲ تشکیل ساختار چهار گوشه و فاز مگمیت را تایید میکند. با افزودن Fe₂O₃، شدت قله های این فاز به دلیل رشد بلورها و افزایش تبلور افزایش می یابد. همچنین، شدت قله های فاز ZnO ورتزایت کاهش می یابد.

به منظور محاسبه اندازه بلورک ها از رابطه دبای شرر استفاده شد.

$$D=0.9 \lambda / \beta \cos \theta$$

در این رابطه D اندازه بلورک، β نصف پهنای قله در ارتفاع بیشینه برحسب رادیان، λ طول موج اشعه X (۱/۵۴ nm) و θ زاویه براگ است. برای ZnO خالص با استفاده از قله (۱۰۱) اندازه بلورک ۲۰ نانومتر بدست آمد و برای نانو کامپوزیت ZnO/Fe₂O₃ با در نظر گرفتن همه قله های پراش اندازه متوسط بلورک ها ۲۸ نانومتر شد.

ساختارهایی مانند اکسید روی، ترکیب آن با نیم رساناهای دیگر (تشکیل کامپوزیت) است. اتصال دو نیم رسانا اکسیدی مختلف مزایایی مانند افزایش تشکیل اکسیژن در شبکه (ایجاد حفره) و به دام انداختن الکترون های تولید شده در اثر تابش نور سبب کاهش ترکیب مجدد الکترون-حفره و ایجاد گاف نواری جدید می گردد که فعالیت نوری را گسترش می دهد [۴]. نانو کامپوزیت های ZnO/Fe₂O₃ با استفاده از روش های مختلفی از جمله هم رسوبی [۵] هیدروترمال [۶] سل ژل [۷] برای کاربرد های گوناگون از جمله فوتوکاتالیست ها، حسگرهای گازی و فوتوالکتروشیمیایی ساخته شده اند [۸]. در مقایسه با روش های دیگر روش هیدروترمال به دلیل سادگی، خلوص و همگنی بالای محصول و همچنین کم مصرف بودن انرژی روشی مناسب به شمار می رود. [۹].

در این تحقیق با استفاده از روش گرما آبی، ZnO خالص و نانوکامپوزیت ZnO/Fe₂O₃ با نسبت ترکیب یکسان ساخته شده و با استفاده از آنالیزهای پراش اشعه ایکس و طیف سنجی فرابنفش-مرئی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته اند.

شرح آزمایش

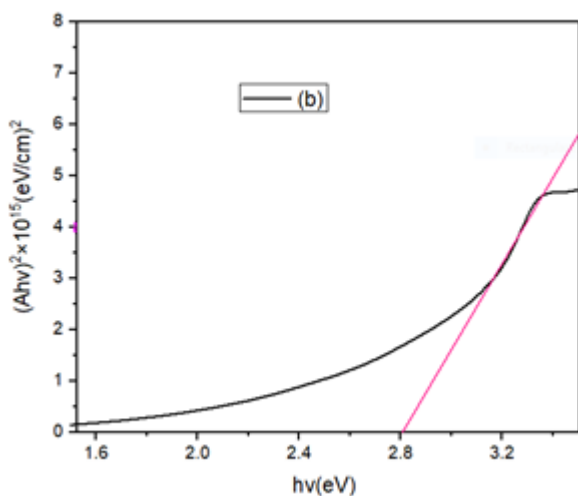
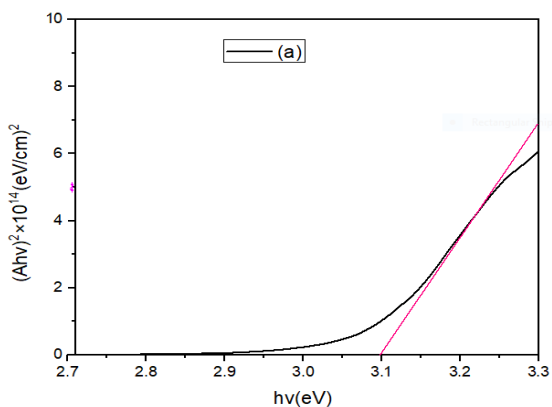
در این تحقیق از استات روی دو آبه، نیترات آهن و اوره به عنوان مواد اولیه استفاده شد.

برای تهیه ZnO ابتدا مقدار مشخصی استات روی دو آبه در آب دوبار تقطیر به مدت ۲۰ دقیقه در حمام فراصوت (اولتراسونیک) به طور کامل حل شد و محلول ۰/۳ مولار استات روی دو آبه آماده شد. سپس به میزان کافی اوره برای تنظیم PH (حدود ۷) به محلول فوق اضافه شد و توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه در دمای محیط همزده شد. محلول شفاف حاصل در اتوکلاو زنگ نزن با جداره تفلونی ریخته شد. اتوکلاو در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد به مدت ۵ ساعت درون کوره محفظه ای قرار گرفت. سپس اتوکلاو در دمای محیط سرد و به منظور خروج نمک و دیگر ناخالصی ها چندین مرتبه با آب دوبار تقطیر و اتانول شستشو و در دمای اتاق خشک شد. و در نهایت رسوب بدست آمده در

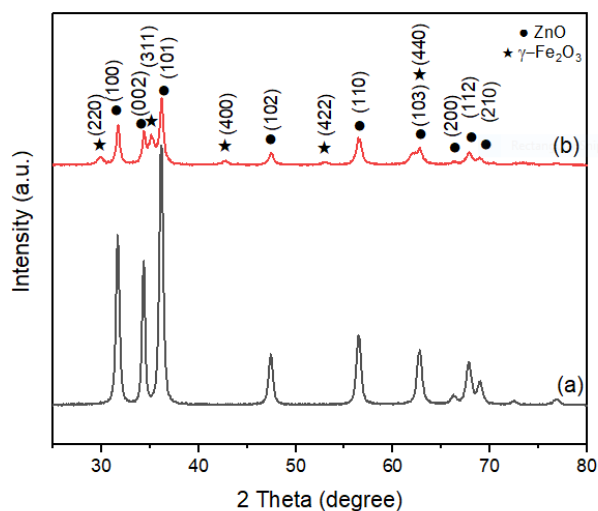
برای تعیین گاف انرژی نمونه‌ها، از داده‌های طیف $Uv-vis$ و رابطه تاوک استفاده شده است.

$$(Ah\nu)^2 = K(h\nu - E_g)$$

در این رابطه A جذب، $h\nu$ انرژی فوتون فرودی، K ضریب ثابت و E_g گاف انرژی است. مقدار گاف انرژی از طریق شیب مماس بر منحنی نمودار $(Ah\nu)^2$ برحسب $h\nu$ و محل برخورد آن با محور $h\nu$ بدست می‌آید [۸]. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود گاف انرژی نانوکامپوزیت ZnO/Fe_2O_3 برابر $2/8$ الکترون ولت است. در حالی که گاف نواری ZnO خالص $3/1$ الکترون ولت است که این نتیجه موید آن است که افزودن اکسید آهن به اکسید روی باعث کاهش گاف نواری شده است. کاهش قابل توجه گاف نواری سبب کاهش میزان انرژی مورد نیاز برای ایجاد الکترون-حفره و افزایش فعالیت نانوکامپوزیت در نور مرئی می‌شود.

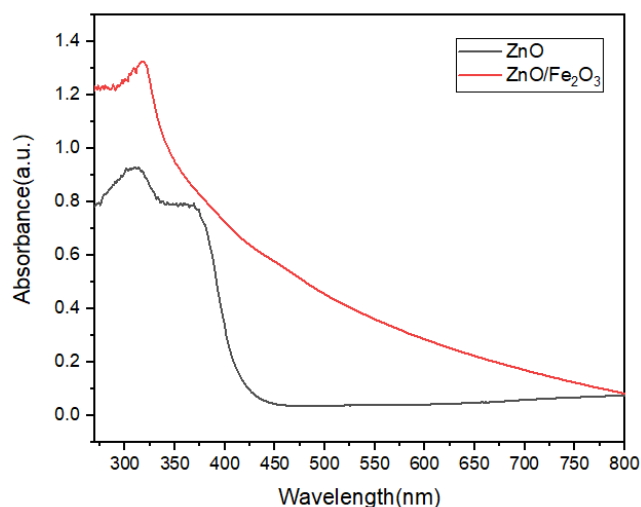


شکل ۳: نمودارهای گاف انرژی (a) ZnO خالص و (b) نانو کامپوزیت ZnO/Fe_2O_3



شکل ۱: الگوهای پراش اشعه ایکس (a) ZnO خالص و (b) نانوکامپوزیت ZnO/Fe_2O_3

شکل ۲ طیف‌های جذبی فرابنفش- مرئی نمونه‌های پودری ZnO خالص و نانو کامپوزیت ZnO/Fe_2O_3 با نسبت وزنی (۱:۱) را در دمای اتاق نشان می‌دهد. بصورت آشکار مشاهده می‌شود که بیشینه قله‌ی جذب در نانوکامپوزیت ZnO/Fe_2O_3 به سمت طول موج‌های بزرگتر جابه‌جا شده است. در نمونه اکسید روی جذب از حدود ۴۰۰ نانومتر شروع شده است. این موضوع نشانگر آن است که حضور اکسید آهن به طور موثر لبه جذب را در ناحیه قابل مشاهده را گسترش می‌دهد [۴،۶،۸]. این نتیجه در پژوهش‌های دیگر صورت گرفته است نیز مشاهده شده است.



شکل ۲: طیف‌های جذب ZnO خالص و نانوکامپوزیت ZnO/Fe_2O_3

نتیجه گیری

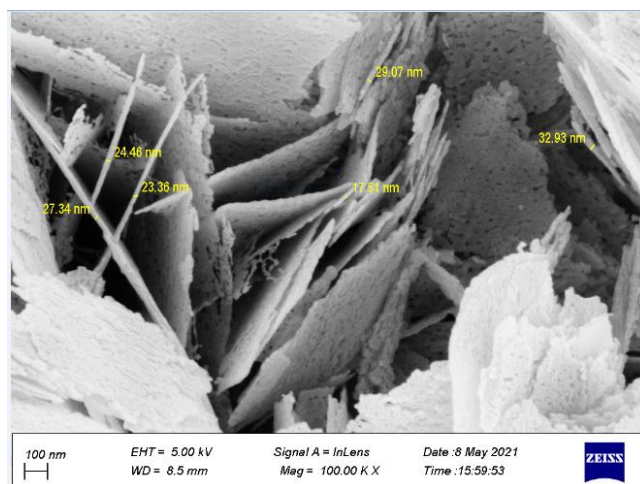
در این تحقیق با استفاده از روش گرما آبی نانو ذرات ZnO خالص و نانو کامپوزیت ZnO/Fe₂O₃ با نسبت ترکیب یکسان ساخته شدند. خواص ساختاری نمونه ها نشان داد که با ترکیب اکسید آهن، شدت قله های فاز شش گوشه ورتزایت اکسید روی کاهش می یابد و نیز میانگین اندازه بلورک ها افزایش می یابد. بررسی خواص اپتیکی نشان داد که حضور اکسید آهن در نانو ذرات اکسید روی قادر به تغییر خواص نوری نانو ساختارهای اکسید روی در ناحیه نور مرئی و کاهش گاف نواری می شود. تصاویر FESEM نشان داد نانو ذرات کروی Fe₂O₃ بر روی نانو ورقه های ZnO متصل شده اند.

مرجع ها

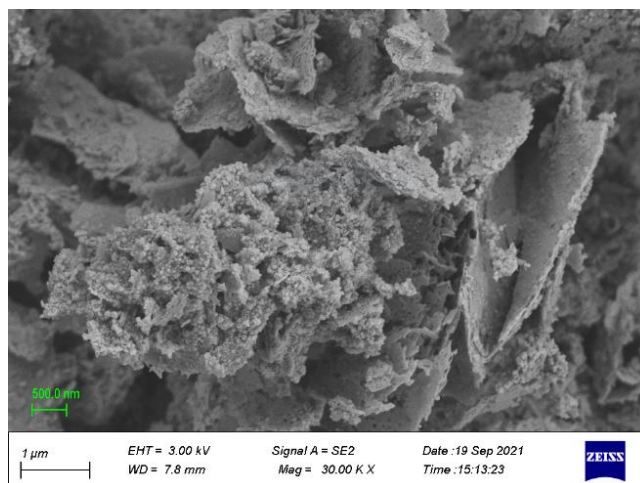
- [1] P. Dhiman, S .Sharma, A .Kumar, M .Shekh, G.Sharma, Mu. Naushad; "Rapid visible and solar photocatalytic Cr(VI) reduction and electrochemical sensing of dopamine using solution combustion synthesized ZnO-Fe₂O₃ nano heterojunctions: Mechanism Elucidation", *ceramics international* 46 (2020) p. 12255-12268.
- [2] R. Mirzaiea , F .Kamrani , A. Firooz, A. Khodadadi ; "Effect of a-Fe₂O₃ addition on the morphological, optical and decolorization properties of ZnO nanostructures", *Materials Chemistry and Physics* 133 (2012) p. 311-316.
- [3] Y.Liu, I .Sun, J .Wu, T .Fang, R .Cai, A .Wei; "Preparation and photocatalytic activity of ZnO/Fe₂O₃ nanotube composites", *Materials Science and Engineering B* 194 (2015) 9-13.
- [4] Y .Yang, X. Li, R .Zhao, J Yang, Q. Sun, X .Chen, X. Wu; "The Study on Degradation and Separation of RhB Under UV Light by Magnetically ZnO/Fe₂O₃ Nanoparticles"; *Phys. Status Solidi* 1800416 (2018) 1-7.
- [5] N .Habibi, B .Karimi; "Fabrication and characterization of zinc oxide nanoparticle coated magnetic iron oxide: Effect of S-layers adsorption on surface of oxide"; *J. Ind. Eng. Chem.*, (2014) ,Vol. 20, p. 3033-3036
- [6] N .Shoostari, M .Ghazi; "An Investigation of the Photocatalytic activity of Nano α -Fe₂O₃/ZnO on the Photodegradation of Cefixime Trihydrate"; *Chemical Engineering Journal* (2017).
- [7] F.Achouri, S .Corbel, A .Aboulaich, L .Balan, A. Ghrabi, M .Said, R.Schneider ; "Aqueous synthesis and enhanced photocatalytic activity of ZnO/Fe₂O₃ heterostructures"; *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 75 (2014) p. 1081-1087.
- [8] S.M. Reda; "Synthesis of ZnO and Fe₂O₃ nanoparticles by sol-gel method and their application in dye-sensitized solar cells"; *Materials Science in Semiconductor Processing* 13 (2010) p. 417-425.
- [9] K .Byrappa, T. Adshiri; " Hydrothermal technology for nanotechnology"; *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 53 (2007) p. 117-166.

شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه ZnO خالص و نانوکامپوزیت ZnO/Fe₂O₃ را نشان می دهد. همانطور که در شکل ۴ تصویر (الف) مشاهده می شود، ساختار ZnO به شکل ورقه با ضخامت متوسط نانو ورقه ها حدود ۲۶ نانومتر است. در شکل ۴ (ب) مشاهده می شود که نانو ذرات تقریباً کروی Fe₂O₃ بر روی نانو ورقه های ZnO متصل شدند.

(الف)



(ب)



شکل ۴: تصاویر FESEM (الف) نمونه ZnO خالص و (ب) نانوکامپوزیت ZnO/Fe₂O₃

جذب نور در نانوبلورهای مندلبرات

سلیمانی، مهدی^۱؛ رسولی کناری، عبدالرضا^۲

^۱ گروه فیزیک دانشگاه صنعتی قم، بلوار شهید خدایکرم، قم

^۲ گروه مهندسی کامپیوتر دانشگاه صنعتی قم، بلوار شهید خدایکرم، قم

چکیده

معمولاً در مقالات محاسباتی که اثر اندازه نانوبلورهای نیمرسانا روی ویژگی‌های فیزیکی آن‌ها بررسی می‌شود، بلورک‌ها دارای اشکال خوش‌تعریف نظیر دایره و ... فرض می‌شوند. در این کار، برای اولین بار با کمک فراکتال‌های مندلبرات اثر سیستم‌های فراکتال شکل غیر دایروی بررسی شده است که هدف اصلی این مطالعه می‌باشد. این کار برای شبیه سازی اثر شکل بی‌نظم بلورک‌ها در حین رشد به کار برده شده است. در این بررسی، اثر مرتبه فراکتال بودن نانوبلورها روی جذب نور در نانوبلورهای دوبعدی مطالعه شده است. برای این منظور از روش ماتریس چگالی برای محاسبه ضریب جذب نوری استفاده شده است. در این مسیر، معادله شرودینگر حاصله با کمک روش تفاضل محدود حل شده و الگوریتم مربوطه مورد استفاده شرح داده شده است. همچنین الگوریتم به کار گرفته شده برای تولید نانوبلورهای مندلبرات داده شده است.

واژه‌های کلیدی: جذب نور، نانوبلورهای نیمرسانا، فراکتال‌های مندلبرات.

Optical Absorption in Mandelbrot Nanocrystals

Solaimani, Mehdi¹; Rasouli Kenari, Abdolreza²

¹ Department of Physics, Qom University of Technology, Qom

² Department of Computer Engineering, Qom University of Technology, Qom

Abstract

In computational papers within which the effect of semiconductor nanocrystal size on its physical properties is considered, the nanocrystals are assumed to have well-defined shapes such as circular, etc. In this work, for the first time the effect of non-circular fractal-shaped systems are investigated using the Mandelbrot nanocrystals that is the main aim of this work. This work is employed to simulate the effect of the disorder in the nanocrystal shapes during the crystal growth process. In this study, the effect of the nanocrystals fractality order on the optical absorption in two-dimensional nanocrystals is investigated. For this purpose, the density matrix approach is utilized to calculate the absorption coefficient. In this way, the resulting Schrodinger equation is solved using the finite difference method and the corresponding algorithm is described. Also, the employed algorithm to create the Mandelbrot nanocrystals is given.

Keywords: Optical Absorption, Semiconductor Nanocrystals, Mandelbrot Fractals

PACS No. 78

توابع موج، تغییر در ویژه مقادیر انرژی، بهبود ویژگی‌های الکترونی و نوری و غیره از جمله پیامدهای این محصورسازی به شمار می‌آیند. نحوه و میزان این تغییرات که می‌تواند به نوبه خود چشمگیر باشد، توجه بسیاری از دانشمندان فیزیک و مهندسی را به خود جلب کرده است. در نانوبلورها محصورسازی در سه بعد رخ می‌دهد.

مقدمه

محصورسازی الکترون در فضایی با ابعاد نانو، که معمولاً محصورسازی کوانتومی^۱ نامیده می‌شود، می‌تواند منجر به خواص متفاوت نسبت به حالت الکترون آزاد شود. مواردی نظیر اصلاح

¹ Quantum confinement

$$f''(x) \simeq \frac{f(x+h) - 2f(x) + f(x-h)}{h^2} - \frac{h^2}{12} f''''(x) \quad (3)$$

که در آن $f''''(x) = -\frac{h^2}{6} f''''(x)$ و $\frac{h^2}{12} f''''(x)$ خطاهای برشی هستند. با استفاده از این تقریب عملگرهای مشتق به یک معادله ماتریسی ویژه‌مقداری تبدیل می‌شوند. اگر N_x و N_y تعداد برش‌ها در راستاهای محوره‌های x و y باشند معادله (۱) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$-\alpha \left(\frac{\psi(x_n + \Delta x, y_m) - 2\psi(x_n, y_m) + \psi(x_n - \Delta x, y_m)}{\Delta x^2} + \frac{\psi(x_n, y_m + \Delta y) - 2\psi(x_n, y_m) + \psi(x_n, y_m - \Delta y)}{\Delta y^2} \right) + V(x_n, y_m) \psi(x_n, y_m) = E \psi(x_n, y_m) \quad (4)$$

به‌طور ساده‌تر:

$$-\alpha \left(\frac{\psi_{n+1,m} - 2\psi_{n,m} + \psi_{n-1,m}}{\Delta x^2} + \frac{\psi_{n,m+1} - 2\psi_{n,m} + \psi_{n,m-1}}{\Delta y^2} \right) + V_{n,m} \psi_{n,m} = E \psi_{n,m} \quad (5)$$

که در آن $n = 0, 1, \dots, N_x$ و $m = 0, 1, \dots, N_y$. اکنون داریم:

$$(\hat{H} - E\hat{I}) \psi_n = 0 \quad (6)$$

که در آن \hat{H} و \hat{I} به ترتیب ماتریس‌های هامیلتونی و همانی با ابعاد $(N_x \times N_y) \times (N_x \times N_y)$ می‌باشند. در معادله (۶) E مجهول است که با استفاده از روش‌های جبر خطی عددی محاسبه می‌شود. اگر دامنه $\Omega = [a_x, b_x] \times [a_y, b_y]$ را به $N_x \times N_y$ نقطه در جهات x و y برش بزیم دو مجموعه نقطه زیر به دست می‌آید:

$$X = \{x_i \mid x_i = a_x + \frac{i}{N_x}(b_x - a_x), i = 0, 1, 2, \dots, N_x\} \quad (7)$$

$$Y = \{y_i \mid y_i = a_y + \frac{i}{N_y}(b_y - a_y), i = 0, 1, 2, \dots, N_y\}$$

پتانسیل $V(x, y)$ برای $(x, y) \in X \times Y$ می‌شود:

$$V(x, y) = \begin{cases} 1 & \text{if } (c = x + iy) \in \text{Mandelbrot_Set}_f \\ 0 & \text{if } (c = x + iy) \notin \text{Mandelbrot_Set}_f \end{cases} \quad (8)$$

که $c = x + iy$ یک عدد مختلط است. Mandelbrot_Set_f مجموعه‌ای از نقاط مختلط است که با فراکتال مندلیبر با f تکرار تعریف می‌شود. M_Sf فراکتال مختلط روی تابع مختلط

تاکون نانوبلورهای با شکل‌های مختلفی من جمله گنبدی شکل [۱]، استخوان شکل [۲]، ستاره شکل [۳]، میله‌ای شکل [۴]، اکتاهدرون شکل [۵]، تتراهدرال شکل [۶]، منشور پنج‌وجهی شکل [۷] و غیره بررسی شده است. ولی در مقالاتی محاسباتی که اثر اندازه نانوبلورها روی ویژگی‌های نوری آن‌ها بررسی می‌شود، معمولاً نانوبلورها دارای اشکال خوش‌تعریف نظیر دایره و ... فرض می‌شوند.

در اینجا، برای اولین بار با کمک هندسه مندلیبر اثر این شکل فراکتالی برای شبیه‌سازی بی‌نظمی در شکل نانوبلورک‌ها استفاده است. انگیزه ما برای این تحقیق ساختارهایی با اشکال هندسی پیچیده‌تر نظیر نانوجل‌ها [۱۱] که معمولاً در آزمایشات دیده می‌شوند بوده است. در ادامه، اثر این شکل فراکتالی روی جذب نور در نانوبلورهای دوبعدی نیم‌رسانای AlGaAs بررسی شده است. معمولاً اگر محصور سازی در دو بعد باشد و آزادی تحرک در بعد سوم داشته باشیم نانو سیم بوجود می‌آید. ولی در اینجا در بعد سوم نیز محصور سازی وجود دارد. در این کار بدلیل تقارن در راستای مجور Z، مساله با کمک جداسازی متغیرها به دوبعد تقلیل داده شده است.

فرمالیزم ریاضی

در این مطالعه به منظور بررسی ویژگی‌های نوری خطی چاه-های کوانتومی AlGaAs از تقریب جرم مؤثر با استفاده از تقریب توابع پوش استفاده شده است. بنابراین برای شروع این بررسی بایستی معادله شرودینگر مؤثر زیر را حل نماییم:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V_{eff}(x, y) \right) \psi(x, y) = E \psi(x, y) \quad (9)$$

ویژه‌مقادیر و ویژه‌توابع وابسته به این هامیلتونی را می‌توان با کمک روش برش‌زنی عددی به دست آورد [۸]. برای حل معادله (۱) با کمک روش تفاضل محدود می‌توان از تقریب‌های زیادی برای مشتقات استفاده کرد، برای مثال برای مشتق مرتبه اول:

$$f'(x) \simeq \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} - \frac{h^2}{3!} f'''(x) - \dots \quad (10)$$

و برای مشتق مرتبه دوم:

11. Else
12. $V(x, y) = 0$

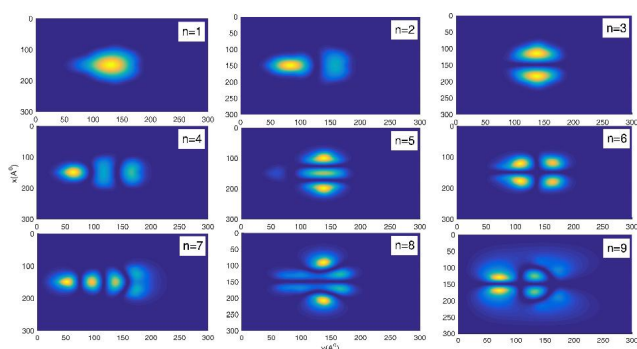
سپس با استفاده از تقریب مرتبه اول جذب $\alpha^{(1)}(\omega)$ می‌توان جذب بین زیر-نواری را به کمک روابط زیر بررسی نمود [۹]:

$$\alpha^{(1)}(\omega) = \omega \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon_r}} \times \frac{\sigma_s e^2 |M_{fi}|^2 \hbar \Gamma_{fi}}{(\hbar \omega - \Delta E_{fi})^2 + (\hbar \Gamma_{fi})^2} \quad (11)$$

در رابطه بالا، فرکانس میدان الکترومغناطیسی تحریکی با ω نشان داده شده است. همچنین، $\Delta E_{fi} = E_f - E_i$ که E_f و E_i به ترتیب معرف ترازهای انرژی کوانتیده ابتدایی و نهایی می‌باشند. پارامترهای μ ، ϵ_r ، c و τ_{in} به ترتیب نفوذپذیری، سرعت نور، ضریب شکست و زمان واهلش بین زیر تراز برای برابر 0.14ps در نظر گرفته شده است [۱۰]. در این معادله ضرایب M_{fi} عناصر ماتریس دو قطبی هستند.

نتایج و بحث

در این مقاله، با کمک روش تفاضل محدود ویژه مقادیر و ویژه توابع معادله شرودینگر دوبعدی مربوط به یک نانوبلور مندلیبرات شکل محاسبه شده است. شکل (۲) نه چگالی احتمال وابسته به نه کمترین ویژه مقادیر انرژی را نشان می‌دهد. از آنجاکه در شکل (۱) یک تقارن نسبت به محور $x=150$ وجود دارد، تقارن مشابهی در چگالی‌های احتمال ارائه شده در شکل ۲ نیز دیده می‌شود. نکته دیگر آنکه بیشترین احتمال برای یافتن الکترون در منطقه چاه کوانتومی (مناطق آبی در شکل ۱) وجود دارد.



شکل ۲: نه چگالی احتمال وابسته به نه کمترین ویژه مقادیر انرژی

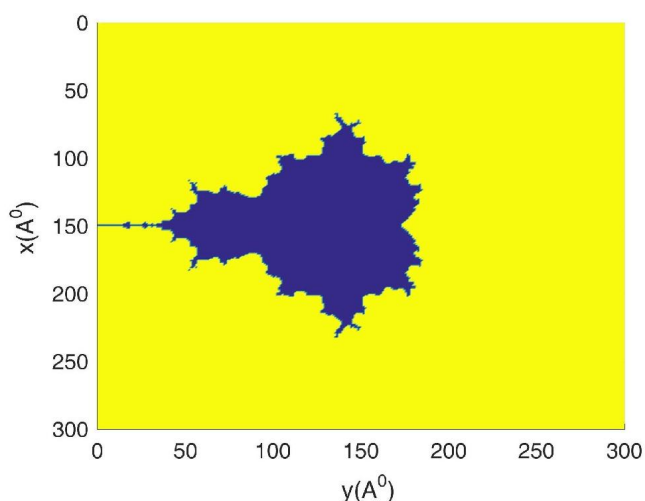
$f(z) = z^m + c$ است. برای هر نقطه مختلط c ، یک سری از نقاط Z_i به دست می‌آید.

$$z_{i+1} = z_i^m + c, \quad i = 0, 1, 2, \dots, \quad z_0 = 0 \quad (9)$$

M_{-S_f} با f تکرار شامل همه نقاط c می‌شود بطوریکه $|z_n| \leq 2$:

$$M_{-S_f} = \{c \in \mathbb{C} \mid |z_f| \leq 2, z_{i+1} = z_i^m, z_0 = 0\} \quad (10)$$

$V_{eff}(x, y)$ نمایه پتانسیل یک نانوبلور دوبعدی را نشان می‌دهد. در شکل (۱) طرح‌واره یک نانوبلور دوبعدی مندلیبرات مرتبه ۹ آورده شده است.



شکل ۱: طرح‌واره یک نانوبلور دوبعدی مندلیبرات مرتبه ۹.

الگوریتم برای تولید پتانسیل محصورسازی $V_n(x, y)$

ورودی‌ها: $\Omega = [a_x, b_x] \times [a_y, b_y]$

N_x و N_y : تعداد نقاط برش در راستاهای x و y

f : تعداد تکرار

خروجی‌ها: ماتریس $V_{N_x \times N_y}$ با عناصر ۰ و ۱

1. $z=0$
2. For $x = a_x$ To b_x Step by $(b_x - a_x) / N_x$
3. For $y = a_y$ To b_y Step by $(b_y - a_y) / N_y$
4. Let $c = x + iy$
5. If $f \sim 1$
6. Let $z = 0$
7. For $i = 1$ To f
8. $z = z^m + c$
9. If $(|z| \leq 2)$
10. $V(x, y) = 1$

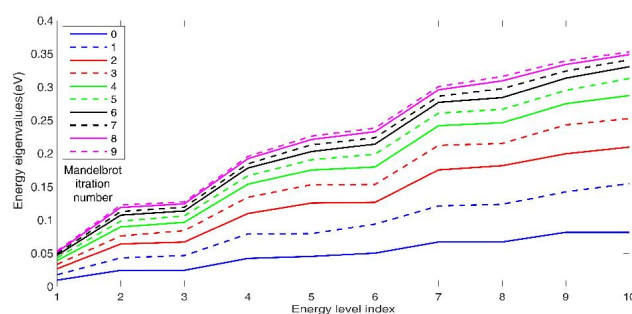
نتیجه‌گیری

در این پژوهش، با کمک حل معادله شرودینگر خطی غیر وابسته به زمان به روش تفاضل محدود به بررسی ویژگی‌های جذب نور در نانوبلورهای نیمرسانای مندلیبرات پرداخته‌ایم. مشاهده شد که با افزایش مرتبه تکرار مندلیبرات ارتفاع جذب کمی کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش مرتبه مندلیبرات موقعیت قله‌های جذبی انتقال به آبی پیدا می‌کنند.

مرجع‌ها

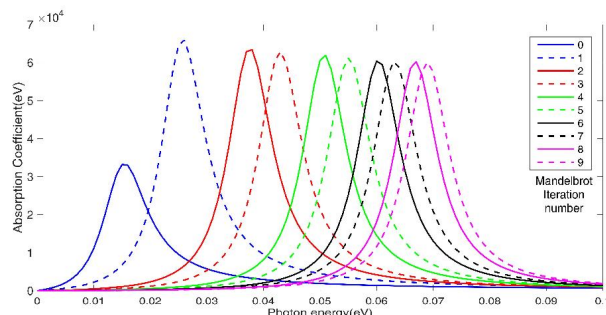
- [۱] M. R. Neupane, R. Rahman and R. K. Lake; "Effect of strain on the electronic and optical properties of Ge-Si dome shaped nanocrystals"; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2015) 2484-2493.
- [۲] A. Castelli, B. Dhanabalan, A. Polovitsyn, V. Caligiuri, F. Di, A. Scarpellini, R. Brescia, M. Palei, B. Martín-García, M. Prato, L. Manna, I. Moreels, R. Krahne, M. P. Arciniégas; "Core/Shell CdSe/CdS Bone-Shaped Nanocrystals with a Thick and Anisotropic Shell as Optical Emitters"; *Adv. Opt. Mater.* **8** (2020) 1901463.
- [۳] S. M. Lee, Y. W. Jun, S. N. Cho, and J. Cheon; "Single-crystalline star-shaped nanocrystals and their evolution: programming the geometry of nano-building blocks"; *J. America. Chem. Soc.* **124**, No. 38 (2002) 11244-11245.
- [۴] M. Guo, Q. Fu, Wu, C., Z. Guo, M. Li, J. Sun, Z. He, and L. Yang; "Rod shaped nanocrystals exhibit superior in vitro dissolution and in vivo bioavailability over spherical like nanocrystals: a case study of lovastatin"; *Coll. Surf. B: Biointerfaces* **128** (2015) 410-418.
- [۵] B. Rivas-Murias, and V. Salgueiriño; "Thermodynamic CoO-Co3O4 crossover using Raman spectroscopy in magnetic octahedron-shaped nanocrystals"; *J. Raman Spectroscop.* **48**, No. 6 (2017) 837-841.
- [۶] Z. Deng, O. Schulz, S. Lin, B. Ding, X. Liu, X. Wei, R. Ros, H. Yan, and Y. Liu; "Aqueous synthesis of zinc blende CdTe/CdS magic-core/thick-shell tetrahedral-shaped nanocrystals with emission tunable to near-infrared"; *J. America. Chem. Soc.* **132**, No. 16 (2010) 5592-5593.
- [۷] V. S. Harutyunyan; "Inhomogeneity, anisotropy, and size effect in the interfacial energy of Ca (OH) 2 hexagonal-prism shaped nanocrystals in water"; *Mater. Chem. Phys.*, **147**, No. 3 (2014) 410-422.
- [۸] M. Sabsevar, M. E. Ehsani, M. Solaimani, M. Ghorbani; "Optical properties of a few semiconducting heterostructures in the presence of Rashba spin-orbit interactions: a two-dimensional finite-difference numerical approach"; *J. Opt. Soc. America B* **36**, No. 7 (2019) 1774-1782.
- [۹] D. Ahn and S. L. Chuang Ahn; "Intersubband optical absorption in a quantum well with an applied electric field"; *Phys. Rev. B* **35** (1987) 4149.
- [۱۰] D. Ahn, S. L. Chuang; "Calculation of linear and nonlinear intersubband optical absorptions in a quantum well model with an applied electric field"; *IEEE J. Quant. Elec.* **23** (1987) 2196.
- [۱۱] W.-T. Yao, S.-H. Yu, S.-J. Liu, J.-P. Chen, X.-M. Liu, and F.-Q. Li; "Architectural Control Syntheses of CdS and CdSe Nanoflowers, Branched Nanowires, and Nanotrees via a Solvothermal Approach in a Mixed Solution and Their Photocatalytic Property"; *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 11704.

شکل ۳ نمودار ترازهای انرژی تعدادی نانوبلور مندلیبرات با مرتبه‌های مختلف تکرار را نشان می‌دهد. همان‌طور که این نمودار نشان می‌دهد با افزایش مرتبه تکرار مندلیبرات میزان تغییرات در ویژه مقادیر انرژی کمتر می‌شود که دلیل آن تغییرات اندک در پتانسیل نانوبلور در مراتب بالاتر تکرار مندلیبرات می‌باشد. نکته دیگر آنکه فاصله بین ترازهای انرژی با افزایش مرتبه تکرار مندلیبرات افزایش می‌یابد.



شکل ۳: نمودار ترازهای انرژی تعدادی نانوبلور مندلیبرات با مرتبه‌های مختلف تکرار

در شکل (۴) نیز نمودار ضریب جذب نوری برحسب انرژی فوتون فرودی برای تعدادی نانوبلور با مرتبه‌های مختلف تکرار مندلیبرات نشان داده شده است. در ابتدا مشاهده می‌شود که بزرگی جذب در نانوبلور مندلیبرات مرتبه صفر به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای از دیگر مراتب آن کوچک‌تر است. اگر این مورد را کنار بگذاریم با افزایش مرتبه تکرار مندلیبرات ارتفاع جذب کمی کاهش می‌یابد. نکته دیگر آنکه با افزایش مرتبه مندلیبرات موقعیت قله‌های جذبی انتقال به آبی پیدا می‌کنند یعنی به سمت انرژی‌های بیشتر سوق می‌یابند. دلیل این موضوع نیز آن است که فاصله بین ترازهای انرژی با افزایش مرتبه تکرار مندلیبرات افزایش می‌یابد (شکل ۳).



شکل ۴: نمودار ضریب جذب برحسب انرژی فوتون فرودی برای تعدادی نانوبلور با مرتبه‌های مختلف تکرار مندلیبرات

سنتز و مطالعه ویژگی‌های ساختاری نانوذرات و نمونه حجمی فریت کبالت

سیار، سجاد؛ اصلی بیکی، باقر

دانشکده فیزیک دانشگاه تبریز، تبریز

چکیده

باتوجه به این که با کاهش ابعاد، ویژگی‌های ساختاری مواد دچار تغییر می‌شود، از اینرو رفتارهای متفاوتی را نسبت به حالت نمونه حجمی از خود نشان می‌دهند. در این پژوهش برای مطالعه اثر اندازه و همچنین اثر روش تهیه، پس از سنتز نمونه حجمی فریت کبالت به روش حالت جامد، نانوذرات این ماده با دو روش هم‌رسوبی و تجزیه گرمایی تهیه شدند. در ادامه به مقایسه و مطالعه ویژگی‌های ساختاری آنها پرداخته شد. برای بررسی ویژگی‌های ساختاری از ابزارهای مختلفی مانند میکروسکوپی‌های الکترونی روبشی، پراش پرتو ایکسو طیف تبدیل فوریه مادون قرمز استفاده گردید. نتایج نشان می‌دهد که ویژگی‌های ساختار بلوری و ریخت شناسی نمونه‌ها کاملاً به روش سنتز وابسته است.

واژه‌های کلیدی: فریت کبالت، نانوذرات، نمونه حجمی، هم‌رسوبی، تجزیه گرمایی.

Synthesis and study of structural properties of nanoparticles and bulk samples of cobalt ferrite

Sayyar, Sajjad; Aslibeiki, Bagher

Department of Physics, University of Tabriz, Tabriz,

Abstract

Due to the fact that with decreasing the size, the structural properties of the materials will change, so they show different behavior compared to the bulk sample. To study the effect of size and also the effect of the preparation method, a bulk sample of cobalt ferrite was prepared by solid state reaction method, then nanoparticles of this material were prepared by co-precipitation and thermal decomposition methods. Then, their structural properties were compared and studied. Scanning electron microscope, X-ray diffractometer and Fourier transform infrared spectrometer were used to study the samples. The results show that the structural and morphology of the samples are completely dependent on their synthesis method and particle size.

Keywords: Cobalt ferrite, Nanoparticles, Bulk sample, Co-precipitation, Thermal decomposition.

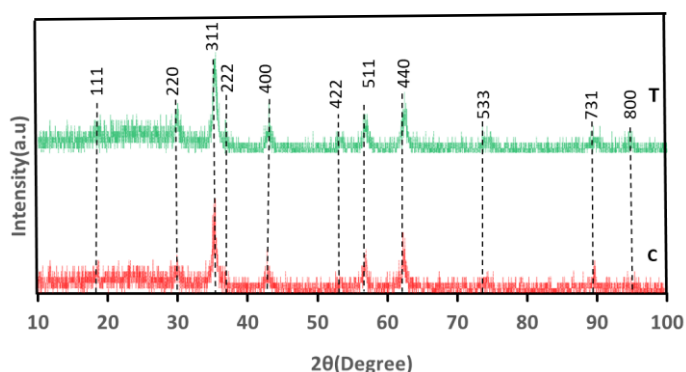
PACS No.61-71-81

مقدمه

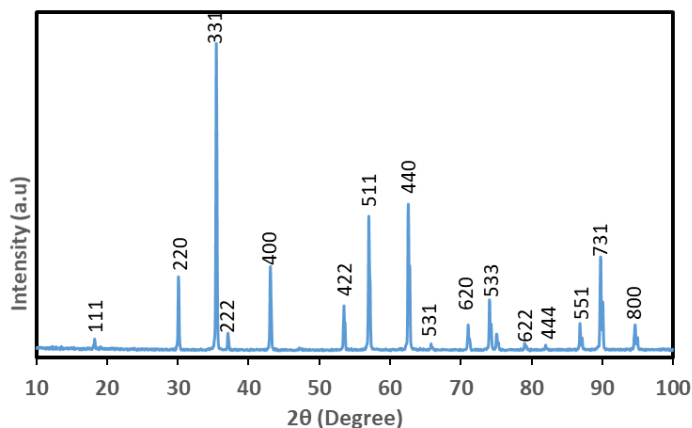
(۵۲۰ درجه سانتیگراد)، وادارندگی زیاد در دمای اتاق، مغناطش اشباع متوسط در حدود ۸۰ emu/g برای حالت حجمی در دمای اتاق، و سختی مغناطیسی در محدوده $(5/1 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3)$ - $(2/65 \times 10^6)$ است. علاوه بر این، ثبات شیمیایی عالی، سختی مکانیکی، مقاومت در برابر سایش، سهولت سنتز و عایق بودن الکتریکی باعث میشود که فریت کبالت به عنوان یکی از بهترین

فریت‌های اسپینلی با فرمول شیمیایی MFe_2O_4 که در آن M یک فلز دو ظرفیتی است، شناخته می‌شوند. در این بین فریت کبالت یکی از مهمترین فریت‌های اسپینلی است. فریت کبالت با فرمول شیمیایی $CoFe_2O_4$ دارای ساختار اسپینلی مکعبی معکوس است که در آن یونهای Co^{2+} و Fe^{2+} در جایگاه‌های چهاروجهی و هشت وجهی قرار گرفته‌اند و یون‌های اکسیژن O^{2-} باعث شکل گیری شبکه FCC شده است [۱]. فریت کبالت با دمای کوری بالا

فریت کبالت است که به روش مشابه نانوذرات، خالص بودن آن، تایید شد.



شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات فریت کبالت به روش همرسوبی (c) و تجزیه گرمایی (T)



شکل ۲: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه حجمی فریت کبالت

با توجه به الگوی پراش کارت استاندارد و موقعیت و شدت قله ها و مقایسه آنها با شکل و مقادیر تجربی، می توان گفت که نانوذرات دارای ساختار اسپینلی مکعبی Fd-3m هستند. بنابراین با استفاده از روابط (۱) میتوان ثابت شبکه (a) و حجم سلول واحد (V_{uc}) را محاسبه کرد.

$$a = d(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}, \quad V_{uc} = a^3 \quad (1)$$

در رابطه فوق، hkl شاخص های میلر و d فاصله صفحات براگ است. در جدول ۱ مقادیر ثابت شبکه و حجم سلول واحد محاسبه شده اند. همچنین با استفاده از رابطه شرر متوسط اندازه بلورکها $\langle D \rangle$ محاسبه شده است.

$$D = k\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (2)$$

گزینه ها برای کاربردهای پزشکی، از جمله تحویل داروی مغناطیسی، هایپرترمی فرکانس رادیویی، تصویربرداری تشدید مغناطیسی (MRI) و تشخیص پزشکی باشد [۲].

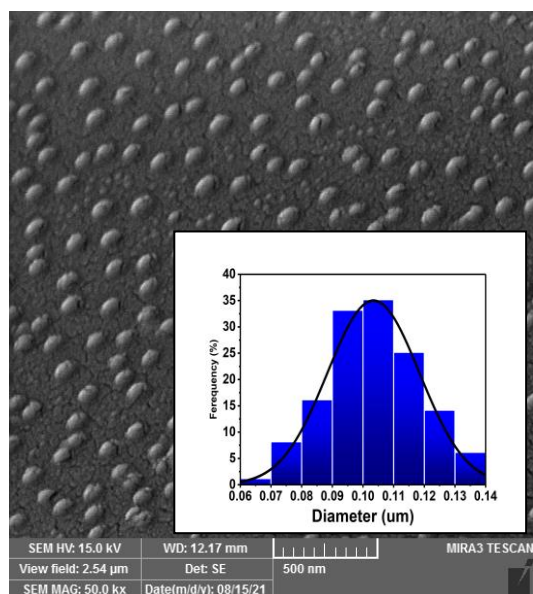
تهیه نمونه ها

نانوذرات به دو روش همرسوبی و تجزیه گرمایی تهیه شدند. در روش همرسوبی، از $CoCl_2 \cdot 4H_2O$ ، $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ و NaOH به عنوان عامل رسوب دهنده استفاده شد. پس از مشخص کردن مقادیر استوکیومتری، مخلوط نمک های فلزی و سدیم هیدروکسید را به صورت جداگانه در آب دی یونیزه حل می شوند. سپس دمای محلول نمک های فلزی را تا ۸۰ درجه سانتی گراد بالا می بریم و محلول سدیم هیدروکسید را به آن اضافه می کنیم و عمل هم زدن ۳۰ دقیقه در دمای ثابت ۸۰ درجه سانتی گراد ادامه می یابد. سپس با استفاده از یک آهنربای قوی، رسوبات را با آب دی یونیزه شست و شو می دهیم و رسوبات را در دمای اتاق، خشک شد. در تهیه نانوذرات به روش تجزیه گرمایی، از $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ، $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ و $C_6H_8O_7$ استفاده شد. پس از مشخص کردن مقادیر معین، نیترات کبالت و نیترات آهن و اسید سیتریک را به صورت یکنواخت، مخلوط گردید. سپس مخلوط به مدت یک ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد در کوره قرار داده شد. برای تهیه نمونه حجمی فریت کبالت، از Co_3O_4 و Fe_3O_4 استفاده شده است. پس از مشخص کردن مقادیر استوکیومتری، مواد شیمیایی فوق را مخلوط کرده و سپس مخلوط حاصل به صورت قرص درآورده شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی گراد پخت شد.

تجزیه و تحلیل نتایج

شکل ۱، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های نانوذرات فریت کبالت حاصل از روش های همرسوبی و تجزیه گرمایی را نشان می دهد. همان طور که از شکل واضح است، هیچ قله اضافی که نشان دهنده ناخالصی باشد، یافت نمیشود. به منظور تطبیق با داده های استاندارد (ICDD) از برنامه X'pert high score plus استفاده شده است. شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه حجمی

شکل ۴ تصویر حاصل از SEM مربوط به نمونه حجمی فریت کبالت را نشان می‌دهد. با توجه به تصویر به دست آمده، میانگین اندازه دانه‌ها در این نمونه برابر $103/42$ نانومتر تخمین زده شد.



شکل ۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه حجمی فریت کبالت.

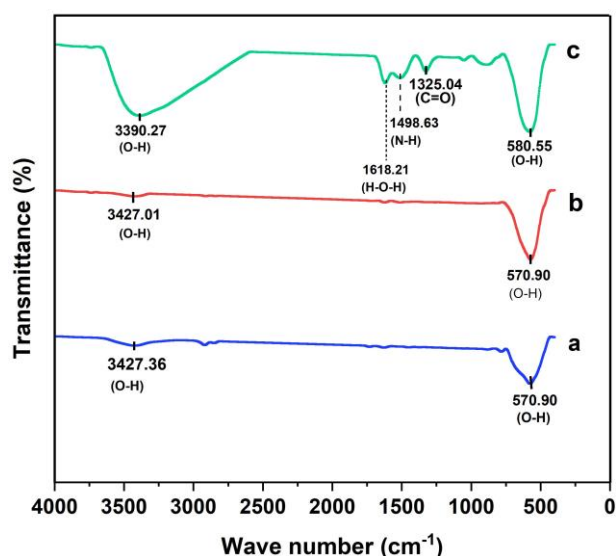
برای ریخت شناسی و تعیین اندازه نانوذرات، از این نمونه‌ها نیز تصویر میکروسکوپی تهیه شد. شکل ۵ (الف و ب) تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی را نشان می‌دهد. این تصاویر بیانگر این موضوع است که نانوذرات فریت کبالت سنتز شده کروی بوده و کلوخه‌ای هستند. میزان کلوخگی نانوذرات در نمونه سنتز شده به روش تجزیه گرمایی بیشتر از نمونه سنتز شده به روش هم‌رسوبی است. این موضوع می‌تواند به دلیل دمای پخت بالا در روش تجزیه حرارتی باشد که منجر به تشکیل پیوندهایی در نواحی بین سطحی ذرات می‌شود. گرچه در تمامی نانوذرات مغناطیسی تمایل به کلوخگی وجود دارد، اما به نظر می‌رسد در نمونه‌هایی که به روش پخت دهی در کوره سنتز می‌شوند میزان کلوخگی نسبت به نمونه‌های سنتز شده در فاز مایع بیشتر باشد. با استفاده از شکل ۵ متوسط اندازه ذرات به دست آمد. این اعداد در جدول ۲ آورده شده و با نمونه حجمی مقایسه شده‌اند.

در این رابطه، k ثابت شرر است که تقریباً $0/9$ فرض می‌شود. λ طول موج پرتو ایکس، β پهنای قله در نصف بیشینه شدت (FWHM) و θ زاویه براگ است [۳].

جدول ۱: محاسبه ثابت شبکه (a)، حجم سلول واحد ($V_{u.c}$) و متوسط اندازه بلورکها $\langle D \rangle$

| تجزیه گرمایی | هم‌رسوبی | روش سنتز |
|--------------|----------|-----------------------------|
| ۸/۳۹ | ۸/۴۰ | a (Å) |
| ۵۹۰/۸۹ | ۵۹۳/۷۴ | $V_{u.c}$ (Å ³) |
| ۱۳/۰۸ | ۱۷/۲۲ | $\langle D \rangle$ (nm) |

در شکل ۳، طیف تبدیل فوریه مادون قرمز را مشاهده می‌کنید. در فریت‌های اسپینلی، در کمتر از 600 cm^{-1} جذب‌هایی رخ می‌دهد و نتایج آن به صورت قله در طیف FTIR ظاهر شده است.



شکل ۳: طیف تبدیل فوریه مادون قرمز برای نمونه حجمی فریت کبالت (a) و نانوذرات هم‌رسوبی (b) و نانوذرات تجزیه گرمایی (c)

این قله‌ها برای نانوذرات هم‌رسوبی در $570/9\text{ cm}^{-1}$ و برای نانوذرات تجزیه گرمایی در $580/6\text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود. این قله‌ها حاصل از جذب ارتعاش کششی مربوط به پیوند اکسیدهای فلزی Fe(III)-O^{3-} در جایگاه‌های چهاروجهی است که این نتیجه با این واقعیت که نانوذرات فریت کبالت ساختار اسپینلی معکوس دارند، کاملاً مطابقت دارد.

جدول ۲: محاسبه متوسط اندازه ذرات $\langle D \rangle$ از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

| نمونه حجمی | تجزیه گرمایی | همرسوبی | روش سنتز |
|------------|--------------|---------|--------------------------|
| ۱۰۳/۴۲ | ۲۴/۱۳ | ۲۲/۹۰ | $\langle D \rangle$ (nm) |

با مقایسه مقادیر جدول ۲ متوجه می‌شویم که اندازه حاصل از تصاویر از اندازه‌های حاصل از رابطه شرر بزرگتر است. این امر به خاطر آن است که اولاً تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نانو ذرات است و به هم چسبیدن نانو ذرات باعث می‌شود که ذرات بزرگتر دیده شوند. دوماً ممکن است نانو ذرات از چندین بلورک تشکیل شده باشند و از اینرو اندازه ذرات بزرگتر از اندازه بلورک‌های حاصل از رابطه شرر خواهد بود.

نتیجه گیری

نانوذرات فریت کبالت به دو روش همرسوبی و تجزیه گرمایی و نمونه حجمی به روش حالت جامد، سنتز شد. آنالیز الگوی پراش پرتو ایکس، عدم وجود ناخالصی را در هر سه نمونه تایید می‌کند. با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، اندازه متوسط ذرات حالت نانو در روش‌های همرسوبی و تجزیه گرمایی به ترتیب ۲۲/۹۰ نانو متر و ۲۴/۱۳ نانومتر که این اعداد متفاوت با متوسط ذرات در حالت حجمی یعنی ۱۰۳/۴۲ نانومتر می‌باشد.

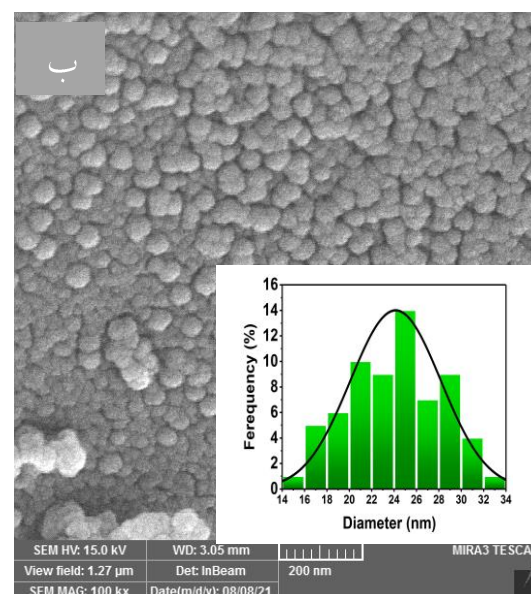
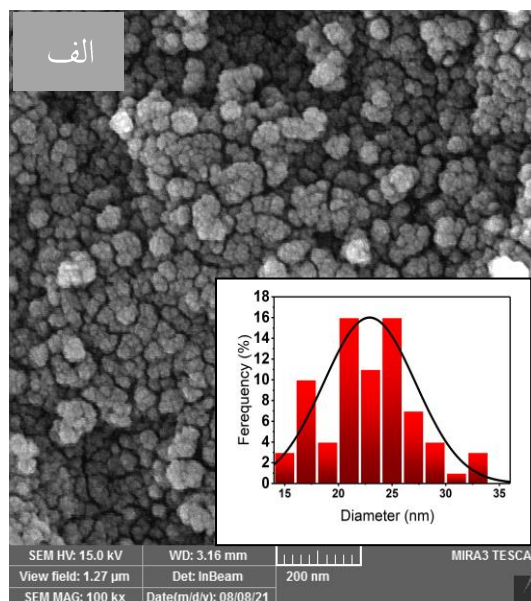
مرجع‌ها

[۱] K. Maaza, A.Mumtaza, S.K. Hasanaina, A. Ceylan "Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles prepared by wet chemical route", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **308** (2007) 289–295.

[۲] G. Bulaia, O. Rusub, M. M. Cazacub, F. Tudorached, et al., "Structural, magnetic and humidity sensing properties of rare earth doped cobalt ferrite thin film synthesized by pulsed laser deposition", *Journal of Ovonic Research*, **14** (2018) 119-128.

[۳] B. Aslibeiki, P. Kameli, M.H. Ehsani, "MnFe₂O₄ bulk, nanoparticles and film: A comparative study of structural and magnetic properties", *Ceramics International* **42** (2016) 12789–12795.

[۴] M. Ristić1, S.O Krehula1, M. Reissner, Malick Jean, et al, "Synthesis and properties of precipitated cobalt ferrite nanoparticles", *Journal of Molecular Structure*, **1140** (2017) 32-38.



شکل ۶: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانو ذرات فریت کبالت به روش (الف) همرسوبی و (ب) تجزیه گرمایی.

کلوخه بودن نانو ذرات مغناطیسی ناشی از برهمکنش‌های مغناطوستاتیک بین نانو ذرات است [۴]. در جدول شماره ۲ به مقایسه اندازه نانو ذرات و حالت حجمی براساس تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی پرداخته شده است.

سنتر نانو بلورهای مغناطیسی لانتانیم تیتانات با روش هیدروترمال

شجاعان، مروارید^۱؛ فضلی، مصطفی^۱

^۱دانشکده شیمی دانشگاه سمنان، سمنان

چکیده

در این تحقیق، نانوبلورهای مغناطیسی لانتانیم تیتانات با روش هیدروترمال سنتز شده‌اند و خواص فیزیکی و ساختاری آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. در مطالعه‌ی خواص فیزیکی و ساختاری پروسکایت سنتز شده، آنالیزهایی از قبیل پراش پرتو ایکس، تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی، گرماسنجی حرارتی و طیف‌سنجی مادون قرمز انجام و ابعاد نانوبلورهای سنتز شده حدوداً ۳۲ نانومتر تخمین زده شد. همچنین نشان داده شده است که پروسکایت لانتانیم تیتانات به صورت خوشه‌ای رشد کرده و با ساختار بلوری منحصر به فرد خود، قابلیت ویژه‌ای در حذف آلاینده‌های رنگی زیست‌محیطی از قبیل متیل اورانژ دارد.

واژه‌های کلیدی: نانوبلور، لانتانیم تیتانات، هیدروترمال، سنتز، پروسکایت، رشد خوشه‌ای

Synthesis of Lanthanum Titanate Magnetic Nanocrystals by Hydrothermal Method

Shojaan, Morvarid¹; Fazli, Mostafa¹

¹ Department of Chemistry, University of Semnan, Semnan

Abstract

In this research, the magnetic nanocrystals of Lanthanum Titanate have been synthesized via hydrothermal method and the related physical and structural properties have been investigated. So, the structural properties of the synthesized nanocrystals have been determined using X-Ray diffraction (XRD), Field emission scanning electron microscopy (FESEM), thermogravimetry (TGA), and infrared spectroscopy (FT-IR), and the size of the nanoparticles has been estimated around 32 nm. Moreover, it is demonstrated, Lanthanum Titanate perovskite grows in the clusters form, and it has a special ability to remove environmental dye contaminants such as methyl orange because of its unique crystal structure.

Keywords: Nanocrystals, Lanthanum Titanate, Hydrothermal, synthesis, perovskite, Cluster growth

مقدمه

روش‌های ساخت پروسکایت‌ها را می‌توان به دو روش حالت جامد و روش شیمیایی (سل-ژل، روش مذابی، هیدروترمال، ماکروویو و ...) تقسیم کرد. مهم‌ترین روش ساخت پروسکایت‌ها، روش هیدروترمال است. اغلب به هر واکنش ناهمگن در حضور حلال آبی و در دماهای بالاتر از دمای بحرانی و در فشارهای بالا سنتز هیدروترمال گفته می‌شود [۱]. در این روش از ترکیبات مواد شیمیایی در یک محلول گرم‌شده توسط آب، در حالی که هیچگونه تماسی با محیط بیرون ندارد، تحت دما و فشار مشخص استفاده می‌شود تا موادی با ترکیبات جدید سنتز شوند. اساساً مکانیسم هیدروترمال، از یک هسته مایع پیروی می‌کند و نسبت به واکنش-های حالت جامد متفاوت است [۲]. مکانیسم این واکنش شامل انتشار اتم‌ها یا یون‌ها بین واکنش‌دهنده‌ها است. روش‌های جدید ارائه شده، نقش مهمی در تحقیقات سنتز هیدروترمال دارند.

پروسکایت‌ها گروهی از ترکیبات دارای شکل مشابه و فرمول ساختاری ABO_3 هستند. اولین بار این ماده در سال ۱۸۳۹ به وسیله گاستاو رز در روسیه کشف شد و نام آن از نام کانی‌شناس لو پروسکی منشا گرفته است. ساختار پروسکایت کشف‌شده کلسیم تیتانیم اکسید با فرمول $CaTiO_3$ بوده است. یکی از پرکاربردترین مواد با ساختار پروسکایت $BaTiO_3$ است. از خواص منحصر به فرد این ماده می‌توان به فروالکتریسیته بودن آن و نیز ثابت دی‌الکتریک بالا اشاره کرد. با توجه به خواص ذکر شده، این ماده یکی از کاربردی‌ترین مواد مورد استفاده در زمینه ذخیره انرژی محسوب می‌شود.

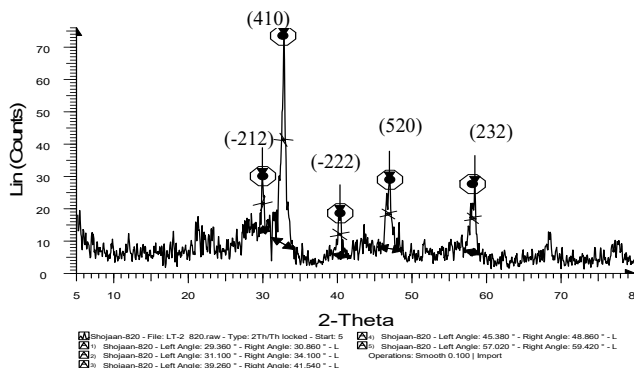
سپس، گاز نیتروژن به محلول تزریق شد و پس از آن ۵۰ میلی‌لیتر محلول سدیم هیدروکسید (NaOH) به آن افزوده شد. سپس مجدداً محلول حاصل به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه اولتراسونیک و در دمای ۵۰°C همزده شد. محلول حاصل در یک ظرف از جنس تفلون ریخته و درون اتوکلاو قرار داده شد. سپس اتوکلاو به مدت ۱۰ ساعت در آون با دمای ۱۹۰°C قرار داده شد. پس از اتمام فرآیند حرارت‌دهی، اتوکلاو از آون خارج شد و پس از خنک شدن، رسوب مورد نظر با آب فراوان شستشو داده شد تا مقدار pH رسوب به مقدار خنثی نزدیک شود. سپس، رسوب حاصل شده به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۱۲۰°C خشک شد. در نتیجه انجام مراحل ذکر شده، پودری نرم و سفیدرنگ به دست آمد. پس از آن، فرآیند کلسیناسیون و فرآوری حرارتی روی نمونه انجام شد، پودر حاصل به مدت ۷ ساعت در کوره با دمای ۵۰۰°C حرارت داده شد. پس از خارج کردن نمونه از کوره و خنک‌کاری، پودر سفیدرنگ حاصل، آسیاب شد.

نتایج

آنالیز نانوبلورهای سنتز شده به روش هیدروترمال به شرح زیر است:

بررسی طیف پراش پرتو ایکس

در شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس LaTiO_3 سنتز شده به روش هیدروترمال بررسی شده است. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، الگوی پراش پرتو ایکس قله‌های اصلی ساختار پروسکایتی با گروه فضایی Pnma را نشان می‌دهد. صفحات مشخصه پراش LaTiO_3 در شکل آورده شده است [۱۱].



شکل ۱: نمودار XRD نانو ذره LaTiO_3

روش‌های مختلف با استفاده از ذرات کریستالی، الگوه‌ها، کمپلکس-ها، مسیرهای سولوتروترمال^۱ و کنترل محیط اکسایش کاهش در واکنش‌های گرمایی جهت دستیابی به مواد جامد نوین و پیشرفته را فراهم می‌کنند [۳]. سنتز هیدروترمال در ساخت مواد جامد بااهمیتی مانند کریستال‌های ریزپوشنده عملکرد موفقیت‌آمیزی داشته [۴].

اخیراً پروسکایت لانتانیم تیتانات (LaTiO_3) به دلیل خواص منحصراً نوری [۵]، الکتریکی [۶] و دی‌الکتریک [۷] بسیار مورد توجه قرار گرفته است. نشان داده شده است، لانتانیم تیتانات در دمای اتاق یک ماده نیمه‌هادی است [۸، ۹]. همچنین، تحقیقاتی در زمینه اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی در پروسکایت سنتز شده انجام شده است [۱۰].

در این پژوهش، سنتز پروسکایت لانتانیم تیتانات مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به خواص مدنظر در محصول، روش سنتز هیدروترمال نانوبلورهای لانتانیم تیتانات انتخاب شد و در نتیجه ساختمان بلوری خوشه‌ای مشاهده شد.

مواد و روش‌ها

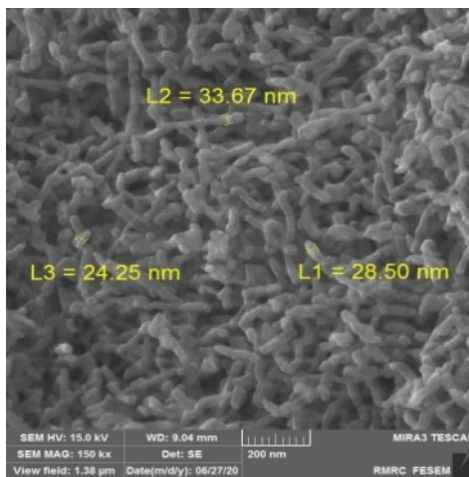
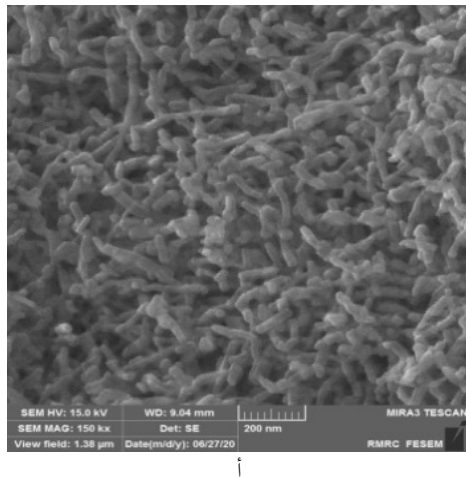
مواد

مواد شیمیایی مورد استفاده شامل نمک لانتانیم (III) نترات شش‌آبه ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2)، سدیم هیدروکسید (NaOH) و آب چهار بار تقطیر است. لازم به ذکر است تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده از شرکت شیمیایی مرک تهیه شدند.

روش‌ها

برای سنتز هیدروترمال نانوبلورهای لانتانیم تیتانات و تهیه ۰/۳ گرم از نانوبلورهای مدنظر، ابتدا، ۵۰ میلی‌لیتر آب چهار بار تقطیر در داخل بشر ریخته شد. سپس ۰/۱۰۲ گرم پودر تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2) و ۰/۵۵۳ گرم لانتانیم (III) نترات شش‌آبه ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) به آن اضافه شد. محلول حاصل، به مدت ۱۰ دقیقه با استفاده از اولتراسونیک و در دمای ۵۰°C همزده شد.

¹ Solvothermal



ب

شکل ۲: شکل‌شناسی سطحی نانو میله LaTiO_3 به روش هیدرترمال

طیف‌سنجی مادون قرمز

در شکل ۳ تصویر حاصل از طیف‌سنجی مادون قرمز برای جاذب LaTiO_3 نشان داده شده است. در این طیف دو قله جذبی در مقادیر 400 cm^{-1} و 600 cm^{-1} مشاهده می‌شود که احتمالاً مربوط به به ارتعاشات کششی پیوند فلز-اکسیژن (M-O) در ساختار پروسکایت است که در این مورد از سنتز، مربوط به فلزات La و $M=\text{Ti}$ است. قله جذبی اول در 426 cm^{-1} مربوط به La-O و قله دوم در محدوده 574 cm^{-1} مربوط به Ti-O است. قله جذبی حدود 1470 cm^{-1} مربوط به ارتعاش La-O-Ti است [۱۲].

اندازه بلورهای نانوذرات LaTiO_3 را می‌توان با استفاده از اطلاعات به دست آمده از الگوی پراش ایکس و با استفاده از معادله شرر محاسبه نمود.

$$D = \frac{\lambda k}{B \cos \theta} \quad (1)$$

D اندازه بلور برحسب نانومتر، B عرض پیک در نیم شدت بیشینه برحسب رادیان، θ زاویه پراکندگی پرتو ایکس برحسب رادیان، K ضریب شکل بلور و λ طول موج تابش ایکس است. با قرار دادن مقادیر به دست آمده در رابطه (۱) اندازه نانوذرات LaTiO_3 را می‌توان تعیین کرد.

$$D = \frac{0.9 \times 0.154}{(0.26 \times \frac{3.14}{180}) \cos 16.32} = 32$$

(۲)

اندازه کریستال LaTiO_3 با توجه به آنالیز XRD و مقدار محاسبه شده از معادله شرر ۳۲nm بوده است.

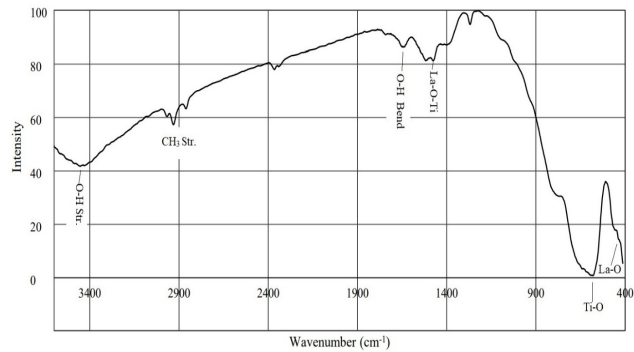
بررسی میکروسکوپ الکترونی روبشی

به منظور بررسی شکل‌شناسی سطح نانوذرات LaTiO_3 سنتز شده به روش هیدروترمال از آنالیز FESEM استفاده شد که نتیجه آن در شکل ۲ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود اندازه تقریبی نانوذرات دارای شکل کروی ۸۰-۲۰ نانومتر است. تصاویر FESEM دو مجموعه ابعاد از حدود ۱ تا ۵۰۰ میکرون و ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر را نشان می‌دهند. در تمام تصاویر یکنواختی بلورهای سنتز شده نشان داده شده است. این یکنواختی ناشی از شرایط همگن سنتز و همگنی تشکیل بلورها به هنگام رشد است. تصاویر نانومتری نشان می‌دهند که بلورهای حاصل به شکل رشته‌ای یا میله‌ای هستند که بطور یکنواخت در سراسر توده بلوری جامد توزیع شده اند. همچنین تصاویر حاصل نشان می‌دهند میله‌ها در دو راستا در کمتر از ۱۰۰ نانومتر و در رشد طولی (سایز طول میله‌ها) از ۱۰۰ نانومتر، بلندتر هستند.

نانوبلورهای سنتز شده، آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی مادون قرمز و گرماسنجی انجام شد. با استفاده از اطلاعات به دست آمده از الگوی پراش ایکس و با استفاده از معادله شرر، اندازه بلورهای نانوذرات لانتانیم تیتانات در حدود ۳۲ نانومتر تخمین زده شد. نشان داده شده است که پروسکایت لانتانیم تیتانات به صورت خوشه‌ای رشد کرده و بلورهای سنتز شده بسیار یک دست می‌باشند. از جمله کاربردهای این ماده می‌توان به خاصیت فتوکاتالیستی آن اشاره کرد. همچنین مشاهده شد، استفاده از این ماده در pH برابر با ۲ و آب خالص سبب حذف آلاینده‌های رنگی به ویژه آلاینده مورد نظر (متیل اورانژ) شد.

مراجع

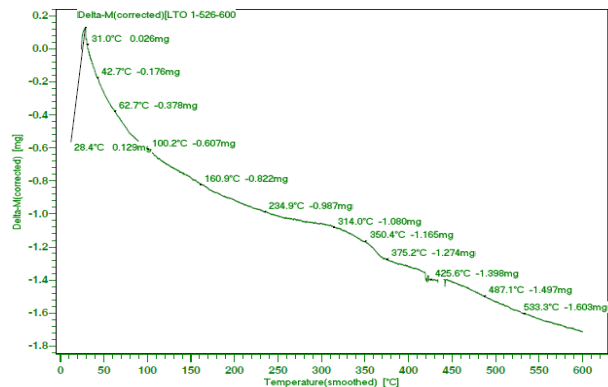
- [1] K. Byrappa and M. Yoshimura, "handbook of hydrothermal technology", Noyes publication, U. S. A., (2001).
- [2] J. L. Casci, and C. S. Cundy; "RM Barrer Hydrothermal Chemistry of Zeolites. Academic Press, London and New York, 1982. 360 pp. Price£ 31.00 (\$57.50)." *Clay Minerals* **18.2** (1983): 223-223.
- [3] G. Demazeau; "Solvothelmal processes: a route to the stabilization of new materials." *Journal of Materials Chemistry* **9.1** (1999): 15-18.
- [4] A. Cheetham, K., Gérard Férey, and Thierry Loiseau; "Open-framework inorganic materials." *Angewandte Chemie International Edition* **38.22** (1999): 3268-3292.
- [5] J. K. Park, CH. Choi, H. D. Park, and S. Y. Choi; "photo luminescence behavior of Al^{3+} , Pr^{3+} doped perovskite $La_{2/3}TiO_3$ and pyrochlore $La_2Ti_2O_7$ " *J. Solid state chem.* **38. 9** (2001): 162568-2571.
- [6] D. A. Crandles, T. Timusk, J. D. Garrett, and J. E. Greedan; "Mott insulator to correlated Metal: optical study of $La_{1-x}TiO_3$ ", *phys. Rev. B*, **49. 23** (1994) 4916207-16213.
- [7] M. Saleem, Y. Iqbal, S. Qin, XWu, and F. Zhu; " phase, microstructure and microwave dielectric properties of A-site deficient (La, Nd) $_{2/3}$ TiO_3 perovskite ceramics", *Mater. Sci-POL*, **33. 1** (2015) 33126-130.
- [8] A. I. Ruiz, M. L. Lopez, C. Pico, and M. L. Veiga, " New $La_{2/3}TiO_3$ derivatives: structure and impedance spectroscopy" *J. Solid state chem.*, **163. 2** (2001) 163 472-478.
- [9] K. Yoshii, "Synthesis and magnetic properties of $LaTiO_3$ " *J. Solid state chem.*, **149. 2** (2000) 354-359.
- [10] M. J. Mac Eachern, H. Dab Kowska, J. D. Garrett, G. Amow, W. H. Wh, G. Liu, and J. E. Greedan, " Metal insulator transitions in $La_{1-x}TiO_3$, $0 < x <= 0.33$ structure-property correlations" *chem. Mater.*, **6. 11** (1994) 2092-2102.
- [11] Yan Chen, Jianxun Xu, Yimin Cui, Guangyi Shang, Jianqiang Qian, Jun-en Yao, "Improvements of dielectric properties of Cu doped $LaTiO_{3-\delta}$ ", *Progress in Natural Science: Materials International* **26**, (2016) 158-162.
- [12] M. E. Azim Araghi, N. Shaban, and M. Bahar, " Synthesis and characterization of nanocrystalline barium strontium titanate powder by a modified sol-gel processing", *Materials Science-Poland*, **34(1)**, (2016) 63-68.
- [13] M. Bradha, S. Hussain, Sujay Chakravarty, G. Amarendra, Anuradha Ashok, "Synthesis, structure and total conductivity of A-site doped $LaTiO_{3-\delta}$ perovskites", *Journal of Alloys and Compounds* **626** (2015) 245-251.



شکل ۳: نمودار FTIR نانو ذره $LaTiO_3$

بررسی گرماسنجی حرارتی

الگوی گرماسنجی حرارتی $LaTiO_3$ به روش هیدروترمال در شکل ۴ نشان داده شده است. تغییرات وزن نمونه از دمای ۰ تا ۲۰۰ درجه سانتیگراد مشاهده شد که این امر به دلیل از دست دادن مولکول آبی جذب شده در ساختار کریستالی یا جذب سطحی جامد است. تغییرات وزن مشاهده شده از دمای ۲۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد نیز به دلیل کاهش وزن نیترات وابسته است که از هنگام سنتز در ترکیب باقیمانده است. کاهش وزن از ۴۰۰ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس نیز به دلیل خروج اکسیژن ناشی از اکسید فلزی موجود در نمونه است [۱۳].



شکل ۴: نمودار TGA نانو ذره $LaTiO_3$

نتیجه گیری

هدف از انجام این تحقیق سنتز هیدروترمال نانوبلورهای مغناطیسی لانتانیم تیتانات و بررسی خواص فیزیکی و ساختاری پروسکایت-های سنتز شده، بوده است. در بررسی خواص فیزیکی و ساختاری

بررسی ساختار الکترونی اکسید بریلیوم با استفاده از تابعی تبادلی-همبستگی هیبریدی و تقریب هابارد

شیخی، سمیرا

پژوهشکده فیزیک و شتابگرها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، انتهای خیابان کارگر شمالی، تهران

چکیده

با توجه به جایگاه ویژه‌ای که اکسید بریلیوم در صنعت هسته‌ای و ابزارهای نانو دارد، بررسی دقیق این ماده از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این پژوهش سعی بر این بود که پهنای باند صحیح اکسید بریلیوم را به دست آوریم. از آنجایی که در پژوهش‌های پیشین به دلیل استفاده از تابعی‌های موضعی پهنای باند حدود ۳۰ درصد کمتر از داده تجربی تخمین زده شده بود در جهت حل این مشکل برای اولین بار ساختار الکترونی اکسید بریلیوم را با استفاده از روش $DFT+U$ و تابعی هیبریدی $PBE0$ بررسی نمودیم. ثابت تعادلی و پهنای باند محاسبه شده تطابق بسیار خوبی را با مقادیر تجربی داشت.

واژه‌های کلیدی: اکسید بریلیوم، نظریه تابعی چگالی، تابعی تبادلی-همبستگی هیبریدی و تقریب هابارد.

Exchange-Correlation Functional and Hybrid of BeO by Electronic Structure DFT+U Method

Sheykhi, Samira

Physics and Accelerators Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Atomic Energy Organization of Iran, Northen Kargar St., Tehran

Abstract

Abstract In this paper we studied the electronic structure of BeO with the hybrid XC functional and DFT+U method. Since using local density methods lead to underestimation of bandgap about 30-50 percentage, we study the electronic structure of BeO by hybrid XC functional (PBE0) and using the hubbard approximation for the first time. Then calculating the Density of states, find that the band gaps are in good agreement with experimental one.

Keywords: Beryllium oxide, Density functional Theory, Hybrid Exchange-Correlation Functional, Hubbard Approximation

PACS No. 71:73

می‌توان به منعکس کننده و کند کننده نوترون در راکتورهای هسته‌ای، پنجره‌های اشعه ی ایکس در پزشکی، آینه‌های گالوانو برای سوراخ کاری لیزری و غیره اشاره نمود. اکسید بریلیوم با دو فاز کریستالی تولید می‌شود: فاز کریستالی در دمای پایین هگزاگونال^۱ و در دمای بالا تتراگونال^۲ می‌باشند. حالت پایه ی آن، چنانکه در

مقدمه

اکسید بریلیوم به دلیل دارا بودن خواص بی نظیری از قبیل استحکام زیاد، نقطه ذوب و رسانش حرارتی بالا و ثابت‌های الاستیک بزرگ به ماده‌ای مورد توجه در صنعت تبدیل شده است. با توجه به خواص فیزیکی-شیمیایی منحصر به فردی که سرامیک اکسید بریلیوم دارد، از آن به طور گسترده‌ای در صنایع الکترونیک، هسته‌ای و آئرو دینامیک استفاده می‌شود. از جمله کاربردهای آن

Hexagonal^۱
Tetragonal^۲

تبادلی PBE است، شکل زیر را برای انرژی همبستگی-تبادلی دارا می‌باشد:

$$E_{XC}^{PBE0} = aE_X^{HF} + (1-a)E_X^{PBE} + E_C^{PBE} \quad (1)$$

که ضریب ترکیب $a=1/4$ به وسیله‌ی تئوری اختلال تعیین می‌شود.

تابعی انرژی DFT+U تصحیحی را به تابعی انرژی DFT استاندارد اضافه می‌کند که عبارت است از:

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + E_{Hub} - E_{dc} \quad (2)$$

اولین جمله سهم DFT استاندارد (LDA و یا GGA) در انرژی است. جمله‌ی دوم E_{Hub} جمله‌ی تصحیحی برهم کنش الکترون-الکترون است تا همبستگی الکترونی را به حساب بیاورد. E_{dc} تصحیح ناشی از دو بار به حساب آوردن اوربیتال‌های همبسته است. E_{Hub} و E_{dc} به ماتریس‌های اشغال اوربیتال‌های همبسته بستگی دارند.

محاسبات ساختار الکترونی اکسید برلیوم با استفاده از تابعی هیبریدی HSE انجام شده [۱] ولی تاکنون گزارشی مبتنی بر انجام محاسبات ساختار الکترونی BeO با استفاده از روش DFT+U و استفاده از تابعی هیبریدی PBE0 در دسترس نمی‌باشد. ما در این کارپهنای باند صحیح را ابتدا با استفاده از تابعی تبادلی-همبستگی هیبریدی PBE0 و در ادامه برای اولین بار با استفاده از تقریب هابارد به دست آوردیم. محاسبات تطابق خوبی با نتایج تجربی دارد.

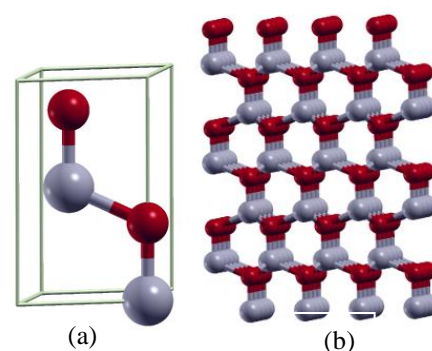
نتایج و بحث

ما برای محاسبات ساختار الکترونی از روش ابتدا به ساکن DFT و از بسته‌ی نرم افزاری کوانتوم اسپرسو [۸] استفاده کرده ایم. برای شروع محاسبات، ابتدا باید چگالی نقاط k مناسب در فضای وارون و همچنین انرژی جنبشی قطع بهینه به دست آوریم. برای یافتن مقادیر بهینه این پارامترها ثابت شبکه تعادلی را به ازای مقادیر مختلف پارامترها حساب کرده و با در نظر گرفتن مقدار نیروی باقیمانده بر روی اتم‌ها به اندازه کمتر از 0.0001 ، مقادیر بهینه به ازای مش‌بندی $10 \times 10 \times 6$ در فضای وارون و انرژی‌های قطع برای بسط تابع موج و چگالی به ترتیب برابر ۶۵ و ۵۲۰

شکل (۱) نشان داده شده است، ساختار وورتزایت^۳ با گروه فضایی $C6mc$ است که با ثابت‌های شبکه $a = 2/698 \text{ \AA}$ ، $a = 4/380 \text{ \AA}$ ، $c = 0.378$ مشخص می‌شود.

اکسید برلیوم به دلیل تراگیل بالا در بازه‌ی گسترده‌ای از طیف (از VUV تا IR) یک ماده‌ی اپتیکی مورد توجه است. پهنای باند تجربی آن 10.7 الکترون ولت است [۱].

اکسید برلیوم یک ماده‌ی پیزوالکتریک^۴ [۲] و پایروالکتریک^۵ است. تاکنون مطالعات تجربی و تئوری متعددی برای بررسی ساختار WBeO انجام شده است [۱، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷].

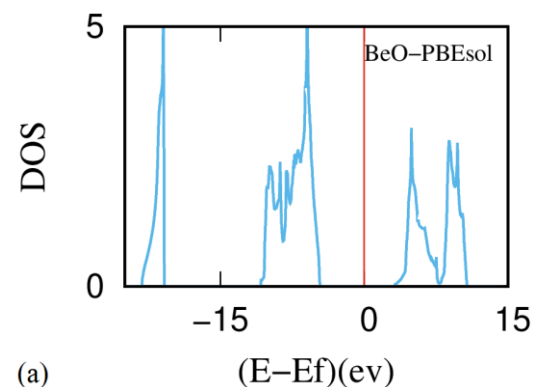
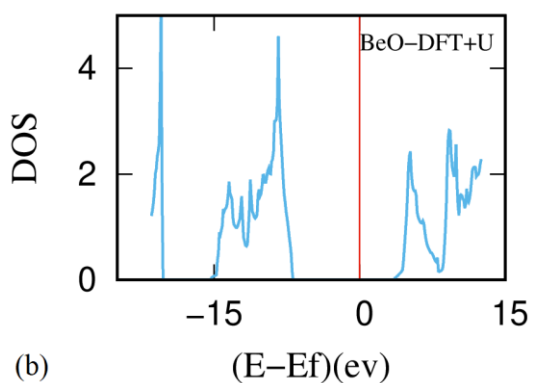
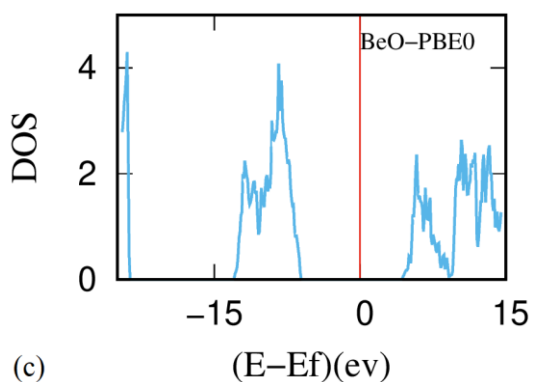


شکل ۱: ساختار کریستالی وورتزایت (a) و سلول واحد مربوط به آن (b). اتمهای برلیوم و اکسیژن به ترتیب با رنگ‌های قرمز و سفید مشخص شده‌اند. ثابت‌های شبکه‌های تجربی $a = 2/698 \text{ \AA}$ ، $a = 4/380 \text{ \AA}$ ، $c = 0.378$ می‌باشند.

بر طبق محاسبات پیشین پهنای باند ممنوعه، فضای باند بین باندهای ظرفیت و رسانش، حدوداً برابر $7/4$ الکترون ولت گزارش شده است که پایین‌تر از مقدار تجربی می‌باشد. تخمین پایین پهنای باند در دی‌الکتریک‌ها به دلیل استفاده از روش‌های چگالی موضعی طبیعی است. برای رفع این مشکل می‌توان از دو راه حل استفاده کرد: ۱- استفاده از تابعی‌های وابسته به اوربیتال از قبیل تابعی‌های هیبریدی ۲- به کار بردن تقریب هابارد.

تابعی‌های چگالی هیبریدی که شامل مقدار معینی از تبادلی هارتری-فوک هستند، بهبود بیشتری را نسبت به نتایج GGA نشان می‌دهند. تابعی هیبریدی PBE0 که بر پایه‌ی تابعی همبستگی-

۳ Wurtzite
۴ Piezoelectric
۵ Pyroelectric



شکل (۲): چگالی حالات الکترونی حاصل از محاسبات (a) PBEsol [۱]، (b) روش DFT+U و (c) PBE0.

همانطور که در شکل ۲ دیده می شود پهنای باند در نمودارهای b و c که به ترتیب از محاسبات DFT+U و PBE0 به دست آمده‌اند بزرگتر از پهنای باند نشان داده شده در نمودار a می باشند و تطابق خوبی با داده های آزمایشگاهی نشان می دهند. بنابراین در این مقاله ما توانستیم چگالی حالات الکترونی صحیح را برای اکسید بریلیوم به دست آوریم.

ریدبرگ حاصل شد. در ادامه با به کار بردن تابعی هیبریدی ثابت‌های تعادلی را به دست آوردیم (جدول ۱) و چگالی حالات آن (شکل ۲) را رسم کردیم. بر اساس محاسبه انجام شده، پهنای باند برابر $10/69$ الکترون ولت به دست آمد که تطابق بسیار خوبی با داده تجربی ($10/7$ الکترون ولت) داشت.

| | a (Å°) | c (Å°) | Bandgap (ev) |
|-----------|--------|--------|--------------|
| PBE0 | 2.6980 | 4.380 | 10.69 |
| DFT+U | 2.69 | 4.368 | 10.60 |
| PBEsol[9] | 2.6923 | 4.3714 | 7.9 |
| Exp[1] | 2.698 | 4.38 | 10.7 |

جدول ۱: ثابت های تعادلی a و c بر حسب آنگستروم و پهنای باند بر حسب الکترون ولت محاسبه شده به ازای تابعی های تبادل-همبستگی PBEsol، PBE0، مقدار آزمایشگاهی و همچنین مقدار محاسبه شده از روش DFT+U می‌باشد.

در ادامه برای محاسبات DFT+U از تابعی تبادل-همبستگی PBEsol و از مقادیر بهینه‌ی مش بندی $14 \times 14 \times 7$ در فضای وارون و انرژی های قطع برای بسط تابع موج و چگالی به ترتیب برابر 1000 و 100 ریدبرگ استفاده نمودیم. سپس با استفاده از مقادیر مختلف U به ازای ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹ برای اتم اکسیژن و با واهلش کامل سیستم، مقدار U بهینه را برابر ۸ به دست آوردیم. ثابت های تعادلی محاسبه شده (جدول ۱) و پهنای باند به دست آمده از این روش تطابق خوبی با داده ی تجربی داشت. چگالی حالات الکترونی در شکل ۲ رسم شده است. پهنای باند محاسبه شده از این روش برابر $10/60$ الکترون ولت بود.

نتیجه گیری

با توجه به اهمیت ویژه ی اکسید بریلیوم در صنعت، سعی کردیم تا پهنای باند صحیح را برای بلور اکسید بریلیوم به دست آوریم. بنابراین با استفاده از تابعی های وابسته به اوربیتال PBE0 و همچنین با استفاده از تقریب هابارد چگالی حالات الکترونی را برای هر دو محاسبه رسم کردیم. نتایج تطابق خوبی با داده‌های آزمایشگاهی داشت.

مرجع‌ها

-
- [1] Ivanovskii, A.L., Shein, I.R., Makurin, Y.N. *et al. Inorg Mater* **45**, 223 (2009). <https://doi.org/10.1134/S0020168509030017>
- [2] Y. Noel, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, et al., *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2002, vol. **65** No. 1, pp. 014 111- 014 120.
- [3] B. Soule de Bas, H. E. Dorsett, and M. J. Ford, *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 495(2003).
- [4] P. E. Van Camp and V. E. Van Doren, *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, 3385(1996).
- [5] B. Baumeier, P. Krüger, and J. Pollmann *Phys. Rev. B* **75**, 045323 (2007).
- [6] C. J. Park, S. G. Lee, Y. J. Ko, and K. J. Chang, *Phys. Rev. B* **59**, 13501 (1999).
- [7] V. Milman and M. C. Warren, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 241(2001).
- [8] Paolo Giannozzi *et al* , *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 395502 (2009).
- [9] سمیرا شیخی، محمود پیامی شبستر. بررسی بلور اکسید بریلیوم با استفاده از تابعی تبادل - همبستگی بهینه، کنفرانس فیزیک ایران ۱۴۰۰، دانشگاه صنعتی اصفهان.

بررسی اثر زمان لایه نشانی بر ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک آلومینیوم آلیش شده بر اکسید روی و محاسبه نیروی برهمکنش الکترون-فونون

شیراوند، مهدیه^۱؛ قبادی، نادر^۲

^۱گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ملایر

چکیده

در این مقاله لایه‌های نازک آلومینیوم آلیش شده بر اکسید روی بر زیر لایه شیشه‌ای به روش کندوپاش مغناطیسی فرکانس رادیویی لایه نشانی شده‌اند. اثر زمان لایه نشانی بر ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای ساختاری شامل اندازه متوسط بلورک ها، میکروکرنش، و چگالی دررفتگی به روش دبای شرر و پارامترهای اپتیکی شامل گاف نواری اپتیکی، اندیس گذار، پارامتر شیب و نیروی برهمکنش الکترون-فونون محاسبه شدند. همچنین گاف نواری اپتیکی و اندیس گذار بدون هیچ فرضی از ماهیت گذار از روش *DITM* (روشی که برا محاسبه گاف انرژی و اندیس گذار به ضخامت نیاز نمی باشد) محاسبه شدند. ماهیت گذار برای لایه‌های نازک آلومینیوم آلیش شده بر اکسید روی، گذار مجاز مستقیم را آشکار می‌کند.

واژه‌های کلیدی: لایه‌های نازک آلومینیوم آلیش شده بر اکسید روی، گاف انرژی، *DITM*، نیروی برهمکنش الکترون-فونون.

¹ Investigation of sputtered time on the structural and optical characterization of Al-doped ZnO thin films and calculating of the strength of the electron-phonon interaction

Mahdiyeh, Shiravand¹; Ghobadi, Nader²

¹Department of Physics, Faculty of Science, Malayer university, Malayer

ABSTRACT

In this work, Aluminum doped Zinc oxide thin films were deposited on a glass substrate by the RF-magnetron sputtering method. The influence of sputtered time on the structural and optical characteristics was examined. The structural parameter values such as the mean crystallite size, microstrain and dislocation density were determined by Debye Scherrer method and optical parameters such as the optical band gap energy, transition index, Urbach tail energy, steepness parameter and the strength of electron-phonon interaction were examined. the optical band gap and transition index without any presumption about transition natural were calculated from Derivation of Ineffective Thickness Method (DITM) that the nature of transition reveals direct allowed transition for all AZO thin films.

Keywords: AZO thin films, Optical band gap, Derivation of Ineffective Thickness Method (DITM), the strength of electron-phonon interaction.

مقدمه

جلب کرده اند در کنار مزیت های شناخته شده، لایه های نازک اکسید روی به علت مقاومت ویژه بالا، غیر پایداری و رسانندگی پایین بخصوص در دماهای بالا ترجیح داده نمی شوند بنابراین برای کاهش مقاومت ویژه و بهبود ویژگی های الکتریکی لایه های اکسید روی به وسیله مقدار کمی از عنصرهای گروه III جدول تناوبی آلیش می شوند [1-3]. در میان این مواد رسانای شفاف اکسیدی آلومینیوم آلیش شده بر اکسید روی (AZO) به علت ویژگی های جالبشان شامل مقاومت ویژه پایین¹⁰

در سال های اخیر، نیم رساناهای نانو ساختار به علت ویژگی های الکتریکی و اپتیکی یشان در مقایسه با نمونه های توده ای توجه بسیار زیادی به خود جلب کرده اند. لایه های نازک اکسید روی به علت ویژگی های جالبشان مانند گاف انرژی وسیع 3.37-3.35 الکترون ولت، عبور اپتیکی بالا در ناحیه مرئی، فاکتورهای جفت شدگی بالا توجه زیادی را برای بررسی به خود

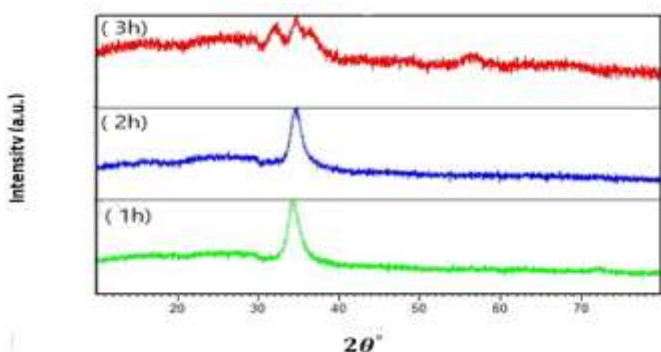
ویژگی‌های ساختاری لایه‌های نازک AZO به وسیله طیف سنج پراش اشعه ایکس اندازه‌گیری شدند. شکل (1) طیف XRD لایه‌های نازک AZO لایه نشانی شده با تغییر زمان لایه نشانی را نشان می‌دهد، الگوهای XRD برای لایه‌های نازک مورد مطالعه یک پیک پراش قوی در صفحه (002) در موقعیت $2\theta = 34.6^\circ$ آشکار می‌کنند. که بسیار به ساختار بلوری و ترتیب شش گوشه اکسید روی نزدیک است اندازه متوسط بلورک ها، میکروکرنش و چگالی دررفتگی برای صفحه (002) از رابطه دبای شرر به ترتیب از روابط زیر محاسبه شدند [8-10].

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta \cot \theta}{4} \quad (2)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3)$$

که در روابط بالا k ، λ ، β ، θ و D به ترتیب فاکتور شکل تقریباً معادل 0.9، طول موج اشعه ایکس، عرض در نصف ارتفاع حداکثر پیک (FWHM)، زاویه براگ پیک پراش و اندازه متوسط بلورک می‌باشند. با افزایش زمان لایه نشانی اندازه متوسط بلورک ها و FWHM به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابند، کاهش FWHM نشان می‌دهد که بلورینگی لایه‌های نازک AZO بهبود پیدا کرده است همچنین با افزایش زمان لایه نشانی کرنش شبکه ای و چگالی دررفتگی کاهش یافته اند که نشان دهنده حضور حداقل عیوب در لایه ها می باشند، نتایج به دست آمده در جدول (1) خلاصه شده است [8-10].



شکل 1: الگوهای XRD لایه‌های نازک AZO با تغییر زمان لایه نشانی

جدول 1: مقادیر XRD لایه‌های نازک AZO با تغییر زمان لایه نشانی

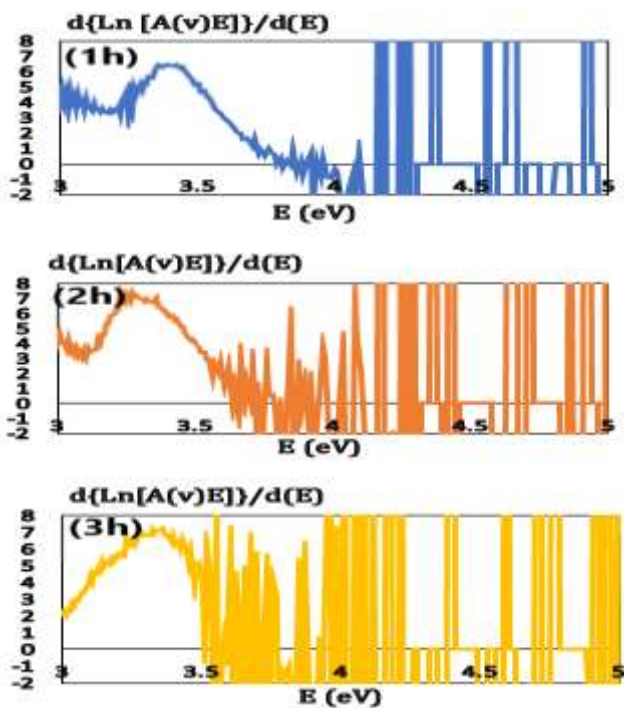
$\Omega \text{ cm}^{-4}$ ، رسانندگی الکتریکی بالا، پایداری شیمیایی، مکانیکی و گرمایی بسیار شناخته شده است. همچنین اندازه یونی Al^{3+} (\AA) 0.57 کوچکتر از اندازه یونی Zn^{2+} (\AA) 0.72 می باشد و کرنش های شبکه ای ناشی از آرایش کردن را به حداقل می رساند. به منظور به دست آوردن لایه های نازک AZO، روش های لایه-نشانی متنوعی وجود دارد که در این مقاله، لایه‌های نازک AZO با تغییر زمان لایه نشانی به روش کندوپاش مغناطیسی فرکانس رادیویی به علت انعطاف پذیری و توانایی برای لایه نشانی لایه ها تحت خلا، کنترل بر ترکیب لایه‌ها، استوکیومتری و چسبندگی خوب تهیه شده اند [4-7].

روش آزمایشگاهی

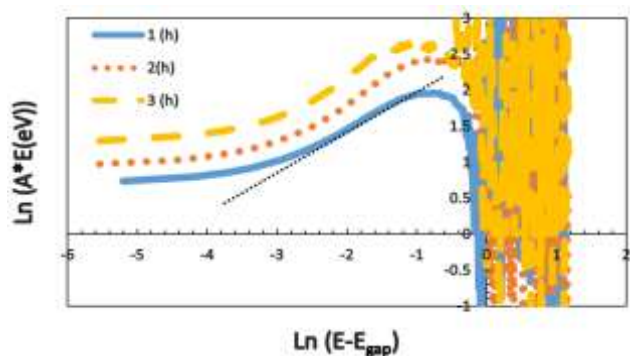
در این مقاله لایه های نازک آلومینیوم آرایش شده بر اکسید روی به وسیله فرآیند کندوپاش مغناطیسی فرکانس رادیویی تهیه شده اند. دیسک AZO با خلوص 99.9% با قطر 100 میلی متر به عنوان تارگت (کاتد) استفاده شده است. قبل از فرآیند لایه نشانی، زیرلایه های شیشه ای به مدت 20 دقیقه در حمام اولتراسونیک به وسیله استون و الکل اتیلیک به منظور از بین بردن ذرات چسبیده به سطوح به طور کامل تمیز شدند سپس در آب دیونیزه شسته شده و در هوای گرم و فشار بالا خشک شدند. سیستم شامل یک پمپ روتاری مکانیکی برای تولید خلأ پایین و یک پمپ توربو برای تولید خلأ بالا در محفظه لایه نشانی برای تولید پلاسما می باشد. زیر لایه ها در محفظه قرار گرفتند و محفظه به وسیله پمپ های روتاری و توربو تا فشار $2.8 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ خلأ شد سپس فشار محفظه با گاز آرگون با خلوص 99% به فشار $2.3 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ رسید (گاز آرگون به عنوان گاز کاری استفاده شده است). همه لایه های AZO با توان 100 وات تهیه شده اند. در کار حاضر لایه های نازک AZO با تغییر زمان لایه نشانی در زمان های 1، 2 و 3 ساعت لایه نشانی شده اند که ضخامت لایه ها به ترتیب 200، 440 و 720 نانومتر محاسبه شدند.

مطالعه ساختاری

گیری شده در حدود $\frac{1}{2}$ می‌باشد و گذار مجاز مستقیم برای لایه‌ها را نشان می‌دهد نتایج در جدول (2) لیست شده اند [11].



شکل 3: نمودار $d\{\ln[A(v)E]\}/d(E)$ بر حسب انرژی فوتون فرودی برای لایه‌ها با تغییر زمان لایه نشانی از 1 تا 3 ساعت

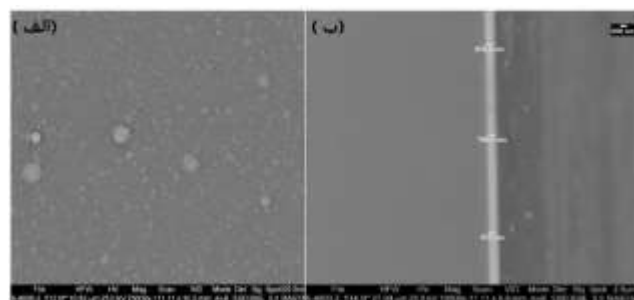


شکل 4: نمودار $\ln(AE)$ بر حسب $\ln(E - E_{gap})$ برای لایه‌ها با تغییر زمان لایه نشانی (بخش برون یابی خطی برای نمونه 1h مشخص شده است)

در ادامه کار در امتداد منحنی جذب و نزدیک به لبه گاف نواری اپتیکی، یک بخش نمایی وجود دارد که دنباله اورباخ نامیده می‌شود و به علت غیاب نظم بلندبرد می‌باشد و در مواد بی نظم ظاهر می‌شود. قاعده اورباخ با بازنویسی معادله (5) به صورت

| لایه | زمان نشانی | $2\theta(^{\circ})$ | $\beta(^{\circ})$ | D (nm) | d (Å) | ϵ | $\delta \cdot 10^{16}$ |
|------|------------|---------------------|-------------------|--------|-------|------------|------------------------|
| 1 | 1 (h) | 34.628 | 0.764 | 10.9 | 2.602 | 0.0106 | 0.841 |
| 2 | 2 (h) | 34.671 | 0.432 | 19.3 | 2.585 | 0.0060 | 0.268 |
| 3 | 3 (h) | 34.684 | 0.354 | 23.5 | 2.586 | 0.0048 | 0.181 |

شکل 2 (الف) تصویر SEM لایه و شکل 2 (ب) تصویر SEM مقطعی لایه در زمان لایه نشانی 3 ساعت را نشان می‌دهند که ضخامت لایه در حدود 720 نانومتر میباشد.



شکل 2: تصویر SEM لایه نازک AZO در زمان لایه نشانی 3 ساعت

مطالعه اپتیکی

به طور کلی گاف انرژی به نظم اتم‌ها در ساختار بلوری وابسته است. در کار حاضر برای محاسبه گاف انرژی لایه‌ها از روش DITM بهره گرفته شده است که در این روش با ساده سازی و مشتق‌گیری از رابطه (4) و رسم نمودار $\frac{d\{\ln[A(v)E]\}}{d(E)}$ بر حسب انرژی فوتون فرودی طبق آنچه در شکل (3) نشان داده شده است منحنی دارای یک ناپیوستگی در $E = E_{gap}$ می‌باشد.

$$A(v)hv = K(hv - E_{gap})^m \quad (4)$$

که $A(v)$ جذب و m اندیس گذار اپتیکی است که به ماهیت نوع گذار اپتیکی وابسته است (جزئیات بیشتر در منبع [11]). طبق آنچه در شکل (3) مشاهده می‌شود. با افزایش زمان لایه نشانی گاف انرژی کاهش یافته است [11]. نتایج در جدول (2) خلاصه شده است.

با استفاده از مقادیر گاف انرژی، اندیس گذار (m) می‌تواند به وسیله شیب بخش خطی $\ln(AE)$ بر حسب

| زمان لایه نشانی (ساعت) | $E_{\text{gap}}^{\text{DITM}}$ (eV) | (m) | E_{tail} (eV) | $\sigma \cdot 10^{-2}$ | $E_{\text{el-ph}}$ |
|---------------------------|--|-------|------------------------|------------------------|--------------------|
| 1 | 3.41 | 0.534 | 0.180 | 14.362 | 4.989 |
| 2 | 3.35 | 0.877 | 0.157 | 16.466 | 4.048 |
| 3 | 3.32 | 0.701 | 0.153 | 16.896 | 3.945 |

نتیجه گیری

1. با افزایش زمان لایه نشانی اندازه متوسط بلورک ها و $FWHM$ ، به ترتیب افزایش و کاهش یافته و بلورینگی لایه ها بهبود یافته است. همچنین چگالی دررفتگی کاهش یافته که نشان دهنده حضور حداقل عیوب در لایه ها می باشد.

2. با افزایش زمان لایه نشانی گاف انرژی کاهش یافته و ماهیت گذار اپتیکی برای لایه ها گذار مجاز مستقیم را نشان می دهد همچنین نیروی برهمکنش الکترون-فونون به علت کاهش انرژی اوربایک و کاهش عیوب و تهی جاها کاهش یافته است.

مرجع ها

- [1] B Sarma, D. Barman, B. K. Sarma; Applied Surface Science **479**, (2019) 786-795.
- [2] Y. Xia, P. Wang, G. He, M. Zhang, Sh. Shi, Y Liu, Z Sun; Surface & Coatings Technology **320**, (2017)34-38.
- [3] L. Wen, B. B.Sahu, H. R. Kim, J. G. Han; Applied Surface Science **473**,(2019) 649-656.
- [4] K. Lee, M. Wang, E. J. Kim, S. H. Hahn; Current Applied Physics **9**, (2009) 683-687.
- [5] I. Juhnveica, M. Masonkina, G. Mezinskis, A. Gabrene; Mater Sci Chem **31**,(2015) 33-8.
- [6] K.Samanta, P.B.hattacharya, R.S.Katiyar; J.Appl.Phys **108**, (2010) 3501-4.
- [7] Sh. F. Tseng; Applied Surface Science **448**, (2018) 163-167.
- [8] M. Wang, Q. Liu, G. Dong, Y. He, X. Diao; Electrochimica Acta **258**, (2017) 1336-1347.
- [9] M. Saravanakumar, S. Agilan, N. Muthukumarasamy; Int J Chem Tech Res **6**, (2014) 2941-5.
- [10] K. D. A. Kumar, S.Valanarasu, S.R. Rosario, V.Ganesh, M.Shkir, C.J.Sreelatha, S.AlFaify; Solid State Sciences **78**, (2018)58-68.
- [11] N. Ghobadi; J Master Sci: Master Electron **27**, (2016) 8951-8956.
- [12] L. Dejam, Sh. Solaymani, A. Achour, S. Stach, S. Talu, N. Beryani Nezafat, V. Dalouji, A. A. Shokri, A. Ghaderi; Chemical Physics Letters **719**, (2019) 78-90.
- [13] M. S. Bashar, R. Matin, M. Sultana, A. Siddika, M. Rahaman, M. A. Gafur, F. Ahmed; Journal of Theoretical and Applied Phys **14**, (2020)53-68.

معادله (6) و رسم نمودار $\ln A(v)$ بر حسب انرژی فوتون فرودی آنچه در شکل 5 نشان داده شده است به دست می آید.

$$A(v) = A_0 \exp(hv/E_{\text{tail}}) \quad (5)$$

$$\ln A(v) = \ln A_0 + hv/E_{\text{tail}} \quad (6)$$

اگر A_0 یک ثابت، hv انرژی فوتون فرودی و E_{tail} انرژی دنباله ای اوربایک می باشند. مقادیر محاسبه شده انرژی اوربایک با افزایش زمان لایه نشانی کاهش یافته است، نتایج در جدول (2) لیست شده اند [11,12].

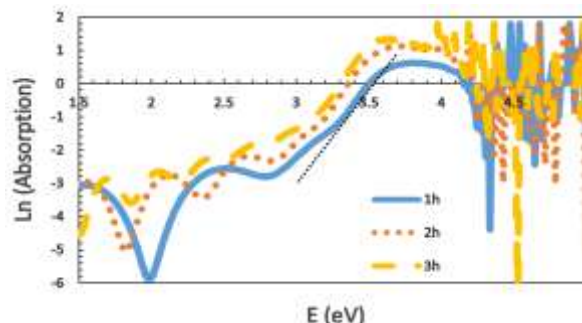
در ادامه پارامتر σ که توصیف کننده پهن شدگی لبه های جذب اپتیکی به علت برهم کنش الکترون-فونون است را می توان از رابطه زیر محاسبه کرد:

$$\sigma = \frac{k_B T}{E_u} \quad (7)$$

که k_B ثابت بولتزمن و T دمای مطلق کلون می باشد. مقادیر نیروی برهمکنش الکترون-فونون از رابطه زیر به دست می آیند:

$$E_{\text{el-ph}} = \frac{2}{3\sigma} \quad (8)$$

کاهش انرژی اوربایک با افزایش زمان لایه نشانی به علت کاهش حالت های جایگزیده و کاهش عیوب و تهی جاها به افزایش پارامتر σ و کاهش نیروی برهمکنش الکترون-فونون منجر شده است [13].



شکل 5: نمودار $\ln A$ بر حسب انرژی فوتون فرودی برای لایه ها با تغییر زمان لایه نشانی (بخش برون یابی خطی برای نمونه 1(h) مشخص شده است)

جدول 2: مقادیر اپتیکی محاسبه شده برای لایه های نازک AZO

سنتز چارچوب فلز-آلی Co-MOF با روش جدید

الکتروانباشت

صالحی، شیوا^۱؛ احسانی، محمدحسین^۲؛ آقازاده، مصطفی^۳

^۱دانشکده فیزیک دانشگاه سمنان، سمنان-روبروی پارک سوکان-پردیس شماره یک

^۲گروه فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان

^۳ پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران

چکیده

چارچوب های فلز-آلی مواد بلوری جدیدی هستند که از دسته‌ی مواد جامد و متخلخل به شمار می‌روند و کاربردهای فراوانی در زمینه های متنوعی دارند، از جمله استفاده از این مواد برای ساخت مواد فعال الکترودی در دستگاه های ذخیره کننده انرژی است. تا کنون روش های متفاوتی برای سنتز این مواد گزارش شده است. اما ما در این تحقیق برای اولین بار موفق شدیم ذرات چارچوب های آلی فلزی را بطور مستقیم با روش الکتروانباشت بر روی بستر الکتروود سنتز کنیم. اصلی ترین مزیت این روش نسبت به روش های دیگر، سنتز مستقیم مواد بر روی الکتروود است زیرا برای مصارف ذخیره انرژی حتما نیاز است که این مواد بر روی الکتروود ترسیب شده باشند. در این پژوهش با استفاده از روش الکتروانباشت، چارچوب فلز-آلی Co-MOF به طور مستقیم بر روی الکتروود ترسیب شد. آنالیز پراش اشعه ایکس برای مشخص شدن ساختار کریستالی نمونه و تست FT-IR جهت آشکار شدن نوع پیوند های نمونه گرفته شد. و جهت بررسی مورفولوژی تصویری با میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام گرفت. وازه های کلیدی: چارچوب های آلی فلزی، سنتز الکتروانباشت،

Synthesis of Metal-Organic-Framework (Co-MOF) by a novel Electrodeposition Method

Salehi, Shiva¹; Ehsani, Mohammad hosein²; Aghazadeh, Mostafa³

^{1,2} Department of Physics, Semnan University, Semnan,

³Institute of Nuclear Science and Technology, Tehran

Abstract

Metal organic frameworks which are solid and highly porous are new type of crystalline materials. They have different applications. They used as active electrode materials in energy storage devices. Different types of synthesis have been reported so far. We fabricate an innovative binder free metal organic framework Co-MOF by a novel and facial reductive electrodeposition method. One of the advantages of this method is its direct synthesis on electrode. The prepared Co-MOF had analyzed through X-ray diffraction and FT-IR. The result showed a crystalline structure and a good chemical binding in Co-MOF molecules. The Fe-SEM analyses indicated a flower like morphology of Co-MOF

Keywords: electrodeposition method, Metal organic frameworks

PACS No.

فلزی و لینکر های آلی تشکیل شده است. یون های فلزی به عنوان مراکز و لینکرهای آلی به عنوان اتصال دهنده ها، شبکه های بلوری تکرارشونده‌ی دو یا سه بعدی را تشکیل می‌دهند [2]. تخلخل بسیار بالا و در نتیجه ی آن، نسبت بالای سطح به حجم و اندازه یکنواخت تخلخل ها و تنوع بسیار زیاد این ترکیبات از خصوصیات بارز این مواد است. تنوع در نوع گزینش یون های

مقدمه

در سال های اخیر مواد چارچوب های آلی فلزی یا MOF به دلیل خواص منحصر بفردشان بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته اند [1]. این نوع مواد ساختارهای جامد، بلوری، نانو و متخلخل هستند که ساختمان مولکولی آنها از دو قسمت اصلی یون

¹ Metal Organic Framework

را دارند به این ترتیب بلورهای MOF تشکیل می‌شوند و بر روی سطح کاتد انباشته می‌شوند. مزیت اصلی سنتز کاتدی، تنوع در انتخاب یون فلزی و در نتیجه تنوع در مواد سنتز شده است. ما در این پژوهش چاقوب فلز-آلی Co-MOF را با روش الکتروانباشت بر روی الکتروود ترسیب کردیم. دلیل انتخاب این روش سنتز، ترسیب مستقیم محصولات بر روی بستر بود تا در پژوهش‌های بعدی بتوانیم از مواد فعال بر روی بستر کاتد به عنوان الکتروود در کاربردهای ابرخازنی استفاده کنیم. در روش‌های قدیمی متداول، محصولات نهایی به صورت پودر تهیه می‌شود و نیازمند پروسه‌های پیچیده دیگری است تا محصول بر روی الکتروود ترسیب و آماده سازی شود.

بخش تجربی

الف) آماده سازی نمونه Co-MOF

برای تهیه نمونه از واکنشگرهای نمک نیترات کبالت $\text{Co}(\text{NO}_3)_6\text{H}_2\text{O}$ و لینکر آلی پودر ترفتالیک اسید H_2BDC از هر کدام به اندازه یک میلی مول، در ۴۰ سی سی محلول DMF حل شد و توسط همزن مغناطیسی به مدت ۵ دقیقه همزده شد.

ب) سنتز نمونه Co-MOF

برای انجام مرحله سنتز از منبع تغذیه کمک گرفته شد. الکتروود استیل تمیز به عنوان کاتد و الکتروود کمکی گرافیت به آند و به دستگاه منبع تغذیه متصل شدند. دو الکتروود با فاصله ۱۰ سانتی متر داخل محلول قرار داده شدند. سپس بعد از برقراری جریان الکتریکی بین دو الکتروود و با تنظیم جریان الکتریکی مناسب ۰٫۷ آمپر بر سانتی متر مربع، ماده بنفش رنگ Co-MOF بر روی الکتروود استیل (کاتد) به صورت الکتروانباشت، ترسیب شد. محصول بعد از خشک شدن در دمای اتاق، جهت انجام آنالیز، نگه داشته شد.

مشخصه یابی

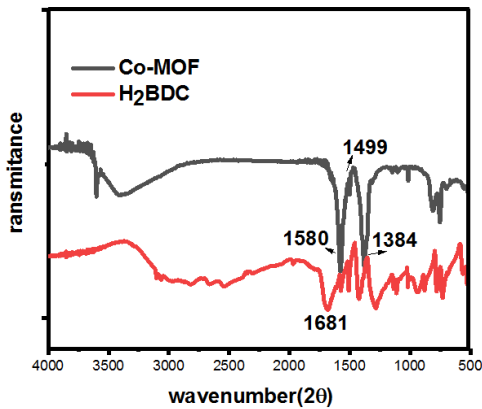
برای مشخص شدن الگو ساختار شبکه، از نمونه Co-MOF طیف پراش اشعه ایکس گرفته شد. همچنین برای تعیین نوع پیوندها و شناسایی گونه‌های شیمیایی، از نمونه آنالیز طیف سنجی

فلزی و لینکرها و روش‌های مختلف سنتز باعث بوجود آمدن انواع مختلفی از این دسته ساختارها شده است.

این نوع بلورها به دلیل ویژگیهای منحصر بفردشان دارای کاربردهای زیادی در حوزه‌های مختلف پژوهش از جمله در زمینه سنسورها، کاتالیستی و فوتوکاتالیستی، جداسازی و ذخیره گازها، پزشکی و دارویی، سلول‌های سوختی و الکتروشیمیایی دارند [3-5]. امروزه ساختارهای MOF در زمینه الکتروشیمیایی بخصوص در ساخت ابر خازن‌ها علاقه پژوهشگران را به خود جلب کرده است و مقالات زیادی در این زمینه چاپ شده است [6]. این مواد تاکنون با روش‌های متفاوتی از جمله هیدروترمال و سولوترمال [7]، روش ماکروبو [8]، میکانوشیمیایی [9] و سونوشیمیایی [10] سنتز شده‌اند. یکی دیگر از روش‌های جدید سنتز، روش الکتروانباشت می‌باشد که در این پژوهش از آن بهره گرفتیم.

سنتز چاقوب‌های آلی فلزی به روش الکتروانباشت، یک روش خاص، جدید و پربازده در انباشت مستقیم محصولات چاقوب‌الی فلزی بر روی بستر است. در این روش واکنش‌گرها در الکتروولیت حل می‌شوند و با برقراری جریان الکتریکی بین دو یا چند الکتروود یک محصول جامد در سطح الکتروود ترسیب می‌شود. ویژگی‌هایی که باعث مزیت سنتز الکتروانباشت با روش‌های دیگر سنتز است عبارتند از: کنترل داشتن بر روی محصولات در حال سنتز با تغییر جریان و ولتاژ کار، انباشت مستقیم محصول بر روی سطح کاتد، نظارت مستقیم بر روی محصول در حین انجام آزمایش، ساده بودن شرایط سنتز، ارزان بودن تجهیزات آزمایش و عدم نیاز به دما و فشار خیلی بالا یا پایین. در سنتز الکتروانباشت کاتیون فلزی به صورت نمک فلزی در محلول اصلی ریخته می‌شود. به این صورت که در این روش محلول به صورت ترکیبی از کلرید یا نیترات یون فلزی و مقدار معینی از لینکر آلی در الکتروولیت تهیه می‌شود. بعد از برقراری جریان بین دو الکتروود، ابتدا طی واکنش الکتروشیمیایی، در نزدیک سطح بستر کاتدی، مولکولهای آب احیا می‌شوند و باعث افزایش pH می‌شوند. با افزایش pH مولکول‌های آلی H^+ خود را از دست می‌دهند و سطح منفی آنها تمایل ترکیب با کاتیون فلزی محلول در الکتروولیت

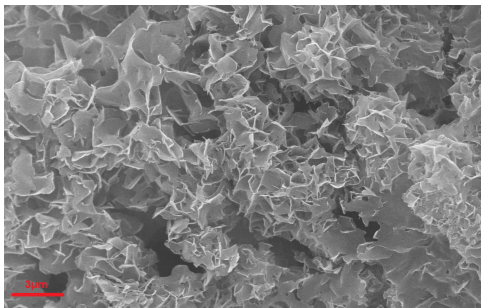
فلزی Co^{2+} با لینکر آلی BDC^{2-} است و در نتیجه نمونه Co-MOF با موفقیت سنتز شده.



شکل ۲) طیف مادون قرمز نمونه Co-MOF

تصویر برداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل ۳) تصویر SEM از نمونه Co-MOF را نشان می‌دهد. مورفولوژی منحصربفرد و ساختار سه بعدی بدست آمده مشابه ساختار Co-MOF گزارش شده در مقالات است [۱۶]. همچنین توزیع یکنواخت این ذرات حاکی از شرایط پایدار و مناسب سنتز است.



شکل ۳) تصویر SEM نمونه Co-MOF و نمودار توزیع اندازه ذرات

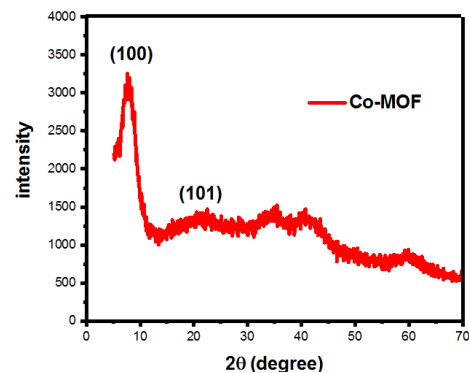
طیف سنجی پراش انرژی و طول موج اشعه ایکس

برای شناسایی عناصر موجود در نمونه از آنالیز EDX استفاده کردیم. شکل ۴) طیف سنجی پراش انرژی و طول موج اشعه ایکس را نشان می‌دهد. بر اساس داده‌های حاصل، که در جدول (۱) نشان داده شده است، نمونه از اتم‌های O ، C و Co با درصد وزنی به ترتیب ۱۹٫۷۱، ۳۶٫۰۱ و ۳۵٫۱۰ تشکیل شده بود و هیچ گونه اتم

تبدیل فوریه مادون قرمز گرفته شد. جهت آگاهی از مورفولوژی نمونه، تصویر برداری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام گرفت.

آنالیز پراش اشعه ایکس

برای تایید ساختار بلوری از نمونه پراش اشعه ایکس گرفته شد. شکل (۱) الگوی XRD نمونه را نشان می‌دهد. موقعیت پیک‌های نمونه در انطباق کامل با نمونه گزارش شده در مقالات را دارد [11,12] دو پیک اصلی نمونه در موقعیت‌های 8.9° و 19.6° قرار دارند که منطبق بر صفحات (100) و (101) است به علاوه دو پیک ضعیف دیگر در موقعیت‌های 33.4° و 42.1° مشاهده می‌شود [13].



شکل (۱) الگو پراش اشعه ایکس نمونه Co-MOF

طیف سنجی مادون قرمز

با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز نوع پیوندهای مراکز یونی به لینکرهای آلی در نمونه Co-MOF مشخص شد. در شکل (۲) الگوی طیف مادون قرمز نمونه خالص لینکر H_2BDC و نمونه سنتز شده Co-MOF را نشان می‌دهد. عدد موج در موقعیت cm^{-1} 1681 ($\text{C}=\text{O}$) که مربوط به لینکر آلی خالص است، در نمونه سنتز شده دیده نشد که حاکی از آن است که نمونه سنتز شده بدون لینکر خالص است. عدد موج در محدوده cm^{-1} 3340 مربوط به ارتعاشات کششی پیوند OH در مولکول آب است [14]. ارتعاشات نامتقارن و متقارن پیوندها در گروه عاملی $-\text{COO}-$ در حدود cm^{-1} 1580 و cm^{-1} 1384 قابل مشاهده است [15]. این گزارش‌ها بخوبی نشان‌دهنده‌ی برقراری پیوند موفق بین یون‌های

"Microporous and Mesoporous Materials"

(2020), doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110495.

[4] Y.Y. Tong, Y.F. Li, L. Sun, R. Yang, S. Zhang, Y. Fu, L. Cao, R. Chen, "The prominent photocatalytic activity with the charge transfer in the organic ligand for [Zn4O(BDC)3] MOF-5 decorated Ag3PO4 hybrids", *Separation and Purification Technology* (2020), doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117142

[5] X. Li, J. Zheng, Ch. He, Ke Wang, W. Chai, Y. Duan, B. Tang, Y. Rui, "MOF-derived CueC loaded with SnOx as a superior anode material for lithium-ion batteries" *Electrochimica Acta* **326** (2019) 134960

[6] W. Jiang, J. Pan, X. Liu, "A novel rod-like porous carbon with ordered hierarchical pore structure prepared from Al-based metal-organic framework without template as greatly enhanced performance for supercapacitor" *Journal of Power Sources*, **409** (2019) 13-23

[7] Y. Wang, X. Fu, T. Zhang, T. Xin, Ch. Lu, D. Yan, "Solvochemical syntheses and properties of europium metal organic framework with 1, 3-bis(carboxymethyl)imidazolium chloride ionic liquid" *Journal of Molecular Structure*, **1200** (2020) 127081

[8] Y Thi Dang, H.T. Hoang, H.C. Dong, K.-B. Thi Bui, L.H.T. Nguyen, T.B. Phan, Y. Kawazoe, T.L.H. Doan, "Microwave-assisted Synthesis of Nano Hf- and Zr-based Metal-Organic Frameworks for Enhancement of Curcumin Adsorption", *Microporous and Mesoporous Materials*, doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110064.

[9] D. Chen, J. Zhao, P. Zhang, S. Dai, "Mechanochemical Synthesis of Metal-organic Frameworks", *Polyhedron* (2019), doi.org/10.1016/j.poly.2019.01.024

[10] F. Parsa, M. Ghorbanloo, M.Y. Masoomi, A. Morsali, P.C. Junk, J. Wang, "Ultrasoundassisted synthesis and characterization of new metal-organic framework based on azobenzene-4,4-dicarboxylic acid: Precursor for the fabrication of Co3O4 nano-particles", *Ultrasonics Sonochemistry* (2018), doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.03.014

[11] Y. Jiao, J. Pei, D. Chen, Ch. Yan, Y. Hu, Q. Zhang, G. Chen, "Mixed-metallic MOF based electrode materials for high performance hybrid supercapacitors" *J. Mater. Chem. A*, **2017**, **5**, 1094

[12] J. Yang, P. Xiong, Ch. Zheng, H. Qiu, Mi. Wei, "Metal-organic frameworks: a new promising class of materials for a high performance supercapacitor electrode" *J. Mater. Chem. A*, 2014, DOI: 10.1039/c4ta04140b

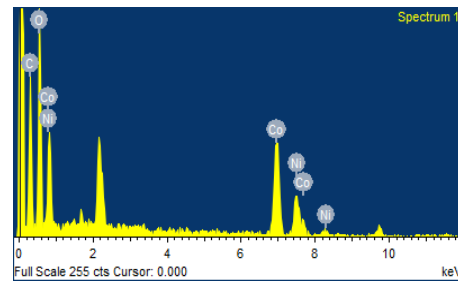
[13] M. Azadfalalah, A. Sedghi, H. Hosseini, "Synergistic effect of Ni-based metal organic framework with grapheme for enhanced electrochemical performance of supercapacitors" *Journal of Materials Science* (2019), doi.org/10.1007/s10854-019-01593-6

[14] J. Yang, P. Xiong, Ch. Zheng, H. Qiu, M. Wei, "Metal-organic frameworks: A new promising class of material for high performance supercapacitor electrode" *Journal of Materials Chemistry A*, DOI: 10.1039/x0xx00000x

[15] Y. Jiao, J. Pei, Ch. Yan, D.Chen, Y. Hu, G. Chen, "Layered Nickel metal-organic framework for high performance alkaline battery-supercapacitor hybrid deceives," *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **00**, 1-3

[16] D. O. Miles, D.Jiang, A. D. Burrows, J. E. Halls, F. Marken, "Conformal transformation of [Co(bdc)(DMF)] (Co-MOF-71, bdc = 1, 4-benzenedicarboxylate, DMF = N,N-dimethylformamide) into porous "electrochemically active cobalt hydroxid" **27**, (2013) 9-13

ناخالصی در نمونه مشاهده نشد حضور اتم های نیکل بدلیل بستر از جنس نیکل بود.



شکل ۴) طیف سنجی پراش انرژی و طول موج اشعه ایکس.

جدول ۱: نتایج حاصل از طیف سنجی پراش انرژی و طول موج اشعه ایکس

| عناصر | درصد وزنی | درصد اتمی |
|--------|-----------|-----------|
| کربن | ۳۵,۱۰ | 51.60 |
| اکسیژن | ۳۶,۰۱ | 39.73 |
| نیکل | ۹,۱۸ | 2.76 |
| کیالت | ۱۹,۷۱ | 5.91 |
| مجموع | ۱۰۰ | |

نتیجه گیری

ما در این پژوهش موفق شدیم نمونه Co-MOF با روش جدید الکتروانباشت سنتز کنیم. نمونه سنتز شده تحت آنالیز های XRD و FT-IR قرار گرفت. نتایج بخوبی تشکیل یک ساختار بلوری منحصربفرد مواد چارچوب های فلزی را نشان داد و آنالیز طیف سنجی مادون قرمز کوردینه شدن هسته فلزی با لینکر آلی را نشان داد. جهت بررسی مورفولوژی سطحی، نمونه تحت رویش با میکروسکوپ الکترونی قرار گرفت. نتایج ساختار سه بعدی و منحصربفردی را نشان داد این ساختار منحصربفرد ایده آل برای انتقال الکترونی در کاربرد های ابرخازنی است که در پژوهش های بعدی از این ساختار در ساخت ابرخازن ها بهره می گیریم. طیف سنجی پراش انرژی و طول موج اشعه ایکس، نمونه را عاری از هرگونه اتم ناخالصی نشان داد.

مرجع ها

- [1] D. Capková, M. Almási, T. Kazda, O. Čech, N. Király, P. Čudek, A.S.Fedorková, V. Hornebecq, "Metal-Organic Framework MIL-101(Fe)-NH2 as an Efficient Host for Sulphur Storage in Long-Cycle Li-S Batteries", *Electrochimica Acta*, doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136640
- [2] Y. Seo, P. A. Shinde, S. Park, S. Ch. Jun, "Self-assembled bimetallic cobalt-manganese metal-organic framework as a highly efficient, robust electrode for asymmetric supercapacitors", (2019), doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135327
- [3] P.B. So, H.T. Chen, C.H. Lin, "synthesis and particle size control of iron metal organic framework for diclofenac drug delivery",

تحلیل مبسوط ساختاری شرر و ویلیامسون-هال برای نانوبلورهای ZnSe:Cu-Mn سنتز شده توسط روش آبی - مایکروویو همراه

صرفه‌جو، مرضیه؛ سوری، داریوش؛ خضری پور، علیرضا

دانشگاه علوم پایه، گروه فیزیک، دانشگاه ملایر، ملایر

چکیده

نانوذرات سلنیدروی با آلیاژ مضعف یون‌های ناخالصی مس و منگنز به روش آبی در $pH=11.2$ سنتز شده و توسط امواج مایکروویو در زمان‌های مختلف تابش مایکروویو (۰ و ۶ دقیقه) رشد یافته‌اند. هدف از این مطالعه ارزیابی مقایسه‌ای متوسط اندازه بلورک‌ها در این نانوذرات است که با اندازه‌گیری‌های مستقیم میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) و همچنین از تحلیل مبسوط ساختاری پراش پرتو ایکس بدست آمده است. برای نمونه‌های سنتز شده، مشخصه‌هایی مانند چگالی دررفتگی (δ)، کرنش شبکه (ϵ)، اندازه نانوبلورک‌ها (D) و پهنای قله در نصف بیشینه ارتفاع ($FWHM: \beta_{hkl}$) با دو روش شرر و ویلیامسون-هال مورد ارزیابی قرار گرفته است. نتایج XRD تشکیل فاز نانو این نانوذرات را با اندازه‌ای در بازه $1/401$ تا $1/571$ نانومتر تایید کرده است.

Extended Williamson-Hall and Scherrer structural analysis for ZnSe: Cu-Mn nanocrystals synthesized by aqueous-microwave assisted method

Sarfehjou, Marziyeh; Souri, Dariush; Khezripour, Alireza

Faculty of Science, Department of Physics, Malayer University, Malayer

Abstract

Mn-Cu codoped ZnSe nanoparticles have been synthesized by aqueous method at pH of 11.2 were grown by microwave irradiation at different MWIR times (0 and 6 minutes); The purpose of this study is a comparative evaluation of the mean crystals size of these nanoparticles, which obtained from direct FESEM measurements and also from extended XRD structural analysis. For synthesized samples, characteristics such as dislocation density (δ), lattice strain (ϵ), size of nanocrystals (D) and full width at half maximum ($FWHM: \beta_{hkl}$) have been evaluated upon the Scherrer and Williamson-Hall methods. X-ray diffraction characterization has confirmed the formation of nano-phase with the particles size in the range of 1.401-1.571 nm.

PACS No. 61, 81

مقدمه

اندازه نانوبلورک‌ها، بلکه شکل و مورفولوژی ذرات نیز کنترل شود [۳]. از این رو تعیین اندازه بلورک‌ها و ویژگی‌های شبکه‌ای آن‌ها در تعیین ماهیت نیمرسانایی یک ماده و ویژگی‌های نوری آن نقش مهمی دارد که برای اندازه‌گیری آن‌ها، روش‌های مختلفی ارائه گردیده است و از جمله این روش‌ها می‌توان به روش‌های شرر [۴] و ویلیامسون-هال [۱] اشاره نمود. در روش شرر پهن شدگی قله‌ها ناشی از اندازه بلورک‌ها معرفی می‌شود که این معرفی، از نقایص این رهیافت است؛ اما رهیافت ویلیامسون-هال علاوه بر اندازه بلورک‌ها، کرنش‌های درون شبکه‌ای را نیز علت پهن شدگی قله‌ها می‌داند که با مطالعات صورت گرفته در زمینه پهن شدگی مطابقت دارد [۵,۶]. در این پژوهش، برای نانوذرات سنتز شده، با توجه به

امروزه پژوهش نیمرساناها یک موضوع بسیار مهم و در حال پیشرفت در سراسر جهان است [۱]. نانوذرات نیمرسانا با توجه به اندازه و نسبت بالای سطح به حجم‌شان ویژگی‌های منحصر بفردی دارند و از این میان، عناصر گروه‌های II-VI و III-VI و IV-VI گزینه‌های مناسبی برای ساخت نانوذرات نیمرسانا هستند و در طول سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند و کاربردهای زیادی از آن‌ها توسط پژوهشگران گزارش شده است [۲]. نقاط کوانتومی سلنیدروی از جمله مهم‌ترین نقاط کوانتومی نیمرساناها هستند که گاف انرژی آن‌ها با تغییر اندازه قابل کنترل است. بنابراین در سنتز نانوذرات بسیار مهم است که نه تنها

از عوامل تاثیرگذار بر پهنای قله‌های الگوی XRD، تغییرات اندازه نانو بلورک ها است. به عنوان مثال با افزایش اندازه نانو بلورک، ضمن افزایش زمان تابش مایکروویو، عرض کامل قله در نیم‌بیشینه شدت (β_{hkl}) زیاد می‌گردد؛ که طبق رابطه شرر برای اندازه نانو بلورک ها داریم [4]:

$$D_{hkl}^{SCH} = k\lambda / \beta_{hkl} \cos\theta_{hkl} \quad (1)$$

همچنین چگالی دررفتگی و کرنش شبکه نیز با بهره‌گیری از روابط زیر معرفی می‌گردد:

$$\delta^{SCH} = 15 \cos\theta_{hkl} / 4aD_{hkl}^{SCH} \quad (2)$$

$$\varepsilon^{SCH} = \beta_{hkl} / 4 \tan\theta_{hkl} \quad (3)$$

در روابط فوق k مربوط به نانو بلورک های با شکل کروی و دارای مقدار $0,۸۹$ ، λ طول موج تابشی پرتو ایکس و مقدار $1,۵۴۰۶ \text{ \AA}$ را دارد، θ_{hkl} زاویه پراش برحسب رادیان و a ثابت شبکه یا طول بردار بسیط در نانو بلورک های سلنیدروی کار حاضر بوده و مقدار آن برابر $5,28866 \text{ \AA}$ می‌باشد.

قابل ذکر است که براساس روابط ۱ تا ۳ محاسبات لازم برای قله‌ی اصلی در الگوی XRD (قله‌ی (۱۱۱) در شکل ۱) انجام شده و نتایج به طور کامل برای نمونه نوعی مورد بررسی در جدول (۱) آمده است. همچنین تصویر FESEM نانوذرات نوعی $ZnSe:Cu(0.1)Mn(0.1)$ ساختارهایی با شکل کروی و اندازه‌ای در حدود ۳ نانومتر را برای نمونه مورد بررسی نشان می‌دهد (شکل ۲).

آنالیز پیک‌های XRD، اندازه نانو بلورک های رشد یافته در نمونه-ها و همچنین چگالی دررفتگی و کرنش شبکه‌ای به دو روش شرر و ویلیامسون-هال تعیین شده‌اند.

روش آزمایشگاهی

نانوذرات ZnSe از واکنش بین منبع یون سلنیوم و منبع یون روی ساخته شده‌اند. منبع یون سلنیوم، ماده $NaHS_2$ است که موجودیت خارجی نداشته و در ابتدا از واکنش بین پودر سلنیوم و سدیم بوروهیدرید به عنوان احیاکننده به دست می‌آید. منبع یون روی نیز استات روی است و با حل کردن $0,2628$ گرم پودر استات روی در 75 میلی‌لیتر آب دیونیزه آماده می‌شود. می‌دانیم که آرایش نانوذرات، در تغییر یا بهبود خواص نیم‌رساناها موثر است؛ به همین منظور، در پژوهش حاضر به عنوان ناخالصی‌های موجود در شبکه، استات مس و پودر منگنز به ترتیب به عنوان منبع یون مس (حل مقدار $0,0478$ گرم پودر $CuSO_4$ در 50 میلی‌لیتر آب دیونیزه) و منگنز (حل مقدار $0,0760$ گرم پودر منگنز در 75 میلی‌لیتر آب دیونیزه) استفاده می‌شوند. در ادامه با توجه به درصد‌های ناخالصی مس و منگنز ($0,1\%$ معادل $0,1$ میلی‌لیتر) نمونه موردنظر در $pH=11.2$ با افزودن سدیم هیدروکسید و در حضور عامل پوششی تیوگلیکولیک اسید، تهیه شده است (pH مورد نظر با توجه به مرجع شماره [7] مبنی بر بهینه بودن خواص نوری نمونه‌ها در این بازیسیته، انتخاب شده است). نیمی از محلول آماده به مدت ۶ دقیقه تحت تابش مایکروویو جهت رشد نانوذرات حرارت داده می‌شود و نیم دیگر آن به‌عنوان نمونه بدون تابش حفظ خواهد شد. محلول نهایی سانتیفیوژ شده و نمونه‌های پودری تهیه شده به منظور بررسی خواص ساختاری توسط آنالیز XRD (Unisantis - XMD - 300, $CuK\alpha$, India) مورد استفاده قرار خواهند گرفت.

نتایج و بحث

آنالیز XRD با استفاده از روش شرر و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل ۲: تصویر FESEM نانوذرات سنتز شده در pH=11.2 بدون تابش میکروویو

آنالیز XRD در رهیافت ویلیامسون-هال

در ادامه برای تعیین اندازه دقیق نانو بلورک ها و همچنین کرنش شبکه‌ای از روش دقیق‌تر ویلیامسون-هال با ملاحظه همه قله‌های پراش استفاده شده است.

الگوهای پراش پرتو X نمونه‌ها با لحاظ منحنی انطباق به روش لورنتس (که به صورت منحنی با قله‌های مشخص روی الگوی XRD رسم شده است) در شکل ۱ به ترتیب برای نانوذرات سنتز شده در زمان‌های مختلف صفر و ۶ دقیقه ارائه شده‌اند.

رابطه زیر جهت معرفی رهیافت ویلیامسون-هال بوده و به درک بهتر مساله کمک می‌کند [1,8]:

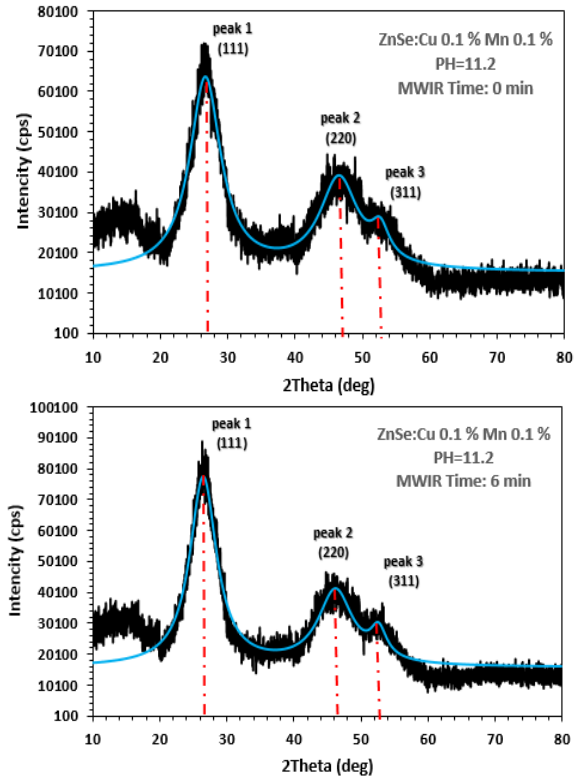
$$\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D^{W-H}} + 4\epsilon^{W-H} \sin \theta_{hkl} \quad (4)$$

حال اگر نمودارهای ویلیامسون-هال (شکل ۳) نمونه‌های مورد بررسی در این پژوهش در دو زمان صفر و ۶ دقیقه تابش میکروویو در نظر گرفته شوند، با توجه به رابطه (۴)، کرنش شبکه-ای و مقدار اندازه نانو بلورک ها را می‌توان به ترتیب از شیب خط نمودار $\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}$ برحسب $4 \sin \theta_{hkl}$ و از مقدار عرض از مبدا با استفاده از روابط ۵ و ۶ محاسبه کرد که مقادیر آن در جدول (۲) ذکر شده است.

$$\epsilon^{W-H} = \text{slope of the fitted line} / 4 \quad (5)$$

$$D^{W-H} = k\lambda / \text{y-axis intercept} \quad (6)$$

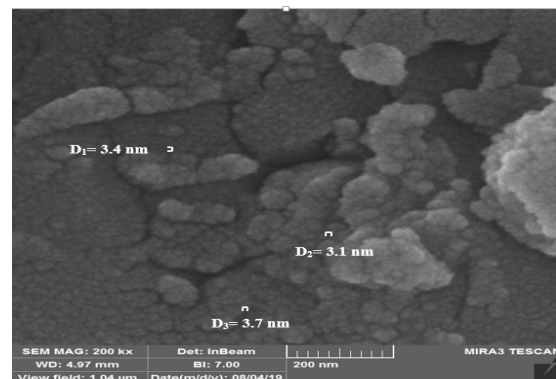
باید توجه کرد که مقادیر کرنش شبکه و چگالی دررفتگی نسبت به مقادیر معرفی شده در بخش شرر به طور معناداری کوچکتر می‌باشند. دلیل اصلی تفاوت نتایج را علیرغم مشابهت روند آن‌ها می‌توان به دقت بیشتر روش ویلیامسون-هال مرتبط کرد، چرا که در این روش همه قله‌های پراش در قالب یک نمودار مورد تحلیل یکپارچه قرار می‌گیرند [9].



شکل ۱: الگوهای XRD و منحنی انطباقی آن برای نانوذرات سنتز شده در زمان-های ۰ و ۶ دقیقه تابش میکروویو

جدول ۱: مقادیر موقعیت قله‌های پراش $(2\theta_{hkl})$ ، β_{hkl} ، اندازه نانوبلورک ها، چگالی دررفتگی و کرنش شبکه‌ای در روش شرر

| ZnSe: Cu 0.1 % Mn 0.1 % NCs | | | | | |
|-----------------------------|-----------------------|---------------------|----------------|--|------------------|
| MWIR time (min) | $2\theta_{hkl}$ (rad) | β_{hkl} (rad) | D^{SCH} (nm) | $\delta \times 10^{17}$ (line/m ²) | ϵ^{SCH} |
| 0 | 0.4667 | 0.1006 | 1.401 | 4.619 | 0.1058 |
| 6 | 0.4630 | 0.0895 | 1.574 | 3.659 | 0.0949 |

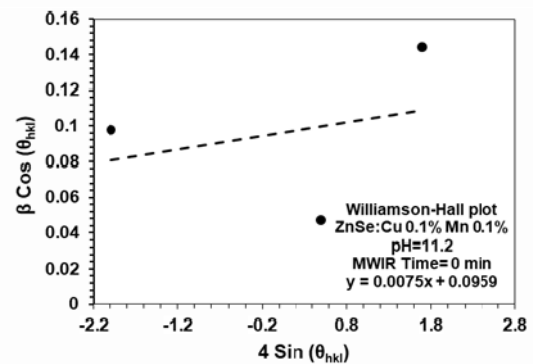
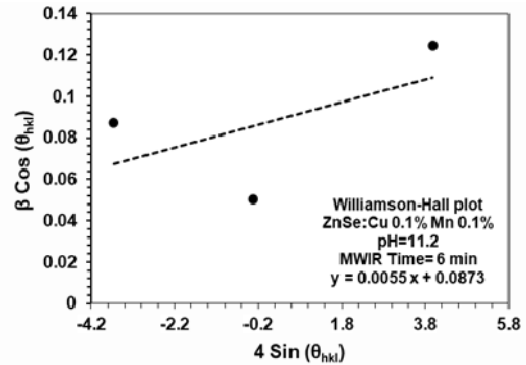


تواند به علت رشد نانو بلورها و ایجاد فرصت لازم برای انتظام اتمی در اثر گرمای مایکروویو باشد. البته باید به نزدیکی شعاع یونی مس و منگنز با روی هم توجه کرد تا تغییرات قابل توجهیه باشد.

(۲) الگوی XRD نمونه‌ها مؤید تشکیل نانو بلورهایی با ساختار مکعبی زینک بلند بوده و دارای بلورینگی مناسب می‌باشند.
(۳) نتایج نشان می‌دهد که بالاترین شدت قله‌های پراش (در تایید کمترین کرنش و چگالی دررفتگی شبکه‌ای) به نمونه‌ای اختصاص دارد که توسط تابش مایکروویو به مدت ۶ دقیقه حرارت داده شده است و این نمونه کیفیت بلوری بهتری دارد.

مرجع‌ها

- [1] V. D. Mote, Y. Purushotham and B. N. Dole; "Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles"; *Journal of Theoretical and Applied Physics* 6(1) (2012) 2251-7235.
- [2] Y.S. Liu, Y. Sun, P.T. Vernier, C.H. Liang, S.Y.C. Chong and M.A. Gundersen; "pH-sensitive photoluminescence of CdSe/ZnSe/ZnS quantum dots in human ovarian cancer cells"; *The Journal of Physical Chemistry C* 111, no. 7 (2007): 2872-2878.
- [3] سلیمی، نوشین و سوری، داریوش و قبولی، مهدی؛ «استتار و مطالعه اثرمدت زمان تابش مایکروویو بر زیست آزمون ضدباکتری نانو بلورهای سلنیدروی در حضور دو باکتری گرم مثبت استافیلوکوک اورئوس و باسیلوس سرئوس»؛ فصلنامه علمی پژوهشی علم و مهندسی سرامیک؛ دوره ۷، شماره ۳، پاییز ۱۳۹۷.
- [4] H.P. Klong, L.F. Alexander; "X-ray Diffraction Procedures for Crystalline and Amorphous Materials"; *New York: Wiley* (1954).
- [5] B. D. Cullity; Cullity, B. D.; "Elements of X-ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing"; *Addison-Wesley Publishing Company* 56-10137 (1956).
- [6] K. Venkateswarlu, M. Sandhyaran, T. A. Nellaippan, N. Rameshbabu; *Procedia Materials Science* (2014) 212-221.
- [7] D. Souri, M. Sarfehjou and A. R. Khezripour; "The effect of ambient temperature on the optical properties and crystalline quality of ZnSe and ZnSe: Cu NCs grown by rapid microwave irradiation"; *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29, No. 4 (2018) 3411-3422.
- [8] R. S. Mane and C. D. Lokhande; "Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films"; *Materials Chemistry and Physics* 65(1), (2000) 1-31.
- [9] M. G. Hajiabadi, M. Zamanian and D. Souri; "Williamson-Hall analysis in evaluation of lattice strain and the density of lattice dislocation for nanometer scaled ZnSe and ZnSe:Cu particles"; *Ceramics International* 45(11) (2019) 14084-14089.



شکل ۳: نمودارهای ویلیامسون-هال نانو بلورهای ZnSe:Cu(0.1%) Mn(0.1%) سنتز شده در pH=11.2 و زمان‌های تابش مایکروویو صفر (عدم تابش مایکروویو) و ۶ دقیقه (تحت تابش مایکروویو)

جدول ۲: نتایج محاسبات مشخصات ساختاری به روش ویلیامسون-هال برای نمونه سنتز شده در زمان‌های مختلف تابش مایکروویو و pH=11.2

| ZnSe: Cu 0.1 % Mn 0.1 % NCs | | | | | | | |
|-----------------------------|-------|----------------|-----------------------|---------------------|----------------|--|------------------|
| MWIR time (min) | Peaks | Miller indices | $2\theta_{hkl}$ (rad) | β_{hkl} (rad) | D^{W-H} (nm) | $\delta \times 10^{17}$ (line/m ²) | ϵ^{W-H} |
| 0 | 1 | (111) | 0.4667 | 0.1006 | 1.430 | 4.460 | 0.0075 |
| | 2 | (220) | 0.8126 | 0.1569 | | | |
| | 3 | (311) | 0.9152 | 0.0526 | | | |
| 6 | 1 | (111) | 0.4630 | 0.0895 | 1.571 | 3.678 | 0.0055 |
| | 2 | (220) | 0.8077 | 0.1353 | | | |
| | 3 | (311) | 0.9164 | 0.0562 | | | |

نتیجه‌گیری

(۱) میزان کرنش شبکه و چگالی دررفتگی در دو رهیافت مورد مطالعه، زمانی که نمونه تحت تابش پرتو مایکروویو قرار می‌گیرد، در مقایسه با نمونه عادی، اندکی کاهش می‌یابد که می‌

مشخصه‌یابی مقایسه‌ای فیلم‌های نازک اکسید قلع آلییده شده با بیسموت نهشته شده با تکنیک‌های

پوشش دهی غوطه‌وری و چرخشی سل-ژل

صیادزاد ، ساحره ؛ اسمعیلی قدسی ، فرهاد

گروه فیزیک دانشکده علوم دانشگاه گیلان، آزمایشگاه تحقیقاتی ماده چگال، آزمایشگاه سل-ژل

چکیده

در این پژوهش، اثر تکنیک‌های پوشش‌دهی غوطه‌وری و چرخشی سل-ژل روی خواص ساختاری، مورفولوژی، عنصری و اپتیکی فیلم‌های نازک اکسید قلع آلییده شده با بیسموت ($SnO_2:Bi$) نهشته شده روی بسترهای شیشه‌ای کورنینگ مورد مقایسه قرار گرفته است. پس از هر بار فرایند نهشت، نمونه‌ها در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس خشک سازی شدند. پس از ۱۵ بار تکرار فرایند، نمونه‌های تهیه شده به مدت یک ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند. با استفاده از اندازه‌گیریهای $GIXRD$ ، $FESEM$ ، EDX و $Uv-Visible$ خواص ساختاری، مورفولوژی، عنصری و اپتیکی فیلم‌های نازک مورد بررسی قرار گرفتند. به منظور شناسایی دقیق از سل تهیه شده، همچنین آنالیز XRD از نمونه پودری تهیه شده با روش سل-ژل انجام پذیرفت. نتایج نشان می‌دهد که تکنیک پوشش‌دهی سبب تغییر قابل مشاهده در مورفولوژی و طیف تراکسیل فیلم‌های نازک اکسید قلع آلییده شده با بیسموت شده، در حالیکه روی خواص ساختاری و عنصری آن تاثیر نداشته است. همچنین نتایج آنالیز ساختاری نشان می‌دهد، در حالیکه فیلم‌های نازک تهیه شده با دو تکنیک پوشش‌دهی غوطه‌وری و چرخشی دارای ساختار آمورف بوده، نمونه پودر تهیه شده از سل دارای ساختار بلوری با فاز چهار گوش روتایل متعلق به گروه فضایی $P4_2/mnm$ می‌باشد.

واژه های کلیدی: سل-ژل، اکسید قلع آلییده شده با بیسموت، فیلم های نازک، مورفولوژی.

Comparative characterization of bismuth-doped tin oxide thin films deposited by sol-gel spin and dip coating techniques

Sayyadzad, Sahereh; Esmacili Ghodsi, Farhad

Department of Physics, University of Guilan, Rasht

Abstract

In this study, the effect of sol-gel spin and dip coating techniques on the structural, morphological, elemental, and optical properties of bismuth-doped tin oxide ($SnO_2:Bi$) thin films deposited on Corning glass substrates have been compared. After each deposition process, the samples were dried at 120 °C. After 15 times repeating the process, the prepared samples were annealed at 500 °C for one hour. The structural, morphological, elemental, and optical properties of thin films were investigated using $GIXRD$, $FESEM$, EDX and $Uv-Visible$ measurements. In order to accurately identify the prepared sol, XRD analysis was also performed on the powder sample prepared by the sol-gel method. The results show that the coating technique causes a visible change on morphology and transmittance spectrum whereas they do not affect its structural and elemental properties. Also, the structural analysis shows while the thin films prepared with two spin and dip coating techniques have an amorphous structure, the powder sample prepared from sol has a crystalline structure with a tetragonal rutile phase belongs to the spatial group of $P4_2/mnm$.

Keywords: Sol-Gel, Bismuth-Doped Tin Oxide, Thin Films, Morphology.

مقدمه

دیویدهای گسیل کننده نور، نمایشگرهای صفحه تخت، پنجره‌های هوشمند، آینه‌های گرمایی، فوتوکاتالیستها و حسگرهای گازی ایفا کرده است [۱]. خواص نانوساختار اکسید قلع را می‌توان به کمک روش‌های متنوعی از جمله آلیش، نهشت روی بسترهای گوناگون، فرآیند بازپخت در دماهای مختلف و ... بهبود داد.

اکسید قلع از جمله اکسیدهای نیم رسانای شفاف می‌باشد که به علت خواص اپتیکی و الکتریکی مطلوبی که از خود بروز می‌دهد، در سالهای اخیر نقش پررنگی در توسعه فناوری‌های نانو همچون ساخت ابزارهای نوری شامل سلول‌های خورشیدی،

بمدت ۹۰ دقیقه تحت دمای °C ۴۰ تا °C ۵۰ قرار داده تا سنتز صورت گیرد. پس از حدود ۲۴ ساعت، سل آماده نهشت شد. برای تهیه نانو ساختارهای پودری شکل از $\text{SnO}_2:\text{Bi}$ ، ابتدا سل تهیه شده از $\text{SnO}_2:\text{Bi}$ را به کمک قطره چکان روی بسترهای شیشه ای کورنینگ ریخته تا لایه ضخیم از مواد روی بسترها را ببوشاند. پس از آن، بسترها را ابتدا به مدت ۲۰ دقیقه در دمای °C ۱۲۰ و سپس، تحت دمای °C ۵۰۰ به مدت یک ساعت قرار دادیم. در پایان، به کمک لبه یک جسم تیز همچون کاتر، سطح زیر لایه های شیشه ای خراشیده شد تا نمونه‌های پودری تهیه و جمع آوری گردند.

به منظور ساخت فیلم‌های نازک، از تکنیک‌های پوشش‌دهی غوطه‌وری و چرخشی دو نمونه متفاوت استفاده نمودیم. فیلم‌ها بعد از هر بار نهشت با هر دو تکنیک، به مدت ۲۰ دقیقه در داخل آون با دمای °C ۱۲۰ خشک‌سازی شدند و در پایان فرایند، همه فیلم‌ها به مدت یک ساعت تحت دمای °C ۵۰۰ تحت عملیات باز پخت قرار گرفتند.

آنالیز روی نمونه پودری و نمونه‌های فیلم نازک

آنالیزهای XRD و GIXRD با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل PW1730 ساخت شرکت فیلیپس با لامپ $\text{Cu-K}\alpha$ (تحت طول موج $\lambda=1/54.056 \text{ \AA}$)، فیلتر نیکل و ولتاژ ۴۰ kV، جهت تعیین میانگین اندازه نانوپودرها و تحلیل ساختار بلوری فیلم‌ها انجام گرفت. بررسی بلورشناسی در روش XRD از نمونه پودری نشان می‌دهد که این نمونه دارای ساختار بلوری با فاز چهارگوش روتایل متعلق به گروه فضایی $P4_2/mnm$ می‌باشد. مطابق شکل ۱، قله هایی که در محدوده ۱۰ تا ۸۰ درجه پدیدار گشته‌اند، با شماره کارت استاندارد JCPDS: 01-077-0452 مربوط به ترکیب اکسید قلع با ثوابت شبکه $a=b=4.7552 \text{ \AA}$ و $c=3.71992 \text{ \AA}$ ، تطابق خوبی نشان می‌دهند [۴]. گرایش اندک به سوی زوایای پراش کوچکتر به معنای انبساط شبکه و جایگزین شدن یونهای بزرگتر Bi^{3+} با شعاع 0.96 \AA بجای یونهای Sn^{4+} با شعاع 0.71 \AA ، می باشد. اندازه بلورک به کمک رابطه شرر $D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$ تخمین زده شده است. مطابق جدول ۱، اندازه بلورک برای اکسید قلع خالص روی صفحه (۱۱۰)، حدود ۱۹ nm تخمین

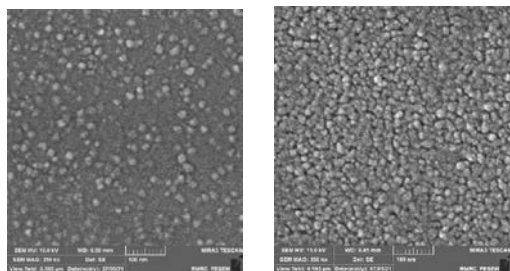
پژوهشهای بیشماری نشان می‌دهد که آرایش اکسید قلع در ساخت فیلم‌های نازک منجر به کاهش دانه‌ها و در نتیجه افزایش سطح موثر فیلم می‌شود [۱-۳]. همچنین، نشان داده شده است که افزودن بیسموت به اکسید قلع به‌عنوان آلاینده منجر به افزایش رسانندگی و پایداری آن می‌شود [۲]. امروزه، سنتز انواع نانو ساختارها با روش سل ژل به عنوان یک فرآیند نوین جهت تهیه مواد با خلوص بالا و تولید در دمای پایین و همچنین سهولت در انجام آزمایش، گسترش بسیاری پیدا کرده است [۳]. در این پژوهش، خواص ساختاری، مورفولوژی، عنصری و اپتیکی فیلم‌های نازک اکسید قلع آلاینده با بیسموت ($\text{SnO}_2:\text{Bi}$) که با روش سل ژل تهیه و با استفاده از تکنیک‌های پوشش‌دهی غوطه‌وری و چرخشی نهشته شده است را مورد مقایسه قرار خواهیم داد. ابتدا سل $\text{SnO}_2:\text{Bi}$ را تهیه نمودیم. بخشی از سل را برای تهیه فیلم نازک و بخشی دیگر را برای تهیه نمونه پودری بکار بردیم. سپس، سل تهیه شده را تحت خشک‌سازی قرار داده تا نمونه پودری $\text{SnO}_2:\text{Bi}$ بدست آید و به عنوان نانو ساختارهای راهنما جهت تایید الگوهای سازگار از پیش موجود مورد استفاده قرار گیرند. پس از آن، دو نمونه متفاوت از فیلم‌های نازک $\text{SnO}_2:\text{Bi}$ را، با استفاده از تکنیک‌های پوشش‌دهی غوطه‌وری و چرخشی تهیه کردیم. پس از نهشت، با استفاده از آنالیزهای گوناگون، همانند پراش پرتو ایکس فرود خراشان (GIXRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پاشندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) و طیف‌نمایی مری-فرابنفش (Uv-Visible) خواص ساختاری، مورفولوژی، عنصری و اپتیکی فیلم‌های نازک $\text{SnO}_2:\text{Bi}$ نهشته شده با تکنیک‌های پوشش‌دهی غوطه‌وری و چرخشی را مورد مقایسه قرار دادیم.

تهیه سل $\text{SnO}_2:\text{Bi}$

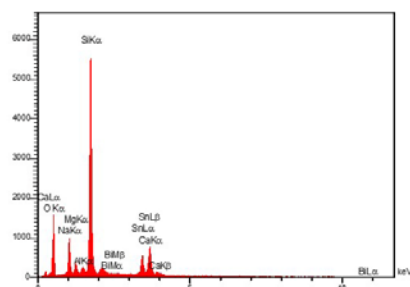
یکی از مهمترین مراحل در ساخت فیلم‌های نازک، تهیه سل مناسب می‌باشد که تاثیر مهمی در کیفیت و پایداری فیلم‌های نازک دارد. برای تهیه ۲۰ میلی لیتر از پیش ماده ۰/۷ مولارته با آرایش ۵٪ از بیسموت، ابتدا، ۳/۱۵۸ گرم از کلرید قلع ۲ آبه را در ۲۰ میلی لیتر از ۲-متوکسی اتانول حل کردیم. سپس، مقدار ۰/۱۳۶ گرم بیسموت به آن اضافه کرده و بمنظور داشتن یک سل پایدار و شفاف، چند قطره از اسید هیدروکلریدریک را به آن افزوده و

دارای ساختار آمورف (بی شکل) می‌باشد. عدم تشکیل ساختار بلوری ساختار فیلم نازک $\text{SnO}_2:\text{Bi}$ به علت ضخامت کم فیلم‌های نازک (کمتر از ۲۰۰ nm) در نمونه‌های تهیه شده می‌باشد.

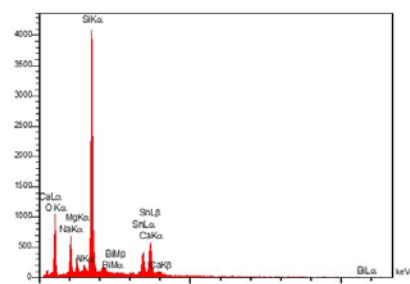
رویش پرتوی الکترونی روی سطح نمونه به کمک میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) مدل Mira 3- XMU صورت گرفته است. تصاویر FESEM حضور نانودانه‌های شبه کرووی $\text{SnO}_2:\text{Bi}$ با قطر تقریبی حدود ۲۰ nm را که به طور همگن و یکنواخت در سرتاسر سطح فیلم نازک پخش شده‌اند، تأیید می‌کنند. مطابق شکل ۳، نانودانه‌ها روی سطح فیلم نمونه پوشش یافته با تکنیک چرخشی نسبت به نمونه غوطه‌وری دارای تراکم و یکنواختی بیشتر بوده و سطح پیکده‌تری را ایجاد کرده است. حضور نانودانه‌ها در آنالیز FESEM را می‌توان به مجموعه فازهای ضعیفی نسبت داد که به عنوان قله‌های مشخصه در نقش پراش پرتو ایکس، با شدت کمی ظاهر شده‌اند.



شکل ۳: تصاویر SEM برای نمونه‌های غوطه‌وری (چپ) و چرخشی (راست) از فیلم‌های نازک $\text{SnO}_2:\text{Bi}$



شکل ۴: طیف پاشندگی انرژی پرتو ایکس برای نمونه غوطه‌وری $\text{SnO}_2:\text{Bi}$

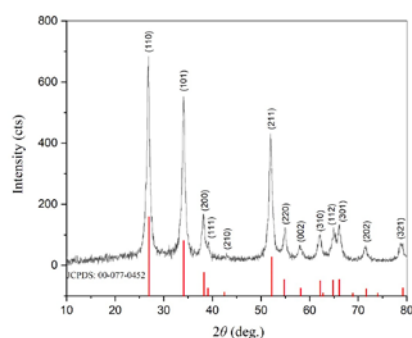


شکل ۵: طیف پاشندگی انرژی پرتو ایکس برای نمونه چرخشی $\text{SnO}_2:\text{Bi}$

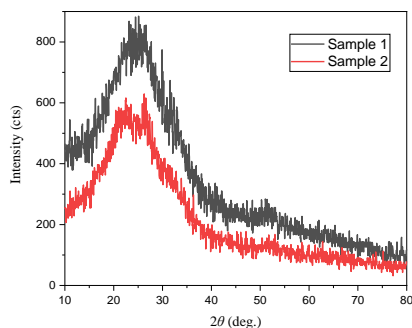
زده می‌شود [۵]؛ در حالیکه برای حالت آلانیده با بیسموت، معادل با ۱۶/۱۵ nm محاسبه شده است. در حقیقت، برهمکنش میان اتمهای Bi با SnO_2 تا حدی مانع از باز بلورینگی می‌گردد و این پدیده خود را به صورت کاهش شدت قله‌ها نمایان می‌سازد. این کاهش به نوبه خود منجر به افزایش β و در نتیجه کوچک شدن D می‌شود.

جدول ۱- مشخصات قله اول پراش برای نمونه پودری $\text{SnO}_2:\text{Bi}$

| (hkl) | 2θ (°) | Intensity (cts) | FWHM (°) | d (Å) | D (nm) |
|-------|---------------|-----------------|----------|---------|----------|
| (۱۱۰) | ۲۶/۱۶ | ۶۸۶/۴۴ | ۰/۵۰۵ | ۳/۳۷۸ | ۱۶/۱۵ |



شکل ۱: الگوی XRD نرمال روی نمونه پودری $\text{SnO}_2:\text{Bi}$



شکل ۲: الگوی GIXRD برای نمونه‌های فیلم نازک $\text{SnO}_2:\text{Bi}$ پوشش‌یافته با تکنیک‌های غوطه‌وری (نمونه ۱) و چرخشی (نمونه ۲).

مطابق با شکل ۲، بررسی ساختار بلوری فیلم‌های نازک تهیه شده با استفاده از آنالیز پراش پرتوی ایکس فرود خراشان (GIXRD) نشان می‌دهد که هرچند یک جهت‌گیری ضعیفی در راستای (۱۱۰) ایجاد شده اما نمونه‌های فیلم نازک به مانند نمونه پودری، دارای ساختار بلوری نیستند. لذا ساختار فیلم نازک $\text{SnO}_2:\text{Bi}$ تهیه شده به روش سل-ژل و با بهره‌گیری از تکنیک‌های نهشت غوطه‌وری (نمونه ۱) و چرخشی (نمونه ۲)

آبی است. این به مفهوم گاف انرژی بزرگتر در تکنیک غوطه‌وری است که به علت کاهش اندازه دانه‌ها می‌باشد.

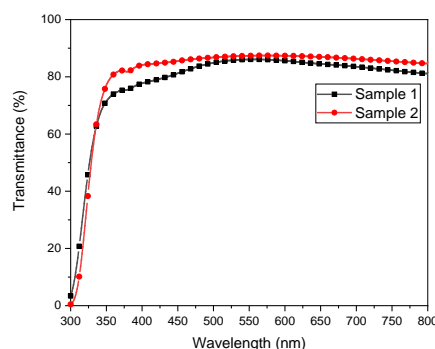
نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تاثیر تکنیک پوشش‌دهی غوطه‌وری و چرخشی سل-ژل روی خواص ساختاری، مورفولوژی، عنصری و اپتیکی فیلم‌های نازک اکسید قلع آلاینده شده با بیسموت ($\text{SnO}_2:\text{Bi}$) نهشته شده روی بسترهای شیشه‌ای کورنینگ مورد مقایسه قرار گرفته است در بررسی بلورشناسی نمونه پودری با آنالیز XRD یک ساختار بلوری با فاز چهارگوش روتایل مشاهده گردید. اندازه بلورک روی صفحه (۱۱۰) شدیدترین بازتاب را داشت. همچنین، بررسی بلورشناسی در آنالیز GIXRD نشان داد که ساختار فیلم نازک $\text{SnO}_2:\text{Bi}$ پوشش‌یافته با تکنیک‌های نهشت غوطه‌وری و چرخشی دارای ساختار آمورف (بی شکل) می‌باشد. بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها با استفاده از تصاویر FESEM حضور نانو دانه‌های شبه کروی $\text{SnO}_2:\text{Bi}$ با قطر تقریبی حدود ۲۰ nm که به طور همگن و یکنواخت در سرتاسر سطح فیلم پخش شده‌اند را تأیید نمود. سطح فیلم در نمونه پوشش‌یافته با تکنیک چرخشی نسبت به غوطه‌وری دارای تراکم بیشتری از نانو دانه‌ها بود که به مفهوم یکنواختی بهتر در فیلم‌های تهیه شده با تکنیک چرخشی است. به کمک طیف‌های پاشندگی EDX، حضور عناصر قلع، اکسیژن و بیسموت در فیلم‌های نازک تأیید گردید. میزان تراگسیل در نمونه پوشش‌یافته با تکنیک چرخشی نسبت به غوطه‌وری بیشتر بوده است.

مرجع‌ها

- [۱] M. Benelmekki and A. Erbe, (2019), "Chapter 1 - Nanostructured thin films—background, preparation and relation to the technological revolution of the 21st century", *Frontiers of Nanoscience*, **14**, 1-34.
- [۲] L. P. Chikhale, et al., (2014), "Effect of Bi doping on structural, morphological, optical and ethanol vapor response properties of SnO_2 nanoparticles", *Materials Science in Semiconductor Processing*, **27**, 121-129.
- [۳] F. E. Ghodsi and J. Mazloom, (2012), "Optical, Electrical and Morphological Properties of P-Type Mn-Doped SnO_2 Nanostructured Thin Films Prepared by Sol-Gel process", *Applied Physics A*, **108**, 693-700.
- [۴] M. S. Park, Y. M. Kang, G. X. Wang, S. X. Dou and H. K. Liu, (2008), "The Effect of Morphological Modification on the Electrochemical Properties of SnO_2 Nanomaterials", *Advanced Functional Materials*, **18**, 455-461.

طیف‌های پاشندگی پرتوی ایکس (EDX) مطابق با شکل‌های ۴ و ۵، حضور عناصر قلع، اکسیژن، بیسموت و همچنین عناصر سازنده بستر شیشه‌ای همچون سیلیسیم، کلسیم، منیزیم و آلومینیم را تأیید می‌کنند. این آنالیز نشان می‌دهد که میزان قلع و بیسموت موجود در فیلم‌های نازک نهشته شده با تکنیک غوطه‌وری و چرخشی تفاوت محسوسی نشان نمی‌دهد که بیانگر عدم وابستگی عنصری به تکنیک نهشت می‌باشد. تغییر شدت اکسیژن را می‌توان به تفاوت ضخامت فیلم‌های تهیه شده با دو تکنیک غوطه‌وری و چرخشی نسبت داد.



شکل ۶: طیف تراگسیل برای نمونه‌های فیلم نازک $\text{SnO}_2:\text{Bi}$ پوشش‌یافته با تکنیک‌های غوطه‌وری (نمونه ۱) و چرخشی (نمونه ۲).

شکل ۶، طیف تراگسیل فیلم‌های نازک $\text{SnO}_2:\text{Bi}$ که با تکنیک‌های غوطه‌وری (نمونه ۱) و چرخشی (نمونه ۲) روی بسترهای شیشه‌ای کورنینگ نهشته شده است را نشان می‌دهد. همانگونه که از نمودارهای طیف تراگسیل مشاهده می‌شود، درصد تراگسیل در ناحیه مرئی برای هر دو نمونه تغییرات ناچیزی را نشان می‌دهد. هر دو نمونه تراگسیل بیشتر از ۸۰٪ را در ناحیه مرئی نشان می‌دهند که حاکی از شفاف بودن فیلم‌ها با دو تکنیک است. سپس در طول موج‌های بلندتر با شیب ملایمی، اندکی کاهش می‌یابد. همچنین میزان تراگسیل در نمونه پوشش‌یافته با تکنیک چرخشی نسبت به نمونه پوشش‌یافته با تکنیک غوطه‌وری بیشتر است که به ضخامت کمتر نمونه پوشش‌یافته با تکنیک چرخشی نسبت داده می‌شود. لبه درآشامی در نمونه پوشش‌یافته با تکنیک غوطه‌وری نسبت به تکنیک چرخشی به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر (انرژی‌های بیشتر) جابجا شده که نشانگر جابجایی

بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نانوذرات $ZnFe_2O_4$ با pH های متفاوت

طاهرخانی، مهدیه^۱؛ زارعی مقدم؛ رضا^۱ شکریان، فاطمه^۲

^۱دانشکده فیزیک دانشگاه سمنان، سمنان

^۲آموزش و پرورش سمنان، سمنان

چکیده

در این مقاله، نانوذرات $ZnFe_2O_4$ با استفاده از روش هم‌رسوبی با هدف بررسی اثر pH بر خواص ساختاری و نوری آنها تهیه شده است. نمونه‌ها در pH های مختلف ۷، ۹ و ۱۱ ساخته شدند. همچنین برای بررسی خواص ساختاری و تعیین نوع فاز از الگوی پراش اشعه X استفاده شد. برای بررسی خواص نوری از طیف سنج UV-Vis استفاده شد. نتایج ساختاری نمونه‌ها نشان می‌دهد با افزایش pH از ۷ تا ۹، قله‌ها پهن‌تر و همچنین اندازه بلورک‌ها کاهش می‌یابد. همچنین چگالی دررفتگی و کرنش نمونه‌ها افزایش می‌یابد. همچنین نتایج نوری نمونه‌ها نشان داد که با افزایش pH از ۷ تا ۹، جذب نمونه‌ها کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات $ZnFe_2O_4$ روش هم‌رسوبی، الگوی پراش اشعه X

Investigation of structural and optical properties of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles with different pHs

Taherkhani, Mahdiyeh¹; Zarei Moghadam, Reza¹; Shokrian, Fatemeh²

¹ Department of Physics, University of Semnan, Semnan

² Education Departmen of Semnan province, Semnan

Abstract

In this paper, $ZnFe_2O_4$ nanoparticles have been prepared by co-precipitation method with the aim of investigating the effect of pH on their structural and optical properties. Samples were made at different pHs of 7, 9 and 11. Also, X-ray diffraction pattern was used to investigate the structural properties and determine the type of phase. A UV-Vis spectrometer was used to investigate the optical properties. The structural results of the samples show that with increasing pH from 7 to 9, the peaks are wider and also the size of the crystals decreases. The dislocation density and strain of the specimens also increase. Also, the optical results of the samples showed that with increasing the pH from 7 to 9, the absorption of the samples decreases.

Keywords: $ZnFe_2O_4$ nanoparticles, Co-precipitation method, X-ray diffraction pattern.

PACS No. 70,75

مجذوب خود کرده است. این فریت‌های اسپینلی به دلیل نفوذپذیری زیاد در محدوده فرکانس رادیویی طیف الکترومغناطیسی، سختی مکانیکی، پایداری حرارتی و شیمیایی، رفتار مغناطیسی نوری، هزینه منصفانه و معقول، مورد استفاده گسترده قرار می‌گیرند. کاربردهای فرکانس بالا نیز فریت را به

مقدمه

نانوفریت‌های اسپینل پلی کریستالی به دلیل کاربردهای مختلف بالقوه در دستگاه‌های نوری و الکتریکی، کاتالیزور، حسگرها، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (MRI)، داروسازی، هایپرترمی سیال مغناطیسی و غیره مدتهاست که بسیاری از محققان را

بخش تجربی

ذرات مغناطیسی با روش هم‌رسوبی سنتز شدند. ۲/۰۲۷ گرم فریک کلرید (FeCl_3) را با زینک کلرید (ZnCl_2)، در اتمسفر نیتروژن با ۲۰۰ میلی لیتر آب در یک بالن سه دهانه مخلوط شدند. این مواد روی هم‌زن مغناطیسی قرار داده شد تا به طور کامل هم زده شود. در ادامه ۴ گرم NaOH را درون ۱۰۰ میلی لیتر آب مخلوط می‌شود. در حالی که مواد با هم‌زن مغناطیسی هم زده می‌شد NaOH به صورت قطره قطره اضافه می‌شود تا به pH ۱۰ برسد. درون محلول یک دماسنج قرار می‌دهیم و دمای هم‌زن را تا ۲۵۰ درجه سانتیگراد اضافه می‌کنیم تا دمای محلول به ۸۰ درجه سانتیگراد برسد. به مدت دو ساعت محلول روی هم‌زن در دمای ۸۰ درجه به هم زده می‌شود. بعد روی یک بشر یک کاغذ صافی قرار داده می‌شود و مواد با آب و اتانول آنقدر شسته می‌شوند تا pH به ۷ برسد. برای خشک شدن مواد به مدت ۱۲ ساعت درون یک آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد قرار داده می‌شود. مواد ساخته شده با pH های ۷، ۹ و ۱۱ همگی درون کوره با دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد بازپخت می‌شوند. تصویر نمونه‌های ساخته شده در شکل ۱ آورده شده است.



شکل ۱: تصویر نمونه‌های ساخته شده در pH های مختلف.

دستگاه UV-Visible مدل Shimadzu، برای گرفتن طیف‌های نوری و آنالیزهای اَبْتیکی استفاده شد. خواص ساختاری نمونه‌ها توسط دستگاه پراش اشعه ایکس XRD مدل (ADVANCE-D8) اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

خواص ساختاری

عنوان هسته‌های واسط به دلیل مقاومت بالا در مقایسه با هسته‌های فلزی ترجیح می‌دهند [۵-۱]. فریت‌های اسپینلی دارای فرمول کلی DFe_2O_4 هستند که D یون‌های فلزی دو ظرفیتی مانند Ni ، Co ، Mg ، Mn ، Zn و غیره است. سلول واحد از ۸ واحد فرمول تشکیل شده است که در آن ۳۲ آنیون اکسیژن در یک سیستم کریستالی مکعبی مرکز سطحی جمع شده‌اند. در زمان تبلور، در مجموع ۶۴ محل تتراهدرال یا A و ۳۲ محل اکتاهدرال یا B ایجاد می‌شود که از آنها فقط ۸ محل A و ۱۶ محل B توسط یون‌های فلزی پر می‌شود. نحوه اشغال یون‌های M^{2+} و ۱۶ Fe^{3+} در دو سایت بینابینی غیر معادل به توزیع کاتیونی می‌پردازد که تا حد زیادی ویژگی‌های فریت را تعیین می‌کند. جالبتر این است که خواص مواد فریت را می‌توان با استفاده از روش‌های مختلف سنتز، ترکیب و شرایط واکنش متناسب با کاربردهای مختلف تنظیم کرد [۶، ۷]. اخیراً، کارهای زیادی بر روی اصلاح سطح نانوذرات برای جلوگیری از تجمع و تشکیل نانوسیال پایدار هنگام پراکنده شدن در یک حلال مناسب انجام شده است. روش‌های مختلف سنتز که غالباً برای سنتز این نانوذرات استفاده می‌شوند شامل سل ژل، هم‌رسوبی، هیدروترمال و غیره است. از میان این روش‌ها روش هم‌رسوبی ساده‌تر و ارزانتر است.

در سال‌های اخیر، نانوذرات ZnFe_2O_4 با استفاده از روش‌های مختلف، مانند روش آئروژل [۸ و ۹-۱۲]، و سنتز هیدروترمال [۴]، مورد مطالعه و مشاهده فری مغناطیس یا سوپر پارامغناطیس بودن قرار گرفته است.

در این مقاله، نانوذرات فریت روی با استفاده از روش هم‌رسوبی با هدف بررسی اثر pH بر خواص ساختاری و نوری آنها تهیه شده است. نمونه‌ها در pH های مختلف ۷، ۹ و ۱۱ ساخته شدند. بنابراین هدف از این مقاله بررسی خواص نانوذرات فریت روی در pH های مختلف و تعیین بهترین pH برای استفاده در کارهای بعدی و همچنین انجام آیل بر روی آن است. همچنین برای بررسی خواص ساختاری و تعیین نوع فاز از الگوی پراش پرتو X استفاده شد. برای بررسی خواص نوری از طیف سنج UV-Vis استفاده شد.

اندازه بلورک نمونه‌ها با استفاده از فرمول دبای شرر محاسبه شد:

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta_{hkl} \cos(\theta_{hkl})} \quad (1)$$

که D اندازه بلور، θ زاویه پراش، λ طول موج اشعه ایکس 1.5406 \AA ، و β_{hkl} نصف عرض قله ماکزیمم (FWHM) است. اندازه بلورک برای قله (۳۱۱) محاسبه و نتایج در جدول ۱ ارائه شده است.

چگالی دررفتگی (σ) نمونه‌های تهیه شده با استفاده از رابطه زیر برآورد شده و نتایج در جدول ۱ آمده است:

$$\sigma = 1/D^2 \quad (2)$$

کرنش نمونه‌ها با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد و نتایج در جدول ۱ ارائه شده است:

$$\varepsilon = \beta \cos\theta/4 \quad (3)$$

نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد با افزایش pH از ۷ تا ۹، اندازه بلورک‌ها کاهش می‌یابد. همچنین نتایج نشان می‌دهد با کاهش اندازه بلورک‌ها چگالی دررفتگی و کرنش نمونه‌ها افزایش می‌یابد.

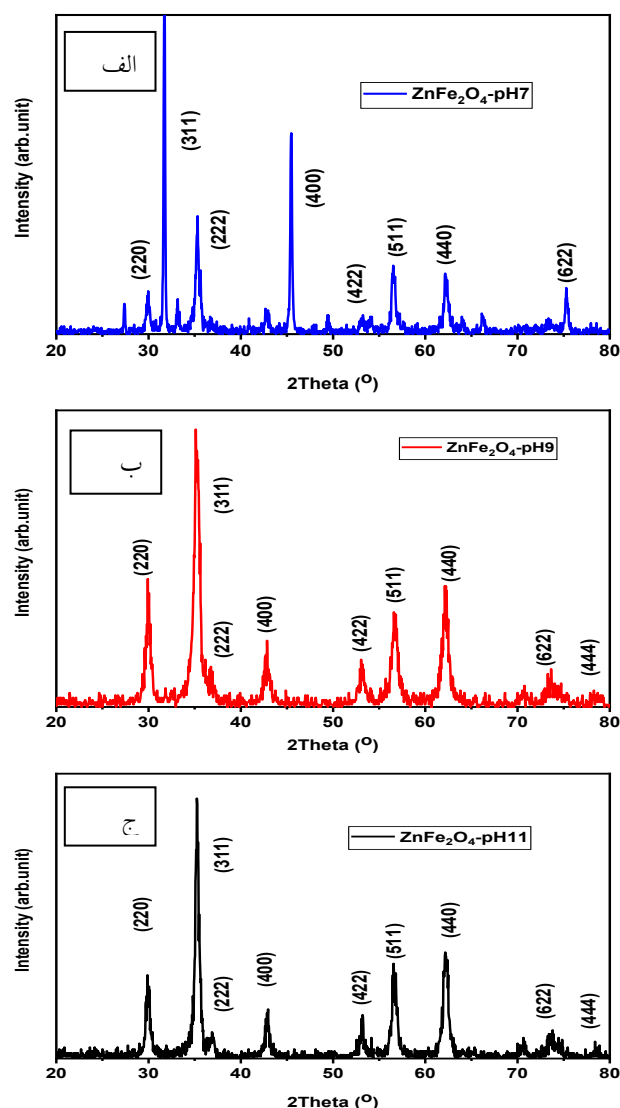
جدول ۱: خواص ساختاری نمونه‌های pH7، pH9، و pH11.

| Sample | pH7 | pH9 | pH11 |
|-----------------|-------|-------|-------|
| COS(θ) | ۰/۹۶۱ | ۰/۹۵۳ | ۰/۹۵۲ |
| D (nm) | ۱۴/۵ | ۱۳/۴ | ۸/۹ |
| ε | ۰/۱۳۷ | ۰/۱۸۱ | ۰/۲۲۳ |
| σ | ۰/۰۰۴ | ۰/۰۰۵ | ۰/۰۱۲ |

خواص نوری

برای بررسی خواص نوری نمونه‌ها با pH های مختلف از طیف سنج UV-Vis استفاده شد. طیف جذب نمونه‌های pH7، pH9، و pH11 در شکل ۳ آورده شده است. نتایج طیف سنجی نشان می‌دهد که با افزایش pH از ۷ تا ۱۱ و کوچکتر شدن اندازه نانوذرات، جذب نوری نمونه‌ها کاهش می‌یابد. لبه جذب نمونه‌ها نیز با کاهش اندازه ذرات، تغییر می‌کند. تغییر لبه جذب نانوذرات با کاهش اندازه کریستال نتیجه اثرات محدودیت کوانتومی است [۱۳]. لبه جذب ضعیفی در هر سه نمونه در حدود

شکل ۲ الگوهای پراش XRD نمونه‌های آماده شده در pH های ۷ و ۹ و ۱۱ را نشان می‌دهد. نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی با گروه فضایی Fd-3m بودند. این الگو با کارت JCPDS به شماره ۲۳۹۷-۰۷۴-۰۱ مطابقت داده شد. نمودار pH7 نشان می‌دهد که تعداد زیادی ناخالصی و قله اضافی در این نمونه وجود دارد. با افزایش pH از ۷ تا ۱۱ تعداد زیادی از قله‌های اضافی حذف و قله‌ها پهن تر شدند. پهن شدن قله‌ها نشان دهنده وجود بلورک‌های نانومتری است. شکل ۱ نشان می‌دهد که با افزایش pH از ۷ به ۹ ناخالصی‌ها کمتر شده و همچنین قله‌ها به سمت زوایای بالاتر حرکت می‌کنند که دلیل این مسئله را می‌توان به تغییرات d-spacing و ثابت‌های شبکه به دلیل شرایط سنتز نسبت داد.



شکل ۲: پراش اشعه ایکس نمونه‌های (الف) pH7، (ب) pH9 و (ج) pH11.

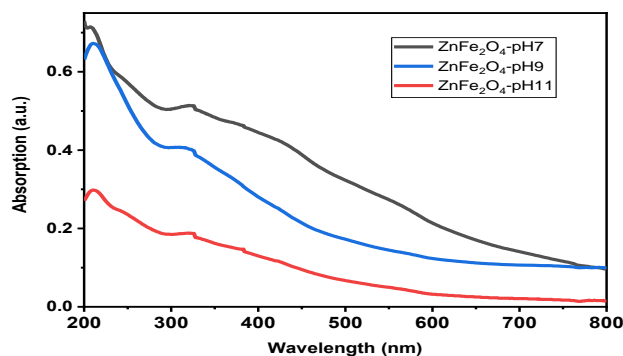
نتیجه گیری

در این مطالعه، نانوذرات $ZnFe_2O_4$ با استفاده از روش هم‌رسوبی با هدف بررسی اثر pH بر خواص ساختاری و نوری آنها تهیه شده است. نمونه‌ها در pHهای مختلف ۷، ۹ و ۱۱ ساخته شدند. برای بررسی خواص نوری از طیف سنج UV-Vis استفاده شد. نتایج ساختاری نمونه‌ها نشان می‌دهد با افزایش pH از ۷ تا ۹، قله‌ها پهن‌تر و همچنین اندازه بلورک‌ها کاهش می‌یابد. همچنین نتایج نوری نمونه‌ها نشان داد که با افزایش pH از ۷ تا ۱۱، جذب نمونه‌ها کاهش می‌یابد. بنابراین نمونه با pH ۱۱ هم از نظر ساختاری هم نوری از بقیه نمونه‌ها بهتر بود.

مرجع‌ها

- [۱] S. Sharma et al., Structural and optical properties of Cu incorporated $ZnFe_2O_4$ ferrite nanoparticles prepared by wet chemical route. *Mater. Chem. Phys.* **212**, (2018) 292.
- [۲] D. Nanda, P. Kumar, and C. Prakash, Synthesis and characterization of Ni-Cu-Zn ferrites by microwave reactive sintering technique. *Integr. Ferroelectr.* **185**, (2017) 183.
- [3] G. Goya, V. Grazu, and M. Ibarra, Magnetic nanoparticles for cancer therapy. *Curr. Nanosci.* **4**, (2008) 1.
- [۴] A. Manikandan et al., Optical and magnetic properties of Mg-doped $ZnFe_2O_4$ nanoparticles prepared by rapid microwave combustion method. *Superlatt. Microstruct.* **64**, (2013) 118.
- [۵] A. K. M. Akther Hossain et al., Structural, electrical transport, and magnetic properties of $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. *J. Magn. Magn. Mater.* **312**, (2007) 210.
- [۶] B. P. Jacob et al., Influence of preparation method on structural and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles. *Bull. Mater. Sci.* **34**, (2011) 1345.
- [۷] A. kumar et al., A study on structural and magnetic properties of $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ (0 ≤ x ≤ 0.6) ferrite nanoparticles. *Appl. Sci. Lett.* **1**, (2015) 33.
- [۸] S.A. Oliver, V.G. Harris, H.H. Hamdeh, J.C. Ho, *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 2761.
- [۹] S.A. Oliver, H.H. Hamdeh, J.C. Ho, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 3400.
- [۱۰] H.H. Hamdeh, J.C. Ho, S.A. Oliver, R.J. Willey, G. Oliveri, G. Busca, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 1851.
- [۱۱] H.H. Hamdeh, J.C. Ho, S.A. Oliver, R.J. Willey, J. Kramer, Y.Y. Chen, S.H. Lin, Y.D. Yao, M. Daturi, G. Busca, *IEEE Trans. Magn.* **31** (1995) 3808.
- [۱۲] J.C. Ho, H.H. Hamdeh, Y.Y. Chen, S.H. Lin, Y.D. Yao, R.J. Willey, S.A. Oliver, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 10122.
- [۱۳] K. Kombaiah, J.J. Vijaya, L.J. Kennedy, M. Bououdina, *Ceram. Int.* **42** (2016) 2741.

۸۰۰ نانومتر مشاهده می‌شود. لبه جذب قوی تری در حدود ۶۰۰ نانومتر مشاهده می‌شود که با افزایش pH از ۷ تا ۱۱ این لبه جذب به حدود ۴۰۰ نانومتر نزدیک می‌شود. دلیل این تغییر را می‌توان به تغییرات سطح، جذب لبه نوار به دلیل کوچک شدن سایز ذرات نسبت داد. بنابراین افزایش pH، منجر به تغییر رنگ لبه جذب و حرکت به سمت رنگ قرمز می‌شود.

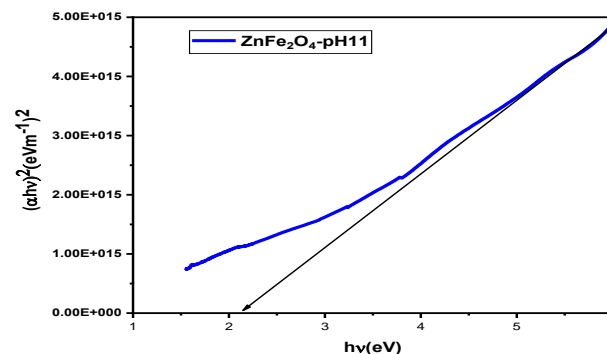


شکل ۳: طیف جذب نوری نمونه‌های pH₇، pH₉ و pH₁₁.

گاف نواری نمونه‌ها با استفاده از روش تاک که رابطه آن در زیر آورده شده است محاسبه شد.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E)^n \quad (۴)$$

که A یک ثابت است که بستگی به جرم موثر الکترون و حفره دارد، H ثابت پلانک، و n برای گذار مستقیم ۰.۵ و برای مواد گذار غیر مستقیم ۲ است. شکل ۴ تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی فوتون ($h\nu$) را برای نمونه pH₁₁ نشان می‌دهد. تماس قسمت خطی منحنی به محور ایکس ($\alpha = 0$) انرژی گاف نواری را نشان می‌دهد. گاف نواری نمونه pH₁₁ ۲/۱۴ الکترون ولت بدست آمد. این نتیجه نشان می‌دهد که فاز $ZnFe_2O_4$ تشکیل شده است. دلیل وجود منحنی تاک دو شیبی این است که نمودار جذب دارای دو لبه جذب است.



شکل ۴: تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی فوتون ($h\nu$) مربوط به نمونه pH₁₁.

خواص آماری سطح لایه‌های نازک ZnO: تهیه‌شده به روش پرتو الکترونی

عاصم، محمد عارف؛ رثوفی، داود

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

چکیده

لایه‌های نازک اکسید روی، مورد استفاده در این تحقیق، بر روی زیر لایه‌های شیشه‌ای با روش انباشت بخار فیزیکی پرتو الکترونی تهیه شده‌اند. به منظور بررسی تأثیر میزان دمای بازپخت بر مورفولوژی سطح، نمونه‌ها در دماهای 200°C ، 300°C ، 400°C و 500°C بازپخت شدند. برای شناسایی نمونه‌ها و محاسبه اندازه دانه از پراش پرتو-X و برای محاسبه پارامترهای زبری از میکروسکوپ نیروی اتمی^۱ استفاده شده است. بررسی نتایج نشان می‌دهند که نمونه بازپخت شده در دمای بالاتر، دارای پارامترهای زبری و اندازه دانه بزرگتر هستند.

واژه‌های کلیدی: زبری سطح؛ لایه نازک؛ ZnO میکروسکوپ نیروی اتمی

The surface statistical properties of ZnO thin films: prepared by electron beam method

Asim, Mohammad Arif; Raoufi, Davood

Department of Physics, Faculty of Science, Bu Ali Sina University, Hamedan

Abstract

Zinc oxide (ZnO) thin films used in this study were prepared on glass substrates by physical vapor accumulation method of electron beam. In order to investigate the effect of annealing temperature on the surface morphology, the samples were annealed at temperatures of 200°C , 300°C , 400°C and 500°C . X-ray diffraction was used to identify the samples and calculate the crystallite size, and an atomic force microscope was used to calculate the surface roughness parameters. The results show that the sample annealed at higher temperature have larger roughness parameters and larger crystallite size.

Keywords: Surface roughness; Thin film; ZnO; Atomic force microscopy

PACS No.

¹ Atomic force microscopy

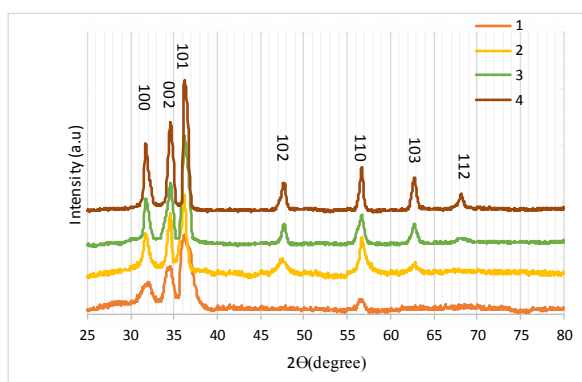
۱- مقدمه

۱۵۰ در فشار محفظه 10^{-5} mbar $\times 3/5$ حاصل شوند. به منظور مطالعه مورفولوژی سطح و تاثیر دمای بازپخت بر اندازه بلورکها، لایه‌ها پس از انباشت در دماهای $200^{\circ}C$ ، $300^{\circ}C$ ، $400^{\circ}C$ و $500^{\circ}C$ بازپخت شده‌اند. سطح لایه‌ها با میکروسکوپ نیروی اتمی روبش گردیده که نتایج بدست آمده تصاویری با ابعاد $1\mu m \times 1\mu m$ بوده و با نرم افزار متلب تجزیه و تحلیل گردیده است. ترکیب فازی نمونه‌ها، با روش XRD، در دمای معمولی در گستره $25 < 2\theta < 80$ درجه با گام $(2\theta/\lambda) = 0.02$ بررسی شده‌اند.

۳- یافته‌ها و بحث

۳-۱- خواص ساختاری

شکل ۱ الگوهای پراش XRD نمونه‌ها را نشان می‌دهند. که هرکدام به ترتیب دارای ۴، ۵، ۶ و ۷ قله (پیک) می‌باشند. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش دمای بازپخت ارتفاع قله‌ها بیشتر گردیده و پهنای آنها کوچکتر می‌گردد. بلندی ارتفاع قله‌ها گویای این است که ساختارهای لایه‌ها دارای یکنواختی بیشتر می‌باشد. همچنان می‌توان گفت که با تغییرات دمای بازپخت، الگوی رشد لایه‌ها نیز تغییر می‌کند. شکل ۲ نشان می‌دهد که اندازه دانه‌های رشد یافته در دماهای بیشتر، بزرگتر از اندازه دانه‌های رشد یافته در دماهای پائین‌تر است. قابل یاد آوری است که نمونه‌های بازپخت شده در دمای بالاتر دارای تعداد قله‌های بیشتر بوده و وجود قله‌های مختلف علاوه بر قله اصلی، به موجودیت بلورک‌های مختلف رشد یافته در لایه دلالت دارند.



شکل ۱: طیف XRD نمونه‌های لایه‌های نازک ZnO.

امروزه، استفاده از نانو ساختارها و لایه‌های نازک در صنعت به‌طور چشم‌گیری افزایش یافته است. این موضوع ناشی از رفتار متنوع نانو ساختارها در مقایسه با ماده توده‌ای بوده که در این میان، نیم‌رساناهای اکسید فلزی، توجه پژوهش‌گران را بیشتر به‌خود جلب کرده‌اند [۱]. اکسید روی ZnO ترکیب معدنی به شکل پودر سفید رنگ و غیرمحلول در آب است که یک نیم‌رسانا با گاف انرژی 3.37 الکترون‌ولت و شفاف در محدوده طول موج مرئی بوده و برای کاربردهای آپتوالکترونیکی مناسب می‌باشد [۲،۳]. این ترکیب در مرز بین نیم‌رساناهای کووالانسی و یونی قرار داشته و نمونه‌های رشد داده شده بس‌بلوری با ساختار بلوری ورتسیت^۱ آن از عبور بالای نور مرئی در حدود ۹۰٪ برخوردار است [۴، ۵]. سطح ماده که اولین رابط آن با محیط است، نقش مهمی در تعامل بین ماده و محیط داشته و زبری سطح تأثیر زیادی بر بسیاری از پدیده‌های مهم فیزیکی مانند تماس مکانیکی، آب‌بندی، چسبندگی، پراکندگی موج و اصطکاک داشته که می‌توان با لایه‌نشانی یک ماده بر روی سطح ماده هدف، برخی از این خواص سطح را بطور دلخواه تغییر داد [۶]. از مزیت‌های روش پوشش‌دهی با باریکه الکترونی، امکان تنظیم ضخامت پوشش، تولید لایه‌های با ضخامت یکنواخت و سختی مناسب و همچنین عدم آسیب‌دهی به محیط زیست را می‌توان نام برد. در این روش برای کاهش برخورد بین مولکول‌های هوا و اتم‌های نمونه استفاده از محیط خلاء برای تولید لایه‌ها ضروری است [۱، ۷].

۲- مواد و روش تحقیق

لایه نشانی نمونه‌های مورد استفاده در این تحقیق به روش تبخیر با پرتو الکترونی انجام شده است. کلیه زیر لایه‌های شیشه‌ای تحت شرایط انباشت یکسان و در دمای اتاق لایه نشانی شده‌اند. از ZnO با درصد خلوص ۹۹/۹۹٪ به عنوان ماده هدف (چشمه تبخیر) استفاده شده است. آهنگ انباشت در حین لایه نشانی به کمک بلور کوارتز کنترل شده است تا لایه‌هایی با ضخامت nm

^۱ Wurtzite crystal structure

از طریق دو متغیر مکانی x و y مشخص می‌شوند. ارتفاع میانگین سطح، تابعی تک مقدار از بردار موقعیت r است. زبری سطح پارامتر تصادفی است که برای توصیف میدان تصادفی، تابع توزیع مشترک n بعدی از $p_n(h_1, h_2, \dots, h_n; r_1, r_2, \dots, r_n)$ که $r_1, r_2, r_3, \dots, r_n$ مجموعه‌ای از موقعیت‌های مختلف روی سطح و $h_1, h_2, h_3, \dots, h_n$ متغیرهای تصادفی متناظر هستند [۹]. پارامتر میانگین حسابی ارتفاع، پارامتر جهانی زبری بوده و برای کنترل کیفیت عمومی سطح، مورد استفاده قرار می‌گیرد.

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |h_i| \quad (2)$$

زبری RMS انحراف استاندارد توزیع ارتفاع سطح را نشان می‌دهد که نسبت به میانگین ارتفاع حسابی R_a ، حساسیت بیشتری دارد.

$$R_q = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i,j=1}^n (h_{(i,j)} - \langle h_{(i,j)} \rangle)^2} \quad (3)$$

چولگی^۳ یک پروفایل، سومین مومن مرکزی از تابع توزیع چگالی احتمال دامنه پروفایل است. چولگی پروفایل‌هایی با دره‌های عمیق منفی و پروفایل‌هایی با قله‌های بلند مثبت هستند.

$$R_{sk} = \frac{1}{N \langle R_q \rangle^3} \sum_{i,j=1}^n (h_{(i,j)} - \langle h \rangle_N)^3 \quad (4)$$

پارامتر کشیدگی^۴، میزان هم‌خوانی قله منحنی یک توزیع آماری را نسبت به توزیع نرمال، مشخص می‌کند. اگر $R_{ku} < 3$ باشد، توزیع، پلاتی‌کورتیک بوده و ارتفاع آن کمتر از توزیع نرمال، اگر $R_{ku} > 3$ باشد توزیع لیتوکورتیک است که ارتفاع آن از توزیع نرمال بیش‌تر بوده و اگر $R_{ku} = 3$ باشد، توزیع میزوکورتیک بوده که همان توزیع نرمال را نشان می‌دهد [۶، ۱۰].

$$R_{ku} = \frac{1}{N \langle R_q \rangle^4} \sum_{i,j=1}^n (h_{(i,j)} - \langle h \rangle_N)^4 \quad (5)$$

شکل ۲ D-A تصاویر سه‌بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی، از سطح لایه‌های نازک ZnO را نشان می‌دهد که به ترتیب در دماهای $200^\circ C$ ، $300^\circ C$ ، $400^\circ C$ و $500^\circ C$ بازپخت شده‌اند.

این نمونه‌ها با کارت استاندارد شماره ۰۱-۰۷۹-۰۲۰۷ هم‌خوانی خوبی دارند. که دارای ساختار بلوری شش‌گوشی^۱ اند و در گروه فضایی p63mc با شماره گروه ۱۸۶، قرار دارند.

جدول ۱: پارامترهای شبکه شش‌گوشی ساختار بلوری اکسید روی

| پارامترهای شبکه | | زوایای بین اضلاع | |
|-----------------|-------------------------------|------------------|-------------|
| a | $3,25 \pm 0,0054 \text{ \AA}$ | α | 90° |
| b | $3,25 \pm 0,0054 \text{ \AA}$ | β | 90° |
| c | $5,20 \pm 0,0054 \text{ \AA}$ | γ | 120° |

جهت رشد ترجیحی لایه‌های نمونه صفحه (۱۰۱) است. تفاوت‌هایی که در مقادیر 2θ و FWHM نمونه‌ها با ZnO مرجع دیده می‌شود، ناشی از تنش‌های وارده به شبکه و نواقص ذاتی بلوری می‌باشد. اندازه بلورک‌های^۲ وابسته به سمتگیری غالب با استفاده از رابطه شرر (معادله ۱)، محاسبه گردید [۸].

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

اندازه بلورک‌های نمونه‌ها با استفاده از مقادیر زاویه پراش 2θ، مربوط به بلندترین قله‌ها (۱۰۱)، اندازه $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ و پهنای قله در نصف ارتفاع مربوط به بیشینه شدت (β)، که در رابطه شرر وضع گردیده، محاسبه شده و در جدول ۲ درج گردیده‌اند. جدول ۲ نتایج پراش پرتو ایکس و محاسبات اندازه دانه در نمونه‌ها که با استفاده از رابطه شرر به‌دست آمده‌اند.

| نمونه‌ها | بلندترین قله | موقعیت قله (2θ) به درجه | FWHM | اندازه دانه به [nm] |
|----------|--------------|-------------------------|--------|---------------------|
| ۱ | ۱۰۱ | ۳۶,۴۷۰ | ۱,۴۳ | ۵,۹ |
| ۲ | ۱۰۱ | ۳۶,۱۸۷ | ۰,۷۳ | ۱۱,۴ |
| ۳ | ۱۰۱ | ۳۶,۹۰۷۲ | ۰,۴۳۲۹ | ۱۸,۳ |
| ۴ | ۱۰۱ | ۳۶,۲۲ | ۰,۳۱۴۹ | ۲۵,۲ |

۲-۳ تعریف و محاسبه پارامترهای آماری زبری سطح

از نظر ریاضی یک سطح زبر را می‌توان توسط خصوصیات آماری آن، از طریق تابع $h(r)$ ، توصیف نمود. تابع $h(r)$ به گونه‌ای است که بتواند میزان انحراف از یک سطح مرجع را در هر نقطه r مشخص نماید. بنابراین، $h(r)$ ارتفاع نقاط سطح زبر و r بردار موقعیت سطح است، توجه شود که هر نقطه روی سطح دو بعدی

³ Skewness

⁴ Kurtosis

¹ Hexagonal

² Crystallite size

جدول ۳: نتایج پارامترهای آماری زیری سطح لایه نازک ZnO که با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی بدست آمده‌اند.

| نمونه‌ها | R_a | R_q | R_{sk} | R_{ku} |
|----------|---------|--------|----------|----------|
| ۱ | ۱۲,۵۷۵۶ | ۳,۱۳۵۸ | ۲,۲۵۱۳ | ۳,۲۹۴۹ |
| ۲ | ۱۰,۱۸۰۵ | ۳,۲۳۴۹ | ۰,۴۲۳۰ | ۳,۱۷۵۷ |
| ۳ | ۱۲,۹۰۲۴ | ۳,۴۷۲۴ | ۰,۳۵۱۵ | ۳,۱۴۹۷ |
| ۴ | ۱۴,۲۲۸۰ | ۴,۰۸۲۲ | ۰,۲۹۶۰ | ۳,۱۰۷۴ |

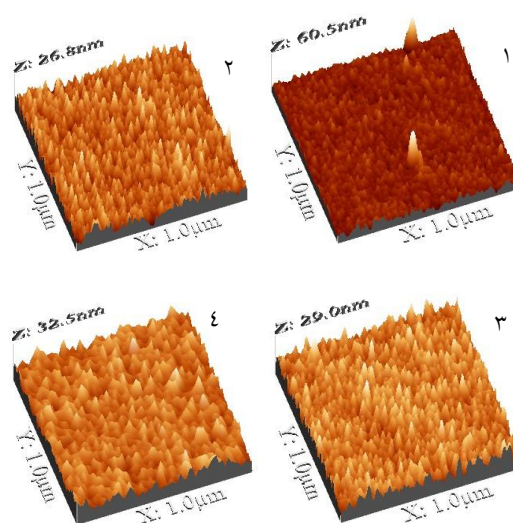
نمونه‌های که در دماهای بالاتر بازپخت شده‌اند دارای زبری RMS بیشتری هستند و پارامترهای چولگی و کشیده‌گی آنها کمتر هستند.

۴- نتیجه‌گیری

لایه‌های نازک ZnO روی زیر لایه‌های شیشه‌ای به روش تبخیر فیزیکی پرتو الکترونی تهیه شد. تجزیه و تحلیل پراش پرتوی X برای شناسایی ساختار لایه‌ها و محاسبه اندازه بلورک و هم‌چنان آنالیز AFM برای توصیف مورفولوژی سطح انجام شد. نتایج شواهدی ارائه می‌دهد که میزان دمای بازپخت تا حد زیادی بر مورفولوژی سطح و اندازه بلورک‌ها تاثیر می‌گذارد. مقادیر مشابه نماهای زبری برای نمونه‌ها نشان می‌دهد که پویایی تشکیل زبری ممکن است کاملاً مشابه باشد. با این روش لایه نشانی می‌توان به لایه‌های نازک با ضخامت و میزان زبری مناسب دسترسی پیدا کرد.

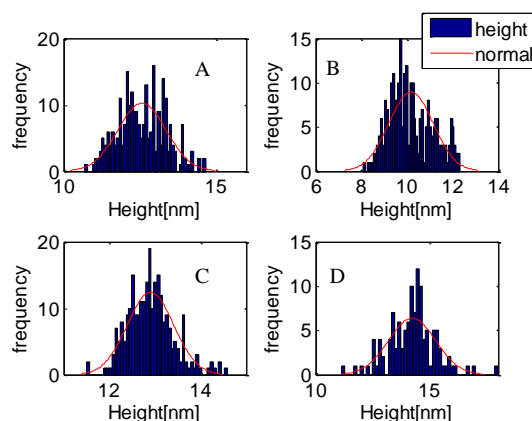
مرجع‌ها

- [1] A. Das, M. Hazarika, R.G. Nair, Synthesis and characterization of ZnO nanoflowers as an efficient solar photocatalyst, in: *AIP Conference Proceedings*, AIP Publishing LLC, vol. 2100 No. 1, pp.020096. (2019).
- [2] N. Matinise, X. Fuku, K. Kaviyarasu, N. Mayedwa, M. Maaza, ZnO nanoparticles via Moringa oleifera green synthesis: Physical properties & mechanism of formation, *Applied Surface Science*, **406** (2017) 339-347.
- [3] K. Ghule, A.V. Ghule, B.-J. Chen, Y.-C. Ling, Preparation and characterization of ZnO nanoparticles coated paper and its antibacterial activity study, *Green Chemistry*, **8** (2006).1034-1041.
- [4] K. Viswanathan, T.S. Shyju, D. Ramachandran, G. Pradhaban, Electric properties of ZnO thin films by RF Magnetron sputtering technique, *Materials Today: Proceedings*, **3** (2016) 1548-1552.
- [5] M. Khan, K. Bhatti, R. Qindeel, N. Alonizan, H.S. Althobaiti, Characterizations of multilayer ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating technique, *Results in physics*, **7** (2017) 651-655
- [6] M. Mirzaee, A. Zendeenam, S. Miri, Surface statistical properties of ZnO thin films produced by magnetron sputtering at different rates, *Scientia Iranica*, **20** (2013) 1071-1075.
- [7] A. Taherniya, D. Raoufi, The annealing temperature dependence of anatase TiO₂ thin films prepared by the electron-beam evaporation method, *Semiconductor Science and Technology*, **31** (2016) 125012.
- [8] M. Nasehnejad, G. Nabiyouni, M.G. Shahraki, Morphological characterisation and microstructure of silver films prepared by electrodeposition method, *Surface Engineering*, **33** (2017) 389-394.
- [10] K.K. Manesh, B. Ramamoorthy, M. Singaperumal, Numerical generation of anisotropic 3D non-Gaussian engineering surfaces with specified 3D surface roughness parameters, *Wear*, **268** (2010) 1371-1379.



شکل ۲: تصاویر سه بعدی از سطوح لایه نازک ZnO که توسط میکروسکوپ نیروی اتمی گرفته شده‌اند.

مطابق شکل ۲، اندازه سطح همه‌ای نمونه‌ها $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ بوده و ارتفاع ماکزیمم سطح نمونه‌ها، به ترتیب ۲۹,۰، ۲۸,۸، ۶۰,۵ و ۳۲,۵ نانومتر است. هیستوگرام توزیع ارتفاع، که تقریباً توزیع گاوسی هستند، همراه با توزیع نرمال آنها در شکل ۳ D-A، رسم گردیده‌اند.



شکل ۳: هیستوگرام توزیع ارتفاع نمونه‌ها و منحنی نرمال هر کدام از آنها.

در شکل‌های ۳B و ۳C قسمتی از توزیع، به سمت چپ منحنی نرمال قرار گرفته‌اند که نشان‌دهنده چولگی منفی است. در شکل ۳D بخش کوچکی از توزیع، به سمت راست منحنی نرمال قرار گرفته که نشان‌دهنده چولگی مثبت است و در شکل ۳A توزیع نمونه، تقریباً با توزیع گاوسی (نرمال) هم‌خوانی دارد، یعنی توزیع ذرات، تقریباً یکنواخت است.

بررسی برخی خواص فیزیکی نانوذرات فریت نیکل در اثر جانشینی ایتیریم تهیه شده به روش سل ژل

عزیزی مقدم، عاطفه؛ داورپناه، عبدالمحمود

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان

چکیده

در این مطالعه، نانو ساختارهای فریت نیکل آلیبده با Y^{3+} با ترکیب شیمیایی $NiY_{2x}Fe_{2-2x}O_4$ با غلظت‌های متفاوت ($x = 0.00$ و 0.12) با موفقیت با استفاده از روش سل ژل سنتز و در دمای $500^\circ C$ درجه سلسیوس بازیخت شد. مطالعات ساختاری و ریخت شناسی نمونه های تهیه شده، با استفاده از روش پراش اشعه ایکس، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان بررسی شد. الگوی پراش اشعه ایکس ساختار مکعبی برای فریت نیکل همراه با ایتیریم را تایید کرد. اندازه بلورک‌ها نیز با افزایش غلظت ایتیریم از حدود 82 نانومتر به 75 نانومتر رسید. مورفولوژی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان مورد مطالعه قرار گرفت و اندازه بلورک‌ها از 40 تا 74 نانومتر متغیر بود. خصوصیات مغناطیسی با استفاده از مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی در دمای اتاق بررسی شد. مقدار مغناطیس اشباع از 19.97 به 16.72 emu/g کاهش یافت. با افزایش غلظت ایتیریم در فریت نیکل، میدان وادارندگی نمونه ها از 310 به 185 اورستد کاهش یافت. میدان وادارندگی عمدتاً به اندازه ذرات و ناهمسانگردی مغناطی بلوری بستگی دارد. اندازه بلورک‌ها با جانشینی ایتیریم از حدود 82 نانومتر به حدود 75 نانومتر کاهش یافته است که در نتیجه منجر به کاهش میدان وادارندگی شده است.

واژه‌های کلیدی: فریت‌نیکل-ایتیریم، فرومغناطیس، مغناطیس اشباع، میدان وادارندگی

Investigation of some physical properties of nickel ferrite nanoparticles due to yttrium substitution prepared by sol-gel method

AZIZI MOGHADAM, Atefeh; DAVARPANAH, Abdol Mahmood

Department of Physics, Faculty of Science, University of Sistan and Baluchestan, I. R. of IRAN

Abstract

In this study, Y^{3+} substituted nickel ferrite nanoparticles having chemical composition $NiY_{2x}Fe_{2-2x}O_4$ ($x = 0.00$ and 0.12) were successfully synthesized by sol-gel method and annealed at $500^\circ C$. The structural and morphological studies of prepared samples were investigated by using X-ray diffraction technique, energy dispersive X-ray spectroscopy, field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The X-ray diffraction pattern confirmed the cubic structure of yttrium substituted nickel ferrite. The crystallite size also varied with x content from about 82 to 75 nm. The morphology was studied by FE-SEM, and the crystallite size ranged from about 40 to 74 nm. The magnetic properties were investigated by using vibrating sample magnetometer at room temperature. The value of saturation magnetization decreased from 19.97 to 16.72 emu/g . The coercivity of the samples decreased from 310 to 185 Oe with the increase of yttrium concentration in the nickel ferrite. The coercivity mainly depends upon the crystallite size and magnetocrystalline anisotropy. The crystallite size reduced with the substitution of yttrium which was attributed to the decrease of the coercivity.

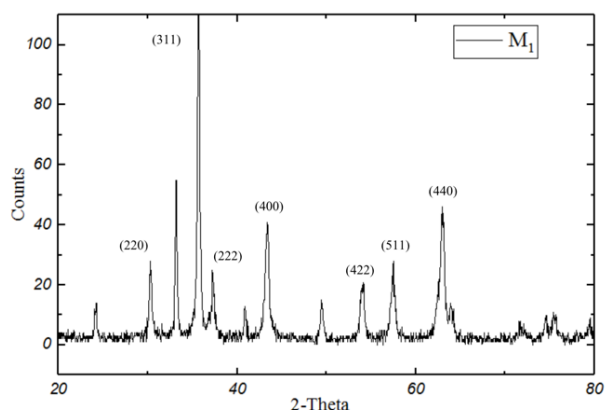
Keywords: nickel ferrite, yttrium, ferromagnetism, saturation magnetization, coercivity

PACS No. 81

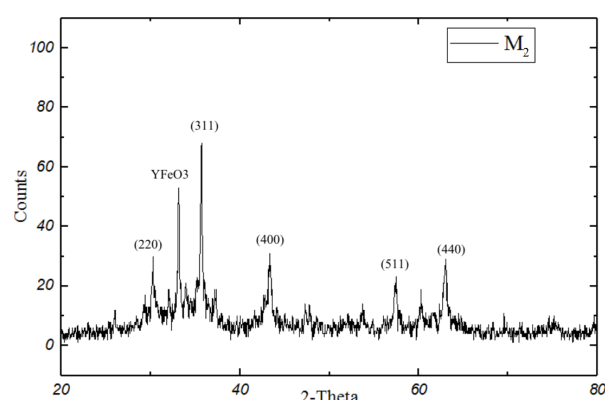
در مبدل‌های قدرتی در صنایع الکترونیکی و ارتباطات مورد استفاده قرار می‌گیرند. بسیاری از تحقیقات تاثیر جانشانی‌های سه ظرفیتی در اکسیدهای مغناطیسی مختلف به منظور افزایش خواص ساختاری و مغناطیسی آنها را گزارش نموده است [۳-۴]. اطلاعات منظمی در منابع درباره خواص انتقالی الکتریکی فریت‌های نیکل جانشانی شده با ایتیریم براساس تحقیقات انجام شده موجود نمی‌باشد و اثر یون‌های ایتیریم هنوز به خوبی مشخص نشده است. تحقیق حاضر بررسی تاثیر یون‌های Y^{3+} روی خواص انتقالی ساختاری و مغناطیسی فریت نیکل می‌باشد. کاربردهایی که از این

مقدمه

بسیاری از فریت‌های مختلف برای رفع نیازهای متنوعی که در مهندسی میکرو موج اتفاق می‌افتد، توسعه یافته‌اند. در بین آنها فریت‌های اسپینل مانند فریت‌های نیکل با جانشانی‌های مختلف وجود دارند [۱]. اساس کاربردهای بی‌شمار فناوری فریت نیکل در صنایع الکترونیکی مربوط به تغییر اکسیدهای فلزی واسطه بوده که می‌توانند به شبکه ساختار اسپینل اصلی متصل گردند. فریت‌های نیکل جانشانی شده به دلیل کاربردهای بسیار زیاد، موضوع تحقیقات گسترده‌ای بوده‌اند [۲]. فریت‌های نیکل وادارندگی پایین، مقاومت ویژه الکتریکی بالا داشته و به عنوان هسته‌های بی‌نظیری

شکل ۱. پراش اشعه ایکس نمونه M₁

شکل ۲. طیف پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه M₂ است. همانند قبل، علاوه بر سه منحنی مربوط به ترکیبات NiO، NiFe₂O₄ و Fe₂O₃، قله مربوط به YFeO₃ نیز مشاهده می‌شود. اندازه میانگین بلورکها برای نمونه M₂ حدود ۷۵ نانومتر برآورد شده است.

شکل ۲. پراش اشعه ایکس نمونه M₂

نتایج میکروسکوپ الکترونی گسیل میدان بدون ایتیریم
شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدان را نشان می‌دهد که نانوذرات نمونه M₁ به صورت مکعبی بوده و تقریباً به طور یکنواخت در تمامی سطح پراکنده شده‌اند. اندازه‌ی برخی از این نانوذرات حدود ۳۹/۴۹، ۳۶/۴۹ و ۵۰/۷۸ نانومتر می‌باشند. همان طور که از شکل ۳ پیداست عدم حضور عنصر ایتیریم در نانوساختارهای فریت نیکل قابل مشاهده است.

تحقیق متصور می‌شود برای استفاده در تهیه دستگاه‌های میکروموج می‌باشد.

روش و فعالیت‌های آزمایشگاهی

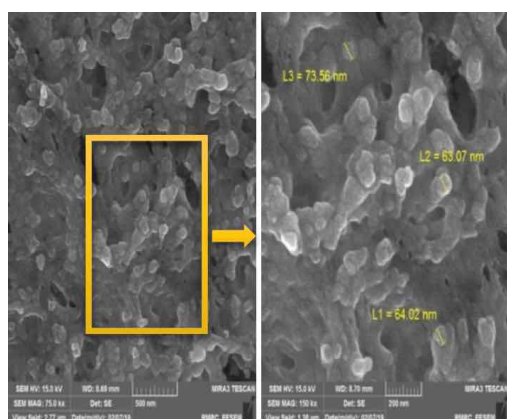
به منظور تهیه نانو ذرات فریت نیکل و نانو ذرات فریت نیکل آلاینده شده با ایتیریم، از روش سل-ژل استفاده شد. برای تهیه سل ابتدا محلولی از نمک‌های نیکل نیترات، آهن نیترات و ایتیریم نیترات با آب دو بار تقطیر استفاده شد. این سل برای نمونه‌های متفاوتی با غلظت‌های $x_1=0/00$ (NiFe₂O₄ به نام M₁) و $x_2=0/12$ (NiY_{0.24}Fe_{1.76}O₄ به نام M₂) در دمای بازپخت پانصد درجه سلسیوس تهیه شد. سپس محلول مورد نظر به آرامی در دمای اتاق به ظرف حاوی ۹ میلی لیتر سیتریک اسید، که روی همزن مغناطیسی قرار داشت اضافه گردید. بعد از آن با قرار دادن pH سنج درون ظرف و اضافه نمودن آمونیاک (NH₃) به محلول، به منظور خنثی کردن محیط اسیدی ایجاد شده به دلیل تشکیل نیتریک اسید (HNO₃) دما تا ۵۰°C به آرامی بالا برده شد تا محلول به رنگ نارنجی متمایل به قهوه‌ای تبدیل شد. این عمل تا زمانی انجام شد که آب محلول تا حد ممکن تبخیر و سپس نمونه‌های ژل بدست آمده هر کدام درون بوتله چینی مجزا ریخته شدند. بعد از یک ساعت ژل متخلخلی به رنگ قهوه‌ای تیره بدست آمد. در نهایت نمونه‌های بدست آمده درون کوره قرار داده شدند و دمای کوره به آرامی به مدت ۴۵ دقیقه تا ۵۰۰°C رسانده شد و به مدت چهار ساعت درون کوره تحت حرارت قرار داده شدند.

بررسی و تحلیل داده‌ها

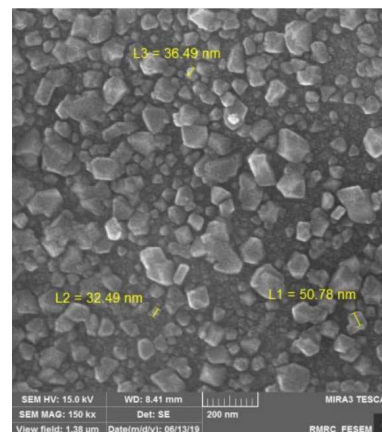
بررسی‌های ساختاری نمونه‌ها در دانشگاه سیستان و بلوچستان به کمک پراش اشعه ایکس (XRD)، و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) انجام شد. بررسی خواص مغناطیسی این نانوذرات توسط مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) انجام شده است.

نتایج پراش اشعه ایکس

پس از تهیه نمونه‌ها به روش سل-ژل به منظور بررسی اکسیداسیون سطح، از نمونه‌های مورد نظر طیف پراش اشعه ایکس گرفته شد. نیکل اکسید (NiO)، فریت نیکل (NiFe₂O₄) و آهن اکسید (ماگمایت) در این نمونه‌ها وجود داشتند. با استفاده از اطلاعات بدست آمده از بسته نرم‌افزاری X'Pert مشاهده شد که در نمونه‌ها هر سه ترکیب معرفی شده بالا وجود داشته و NiO به صورت ساختار بلوری شش‌گوشی بوده و NiFe₂O₄ و Fe₂O₃ هر دو به صورت ساختار بلوری مکعبی ساده دیده شدند. با استفاده از این بسته نرم‌افزاری همچنین شاخص‌های میلر را به منظور تشخیص صفحات بلوری، میزان ترکیب موجود برحسب شدت پیدا شد و اندازه‌ی بلورک‌ها را با استفاده از رابطه‌ی شرر در مقیاس نانومتری برای هر یک از این ترکیبات در هر نمونه محاسبه شد. شکل ۱ طیف پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه M₁ است. اندازه میانگین بلورک‌ها برای نمونه M₁ حدود ۸۲ نانومتر برآورد شده است.

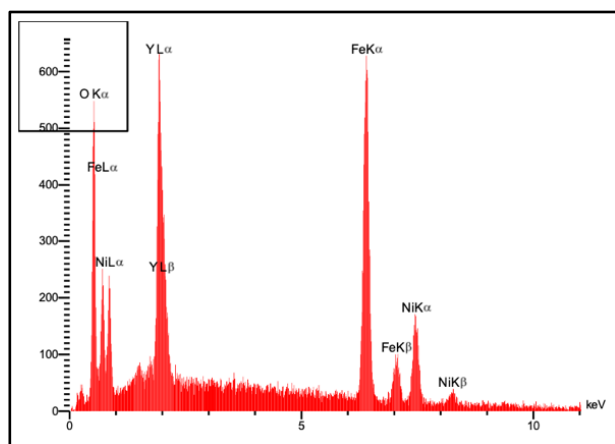


شکل ۵. تصاویر FESEM نمونه M2



شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدان نمونه M1

شکل ۶ طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس مربوط به نمونه M2 است. همان طور که از تصویر مشخص می‌باشد، قله‌های مربوط به ایتیریم بسیار بزرگ هستند. با توجه به تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی اثر میدان گرفته شده از این نمونه همان گونه که مشاهده شد، تمامی ساختار فریت نیکل تشکیل شده با ایتیریم آلائیده شده به گونه‌ای است که تقریباً تمامی ساختار در تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدان به رنگ تقریباً سفید مشاهده می‌شوند. همان گونه که از تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدان و طیف سنجی های پراش انرژی پرتو ایکس مشاهده می‌شود، حضور عنصر ایتیریم در نانوساختارهای فریت نیکل قابل مشاهده است.

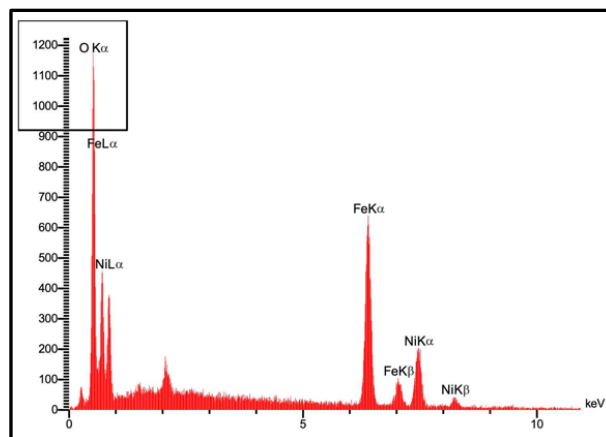


شکل ۶. طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نمونه M2

نتایج خواص مغناطیسی نمونه‌ها

شکل ۷ حلقه پسماند مربوط به فریت نیکل می‌باشد. با توجه به منحنی پسماند، نمونه M1 از نظر مغناطیسی، فرومغناطیس می‌باشد. میدان مغناطیسی اعمال شده در بازه ۱۵۰۰۰- تا ۱۵۰۰۰ اورستد بوده و مغناطش اشباع (Ms) برای نمونه M1 برابر با ۱۹/۹۷۳emu/g و میدان وادارندگی (Hc) مقدار ۳۱۰ Oe می‌باشد که به دلیل این مقدار وادارندگی و داشتن سطح زیر منحنی، فرومغناطیس است.

شکل ۴ طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس از نمونه M1 تولید شده در نبود ایتیریم است. همان گونه که از تصویر مشخص می‌باشد وجود عناصر O، Ni و Fe، دلالت بر حضور این عناصر در ساختار مورد بررسی قرار داده شده است. همچنین از وجود عنصر اکسیژن می‌توان پی برد که اکسیدهای آهن و اکسید نیکل در ساختار موجود می‌باشند، که در اصل تشکیل فریت نیکل را نشان می‌دهد. همان طور که نتایج طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نشان می‌دهد، عدم حضور عنصر ایتیریم در نانوساختارهای فریت نیکل قابل مشاهده است.



شکل ۴. طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نمونه M1

نتایج میکروسکوپ الکترونی اثر میدان بعد از افزودن ایتیریم

شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی اثر میدان از نمونه M2 برای X = ۰/۱۲ را نشان می‌دهد. همان گونه که از هر دو تصویر پیداست، تقریباً تمامی ساختار با ایتیریم پوشیده شده است. همین طور اندازه برخی از نانوذرات فریت نیکل آلائیده شده با ایتیریم نیز در تصویر مشخص شده‌اند که برابر ۶۳/۰۷، ۶۴/۰۲ و ۷۳/۵۶ نانومتر می‌باشند. باید به این نکته اشاره شود، همان گونه که از شکل ۷ مشاهده می‌شود، مقیاس مربوط به ۲۰۰nm تصویر بزرگ شده از میکروسکوپ الکترونی اثر میدان در مقیاس ۵۰۰nm است.

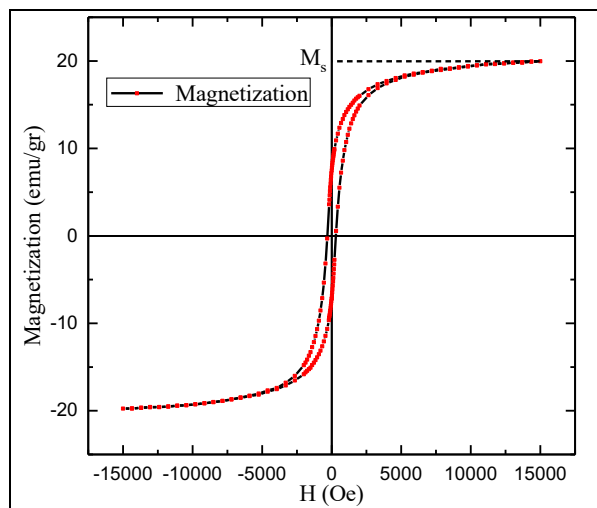
نمونه ترکیبات NiO با ساختار شش‌گوشی و NiFe_2O_4 و Fe_2O_3 با ساختارهای بلوری مکعبی ساده ایجاد شده‌اند علاوه بر اینها در نمونه M_2 ترکیب YFeO_3 نیز مشاهده شده است. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدان از نمونه M_1 مشاهده شد که نانوذرات به صورت مکعبی و یکنواخت در تمامی سطح پراکنده شده و اندازه‌ی برخی از آنها حدود ۳۹/۴۹، ۳۹/۴۹ و ۷۸/۵۰ نانومتر می‌باشند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدان از نمونه M_2 نشان داد، تقریباً تمامی ساختار فریت نیکل با ایتیریم پوشیده شده است. اندازه برخی از نانوساختارهای فریت نیکل آلاینده شده با ایتیریم نیز برابر ۶۳/۰۷، ۶۴/۰۲ و ۷۳/۵۶ نانومتر گزارش شدند. طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس مربوط به نمونه M_1 ، وجود عناصر O، Ni و Fe که دلالت بر حضور این عناصر در ساختار آن است را تایید کرد. طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نمونه M_2 نشان داد که قله مربوط به عنصر ایتیریم بسیار بزرگ شده است. مغناطیس سنجی نوع ارتعاشی نشان داد که نمونه‌ها فرومغناطیس هستند.

مرجع‌ها

- [1]. E. A. A. Elhillo, Improvement of electric and magnetic properties for Li spinel ferrite by divalent Ni^{2+} ions substitution, MSc Thesis (2017).
- [2]. J. Azadmanjiri, S. Seyyed Ebrahimi, Influence of stoichiometry and calcination condition on the microstructure and phase constitution of NiFe_2O_4 powders prepared by sol-gel autocombustion method, *physica status solidi (c)*, Vol. 1, No. 12 (2004) 3414-3417.
- [3]. M. Salavati-Niasari, F. Davar, T. Mahmoudi, A simple route to synthesize nanocrystalline nickel ferrite (NiFe_2O_4) in the presence of octanoic acid as a surfactant, *Polyhedron*, Vol. 28, No. 8 (2009) 1455-1458.
- [4]. M. Said, Effect of gadolinium substitutions on the structure and electrical conductivity of Ni-ferrite, *Materials Letters*, Vol. 34, No. 3-6 (1998) 305-307.

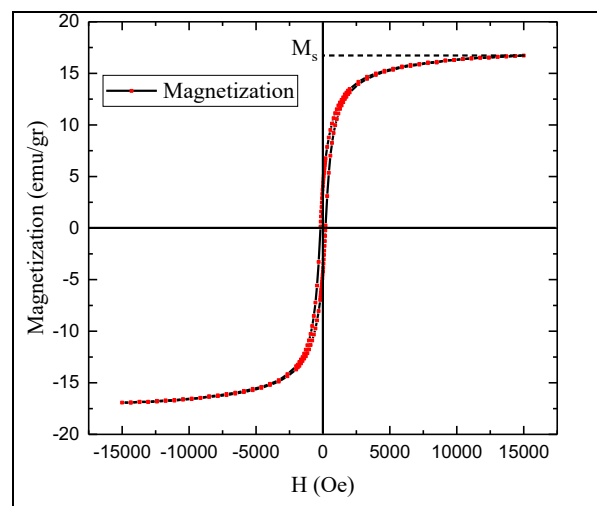
سپاسگزاری

مولفین از معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه سیستان و بلوچستان بخاطر حمایت مالی تقدیر و تشکر دارند.



شکل ۷. منحنی پسماند نمونه M_1

شکل ۸ منحنی مغناطش نمونه M_2 را نشان می‌دهد که از آن مقدار مغناطش اشباع نمونه برابر $16/72 \text{ emu/g}$ و مقدار H_c برابر $184/72$ اورستد می‌باشد. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که نمونه M_2 فرومغناطیس نرم است. کاهش مغناطش اشباع به خاطر جانشینی یون‌های غیرمغناطیس Y^{3+} به جای یون‌های Fe^{3+} می‌باشد. با افزایش غلظت ایتیریم در فریت نیکل، میدان وادارندگی نمونه‌ها از ۳۱۰ به ۱۸۵ اورستد کاهش یافت. میدان وادارندگی عمدتاً به اندازه بلورک‌ها و ناهمسانگردی مغناطی بلوری بستگی دارد. اندازه بلورک‌ها با جانشینی ایتیریم از حدود ۸۲ نانومتر به حدود ۷۵ نانومتر کاهش یافته است که در نتیجه منجر به کاهش میدان وادارندگی شده است.



شکل ۸. منحنی پسماند نمونه M_2

نتیجه‌گیری

با استفاده از روش سل-ژل نانوساختارهای فریت نیکل و همچنین آلاینده شده با ایتیریم دو نمونه M_1 و M_2 به ترتیب با $x = 0/12$ و $x = 0/00$ خصوصیات ساختاری و مغناطیسی نمونه‌ها به وسیله‌ی آنالیزهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به پراش اشعه ایکس مشاهده شد که در هر دو

بررسی نظری تأثیر هندسه محفظه لایه نشانی بر لایه نشانی مس به روش تبخیر حرارتی

علی پور زردکوهی ، جواد ؛ شریعتمدار طهرانی ، فاطمه ؛ علیان‌نژادی ، مریم

دانشکده فیزیک ، دانشگاه سمنان، سمنان

چکیده

لایه‌های نازک مس به طور گسترده در حوزه‌های مختلفی مانند حسگرهای پزشکی، صفحات خورشیدی، لیزرها، درمان سرطان و ... کاربرد دارند. روش تبخیر حرارتی روشی کارآمد و متداول برای ایجاد لایه‌های نازک مس از طریق فرایندهای فیزیکی است. هندسه محفظه لایه نشانی پارامتر مهمی است که در لایه‌نشانی و کنترل کیفیت نمونه موثر است و تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته است. بنابراین در این مقاله تأثیر این کمیت بر فرایند ایجاد لایه نازک مس با روش تبخیر حرارتی به صورت نظری مورد بررسی قرار می‌گیرد. نتایج نشان می‌دهد که افزایش شعاع محفظه باعث کاهش فشار بخار مس در سطح زیرلایه و ضخامت لایه نازک می‌شود.

The effect of deposition chamber geometry on copper thin film deposited by thermal evaporation technique

Alipoor Zardkoohi, Javad; Shariatmadar Tehrani, Fatemeh*; Aliannezhadi, Maryam

¹ Faculty of Physics, Semnan University, Semnan

Abstract

Thin copper layers are widely used in various fields such as medical sensors, solar panels, lasers, cancer treatment, and so on. Thermal evaporation is a common and efficient method of physical vapor deposition (PVD) to produce thin copper layers. Geometry of deposition chamber is an important parameter which can strongly affect on the layer deposition process and quality of the sample. The effect of this truly (really) important parameter has not yet been investigated. So, in this paper, the effect of this quantity is investigated theoretically on the thin copper layer deposited by using thermal evaporation. The results show that increasing the radius of the deposition chamber leads to a considerable decrease in the copper vapor pressure at the substrate surface and the thickness of the thin film.

PACS No.

فعالیت ضد میکروبی نانوذرات اکسید مس مورد بررسی قرار گرفته است [3]. لایه نشانی نانوذرات اکسید مس به روش سل ژل و بررسی خواص اپتیکی آن نیز نمونه دیگری از کار بر روی این ماده است [4]. یکی از روش‌های متداول برای لایه نشانی فلزاتی مانند مس، روش تبخیر حرارتی می‌باشد که از جمله روش‌های لایه نشانی فیزیکی محسوب می‌شود. در این روش ماده منبع موردنظر درون یک بوته یا فایقک قرار می‌گیرد و توسط باریکه پرتو الکترونی و یا اعمال جریان الکتریکی به آن تبخیر می‌شود. بخارات ماده منبع

مقدمه

نانوذرات مس به دلیل ویژگی‌های خاص در پزشکی و صنعت از اهمیت خاصی برخوردار است. رشد نانوذرات اکسید مس به صورت تجربی مورد بررسی قرار گرفته است. به عنوان مثال در یک تحقیق ساختار شکل گرفته این ماده از روش سونوشیمیایی به صورت کاملاً بلوری بوده و اندازه نانوذرات 5-10 نانومتر به دست آمد [1]. در یک پژوهش دیگر از نانوذرات مس برای جذب انرژی خورشیدی استفاده شده است [2]. همچنین ساختار و

$$\langle C'_{3D} \rangle = \sqrt{\frac{9\pi RT'}{8M_n}} \quad (4)$$

چگالی تعداد ذرات n نیز در طی این فرایند با رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$n = -\int_{S'} \frac{J'(n.r)}{\pi r^5} \left\langle \frac{1}{C'_{3D}} \right\rangle dS' + 2 \left\langle \frac{1}{C'_{3D}} \right\rangle J \quad (5)$$

که در اینجا:

$$\left\langle \frac{1}{C'_{3D}} \right\rangle = \sqrt{\frac{\pi M_n}{8RT'}} \quad (6)$$

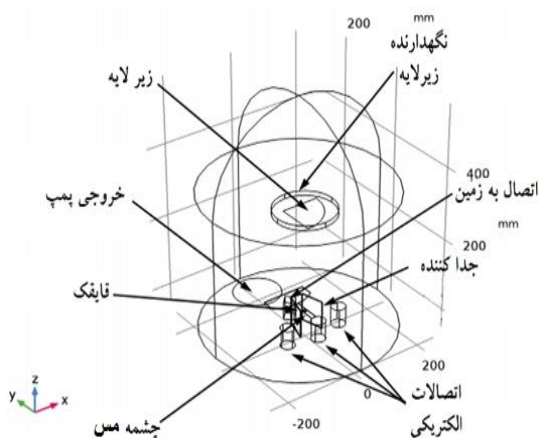
شارگرمایی Q نیز برابر است با:

$$Q = -\int_{S'} \frac{J'(n.r)(n'.r)}{\pi r^4} \frac{M_n}{N_A} \langle C'^2_{3D} \rangle dS' - \frac{1}{2} \frac{M_n}{N_A} \langle C'^2_{3D} \rangle \quad (7)$$

که در آن:

$$\langle C'^2_{3D} \rangle = \sqrt{\frac{4RT'}{8M_n}} \quad (8)$$

هندسه محفظه لایه‌نشانی تبخیر حرارتی در شکل 1 نشان داده شده است. در این سیستم، زیرلایه بر روی نگهدارنده‌ای با فاصله مشخصی از چشمه قرار گرفته است. در این مقاله شعاع این محفظه مقادیر 150، 200، 250 و 300 میلی‌متر در نظر گرفته شده است.



شکل 1: هندسه و ساختار به کار رفته در شبیه‌سازی.

همچنین مقادیر دیگر پارامترهای به کار رفته در این شبیه‌سازی به صورت جدول 1 می‌باشد.

در سیستم لایه‌نشانی و در فضای خلاء به سمت سطح زیرلایه شارش می‌یابد و لایه جامد نازکی را بر روی سطح زیرلایه تشکیل می‌دهد [5]. یکی از پارامترهای موثر در لایه‌نشانی به این روش، هندسه محفظه لایه‌نشانی می‌باشد که می‌تواند بر ویژگی‌های فیزیکی لایه نازک مس اثر گذار باشد. مقدار شعاع محفظه از جمله عوامل تعیین کننده هندسه محفظه به شمار می‌رود. برای بررسی تاثیر این پارامتر می‌توان از روش‌های تجربی و نظری استفاده کرد. بررسی نظری این پارامتر به دلیل صرفه جویی هزینه و زمان می‌تواند روش موثرتری باشد. برای شبیه‌سازی لایه‌نشانی لایه‌های نازک روش‌های مختلفی مورد استفاده قرار گرفته است. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش مونت‌کارلوی جنبشی (KMC)، جانسانی اتم‌های تعدیل یافته (MEAM)، دینامیک مولکولی (MD) و روش المان محدود (FEM) اشاره کرد [6-9]. در این مقاله فرایند لایه‌نشانی لایه نازک مس با استفاده از روش تبخیر حرارتی شبیه‌سازی و برای اولین بار تاثیر هندسه محفظه لایه‌نشانی به صورت تئوری مورد بررسی قرار گرفته است.

تئوری

در فرایند لایه‌نشانی ضخامت لایه‌های نازک ایجاد شده h_{film} با زمان افزایش می‌یابد. تغییرات زمانی ضخامت لایه نازک مس در این فرایند برابر است با [5]:

$$\frac{dh_{film}}{dt} = \frac{M_n G}{N_A \rho_{film}} \quad (1)$$

که در اینجا ρ_{film} چگالی لایه نازک، M_n جرم مولی، N_A عدد اتمی مس و همچنین G شار بخار مولکول در طی لایه‌نشانی به روش تبخیر حرارتی است که از رابطه (2) به دست می‌آید:

$$G = -\int_{S'} \frac{J'(n.r)(n'.r)}{\pi r^4} dS' \quad (2)$$

که در اینجا J چگالی جریان بخار است و انتگرال روی سطح گرفته می‌شود. فشار بخار برابر است با:

$$P = -\int_{S'} \frac{J'(n.r)^2 (n'.r)}{\pi r^5} \frac{M_n}{N_A} \langle C'_{3D} \rangle dS' + \frac{2JM_n}{3N_A} \quad (3)$$

که در آن:

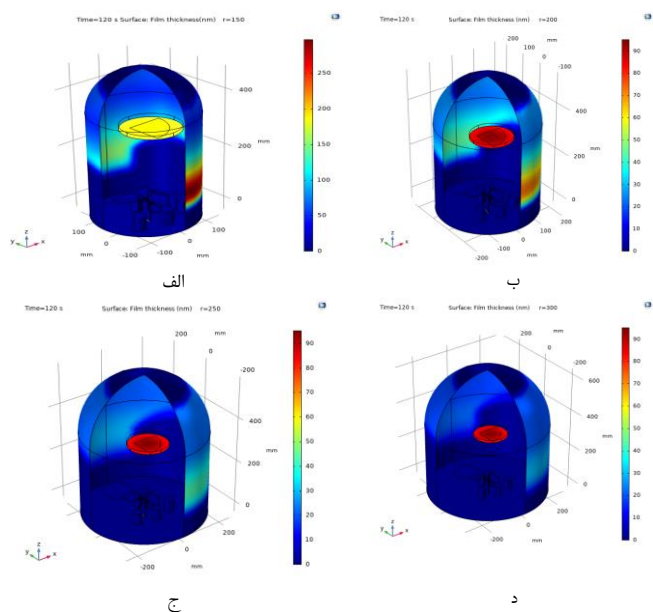
جدول ۱: مقادیر کمیتهای به کار رفته در شبیه‌سازی.

| نوع ماده | وزن مولکولی (gr/mol) | چگالی (g/cm ³) | دمای بخار در فشار 100Pa (K) | دمای زیرلایه (K) |
|----------|----------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------|
| Cu(مس) | 63/55 | 8/96 | 1854 | 293/15 |

شده در دیواره‌های محفظه در شعاع‌های محفظه 150 و 200 میلیمتر قابل توجه است، در حالیکه این ضخامت در دو ساختار با شعاع 250 و 300 میلیمتر بسیار ناچیز و قابل اغماض است. بنابراین محفظه‌های لایه نشانی با شعاع‌های کمتر از 200 میلی‌متر مناسب نیستند.

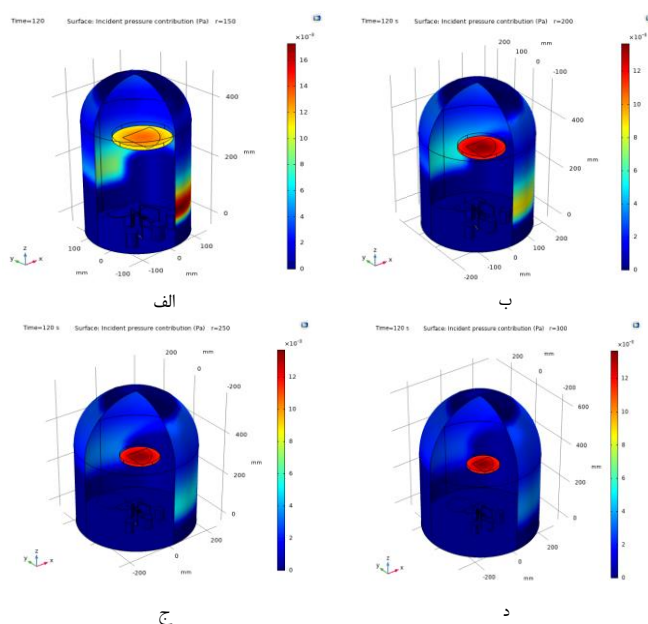
نتایج و بحث

در شکل‌های 2-الف تا 2-د توزیع فشار بخار وارد بر سطوح مختلف در چهار شعاع محفظه R=150, 200, 250, 300 mm نشان داده شده است. با توجه به نتایج بیشترین مقدار فشار بخار در تمام هندسه‌ها به جز R=150mm در محل زیرلایه ایجاد می‌شود. این در حالی است که مقدار فشار بخار در دیواره‌ی محفظه به $17 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ می‌رسد که از فشار بخار در محل زیرلایه بسیار بیشتر است. همچنین کاهش فشار بخار مولکول‌های مس در کلیه سطوح با افزایش شعاع مشاهده می‌شود، که تا حدی قابل پیش‌بینی بود.



شکل 3: توزیع ضخامت لایه نازک مس لایه‌نشانی شده بر سطوح مختلف زیرلایه و محفظه‌های لایه‌نشانی با چهار شعاع محفظه (الف) 150، (ب) 200، (ج) 250 و (د) 300 میلیمتر.

در شکل 4-الف تا 4-ب توزیع ضخامت لایه در محل زیر لایه به ازای شعاع‌های مختلف محفظه نشان داده شده است تا تاثیر این کمیت بهتر درک شود. همانطور که مشاهده می‌شود، ضخامت لایه نازک در تمام ساختارها به صورت متقارن توزیع شده است و مقدار ضخامت با افزایش فاصله از مرکز کاهش می‌یابد. مقدار بیشینه ضخامت لایه که در همه موارد در مرکز است، با افزایش شعاع محفظه از 150 به 200 میلی‌متر، از 197 نانومتر به 95 نانومتر کاهش یافته و با افزایش شعاع محفظه تغییر چندانی نداشته است. همانطور که قبلاً نیز اشاره شد، علیرغم نرخ لایه-نشانی بالاتر در محفظه با شعاع 150 نانومتر، در این شرایط



شکل 2: توزیع فشار بخار وارد بر سطوح مختلف محفظه‌های لایه‌نشانی با چهار شعاع محفظه (الف) 150، (ب) 200، (ج) 250 و (د) 300 میلیمتر.

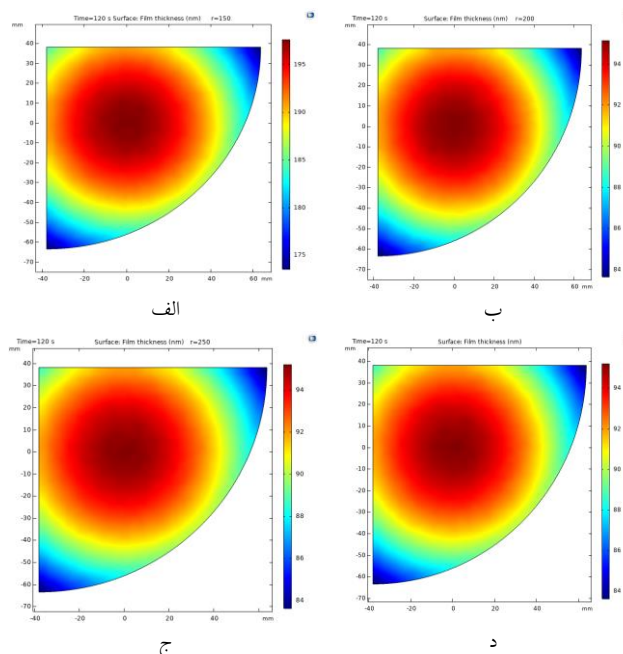
در شکل‌های 3-الف تا 3-د توزیع ضخامت لایه مس در سطوح محفظه لایه‌نشانی و زیر لایه به ازای ساختارهای شکل 2 نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌کنید، ضخامت لایه ایجاد

عملا اقتصادی نیست. همچنین در مورد ساختار با شعاع 200 میلیمتر نیز اگرچه که فشار بخار مس و ضخامت لایه مس در محل زیرلایه از دیواره بیشتر است، اما باز هم فشار بخار مس و ضخامت لایه مس در دیواره قابل توجه و غیر قابل اغماض است. نتایج بررسی ساختارهای با شعاع 250 و 300 میلیمتر نشان داد که فشار بخار و ضخامت لایه نازک مس در این ساختارها به ترتیب قابل اغماض و تقریبا صفر است. بنابراین این دو ساختار می‌توانند برای لایه‌نشانی مناسب باشند.

مرجع‌ها

- [1] R. Vijaya Kumar, R. Elgamiel, Y. Diamant, A. Gedanken, J. Norwig, "Sonochemical Preparation and Characterization of Nanocrystalline Copper Oxide Embedded in Poly(vinyl alcohol) and Its Effect on Crystal Growth of Copper Oxide", *Langmuir*, 17 (2001) 1406-1410.
- [2] Y.P. Sukhorukov, B. Gizhevskii, E. Mostovshchikova, A.Y. Yermakov, S. Tugushev, E. Kozlov, "Nanocrystalline copper oxide for selective solar energy absorbers", *Technical physics letters*, 32 (2006) 132-135.
- [3] A.P. Jeyakumari, M. Ramakrishnan, Y. Nithyanandhi, S. Renuka, "Structural and antibacterial activity of copper oxide nano particles", *IOSR JAP*, DOI (2017) 57-63.
- [4] R.G. Kadhim, K. Kzar, "Structural and Optical Properties of CuO Doped (Li) Thin Films Prepared by Sol-Gel Technique", *World Scientific News*, 56 (2016) 56-66.
- [5] M. Ohring, "Materials science of thin films", Elsevier (2001).
- [6] H.D. Espinosa, B. Prorok, "Size effects on the mechanical behavior of gold thin films", *Journal of Materials Science*, 38 (2003) 4125-4128.
- [7] C. Claassens, J. Terblans, M. Hoffman, H. Swart, "Kinetic Monte Carlo simulation of monolayer gold film growth on a graphite substrate", *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 37 (2005) 1021-1026.
- [8] E. Chason, A.F. Bower, "Kinetic Monte Carlo simulations of stress and morphology evolution in polycrystalline thin films", *Journal of Applied Physics*, 125 (2019) 115304.
- [9] T. van Opstal, B. van der Linden, "Modeling of Chemical Vapor Deposition at the Pore-Scale Using Finite Cell Method", MSc thesis, Eindhoven University of Technology, (2019).

ضخامت لایه تشکیل شده بر روی دیواره های محفظه و در نتیجه اتلاف ماده منبع قابل توجه است.



شکل 4: توزیع ضخامت لایه نازک مس در محل زیرلایه در ساختارهای با شعاع محفظه الف (150، ب) 200، ج) 250 و د) 300 میلیمتر.

نتیجه گیری

لایه‌های نازک مس به دلیل کاربرد گسترده در پزشکی و صنعت مورد توجه قرار دارد. روش تبخیر حرارتی روشی متداول برای ایجاد این لایه‌های نازک است. هندسه محفظه لایه نشانی بر کیفیت لایه نازک و نیز میزان هزینه تحمیل شده بسیار موثر است که متأسفانه تا کنون مورد بررسی قرار نگرفته است. بررسی تئوری و شبیه‌سازی فرایند لایه نشانی به ازای هندسه های مختلف لایه-نشانی روشی است که امکان دستیابی به اطلاعات مناسب بدون تحمیل هزینه بالا را فراهم می‌کند که در این مقاله به آن پرداخته شده است. نتایج حاکی از اهمیت این طراحی ساختار محفظه است. توزیع فشار و ضخامت لایه‌نازک مس در محفظه و سطح زیرلایه نشان داد که شعاع محفظه لایه‌نشانی 150 میلیمتر بسیار نامناسب است زیرا عملا فشار بخار مس و ضخامت لایه نازک مس در دیواره از محل زیرلایه بسیار بیشتر است و عملا بخش قابل توجهی از مس بر روی دیواره لایه‌نشانی و به هدر می‌رود و

توپوگرافی Z-X، توان تراکم طیفی و ابعاد فراکتال لایه‌های نازک نیکل - مس با درصد متفاوت

مس

گودرزی، سمیرا؛ دلوجی، ولی

گروه فیزیک، دانشکده ملایر، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

چکیده

نانوذرات نیکل- مس در بستر لایه نازک کربنی به روش همزمان انباشت بخار شیمیایی و کندوپاش پلاسمای امواج رادیویی از هدف مس و نیکل در محیط گاز استیلین رشد داده شد. ابتدا نانوذرات نیکل در بستر کربنی آماده شدند. سپس لایه مس با درصد‌های مختلف روی آن ساخته شد. با استفاده از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) به بررسی کاتالیست و نانولوله‌های کربنی، پرداخته شد. همچنین توان تراکم طیفی (PSD) و ابعاد فراکتال از داده‌های AFM بدست آمد.

کلمات کلیدی: لایه‌های نازک نیکل- مس، میکروسکوپ نیروی اتمی، توپوگرافی Z-X، چگالی طیفی قدرت، ابعاد فراکتال.

Z-X topography, Power spectral density, Fractal dimensions of Ni-Cu thin films with different Cu percentage

Goudarzi, Samira; Dalouji, Vali

Department of Physics, Malayer University, Malayer, Iran

Abstract

Ni-Cu nanoparticles on carbon thin films were prepared using acetylene gas and Ni and Cu targets. First, nickel nanoparticles were prepared in a carbon substrate. Then a layer of copper with different percentages was made on it. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM), the catalyst and CNTs were characterized. Also, power spectral density (PSD) and fractal dimensions were obtained from AFM data.

Keywords: Ni-Cu thin films, AFM, Z-X topography, Power spectral density, Fractal dimensions.

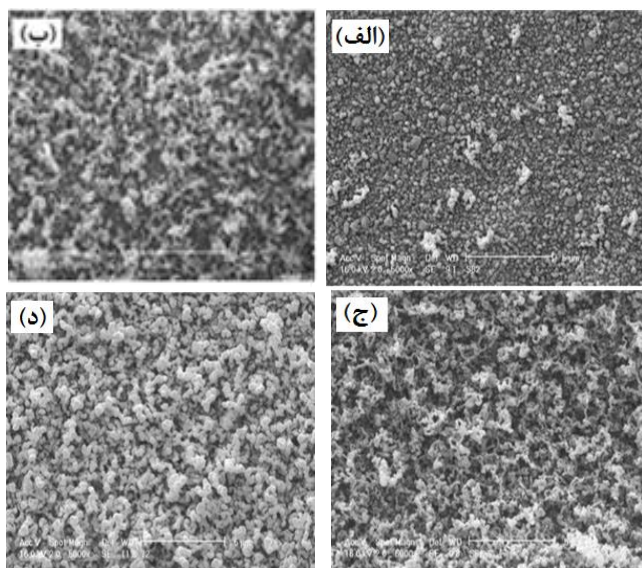
مقدمه

کیفیت و مد رشد نانولوله‌های کربنی موثر است [۵]. بسیاری از مطالعات مربوط به خواص فیزیکی لایه‌های نازک Ni بر روی زیر لایه‌های گوناگون حاکی از این است که این خواص به طبیعت زیرلایه و شرایط لایه‌نشانی بستگی دارد [۶]. لایه‌های ترکیبی نیکل- مس ساختار جالبی دارند، زیرا Ni و Cu دارای ساختار fcc بوده و ناهماهنگی شبکه‌ای آنها کم و در حدود ۲/۵٪ می‌باشد [۷]. از این لایه‌های فلزی می‌توان در ساخت قطعات و کاربرد آنها در الکترونیک و مگنتوایتریک استفاده نمود [۸]. از خاصیت مغناطیسی نانو ذرات نیکل- مس در اهداف بیولوژیکی به منظور انتقال دارو به بافت‌های بدن یا تشخیص اغلب توده‌های سرطانی استفاده می‌شود [۹].

جزئیات آزمایش

نانوذرات فلزی به دلیل کاربردهای منحصر به فرد خود در بسیاری از حیطه‌های صنعتی و پزشکی، موضوع تحقیقات گسترده‌ای بوده- اند [۱]. نانوذرات نیکل- مس به دلیل کاربرد بالقوه آنها در ضبط مغناطیسی نوری، دستگاه‌های ذخیره داده، اتصالات متقابل و مقاومت مغناطیسی غول پیکر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲، ۳]. مس، به عنوان یکی از متداول ترین فلزات رسانا، به دلیل رسانایی گرمایی و الکتریکی عالی در بسیاری از کاربردها مورد استفاده قرار می‌گیرد. مس از نظر اقتصادی نیز ارزان است. رشد مستقیم نانولوله‌ها روی مس ارتباط الکتریکی خوبی با نانولوله‌ها ایجاد می- کند [۴]. یکی از پارامترهای مهم در رشد نانولوله‌های کربنی، نوع کاتالیست، روش تهیه آن و انتخاب زیرلایه برای نگهداری بستر کاتالیستی می‌باشد. پارامترهای مذکور در مورفولوژی، اندازه،

کرده‌اند. تصاویر SEM نشان می‌دهد نانولوله‌هایی که روی لایه کاتالیست با درصد‌های مختلف مس رشد کرده‌اند دارای ریخت شناسی مشابه هستند و عمودی تراز نشده‌اند، بلکه به‌طور تصادفی در هم پیچیده شده‌اند. یک ویژگی قابل توجه، درصد میزان مس است که بر قطر نانولوله‌ها تأثیر می‌گذارد. مشاهده می‌شود که قطر متوسط نانولوله‌های رشد یافته با افزایش درصد مس لایه‌های نازک افزایش می‌یابد. قطر نانولوله‌های کربنی حاوی ۷۵٪ مس در مقایسه با نانولوله‌های رشد کرده حاوی ۵٪ و ۴۰٪ مس بزرگتر می‌باشد که دلیل آن را می‌توان به اندازه ذرات کاتالیستی نسبت داد که همانطور از تصاویر AFM در شکل ۲ پیداست اندازه نانوذرات در شکل ۲(د) بزرگتر می‌باشد. بنابراین قطر نانولوله‌ها به میزان درصد مس بستگی دارد. نتایج آنالیز SEM نشان داد که افزودن نانوذرات مس به عنوان بستری از نانوذرات کاتالیستی نیکل، در رشد نانولوله‌های کربنی، عامل موثری بوده است.



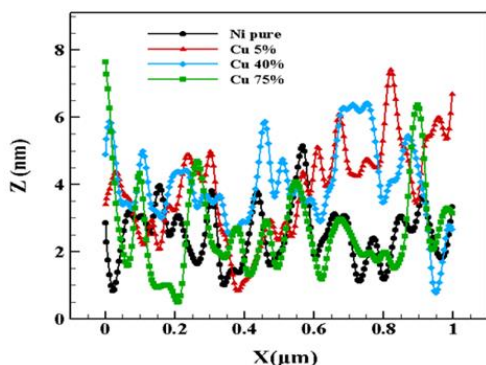
شکل ۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانولوله‌های کربنی تهیه شده توسط نانوذرات نیکل بدون مس (الف) و نانوذرات نیکل حاوی ۵٪ (ب)، ۴۰٪ (ج) و ۷۵٪ مس (د).

شکل ۲ نمای دو بعدی آنالیز AFM سطح لایه‌های نازک را نشان می‌دهد. اندازه متوسط ذرات، توان تراکم طیفی (PSD) و ابعاد فراکتال از داده‌های AFM بدست می‌آید. مشاهدات کلی برای تصاویر AFM این است که مس با درصد‌های متفاوت روی لایه، تأثیر مهمی بر مورفولوژی سطح لایه نازک دارد. همانطور که در

در این مطالعه، نانوذرات نیکل-مس در بستر کربنی از دستگاه RF-PECVD با ترکیب دو روش کندوپاش و نشست بخار شیمیایی تهیه شدند. در این سیستم از دو پمپ روتاری و دیفیوژن جهت خلأ کردن محفظه استفاده شد. محفظه شامل دو الکتروود با مساحت‌های مختلف می‌باشد. الکتروود کوچکتر (الکتروود هدف مس و نیکل) به شعاع ۷/۵ سانتی‌متر است که به منبع RF متصل است و الکتروود دیگر به شعاع ۱۳ سانتی‌متر از طریق بدنه محفظه به زمین متصل است. فاصله بین الکتروودها، ۵ سانتی‌متر می‌باشد. فرکانس منبع ۱۳/۵۶ مگا هرتز است که به صورت خازنی به الکتروودها اعمال می‌شود. زیرلایه‌های شیشه و سیلیکون روی الکتروود متصل به زمین گذاشته شد. محفظه با استفاده از پمپ‌های روتاری و دیفیوژن تا فشار 10^{-5} میلی بار قبل از لایه‌نشانی خلأ شد و سپس فشار محفظه با گاز استیلن به فشار لایه‌نشانی مورد نظر از ۰/۰۲۵ تا ۰/۰۴۵ میلی بار رسید و توان RF اعمال شد. عمل لایه‌نشانی در دمای اتاق صورت پذیرفت. عمل لایه‌نشانی در خلأ به این صورت بود که ابتدا نانوذرات نیکل بر روی شیشه و سیلیکون و سپس در مرحله بعدی، نانوذرات مس بر روی نانوذرات نیکل ساخته شده، لایه‌نشانی شد. نیکل در توان ثابت ۲۰۰ وات، فشار اولیه ۰/۰۴۵ میلی بار و در مدت زمان ۲۰ دقیقه ساخته شد. بعد از لایه‌نشانی نیکل روی زیرلایه‌ها از هدف مسی استفاده کردیم و مس را با اعمال توان ۲۵۰ وات و فشار اولیه ۰/۰۲۵ میلی بار و در زمان‌های ۲، ۷ و ۱۰ دقیقه بر روی لایه نیکل لایه‌نشانی کردیم. ضخامت لایه‌های مس و نیکل با استفاده از پروفیلومتر 3 DEKTAK اندازه‌گیری شد. با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) به بررسی توپوگرافی نمونه‌های نیکل-مس پرداخته شد و از ابزار تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای مشخصه یابی نانولوله‌های بدست آمده استفاده شد.

نتایج و بحث

شکل ۱ تصاویر SEM سطح لایه کاتالیستی نانوذرات نیکل و نیکل-مس را بعد از عملیات لایه‌نشانی جهت فرآیند رشد نانولوله‌های کربنی نشان می‌دهد. در شکل ۱ می‌بینیم که نانولوله‌های کربنی با استفاده از پایه کاتالیستی نانوذرات نیکل-مس رشد



شکل ۳: تغییرات ارتفاع Z (nm) برحسب X (μm) برای لایه‌های نازک نیکل - مس با درصد‌های متفاوت مس.

نمودار تغییر توان تراکم طیفی لایه‌ها (PSD) بر حسب فرکانس، از تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) در ابعاد $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ استخراج شده است. مشاهده می‌شود که تمام نقطه‌های PSD از یک منطقه با فرکانس بالا تشکیل شده است. با توجه به تئوری مقیاس گذاری دینامیکی، برای سیستم با اندازه عرضی L ، رابطه $P(k)$ و فرکانس k به صورت زیر داده می‌شود [۱۱]:

$$P(n) = 2L/N [\langle \sum_{i=1}^{N/2} (\text{FFT}(h(x_i)))^2 \rangle_y + \langle \sum_{i=1}^{N/2} \varepsilon (\text{FFT}(h(y_j)))^2 \rangle_x]$$

جایی که FFT تبدیل فوریه بین مکان‌های حقیقی و دو طرفه است:

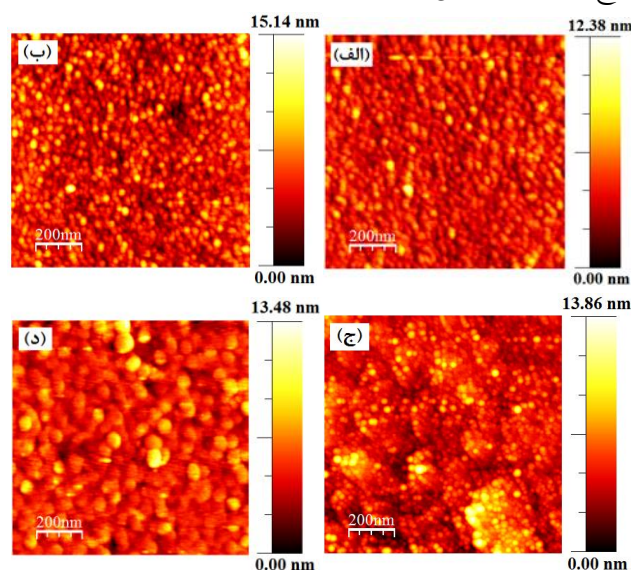
$$P(k) \propto k^{-\beta}$$

هرکجا β است، به عنوان شیب نمودار $\log-\log$ در PSD فرکانس بالا محاسبه می‌شود. ابعاد فراکتال D_f از حل β شیب نمودار $\log-\log$ بدست می‌آید [۱۲]:

$$D_f = 4 + \beta/2$$

شکل ۴ نمودار تغییر توان تراکم طیفی لایه‌ها بر حسب فرکانس برای نانولوله‌های کربنی تهیه شده با استفاده از نانوذرات نیکل بدون مس و نانوذرات نیکل حاوی ۰٫۵٪، ۴۰٪ و ۷۵٪ مس را نشان می‌دهد. توان تراکم طیفی در کلیه لایه‌ها، تغییرات توان جریان معکوس را به ویژه در ناحیه فرکانس بالا نشان می‌دهد که وجود اجزای فراکتالی را در توپوگرافی‌های برجسته نمایان می‌کند. بنابراین، روش توان تراکم طیفی به اندازه مجموعه داده‌ها، فرکانس و دامنه خاص حساس است. این مقادیر نسبی بی‌نظمی‌های سطح را در مقیاس‌های مختلف سطح تعیین می‌کند. برای لایه‌های نازک نیکل - مس با افزایش درصد مس، شیب عملکرد توان تراکم طیفی

این تصاویر نشان داده شده است، با افزایش درصد مس، نانوذرات نزدیک به هم و اندازه آنها افزایش یافته است. زبری سطح ریشه (RMS) لایه‌های نازک حاوی ۰٫۵٪، ۴۰٪ و ۷۵٪ مس به ترتیب ۳٫۶، ۲٫۲ و ۲ نانومتر است [۱۰]. کاهش ناهمواری RMS برای شکل ۲ (ب-ج-د) نشان دهنده تجمع نانوذرات مس برای لایه‌های نازک حاوی ۰٫۵٪، ۴۰٪ و ۷۵٪ مس است. بنابراین، مشخص شد که زبری سطح لایه‌ها با افزایش درصد مس کاهش می‌یابد و سطح لایه‌ها صاف می‌شود.



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نانوذرات نیکل بدون مس (الف) و نانوذرات نیکل حاوی ۰٫۵٪ (ب)، ۴۰٪ (ج) و ۷۵٪ مس (د).

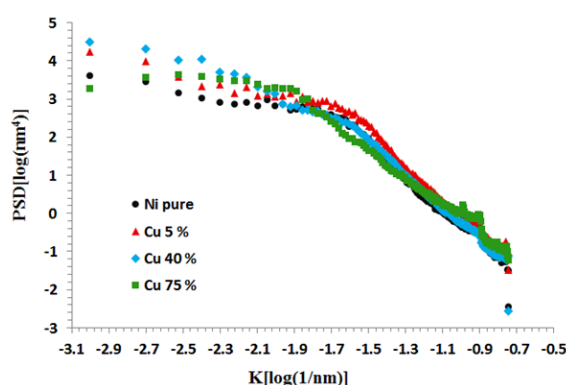
شکل ۳ تغییرات ارتفاع Z نانوذرات روی سطح را نسبت به محور X برای نانولوله‌های کربنی تهیه شده با استفاده از نانوذرات نیکل بدون مس و نانوذرات نیکل حاوی ۰٫۵٪، ۴۰٪ و ۷۵٪ مس نشان می‌دهد. با توجه به اینکه اندازه رویشی روی سطح لایه‌ها توسط دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی AFM در حدود $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ است، بنابراین حداکثر مقدار عددی روی محور X همان یک میکرومتر است. تغییرات ارتفاع بر روی سطح روبش شده لایه‌ها نشان می‌دهد که لایه‌ها دارای تغییر فاز هستند. برای لایه‌ها با ۷۵٪ مس در مقایسه با سایر لایه‌ها، تغییر فاز حدود ۶ نانومتر می‌باشد و نشان می‌دهد که لایه‌ها در این حالت اولاً بسیار هموار هستند و ثانیاً می‌توانند دارای یک تغییر فاز باشند.

کاهش می‌یابد که این رفتار می‌تواند به دلیل افزایش اندازه نانوذرات باشد. مقادیر ابعاد فراکتال لایه‌های نازک نیکل-مس با درصد‌های متفاوت مس، در شکل ۶ نشان داده شده است. بدیهی است که مقادیر ابعاد فراکتال به میزان درصد مس بستگی دارد. مقادیر ابعاد فراکتالی برای نانولوله‌های کربنی تهیه شده با استفاده از نانوذرات نیکل بدون مس و نانوذرات نیکل حاوی ۰.۵٪، ۴۰٪ و ۷۵٪ مس به ترتیب حدود ۲/۹۶، ۲/۹۷، ۲/۹۷ و ۲/۹۸ نانومتر برآورد شده است. در نتیجه، با افزودن نانوذرات مس با درصد‌های متفاوت، ابعاد فراکتالی نانولوله‌های کربنی افزایش می‌یابد.

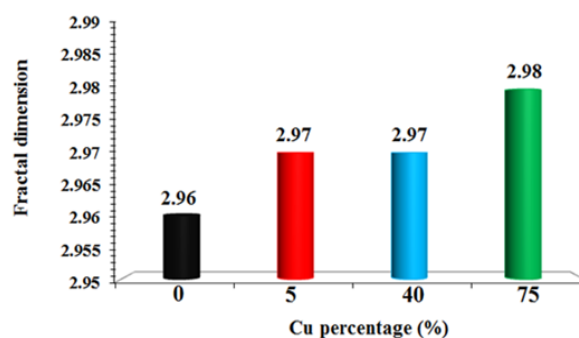
مرجع‌ها

- [۱] Lei, Yong, and Wai-Kin Chim. "Highly ordered arrays of metal/semiconductor core-shell nanoparticles with tunable nanostructures and photoluminescence." *Journal of the American Chemical Society* 127, no. 5 (2005): 1487-1492.
- [۲] Du, Chunsheng, and Ning Pan. "CVD growth of carbon nanotubes directly on nickel substrate." *Materials Letters* 59, no. 13 (2005): 1678-1682.
- [۳] Mozaffari, Nastaran, Shahram Solaymani, Amine Achour, Slawomir Kulesza, Mirosław Bramowicz, Negin Beryani Nezafat, Ştefan Țălu, Niloofar Mozaffari, and Sahar Rezaee. "New insights into SnO₂/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃, and SnO₂/Ni/Al₂O₃ composite films for CO adsorption: building a bridge between microstructures and adsorption properties." *The Journal of Physical Chemistry C* 124, no. 6 (2020): 3692-3701.
- [۴] Atthipalli, G., R. Epur, P. N. Kumta, B. L. Allen, Y. Tang, A. Star, and J. L. Gray. "The effect of temperature on the growth of carbon nanotubes on copper foil using a nickel thin film as catalyst." *Thin solid films* 519, no. 16 (2011): 5371-5375.
- [۵] Dupuis, Anne-Claire. "The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes—a review." *Progress in materials science* 50, no. 8 (2005): 929-961.
- [۶] Chérif, S-M., A. Layadi, J. Ben Youssef, C. Nacereddine, and Y. Roussigne. "Study of the magnetic anisotropy in Ni/Cu and Ni/glass thin films." *Physica B: Condensed Matter* 387, no. 1-2 (2007): 281-286.
- [۷] Barshilia, Harish C., and K. S. Rajam. "Characterization of Cu/Ni multilayer coatings by nanoindentation and atomic force microscopy." *Surface and Coatings Technology* 155, no. 2-3 (2002): 195-202.
- [۸] Singh, Surendra, Saibal Basu, and S. K. Ghosh. "Structure and morphology of Cu/Ni film grown by electrodeposition method: A study of neutron reflectivity and AFM." *Applied Surface Science* 255, no. 11 (2009): 5910-5916.
- [۹] Sousa, Marcelo Henrique, Francisco Augusto Tourinho, Jérôme Depeyrot, Geraldo José da Silva, and Maria Cristina FL Lara. "New electric double-layered magnetic fluids based on copper, nickel, and zinc ferrite nanostructures." *The Journal of Physical Chemistry B* 105, no. 6 (2001): 1168-1175.
- [۱۰] Goudarzi, Samira, Vali Dalouji, and Shahram Solaymani. "The relation between the average diameter of CNTs on Ni-Cu@ a-C: H catalyst with the optical absorption edge and the optical dispersion parameters." *Journal of Microscopy* 282, no. 1 (2021): 3-12.
- [۱۱] Dalouji, Vali, Samira Goudarzi, and Shahram Solaymani. "The optical density and topography characterizations of MWCNTs on Ni-Cu/a-C: H substrates with different copper percentage." *Microscopy Research and Technique* 84, no. 6 (2021): 1205-1211.
- [۱۲] Dalouji, Vali. "Power spectral densities and polaron hopping conduction parameters in carbon films embedded by nickel nanoparticles." *Optik* 148 (2017): 1-7.

کاهش می‌یابد که این رفتار می‌تواند به دلیل افزایش اندازه نانوذرات باشد. مقادیر ابعاد فراکتال لایه‌های نازک نیکل-مس با درصد‌های متفاوت مس، در شکل ۶ نشان داده شده است. بدیهی است که مقادیر ابعاد فراکتال به میزان درصد مس بستگی دارد. مقادیر ابعاد فراکتالی برای نانولوله‌های کربنی تهیه شده با استفاده از نانوذرات نیکل بدون مس و نانوذرات نیکل حاوی ۰.۵٪، ۴۰٪ و ۷۵٪ مس به ترتیب حدود ۲/۹۶، ۲/۹۷، ۲/۹۷ و ۲/۹۸ نانومتر برآورد شده است. بنابراین با افزودن نانوذرات مس با درصد‌های متفاوت، ابعاد فراکتالی نانولوله‌های کربنی افزایش می‌یابد.



شکل ۴: نمودار تغییرات توان تراکم طیفی بر حسب فرکانس برای لایه‌های نازک نیکل-مس با درصد‌های متفاوت مس.



شکل ۵: ابعاد فراکتال لایه‌های نازک نیکل-مس با درصد‌های متفاوت مس.

نتیجه گیری

تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی در ابعاد $1\mu \times 1\mu$ بدست آمد. تمام اندازه گیری‌های نمونه‌ها در دمای اتاق انجام شد. نتایج آنالیز SEM نشان داد که افزودن نانوذرات مس به عنوان بستری از نانوذرات کاتالیستی نیکل، در رشد نانولوله‌های کربنی، عامل

بررسی نقص تهی‌جای در نانونوارهای زیگزاگ و آرمچیر گالینن

محمودی، مرضیه^۱؛ فرقدان، روح‌اله^۱

^۱دانشکده فیزیک دانشگاه کاشان، کاشان - کیلومتر ۶ بلوار قطب راوندی

چکیده

در این پژوهش به بررسی نقص تهی‌جای در نانونوارهای زیگزاگ و آرمچیر گالینن پرداخته‌ایم. این شبیه‌سازی با توجه به تقریب تنگ‌بست چندنوار در حضور نقص تهی‌جای انجام شده است. نتایج نشان می‌دهند که رفتار فلزی نانونوارهای گالینن در حضور نقص تهی‌جای همچنان پایدار است اما در عرض‌های کم می‌تواند در محدوده نوار ظرفیت گاف ایجاد کنند. یکی از کاربردهای نتایج بدست آمده استفاده از نواقص در کنترل و بهینه‌سازی خواص ترموالکتریکی و ترابرد الکترونی این ترکیبات می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: گالینن، نقص تهی‌جای، تقریب تنگ‌بست، نانونوارهای زیگزاگ و آرمچیر

Investigation of vacancy defect in zigzag and armchair gallenene nanoribbons

Mahmoudi, Marzieh¹; Farghadan, Rouhollah¹

¹ Department of Physics, University of Kashan, Kashan,

Abstract

In this research we investigated of vacancy defect in the zigzag and armchair gallenene nanoribbons. This simulation has been multiband tight-binding approximation in the presence of the vacancy defect. Our results show that, the metallic behavior of gallenene nanoribbons is still stable in the presence of a vacancy defect but at narrow width, they can create a gap in the Valence band range. One of the applications of the obtained results is the use of defects in controlling and optimizing the thermoelectric and electronic transport properties of these compounds.

Keywords: Gallenene, Vacancy defect, Tight binding approximation, Zigzag and armchair nanoribbons

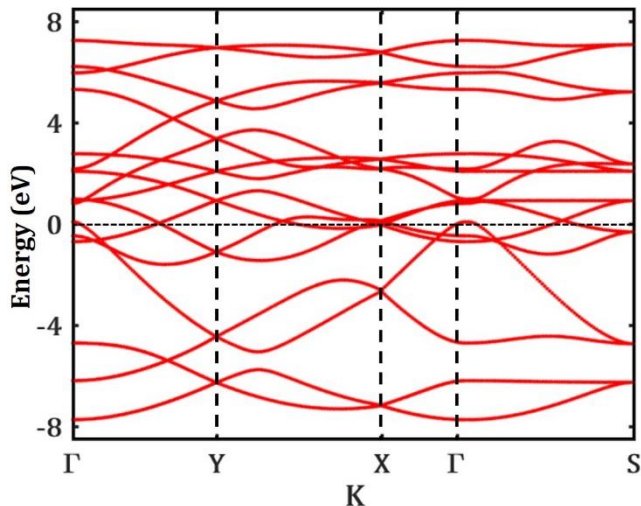
PACS No. 73

مقدمه

از زمان کشف گرافن [۱،۲] تحقیقات در زمینه مواد لایه‌ای دوبعدی گسترش پیدا کرد و به دنبال آن سایر نانوساختارهای دوبعدی گروه III، IV و V به دلیل ویژگی‌های الکترونیکی خاص آن‌ها مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفتند. در سال ۲۰۱۸ کوچات و همکارانش بلورهای کاملاً فلزی و دوبعدی گالیم را با یک روش ساده لایه‌برداری کردند و آن را گالین نامیدند [۴]. گالیم در شکل عمده خود انواع مختلفی از فازها مانند مولکول‌های شبه بورون و فلزات فشرده را نشان می‌دهد که تحت فشار و دمای غیراستاندارد وجود دارند [۶-۸]، در میان تمام فازهای گالیم، فاز α

پایدارترین فاز است و دارای ساختار ارتورومبیک می‌باشد [۹]. از این رو برای ساختن یک لایه نازک اتمی از گالیم در فاز α ، تک‌لایه‌ای در طول ۰.۱۰ که $b_{1,1}$ و دیگری در طول ۱.۰۰ که $a_{1,1}$ نامیدند، استخراج و بهینه‌سازی شدند [۴]. در این پژوهش به بررسی نقص تهی‌جای در نانونوارهای آرمچیر و زیگزاگ تک‌لایه $a_{1,1}$ گالین پرداخته‌ایم. این شبیه‌سازی با توجه به مدل تنگ‌بست چندنوار انجام شده است.

تک لایه $a_{1,1}$ گالین که در شکل (۱) نشان داده شده یک ساختار لانه زنبوری با سلول واحد اولیه مستطیلی است. طول پیوندهای دو



شکل (۲): ساختار نواری الکترونی صفحه گالئن a_{100} که در آن نقاط تقارنی با Γ, X, Y, S مشخص شده‌اند.

برای ماتریس هامیلتونی و همپوشانی را می‌توان از نظر فاصله در فضای واقعی به شرح زیر نوشت:

$$H_{iv,i'v'} = \langle \phi_v(r - r_i) | H | \phi_{v'}(r - r_{i'}) \rangle \quad (2)$$

$$S_{iv,i'v'} = \langle \phi_v(r - r_i) | \phi_{v'}(r - r_{i'}) \rangle \quad (3)$$

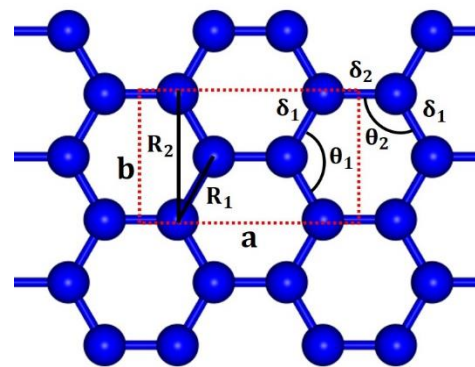
انتگرال‌ها در کل سلول واحد محاسبه می‌شوند و ماتریس همپوشانی S در این ساختار از گالئن مقدار صفر دارد. عناصر ماتریس هامیلتونی را با استفاده از مقادیر انتظار ماتریس هامیلتونی و کسینوس‌های هادی با توجه به پژوهش نخعی و همکارانش می‌توان بدست آورد. برای محاسبه هامیلتونی با استفاده از انتگرال‌های اسلیتر و کوستر باید فواصل بین اتمی را بدانیم که در شکل (۱) این فواصل نشان داده شده است [۳].

جدول (۱): پارامترهای اسلیتر و کوستر گالئن تا دومین همسایه نزدیک، R_i فاصله بین اتم‌های گالیم است و \hat{i} می‌تواند پیوندهای مختلفی باشد. پارامترهای V در واحد الکترون ولت هستند [۳].

| R_i | $V_{ss\sigma}$ | $V_{sp\sigma}$ | $V_{pp\sigma}$ | $V_{pp\pi}$ |
|-------|----------------|----------------|----------------|-------------|
| R_1 | -۱/۳۰۴ | -۱/۶۰۵ | ۲/۳۱۳ | ۰/۵۷۹ |
| R_2 | ۰/۰۱۶ | ۰/۰۳۴ | ۰/۲۲۷ | -۰/۰۵۸ |

جدول (۲): پارامترهای خودانرژی گالئن در واحد الکترون ولت هستند [۳].

| | s | p_x | p_y | p_z |
|----|--------|-------|-------|-------|
| Ga | -۳/۹۳۴ | ۲/۹۶۹ | ۲/۹۹۲ | ۱/۳۷۷ |



شکل (۱): ساختار گالئن a_{100} که سلول واحد در آن با خط چین قرمز نشان داده شده است، R_1 و R_2 به ترتیب همسایه اول و دوم اتم‌های گالئن هستند.

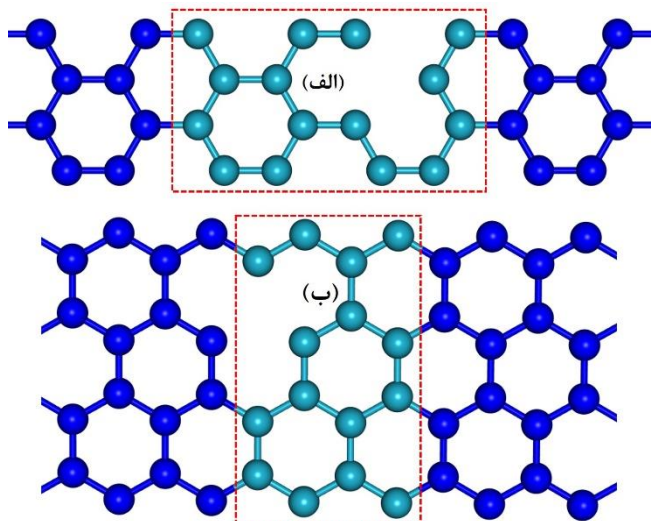
اتم Ga تقریباً برابر است زیرا فاصله دو همسایه اول (δ_1) $2/66 \text{ \AA}$ و دومین همسایه اول در فاصله (δ_2) $2/67 \text{ \AA}$ قرار دارد، علاوه بر این دو زاویه داخلی مختلف $\theta_1 = 122/431^\circ$ و $\theta_2 = 118/801^\circ$ در شکل (۱) نشان داده شده است. سلول واحد گالئن شامل چهار اتم و در هر اتم چهار اوربیتال s، p_x ، p_y ، p_z فرض شده است، بنابراین ۱۶ اوربیتال در هر سلول وجود دارد که یک نوار انرژی با هشت نوار ظرفیت و هشت نوار رسانش که با استفاده از مدل تنگ‌بست تا دومین همسایه نزدیک، همانطور که در شکل (۲) نشان داده شده است، بدست می‌آید. نتایجی که از ساختار نواری صفحه a_{100} بدست آمد نشان می‌دهد که به دلیل تعداد محدود نوارهای عبوری از سطح فرمی دارای ویژگی فلزی است [۳]. در اطراف سطح فرمی ترکیب اوربیتال‌های p_x ، p_y ، p_z مشاهده می‌شود که حضور اوربیتال‌های p_z در این ناحیه بیشتر است [۳].

روش محاسبات

برای توضیح ساختار الکترونیکی بلورهای مختلف با ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی (LCAO) سیستم را به یک تعداد متناهی از اتم‌ها و اوربیتال‌های در هر اتم محدود می‌کنند بنابراین با استفاده از مدل تنگ‌بست نوار انرژی بدست می‌آید. معادله ویژه‌مقدار برای مدل تنگ‌بست به صورت زیر نوشته می‌شود [۵]:

$$\sum_{v'} \sum_{i'} [H_{iv,i'v'} - \epsilon_k S_{iv,i'v'}] C_{i'v'}(k) = 0 \quad (1)$$

در رابطه (۱) i' نشان دهنده همسایه‌های مختلف و v' شامل اوربیتال‌های s، p_x ، p_y ، p_z است، H هامیلتونی تک‌الکترونی و S ماتریس همپوشانی است که بدون بعد است. مقادیر چشمداشتی

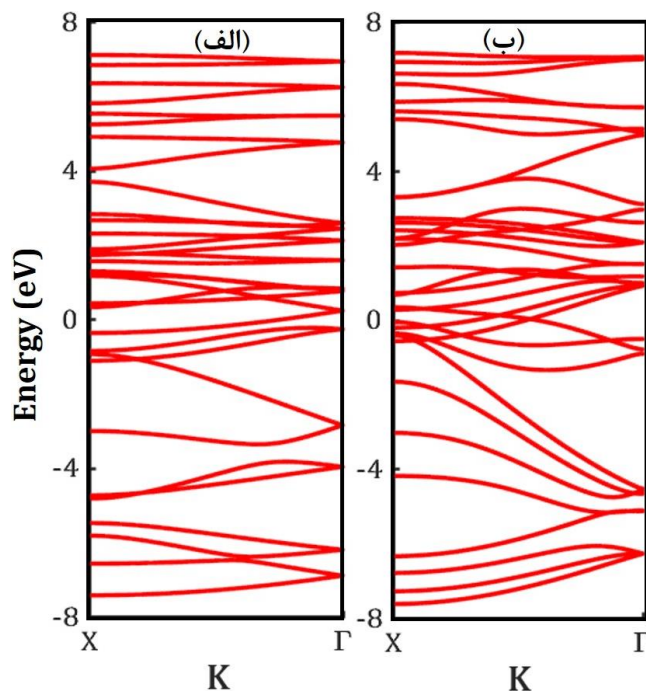


شکل (۴): طرح نانوار (الف) آرمچیر و (ب) زیگزگ؛ گالین با حضور نقص تهی‌جای که در هر دو شکل، مستطیل قرمز، ابرسلول واحد را نشان می‌دهد.

گرفتیم که در راستای دوره‌های تکرار شده‌اند، از طرفی چون هر ساختار چهار اوربیتال اتمی دارد لذا در حالت کلی یک ماتریس 32×32 داریم بنابراین ساختار نواری آن‌ها شامل ۳۲ نوار است که در شکل (۳) نمایش داده شده است. نوار انرژی برای هر دو نانونوار زیگزگ و آرمچیر نشان دهنده رفتار فلزی این ماده است.

۲) نانونوارهای آرمچیر و زیگزگ گالین با نقص تهی‌جای

در ادامه به تاثیر نقص تهی‌جای در نوار انرژی نانونوارهای لبه آرمچیر و زیگزگ پرداخته‌ایم. برای بدست آوردن ساختار نواری سلول واحد را تا دو برابر در نظر گرفتیم و ابرسلول گالین را ایجاد کرده‌ایم. در بررسی نقص تهی‌جای بر روی نانونوارهای گالین همه محاسبات روی ابرسلول انجام شده است. در شکل (۴) طرحی از نانونوار گالین دارای نقص تک‌تهی‌جای را نشان داده‌ایم. شکل (۴-الف) نانونوار با لبه آرمچیر و شکل (۴-ب) نانونوار با لبه زیگزگ می‌باشد، که سلول واحد با مستطیل قرمز مشخص شده است و دارای ۱۶ اتم در ابرسلول خود هستند. نانونوار را در عرض کوچک در نظر گرفتیم تا تعداد نوارها کم باشد.



شکل (۳): ساختار نواری الکترونی نانونوارهای گالین a_{100} (الف) آرمچیر و (ب) زیگزگ.

در جدول (۱) پارامترهای اسلیتر و کوستر تا دومین همسایه نزدیک قرار داده شده‌اند، همچنین در جدول (۲) مقادیر خودانرژی^۱ اتم‌های Ga ارائه شده است. با استفاده از پارامترهای اسلیتر و کوستر ماتریس‌های جفت شده بین سلول واحدهای مختلف از نظر جهش بین اوربیتال‌های مختلف را می‌توان محاسبه کرد.

بحث و نتایج

۱) نانونوارهای آرمچیر و زیگزگ گالین

همانند نانونوارهای گرافنی، با توجه به ساختار لبه می‌توان نانونوارهای گالین را به دو دسته نانونوار آرمچیر و زیگزگ تقسیم کرد. با توجه به ماتریس‌های هامیلتونی بلوکی بدست آمده در محاسبات تنگ‌بست صفحه گالین و دوره‌ای بودن ساختارها در یک راستا، می‌توان نوار انرژی نانونوارهای آرمچیر و زیگزگ را بدست آورد [۳]. برای هر دو نانونوار در هر سلول واحد هشت اتم در نظر

^۱ On site

تهی‌جای، نانونوارهای در عرض محدود حول ظرفیت یک گاف انرژی ایجاد می‌کنند. همچنین نتایج نشان‌دهنده رفتار فلزی نانونوارهای گالین a_{100} هستند.

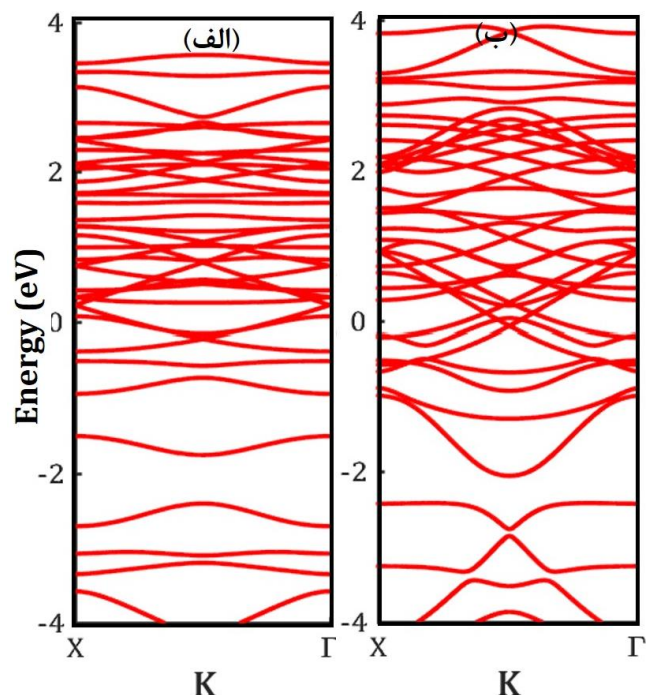
یکی از کاربردهای نتایج بدست آمده استفاده از نواقص در کنترل و بهینه‌سازی خواص ترموالتریکی و تراپردی این ترکیبات می‌باشد. با توجه به اینکه نقص‌های دیگری در زمان ساخت این مواد ایجاد می‌شود می‌توانیم اثر سایر نقص‌ها را نیز روی خواص الکترونی بررسی کنیم.

سپاسگزاری

بدینوسیله از خانم فاطمه مظهري موسوی که ما را در انجام این تحقیق یاری کردند صمیمانه تشکر می‌کنیم.

مرجع‌ها

- [۱] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films"; *science*, **306**, No. 5696 (2004), 666-669
- [۲] A. K. Geim, K. S. Novoselov, The rise of graphene. In *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals* (2010) (pp. 11-19).
- [۳] M. Nakhaee, M. Yagmurcukardes, S. A. Ketabi, F. M. Peeters, "Single-layer structures of a 100-and b 010-Gallenene: a tight-binding approach"; *PCCP*, **21**, No. 28 (2019), 15798-15804.
- [۴] V. Kochat, A. Samanta, Y. Zhang, S. Bhowmick, P. Manimunda, S. A. S. Asif, P. M. Ajayan, "Atomically thin gallium layers from solid-melt exfoliation"; *Science advances* **4**, No. 3 (2018), e1701373.
- [۵] W. C. Lu, C. Z. Wang, K. Ruedenberg, & K. M. Ho, "Transferability of the Slater-Koster tight-binding scheme from an environment-dependent minimal-basis perspective"; *Phys. Rev. B*, **72** No. 20 (2005) 205123.
- [۶] T. Kenichi, K. Kazuaki and A. Masao, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **58** (1998) 2482.
- [۷] K. G. Steenbergen, N. Gaston, "First-principles melting of gallium clusters down to nine atoms: structural and electronic contributions to melting"; *PCCP*, **15** No. 37, (2013) 15325-15332.
- [۸] O. Schulte and W. Holzapfel, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **55** (1997) 8122
- [۹] X. Nist, "ray Photoelectron Spectroscopy Database"; *National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Version 4.1* (2012).



شکل (۵): ساختار نواری الکترونی نانوارهای (الف) آرمچیر و (ب) زیگزگ؛ در حضور نقص تهی‌جای.

ساختار نواری نانونوار گالین با جای خالی یک اتم (نقص تک تهی‌جای) را بدست آورده‌ایم که در شکل (۵) نشان داده شده است. ساختار نواری شکل (۵) نشان می‌دهد که نقص تک‌تهی‌جای، در زیر سطح فرمی در محدوده انرژی ۲- الکترون ولت، یعنی نزدیک نوارهای ظرفیت، یک گاف انرژی ایجاد می‌کند. اما در محدوده بالای سطح فرمی، گافی مشاهده نکردیم، بنابراین سطح فرمی حالت فلزی خود را حفظ می‌کند. در بررسی‌های بیشتر نقص‌های مختلفی را در نظر گرفتیم، نتایج نشان داد که در حضور نقص تک‌تهی‌جای نانونوارهای گالین خاصیت فلزی خود را نگه می‌دارند. در این بررسی تک‌تهی‌جای را در همه ۱۶ موقعیت اتم‌ها جابجا کردیم و خاصیت فلزی همچنان حفظ شد. علاوه بر این اگر نقصی با برداشتن دو اتم در ساختار ایجاد کنیم ساختار نواری بهم نمی‌ریزد و باز هم خاصیت فلزی از خود نشان می‌دهد. این نتایج با تغییرات عرض هم ثابت خواهند ماند.

نتیجه‌گیری

در نانونوارهای زیگزگ و آرمچیر گالین نقص تهی‌جای را مورد بررسی قرار داده‌ایم. نتایج نشان می‌دهد که در حضور نقص

ساخت، بررسی و مطالعه بر روی ویژگی‌های ساختاری، مورفولوژی و اپتیکی نانوبلورهای YVO_4 ملک‌زاده نجف‌آبادی، ناهید^۱؛ چمن‌زاده، زهره^۱^۱دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان

چکیده

در این پژوهش به ساخت، بررسی و مطالعه خصوصیات ساختاری، ریخت شناسی و اپتیکی نانوبلورهای ایتريوم اورتو وانادات (YVO_4) پرداخته شد. برای شناسایی ساختار و مورفولوژی این ذرات از آنالیزهایی نظیر آزمون پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و جهت بررسی خواص نوری از طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش و فوتولومینسانس استفاده شد. از تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی و همچنین آزمون پراش اشعه ایکس مشخص شد که نانو بلورهای ساخته شده تقریباً به شکل کروی و منظم بوده و از خواص کریستالی مطلوبی برخوردار هستند. اندازه بلورک میانگین برای هر سه نمونه در حدود ۳۲ نانومتر با استفاده از روش شرر و با استفاده از روش ویلیامسون-هال متوسط اندازه ذرات در حدود ۳۵/۲۹ نانومتر می‌باشند. طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش نانوبلورهای YVO_4 نشان می‌دهد که این نانوبلورها می‌توانند جذب نور خوبی در ناحیه فرابنفش داشته باشند. به منظور اندازه‌گیری گاف انرژی نانوبلورها از برون‌یابی خطی نمودار $(ahv)^2$ برحسب hv استفاده شد و مقدار گاف انرژی در حدود ۳/۹ الکترون ولت بدست آمد. همچنین با استفاده از طیف‌سنجی فوتولومینسانس میزان انتشار در نواحی مختلف طیف مورد بررسی قرار گرفت.

واژه های کلیدی: نانوبلور، هم‌رسوبی، خواص نوری، فوتولومینسانس.

Synthesis, characterization and study of structural, morphological and optical properties of YVO_4 nanocrystalsMalekzadeh Najaf Abadi, Nahid¹; Chamanzadeh, Zohreh¹¹ School of Physics, Damghan University, Damghan

Abstract

In this research, the structural, topographic and optical properties of YVO_4 nano crystals were studied. To identify the structure and morphology of these nano particles, analyses such as X-ray diffraction test, field emission scanning electron microscopy and visible-ultraviolet spectroscopy were used to investigate. The obtained images showed that the synthesized nanocrystals are almost spherical and regular also have the desired crystalline properties. This nano crystals also has average grain size about 32 nanometers with scherrer equation and measured with Williamson-hall methods about 35.29nm. It was found that the synthesized nano crystals are almost spherical in shape and have an average grain size is about 32 nm.) In the final part, using linear extrapolation, the graph $(ahv)^2$ in terms of hv , were used and band gap energy about 3.9 electron volts was obtained. Also, using photoluminescence spectroscopy, the emission rate in different regions of the spectrum was investigated.

Keywords: Nanocrystal, Co-precipitation, Optical properties, Photoluminescent.

PACS No. 61, 81

آشکارسازها، تصویربرداری زیستی و غیره توجه زیادی را به خود جلب کرده است. اخیراً، علاقه‌مندی قابل توجهی در زمینه ایجاد مواد لومینسانس برای کاهش تلفات در دستگاه‌های فتوولتائیک (PV) ایجاد شده است. مواد لومینسانس بر اساس وانادات‌ها از نظر شیمیایی مواد غیر سمی با شدت درخشندگی بالا و نوارهای

مقدمه

مواد لومینسانس در دهه‌های گذشته به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند زیرا کاربردهای قوی آن‌ها در سراسر فرآیندهای تکنولوژیکی مانند لیزر، دیوهای نور گسیل، لوله‌های اشعه کاتد، مواد مبدل بالا یا پایین، نشانگرهای زیستی نمایشگرهای پلاسما،

فالکن منتقل و در دستگاه سانتریفیوژ قرار گرفت. رسوبات نهایی بار دیگر شستشو شده و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند.

جدول ۱: نام و شرایط نمونه‌های ساخته شده به روش هم‌رسوبی

| نام نمونه | دما (سانتی‌گراد) | زمان (ساعت) |
|-----------|------------------|-------------|
| H1 | ۶۰ | ۰/۵ |
| H2 | ۶۰ | ۱ |
| H3 | ۷۰ | ۲ |

بحث و نتیجه‌گیری

شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های (H1، H2 و H3) را نشان می‌دهد. چنانچه مشاهده می‌شود، همه نمونه‌ها دارای قله‌های تیزی در حدود زوایای ۲۵، ۳۴ و ۵۰ درجه و به ترتیب مربوط به صفحات بلوری (۲۰۰)، (۱۱۲) و (۳۱۲) هستند و بیانگر فاز چهارگوشی نانوبلور YVO_4 است. پارامترهای شبکه $a=b=7/123$ Å و $c=6/292$ Å برای این نانوبلورها است و با کارت استاندارد JCPDS با شماره ۰۱-۰۷۶-۱۶۴۹ مطابقت دارد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در نمونه H1 و H2 اندکی ناخالصی (@) از جنس V_4O_9 و همچنین (*) که نشان دهنده ناخالصی $YO(NO)_3$ است، وجود دارد. به‌هرحال، در نمونه H3 تمام قله‌ها مربوط به ساختار ایتريوم اورتو وانادات می‌باشد و هیچ ناخالصی با قله تیز وجود ندارد. بنابراین با افزایش دما و زمان واکنش، شرایط ساخت بهینه‌سازی شده و ناخالصی موجود احتمالاً تحت دمای ۷۰ درجه تبخیر و حذف شده است. سپس برای تعیین اندازه نانوبلورها از رابطه دبای شرر استفاده شد [۴]. با استفاده از این رابطه اندازه متوسط نانو بلورک‌ها در نمونه H1 برابر با ۳۵ نانومتر، نمونه H2 برابر با ۴۰ نانومتر و نمونه H3 برابر با ۳۲ نانومتر به دست آمد. ملاحظه می‌شود که افزایش دما و زمان واکنش، سبب کاهش اندازه دانه بلورک‌ها شده است. چراکه با افزایش دما شاهد کاهش میکروکرنش بوده و نقوص بلوری و تنش در بلورک‌ها کم شده، در نتیجه فشارهای شبکه کمتر می‌شوند و این ویژگی باعث چسبیدگی کلوخه‌ها به یکدیگر در نتیجه فشرده‌تر شدن آن‌ها می‌شود و اندازه ذرات کوچک‌تر می‌شوند.

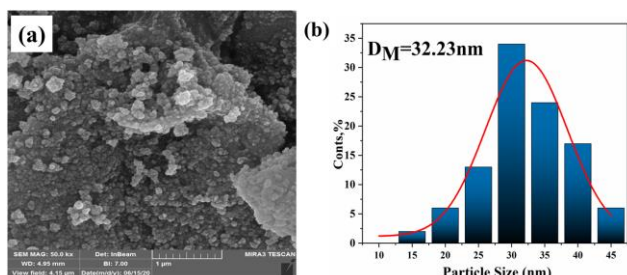
مشخص باریک تحریک و انتشار هستند. در این بین نانوذرات YVO_4 آرایش شده با یون‌هایی از جنس یورویوم دارای طیف وسیعی از کاربردها می‌باشند زیرا این امر می‌تواند با تابش اشعه ماوراءبنفش باعث تحریک لومینسانس شود. YVO_4 به طور گسترده‌ای به عنوان شبکه میزبان برای یون‌های لاتانید برای تولید فسفرهای ساطع کننده رنگ‌های مختلف استفاده می‌شود [۱-۳]. در این پژوهش به ساخت و بررسی نانوبلورهای ایتريوم اورتو وانادات (YVO_4) به روش هم‌رسوبی پرداخته شد. جهت بررسی بیشتر از آزمون‌های پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) و طیف‌سنجی فوتولومینسانس (PL) استفاده شد.

روش آزمایش

در این پژوهش به منظور ساخت نانوبلورهای YVO_4 از روش هم‌رسوبی استفاده شد. نمونه‌ها با روش هم‌رسوبی در شرایط مختلف دما و زمان (جدول ۱) ساخته شدند. سپس بهترین نمونه از نظر ساختاری جهت انجام ادامه کار انتخاب شد. در ساخت نانوبلورهای YVO_4 از ۰/۰۵۸۰ گرم آمونیوم متاوانادات (NH_4VO_3)، ۰/۱۹۱۵ گرم ایتريوم نترات هیدرات ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)، مقادیر اندکی سدیم هیدروکسید (NaOH)، اتانول (C_6H_{12})، آب دیونیزه و ۰/۰۳۶۴ گرم سورفکتنت CTAB جهت شکل‌گیری بهتر نمونه استفاده شد. ابتدا ایتريوم نترات هیدرات در ۱۰ میلی لیتر آب بدون یون، تحت چرخش حل شد (محلول شماره یک). سپس محلولی از NH_4VO_3 سدیم هیدروکسید و آب بدون یون با PH مشخص، ساخته شد و در نهایت سورفکتنت CTAB اضافه شد (محلول شماره دو). در این حین محفظه یا بشر مناسب به همراه دماسنج جهت عمل هم‌رسوبی آماده شد. سرانجام محلول شماره یک به محلول شماره دو اضافه شد و به درون محفظه با دمای مشخص منتقل شد. پس از گذشت زمان مورد نظر محلول سرد و ته نشین شد. در نهایت رسوبات به وسیله اتانول شستشو شدند و سپس به داخل لوله

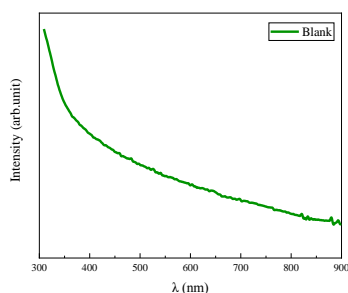
¹ Cetyl Trimethyl Ammonium bromide

به‌دست آمده است که در توافق خوبی با نتایج به‌دست آمده از رابطه دبای شرر می‌باشد.



شکل ۳: تصویر FESEM نمونه H3 نانوبلورهای YVO₄

جهت بررسی ویژگی‌های اپتیکی باکمک از طیف‌سنجی UV-Vis طیف جذب نانوبلورهای YVO₄ گرفته شد و در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، این نانوبلورها تا حد زیادی در محدوده‌ی نور مرئی شفاف‌اند و می‌توانند جذب خوبی را در محدوده نور فرابنفش (طول موج‌های زیر ۴۰۰ نانومتر) داشته باشند. در مرحله بعد با بررسی پدیده نشر می‌توان بیان کرد که نور جذب شده در منطقه فرابنفش در چه محدوده‌ای نشر خواهد شد.



شکل ۴: طیف جذب نانوبلورهای YVO₄

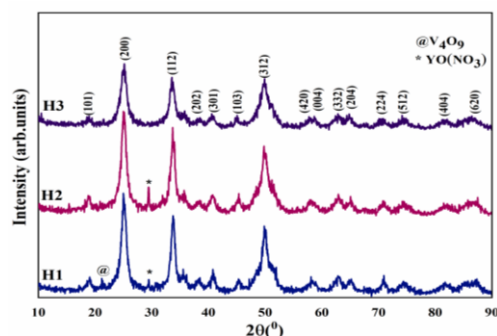
برای محاسبه گاف نواری در ابتدا ضریب درآشامی (α) نمونه‌ها با استفاده از مقادیر درآشامی طبق رابطه ۲ به دست می‌آید که در آن A درآشامی و d اندازه نانوذرات است.

$$\alpha = 2.303 (A/d) \quad \text{رابطه ۲}$$

همچنین طبق رابطه تاوک داریم:

$$(ah\nu)^n = B(h\nu - E_g) \quad \text{رابطه ۳}$$

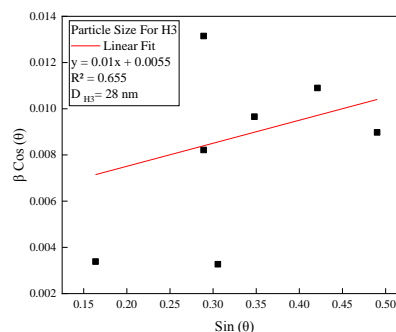
$$h\nu = (1240) / \lambda$$



شکل ۱: الگوی XRD نانوبلورهای YVO₄

جهت بررسی متوسط اندازه ذره و میکروکرنش‌ها با استفاده از روش ویلیامسون-هال بار دیگر متوسط اندازه ذره را بدست آورده و نمودار آن در شکل ۲ آورده شد. با استفاده از این روش اندازه متوسط برای نانوذرات H3 در حدود ۲۸ نانومتر بدست آمد که برای هر سه نمونه نیز محاسبه شد و برای نمونه اول در حدود ۲۶/۵۵ و نمونه دوم ۵۱/۳۳ نانومتر و بطور میانگین در حدود برای هرسه نمونه ۳۵/۲۹ نانومتر بدست آمد. فرمول روش ویلیامسون-هال به شکل زیر می‌باشد:

$$\beta \cos(\theta) = (k\lambda) + 4\epsilon \tan(\theta) \quad \text{رابطه ۱} [4]$$



شکل ۲: نمودار ویلیامسون-هال برای بررسی متوسط اندازه ذره H3 که تطابق نسبتاً خوبی با اندازه میانگین بدست آمده در روش شرر دارد.

تصویر FESEM نانوبلورهای YVO₄ (H3) در شکل ۵ نشان داده شده است. این تصاویر نشان‌دهنده نانومتری بودن اندازه نانوبلورها و همچنین شکل منظم، تقریباً کروی و کلوخه‌ای بودن ذرات است. همچنین نظم کلوخه‌ای در این تصاویر به چشم می‌خورد و اندازه متوسط نانوذرات به دلیل عدم یکنواختی آن‌ها دارای ابعادی متفاوت است. با بهره‌گیری از FESEM به‌طور میانگین اندازه نانوبلورها در نمونه H3 مقدار ۳۲/۲۳ نانومتر

شکل ۶: طیف‌سنجی فوتولومینسانس نانوبلورهای YVO₄

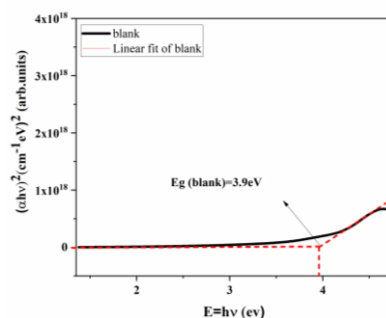
نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از الگوی XRD نشان‌دهنده فاز کریستالی و چهارگوشی برای نانوبلورهای YVO₄ می‌باشد. نتایج حاصل از ریخت‌شناسی نیز حاکی از شکل کروی و منظم نانوبلورهای حاصل است. همچنین با کمک طیف‌سنجی UV-Vis مشاهده شد این فیلتر می‌تواند نور فرابنفش را بیشتر از نور مرئی جذب کند. مقدار گاف نواری برای نانوبلورهای ایتروم اورتو وانادات مقدار ۳/۹ الکترون-ولت به دست آمد که مقدار مطلوبی برای مواد با گاف نواری مستقیم می‌باشد. با استفاده از طیف‌سنجی UV-Vis فوتولومینسانس مشاهده شد این فیلتر می‌تواند نور فرابنفش را جذب کرده و به نور مرئی تبدیل کند.

مرجع‌ها

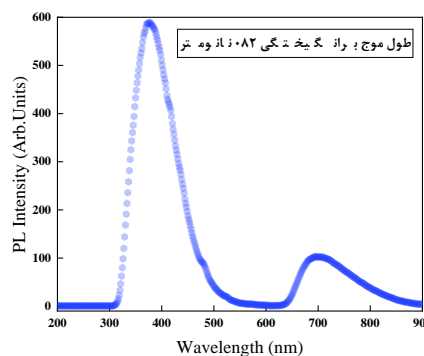
- [۱] Boccolini, A., Marques-Hueso, J., Chen, D., Wang, Y., & Richards, B. S. Physical performance limitations of luminescent down-conversion layers for photovoltaic applications. *Solar energy materials and solar cells*, (2014) 122, 8-14.
- [۲] Li, S. W., & Liu, Y. F. (2019, February). Synthesis and Characterizations of Mesoporous YVO₄: Eu³⁺@ SiO₂. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 479, No. 1, p. 012118). IOP Publishing.
- [۳] Zhang, X., Wang, J., Guo, K., Chen, H., Yang, X., & Zhao, J. (2012). Synthesis and luminescence properties of Y₂O₃: Eu with flower-like microstructure. *Journal of alloys and compounds*, 517, 149-156.
- [۴] Nath, D., Singh, F., & Das, R. (2020). X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles-a comparative study. *Materials Chemistry and Physics*, 239, 122021.
- [۵] Makula, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra.
- [۶] Medvedev, V. A., Mamonova, D. V., Kolesnikov, I. E., Khokhlova, A. R., Mikhailov, M. D., & Manshina, A. A. (2020). Synthesis and luminescence properties of YVO₄: Nd³⁺, Er³⁺ and Tm³⁺ nanoparticles. *Inorganic Chemistry Communications*, 118, 107990.

مقدار E_g که معرف گاف نواری ماده است برحسب eV است. hv انرژی فوتون که h ثابت پلانک بوده و برابر با eV.S و ۴/۱۳×۱۰^{۱۵} فرکانس برحسب عکس ثانیه، λ طول‌موج پرتو برحسب نانومتر و B ثابت است. n در رابطه فوق برای انتقال مستقیم مجاز برابر با ۲ و برای انتقال غیرمستقیم مجاز برابر با ۰/۵ می‌شود [۵]. برای محاسبه گاف انرژی نانوذرات YVO₄ از برون‌یابی قسمت خطی نمودار (αhv)² برحسب hv که استفاده می‌شود. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود نانوذرات دارای گاف انرژی پهن ۳/۹ الکترون‌ولت هستند.



شکل ۵: منحنی (αhv)² برحسب hv برای محاسبه گاف انرژی YVO₄

در مرحله نهایی جهت بررسی میزان کارایی این ماده از طیف‌سنجی فوتولومینسانس استفاده شد که تصویر آن در شکل ۶ آمده است. قله اصلی برای این نانوبلورها در طول‌موج ۳۷۳ و ۶۹۰/۵ نانومتر می‌باشد که مربوط به انتقال D→F در گروه V-O در میزبان می‌باشند. همان‌طور که در طیف‌سنجی UV-Vis نشان داده شد که نور در محدوده ماورابنفش توسط نانوبلورها جذب می‌شود. در این بخش با استفاده از آنالیز فوتولومینسانس با طول‌موج برانگیختگی ۲۸۰ نانومتر می‌توان گفت انتقال صورت گرفته می‌تواند نشان از نشر در محدوده پایین‌تر داشته باشد [۶].



مهندسی گاف انرژی نانوسیم کربنی اشباع شده و مطالعه تاثیرات آلایدگی با بور به کمک محاسبات آغازین (Ab initio)

منوری، سیدمصطفی؛ معماریان، نفیسه

دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، روبروی پارک سوکان، سمنان

چکیده

در این مطالعه از محاسبات آغازین در چارچوب نظریه تابعی چگالی به کمک تقریب چگالی موضعی LDA استفاده شد. مورفولوژی نانوسیمها از نوع استوانه‌ای با جهت‌گیری رشد (110) و سطح جانبی آنها توسط اتم‌های هیدروژن، اشباع شده است. محاسبات مربوط به خواص الکترونی نانوسیم‌های الماسی اشباع شده با اتم هیدروژن و اثر آلایدگی با اتم بور انجام شد. نتایج ما نشان داد اضافه شدن اتم‌های بور سبب افزایش چگالی الکترونی و تشکیل تراز میان‌گافی و کاهش گاف انرژی به میزان $1/34 \text{ eV}$ شده است. بنابراین آلایدگی منجر به کاهش گاف نوری شد بگونه‌ای که نانوسیم به یک نیمه رسانای نوع n تبدیل شد.

واژه های کلیدی: محاسبات آغازین، نظریه تابعی چگالی، اثر محدودیت کوانتومی، آلایدگی، نانوسیم کربنی.

Energy gap engineering of the carbon saturated nanowire and investigation of boron doping effects by using initial calculations (Ab initio)

Monavari, Seyyed Mostafa; Memarian, Nafiseh

Department of Physics, Semnan University, Semnan

Abstract

In this study, Ab initio calculations in the framework of density functional theory using local density approximation (LDA) were used. The nanowires morphology is cylindrical with (110) growth orientation and their lateral surface was saturated by hydrogen atoms. Calculations were performed on the electronic properties of diamond nanowires saturated with hydrogen atoms and the effect of contamination with boron atoms. Our results showed that the addition of boron atoms increased the electron density, created inter band gap level, and would reduce the energy gap by 1.34 eV. Thus the doping reduced the band gap so that the nanowire became an n-type semiconductor.

Keywords: Ab initio calculations, Density Functional Theory, Quantum confinement effect, Doping, Carbon nanowire.

PACS No. 61,68

داشتن گاف انرژی پهن، تحرک بالای الکترون‌ها و حفره‌ها و الکترون‌خواه بودن الماس، می‌توان از آن در آشکارسازهای نورفراابنفش، ترانزیستورهای اثر میدان و غیره استفاده نمود.

مقدمه

میان آلوتروپ‌های کربن، الماس به دلیل داشتن ویژگی‌های خاص چون رسانندگی گرمایی مناسب و استحکام مکانیکی بالا مورد توجه ویژه پژوهشگران در حوزه صنعت قرار گرفته است. به علت

در پژوهش حاضر با استفاده از نظریه تابعی چگالی اثر آلائیدگی اتم‌های بور، بر گاف انرژی و چگالی‌حالت‌های الکترونی مورد توجه واقع می‌شود. نتایج پژوهش ما نشان می‌دهند که خواص الکترونی نانوسیم کربنی بشدت تحت تاثیر اتم بور قرار می‌گیرد. نتایج ما نشان می‌دهد که نانوسیم کربنی آلائیده با بور یک نیمه رسانای دهنده نوع n است. بنابراین نتایج این پژوهش می‌تواند از کاربرد بالایی در ادوات الکترونیکی برخوردار باشد.

در این پژوهش تغییر خواص الکترونی نانوسیم کربنی اشباع شده با اتم‌های هیدروژن DNw:H را هنگامی که با اتم بور آلائیده شده است بررسی می‌کنیم. پیوند میان الکترون‌های غیرپیوندی اتم بور و اتم کربن نانوسیم باعث بوجود آمدن حالت‌های سطحی نزدیک نوار رسانش شده و با کاهش گاف انرژی، منجر به آلائیدگی از نوع n می‌شود.

روش محاسبات

روش بهینه سازی نانوسیم کربنی اشباع شده با هیدروژن در تقریب چگالی موضعی LDA با استفاده از شبه پتانسیل‌های موج تخت به کمک بسته محاسباتی Quantum-espresso انجام شده است. مشخص گردید که به منظور همگرایی انرژی کل در حدود 1meV ، انرژی قطعی به مقدار 30 a.u مورد نیاز است. منطقه اول بریلوئن به روش مونخورس-پک بعد از انجام آزمون همگرایی انرژی تا زیر 5 meV به صورت $1 \times 1 \times 8$ مش بندی شده است [۹]. لازم به ذکر است از شبه پتانسیل LDA، ترویلر-مارتین (TM) در انجام محاسبات استفاده شده است [۱۰]. همچنین هر دو پارامتر حجم ابریاخته و موقعیت اتم‌ها درون ابریاخته تحت شرایطی که نیروهای وارد بر اتم‌ها کمتر از 5 meV/A است بهینه سازی شده‌اند. مراحل بهینه سازی پیکربندی نانوسیم کربنی آلائیده با اتم بور (BDNw:H) نیز تحت شرایط مشابه فوق انجام شده است. نانوسیم‌ها در اندازه با قطر مقطع 0.64 nm طراحی شدند. به میزاناآلایش ساختار $14/2$ درصد در نظر گرفته شد. نوع پیوند میان اتم‌های کربن در ساختار الماسی دارای هیبریداسیون sp^3 هستند و تمام اتم‌های کربن در لبه ساختار دارای پیوندهای آزاد یگانه هستند. به منظور تشکیل هیبریداسیون sp^3 و تشکیل ساختار

یکی از مهم‌ترین علل بروز خواص ویژه در ساختارهای نانو نسبت بزرگ سطح به حجم است. در مقیاس نانو اشیاء شروع به تغییر رفتار می‌کنند و رفتار سطوح بر رفتار انبوهه (حجمی) آن غلبه می‌کند. در حقیقت در این مقیاس امکان کنترل خواص ذاتی ماده از جمله خواص الکتریکی، دمای ذوب، خواص مغناطیسی و حتی رنگ مواد و غیره، بدون تغییر در ترکیب شیمیایی ماده وجود خواهد داشت [۱].

اعتقاد بر این است که نانو ساختارهای کربنی نقش مهمی را در فناوری نانو و نانوتکنولوژی خواهند داشت. در این میان، نانو ساختارهای کربنی تک بعدی (مانند نانوسیم‌ها و نانو لوله‌ها) مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته‌اند [۲]. در حالی که نانوسیم‌ها از نظر هندسی تنها در یک امتداد گسترش می‌یابند، در اینجا مهمترین و تاثیرگذارترین عامل در بروز خواص الکترونی، اپتیکی، مغناطیسی و شیمیایی ویژه تحت تاثیر رفتار منحصر بفرد اتم کربن در ساختار است. همچنین ساختار الکترونی تحت تاثیر اثر محدودیت کوانتومی، جهت‌گیری رشد و بالا بودن نسبت سطح به حجم می‌باشد. [۳، ۴].

اخیراً شندرووا و همکاران در بررسی خواص مکانیکی نانولوله‌ها و نانوسیم‌های کربنی نشان دادند که نانوسیم‌های کربنی در مقایسه با نانولوله‌های کربنی با قطر مشابه، خواص مکانیکی بهتری دارند و از لحاظ انرژی پایدارتر هستند. بنابراین می‌توان گفت سنتز نانوسیم‌های کربنی از پیچیدگی‌های کمتری نسبت به نانولوله کربنی (CNTs) برخوردار است. همچنین مشخص شد که خواص مکانیکی این نانو ساختارهای یک بعدی به شعاع مقطع و جهت‌گیری رشد نیز وابسته هستند [۵، ۶].

در مقاله منوری و همکاران، خواص فونونی، ارتعاشی و اپتیکی نانوسیم کربنی با ساختار الماسی در جهت [۱۱۰] در چارچوب نظریه تابعی چگالی بررسی شد. همچنین مثبت بودن فرکانس‌های فونونی در این پژوهش حاکی از پایدار بودن ساختار و داشتن قابلیت ساخت در حوزه فیزیک تجربی می‌باشد [۷].

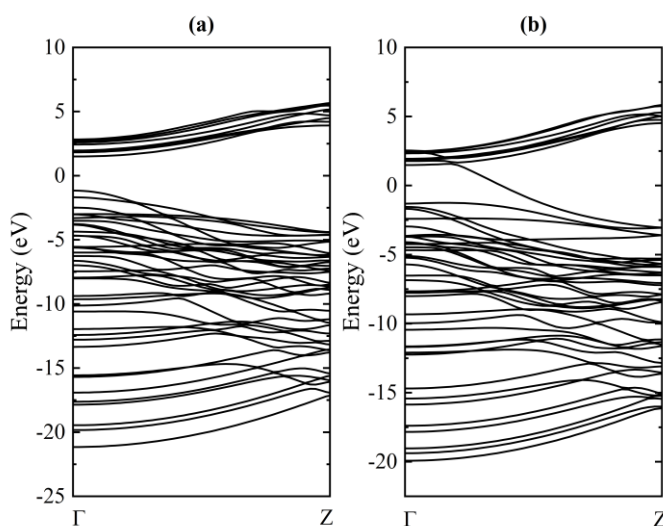
از کاربردهای تجربی پژوهش حاضر می‌توان به مقاله پنگ و همکاران اشاره کرد که آن‌ها از نانوسیم‌های کربنی آلائیده با اتم‌های بور به منظور حسگر و جاذب مولکول مونواکسید کربن به عنوان سنسور گازی استفاده کرده‌اند [۸].

جدول ۱: مشخصات ساختاری و گاف نواری نانوساختارها

| ساختار | قطر مقطع (nm) | گاف نواری (eV) | طول پیوند C-C (Å) | طول پیوند C-H (Å) | طول پیوند B-C (Å) | طول پیوند B-B (Å) |
|--------|---------------|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| DNw:H | ۰/۶۴ | ۲/۶۵ | ۱/۴۹ | ۱/۱۰ | - | - |
| BDNw:H | ۰/۶۴ | ۱/۳۱ | ۱/۵۴ | ۱/۱۲ | ۱/۵۸ | ۱/۸۱ |

گاف انرژی مربوط به الماس حجمی پس از انجام محاسبات دارای مقدار $5/49 \text{ eV}$ است. این درحالی است که گاف انرژی نانوسیم‌ها به $2/65 \text{ eV}$ کاهش یافته است. طبق اثر محدودیت کوانتومی انتظار می‌رود که گاف انرژی نانوسیم کربنی بیش از الماس حجمی باشد، در واقع در اینجا اتم‌های هیدروژن، ترازهای سطحی در میان گاف انرژی به وجود آورده‌اند و به این ترتیب گاف انرژی نانوسیم از الماس حجمی کوچکتر است. با آرایش بور درون ساختار نانو سیم کربنی کاهش بیشتر گاف ($1/31 \text{ eV}$) ملاحظه می‌شود و جابه‌جایی موقعیت تراز فرمی نشان از ماهیت n این نیم‌رسانا دارد..

در ادامه نتایج مربوط به محاسبات ساختار نواری و چگالی حالت-های الکترونی گزارش می‌شوند. ساختارهای نواری در شکل ۲ آمده است.

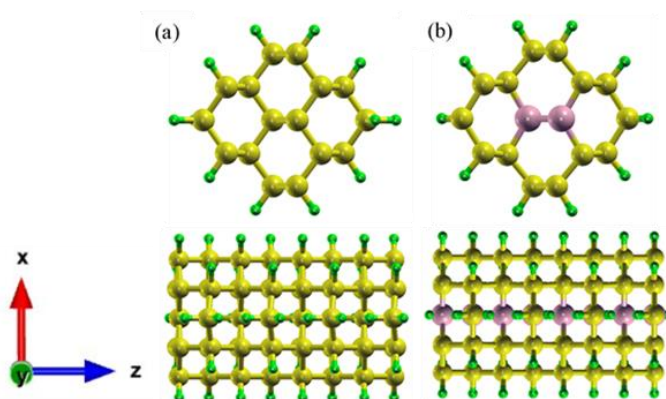


شکل ۲: (a) ساختار نواری نانوسیم کربنی اشباع شده با هیدروژن (DNw:H) در جهت (۱۱۰)، (b) ساختار نواری نانوسیم اشباع شده با اتم هیدروژن آلتیپه با اتم بور (BDNw:H).

الماسی نیاز است از اتم‌های هیدروژن که تنها می‌توانند پیوند یگانه اشتراکی داشته باشند، استفاده کرد. در واقع می‌توان گفت ساختار کربنی در لبه‌ها که دارای پیوندهای آویزان هستند با اتم هیدروژن اشباع شده است. ساختار ابرپایخته واحد بهینه‌شده نانوسیم‌ها با دقت تعیین شده فوق برای نیروهای بین اتمی به همراه ساختار بهینه شده تکرار شده در امتداد محور رشد (Z) در شکل ۱ نشان داده شده است. گوی‌های زرد و سبز و صورتی به ترتیب مربوط به اتم‌های کربن، هیدروژن و بور است.

نتایج و بحث

در این بخش با استفاده از محاسبات آغازین به مطالعه اثر آلتیپدی بور بر خواص الکترونی نانوسیم‌های الماس اشباع شده با هیدروژن که در جهت (۱۱۰) رشد یافته‌اند پرداخته می‌شود.



شکل ۳: (a) پیکربندی ساختار هندسی بهینه شده مقطع سلول واحد نانوسیم کربنی اشباع شده با اتم هیدروژن (DNw:H) در جهت (۱۱۰) به همراه نمای جانبی، (b) پیکربندی ساختار هندسی بهینه شده سلول واحد نانوسیم اشباع شده با اتم هیدروژن آلتیپه با اتم بور (BDNw:H) در جهت (۱۱۰) به همراه نمای جانبی.

متوسط طول پیوندهای C-C، C-H، تقریباً $1/12 \text{ \AA}$ و $1/50 \text{ \AA}$ ، B تقریباً $1/58 \text{ \AA}$ و B-B بدست آمد. طول پیوند C-C محاسبه شده، تطابق خوبی با یافته‌های بارنارد و همکارانش دارد [۱۱].

در جدول ۱ مشخصات ساختاری و گاف نواری نانوسیم‌های الماسی به همراه آلتیپدی بور گزارش شده است.

های نوار ظرفیت دارند. این مطلب در شکل ۴ نشان داده شده است.

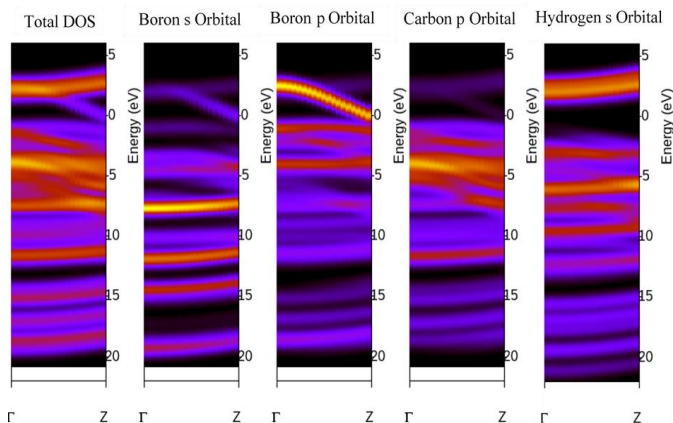
نتیجه‌گیری

نتایج ما نشان می‌دهد گاف انرژی نانوسیم کربنی اشباع شده با هیدروژن در جهت (۱۱۰) به میزان $2/84 \text{ eV}$ نسبت به الماس حجمی کاهش یافته است. در ادامه آلائیدگی نانوسیم با اتم‌های بور بررسی شد و مشخص گردید آلائیدگی بور اثرات چشم‌گیری در ساختار نواری نانوسیم ایفا می‌کند. مطالعه ساختار نواری نانوسیم کربنی آلائیده با بور نشان می‌دهد جای‌نشانی اتم بور سبب افزایش چگالی الکترونی و بوجود آمدن ترازهای میان‌گافی می‌شود این موضوع سبب کاهش گاف انرژی به میزان $1/34 \text{ eV}$ نسبت به نانوسیم کربنی اشباع شده با هیدروژن شده است و نانوسیم به یک نیم‌رسانای نوع n تبدیل شده است. این موضوع از نظر فناوری نانو به طور ویژه در صنایع ساخت حسگرهای مکانیکی-الکترونی می‌تواند نتایج ویژه‌ای را به همراه داشته باشد.

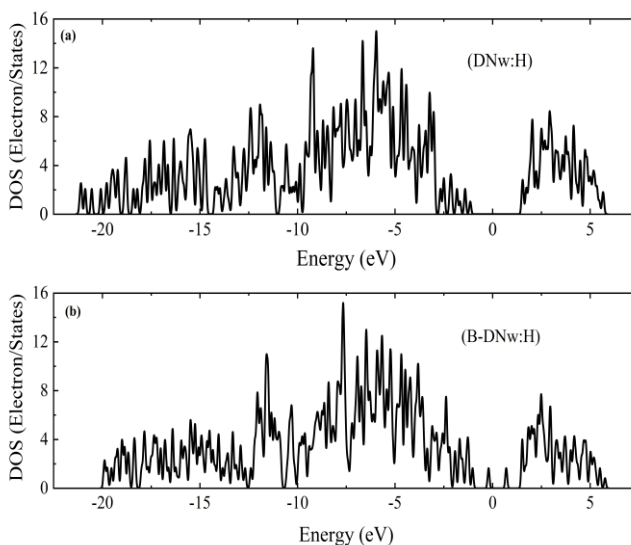
مرجع‌ها

- [۱] Mansoori, G. Ali; "Advances in atomic & molecular nanotechnology", *United Nations Tech Monitor*, UN-APCTT Tech Monitor, 2002.
- [۲] Appall, D; "Nanotechnology" wired for success *Nature*, 2002.
- [۳] Drexler, K. Eric; "Nano systems: molecular machinery, manufacturing, and computation", John Wiley & Sons, Inc., 1992.
- [۴] Mikolajick, Thomas, et al; "Silicon nanowires a versatile technology platform", *physical status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 2013.
- [۵] Shenderova O. A; V. V. Zhirnov; and D. W. Brenner "Carbon nanostructures" *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, 131, 2002.
- [۶] Yu, Yuan; Liangzhan Wu; and Jinfang Zhi. "Diamond nanowires: fabrication, structure, properties, and applications." *Angewandte Chemie International Edition*, 27, 2014.
- [۷] Marsusi, Farah, and Seyed Mostafa Monavari. "Phononic and electronic features of diamond nanowires." *Diamond and Related Materials* 109 2020.
- [۸] Peng, Xiaoyan, Yiming Li, Shukai Duan, Jin Chu, and Peter Feng. "Precise ultrananocrystalline diamond nanowire arrays for high performance gas sensing application." *Materials Letters* 265, 2020.
- [۹] Monkhorst, Hendrik J., and James D. Pack. "Special points for Brillouin-zone integrations." *Physical review B* 13.12, 1976.
- [۱۰] Troullier, Norman, and José Luís Martins. "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations." *Physical review B* 43.3, 1991.
- [۱۱] Barnard, A. S., S. P. Russo, and I. K. Snook; "Surface structure of cubic diamond nanowires", *Surface science*, 2003.

نتایج ما نشان می‌دهد به علت بالا بودن درصد چگالی اتم بور نسبت به اتم‌های ساختار، سهم چگالی تراز میان‌گافی مربوط به اوربیتال p اتم‌های بور می‌باشد و نیز سهم اتم‌های هیدروژن در نوار رسانش بیشتر مشهود است. این موضوع در شکل ۳ که مربوط به سهم چگالی اتمی ساختار است نشان داده شده است.



شکل ۳: نمودار چگالی نوارهای انرژی مربوط به چگالی حالت‌های کل و اتم‌های بور، کربن و هیدروژن در ساختار نانوسیم کربنی آلائیده.



شکل ۴: (a) چگالی حالت‌های الکترونی نانوسیم کربنی اشباع شده با هیدروژن (DNw:H) در جهت (۱۱۰)، (b) چگالی حالت‌های الکترونی نانوسیم کربنی آلائیده با اتم بور (BDNw:H).

نتایج محاسبات آغازین نشان می‌دهد با آلائش بور، چگالی حالت‌های الکترونی (DOS) افزایش پیدا می‌کند و تراز میان‌گافی بین لبه نوار ظرفیت و لبه نوار رسانش تشکیل می‌شود. بعلاوه مشخص شد ترازهای نوار رسانش به مراتب چگالی کم‌تری نسبت به تراز-

تهیه و بررسی خواص بلوری نانوکامپوزیت مغناطیسی سه‌تایی $Fe_3O_4/GQD/g-C_3N_4$ و کاربرد آن به عنوان فوتوکاتالیست

میرزایی^۱، حوریه^۱؛ احسانی^۱، محمدحسین^۱؛ بدیعی^۲، علیرضا^۲؛ شاکری^۲، علیرضا^۲

^۱دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان

^۲گروه شیمی، دانشگاه تهران، تهران

چکیده

در این پژوهش، نانوکامپوزیت مغناطیسی سه‌تایی $Fe_3O_4/GQD/g-C_3N_4$ (FGC) با روش آسیاب کاری آماده شد و عملکرد آن به عنوان فوتوکاتالیست در تخریب نوری رودامین B (RhB) بررسی شد. نانوکامپوزیت (FGC) توسط تکنیک‌های پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فوتولومینسانس (PL) و خواص مغناطیسی (VSM) مورد بررسی قرار گرفت، سپس به عنوان فوتوکاتالیست تحت نور مرئی مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج نشان داد، نانوکامپوزیت تهیه شده RhB را به طور کامل در مدت ۷۰ دقیقه تخریب کرد و خاصیت سوپر پارامغناطیس با مغناطیس اشباع 12.34 emu/g از خود نشان داد. تخریب فوتوکاتالیستی RhB با سینتیک شبه درجه اول سازگار بود.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، فوتوکاتالیست، تخریب نوری، کربن نیتريد گرافیتی، نقاط کوانتومی گرافن.

Preparation and Characterization of crystalline properties of ternary magnetic nanocomposite $Fe_3O_4/GQD/g-C_3N_4$ and its application as photocatalyst.

Hourieh, Mirzaei¹; Mohammad Hossein¹, Ehsani²; Alireza, Badii²; Alireza, shakeri²

¹ Department of Physics, Semnan University, Semnan

² Department of Chemistry, University of Tehran, Tehran

Abstract

In this research, ternary magnetic $Fe_3O_4/GQD/g-C_3N_4$ nanocomposite (FGC) was prepared using the ball mill method, and its performance as a photocatalyst in photodegradation of rhodamine B (RhB) was studied. (FGC) nanocomposite was characterized by X-ray diffraction (XRD), photoluminescence (PL) and magnetic properties (VSM) techniques, then examined as a photocatalyst under the visible light irradiation. The results, showed that the prepared nanocomposite completely degraded RhB in 70 min and showed superparamagnetic property with a saturation magnetization of 12.34 emu/g . The photocatalytic degradation of RhB was consistent with pseudo-first-order kinetics.

Keywords: Nanocomposite, Photocatalyst, Graphitic carbon nitride, Graphene quantum dots.

PACS No: 61.75.81

مقدمه

در علوم پیشرفته و فناوری جدید روز نانو بلورها نقش مهمی دارند. نانو بلورها خواص نوری، الکترونیکی و مغناطیسی جالبی دارند و امکان ستر آنها با روش های مختلف شیمیایی و فیزیکی وجود دارد. نانوذره ذراتی است که ابعاد آن در حدود ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد. نانوذرات علاوه بر نوع فلزی، عایق ها و نیم رسانا، نانوذرات ترکیبی نظیر ساختارهای هسته-پوسته را نیز در بر می گیرند. نانو بلورها و نقاط کوانتومی نیز زیر مجموعه نانو ساختارها هستند [۱-۲]. اصولاً بر همکشی مواد با عوامل محیطی از طریق اتم های سطح انجام می شود. بنابراین، مطالعه و شناخت دقیق خواص سطح مواد از جایگاه ویژه ای برخوردار است [۳]. فوتوکالیست های نیم رسانا، یک فناوری تاثیر گذار برای سرعت دادن به واکنش ها می باشد، که از انرژی فوتون های نوری برای فعال کردن یک کاتالیز گرو انجام واکنش در این راستا استفاده می کنند [۴]. در کار حاضر، نانوکامپوزیت (FGC) برای تخریب فوتوکالیستی رودامین B تحت نور مرئی مورد مطالعه قرار گرفت. در این نانوکامپوزیت، کربن نیتريد گرافیتی ($g-C_3N_4$) نقش بستر یا زیر لایه را بازی می کند و نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) بر روی این بستره برای جلوگیری از گلوله ای شدن و جلوگیری از کاهش سطح فعال ذرات آن استفاده شدند و از نقاط کوانتومی گرافن (GQD) Graphene quantum dot به منظور بهبود خواص فوتوکالیستی استفاده شد.

بخش تجربی

مواد و دستگاه های مورد استفاده

کلرید آهن (II) چهار آب ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$)، کلرید آهن (III) شش آب ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) و آمونیاک (NH_4) از کمپانی Sigma-chemical خریداری شد. ملامین ($C_3H_6N_6$) و متانول ($C_1H_4O_1$) از کمپانی Merck خریداری شد. سیتريک اسيد ($C_6H_8O_7$) از کمپانی Triveni Chemicals خریداری شد. الگو پراش اشعه ایکس با استفاده از دستگاه Bruker مدل D8 شرکت سازنده آلمان با پرتو زایی Cu K α با طول موج ۱۵۴۰۶/۰۵ آنگستروم با ولتاژ ۳۰ کیلو وات و ۴۰ میلی آمپر انجام گردید. از دستگاه PL مدل Agilent-G980A برای تعیین خواص نوری و مقدار باز ترکیب بارهای برانگیخته شده در نمونه ها استفاده شد. به منظور اندازه گیری خواص مغناطیسی نانوذرات اکسید آهن و نانوکامپوزیت (FGC) از دستگاه VSM با مدل MDKB استفاده گردید.

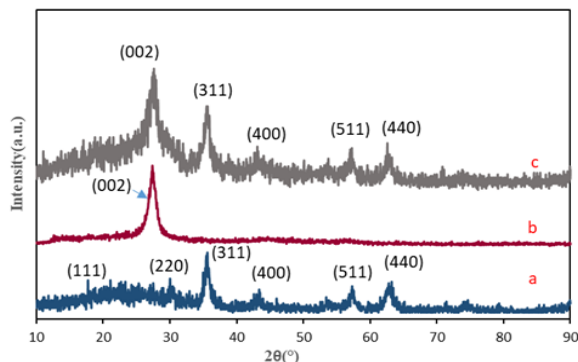
روش های آزمایشگاهی

روش سنتز

ابتدا نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) به روش هم رسوبی [۵] کربن نیتريد گرافیتی ($g-C_3N_4$) و روش حرارتی [۶] نقاط کوانتومی گرافن (GQD) به روش پیرولیز سنتز شدند [۷]. سپس نانوکامپوزیت دوتایی $GQD/g-C_3N_4$ سنتز شد [۸]. در نهایت برای آماده سازی نانوکامپوزیت سه تایی 0.1 گرم پودر Fe_3O_4 و 0.5 گرم پودر $GQD/g-C_3N_4$ به مدت یک ساعت توسط یک آسیاب گلوله ای مخلوط شد. سپس به پودر حاصل مقدار 40 میلی لیتر آب دیونیزه اضافه شد و به مدت یک ساعت در حمام آتراسوند قرار داده شد. پس از آن به مدت چهار ساعت تحت دمای 70 درجه سانتیگراد در آن خشک گردید. به این ترتیب، نانوکامپوزیت (FGC) آماده شد.

روش انجام آزمایش فوتوکالیستی

مقدار 15 میلی گرم از فوتوکالیست به 50 میلی لیتر محلول رودامین B با غلظت 10 میلی گرم بر مول اضافه شد و روی استیر (همزن) به مدت 30 دقیقه در تاریکی هم زده شد تا تعادلات جذب و واجذب حاصل گردید. سپس محلول زیر نور لامپ کم مصرف 150 W قرار گرفت و واکنش تخریب رودامین B در حضور نور مرئی انجام شد. نمونه برداری در زمان هایی با فاصله 10 دقیقه انجام گرفت. پس از هر بار نمونه برداری فوتوکالیست جداسازی شده و از نمونه های زمان های مختلف با استفاده از اسپکترومتر UV-Vis طیف گرفته شد.

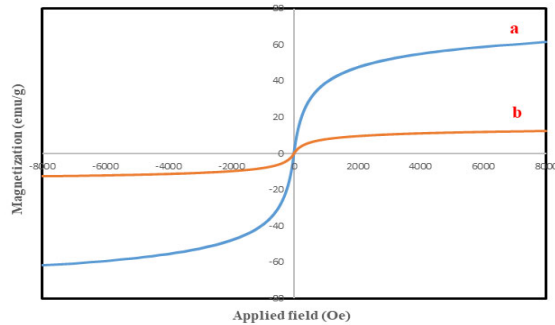


شکل ۱: طیف پراش اشعه ایکس (a) Fe_3O_4 (b) $g-C_3N_4$ (c) FGC

آنالیز پراش اشعه ایکس

به منظور بررسی خواص بلوری نمونه ها از آنالیز پراش اشعه ایکس استفاده شد و در شکل ۱ نشان داده شده است. مطابق شکل، وجود اجزای سازنده نانوکامپوزیت (FGC) یعنی نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) که مطابق با الگوی استاندارد مگنیتیت

۱۱/۷۰ و برای نانوکامپوزیت (FGC) مقدار $12/34 \text{ emu/g}$ تخمین زده شد. مغناطش اشباع نانوکامپوزیت (FGC) به علت وجود ساختارهای غیر مغناطیسی کربن نیتريد و نقاط کوانتومی گرافن نسبت به نانوذرات خالص اکسید آهن کاهش یافته است [۱۰]

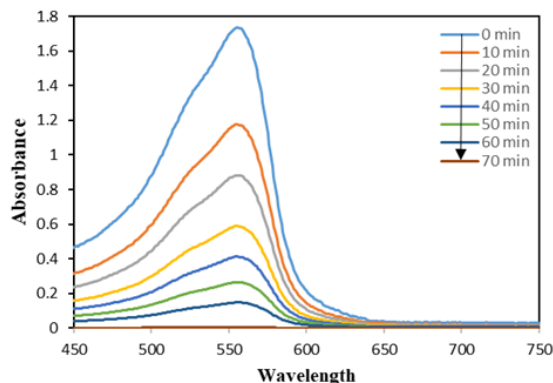


شکل ۳: نمودار مغناطش بر حسب میدان در دمای اتاق نمونه Fe_3O_4 (a) و FGC (b)

عملکرد فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت (FGC) در تخریب

رودامین B

طیف UV-Vis مربوط به تخریب رودامین B و سنتیک واکنش تخریب با استفاده از نانوکامپوزیت (FGC) در شکل ۴ مشاهده می‌شود. درصد تخریب با نانوکامپوزیت (FGC) حدود ۱۰۰ درصد بعد از مدت زمان ۷۰ دقیقه می‌باشد (شکل ۴-۱). همچنین، سنتیک واکنش تخریب رودامین B بررسی شد و مشخص شد که از معادله واکنش مرتبه اول پیروی می‌کند و ثابت سرعت آن برابر $0/099 \text{ min}^{-1}$ می‌باشد (شکل ۴).

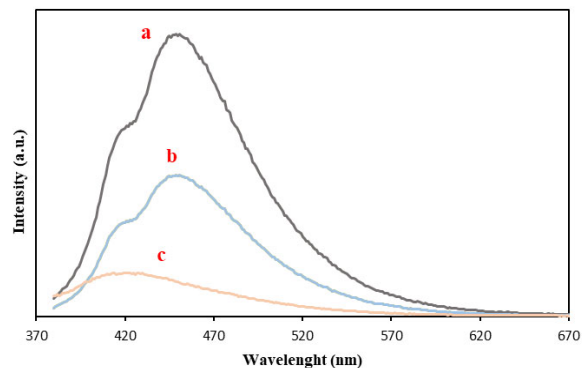


شکل ۴: منحنی جذب نانوکامپوزیت (FGC) در حضور رنگ رودامین B بر حسب طول موج در اثر تابش از صفر تا ۷۰ دقیقه

بلوری با ساختار اسپینل است (JCPDS 96-900-5814) و کربن نیتريد گرافیتی ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) که قله پراش پهن $2\theta = 27/1^\circ$ در آن به صفحه (۰۰۲) در ساختار کربن نیتريد گرافیتی ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) نسبت داده می‌شود (JCPDS 21-047-1526) به خوبی تایید می‌شود [۳-۸]. همچنین، پیک‌های پراش نانوذرات نقاط کوانتومی گرافن (GQD) به علت ناچیز بودن مقلار آن در منحنی ظاهر نشده است.

آنالیز فوتولومینسانس PL

از آنالیز فوتولومینسانس (PL) به منظور بررسی خواص نوری نمونه‌های سنتز شده استفاده شد. شکل ۲ طیف PL نمونه‌ها را نشان می‌دهد. پیک قوی در 460 nm برای نانوذرات خالص نقاط کوانتومی گرافن (GQD) به دلیل باز ترکیب سریع الکترون-حفره‌های تولید شده توسط نور هستند [۹]. همچنین، شدت پیک نانوکامپوزیت دوتایی GQD/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ به علت تشکیل پیوند بین اجزای آن کاهش یافته است. علاوه بر این، شدت پیک برای نانوکامپوزیت (FGC) در مقایسه با نانوذرات خالص نقاط کوانتومی گرافن GQD و دوتایی GQD/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ کاهش یافته است که می‌تواند به دلیل کاهش باز ترکیب الکترون حفره‌های تولید شده در مقابل نور باشد که در نهایت منجر به بهبود رفتار فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت (FGC) شده است.



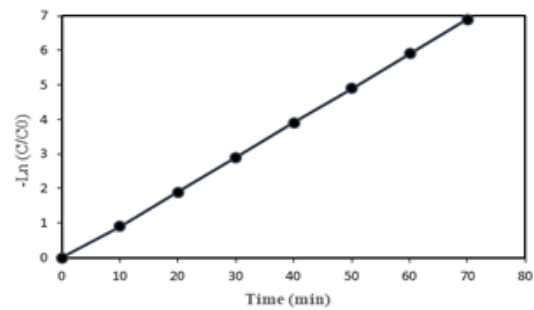
شکل ۲: طیف فوتولومینسانس (a) GQD (b) GQD/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (c) FGC

آنالیز مغناطش سنج نمونه ارتعاشی VSM

جهت بررسی خواص مغناطیسی از آنالیز VSM استفاده شد. شکل ۳ خواص مغناطیسی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. مطابق شکل، میدان وادارندگی برای نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) و نانوکامپوزیت (FGC) به ترتیب $0/39 \text{ Oe}$ و $0/34 \text{ Oe}$ به دست آمد. میزان مغناطش اشباع برای نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) مقدار emu/g

[۴] احمدپورهاین؛ «بررسی تصفیه پساب صنایع نفتی توسط روش فوتوکاتالیستی» «مجله کنفرانس انرژی و محیط زیست، دی ماه سال ۱۳۹۵، ۲۵ تا ۳۱»

- [۵] V. Pillai, P. Kumar, M.S. Multani, D.O. Shah; "Structure and magnetic properties of nanoparticles of barium ferrite processing"; *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering Aspects* **80** (1993) 69-75.
- [۶] R. Wang, T. Xie, Z. Sun, T. Pu, W. Libc and J.-Ping Ao, "Graphene quantum dot modified g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic oxidation of ammonia performance"; *RSC Advances*. **7**(2017) 51687–51694.
- [۷] J. Prakash, N. Prasanta, S. Mitali; "Molecular scale rapid synthesis of graphene quantum dots (GQDs)"; *J Nanostruct Chem* **10**, (2017) 3-5.
- [۸] Ma, Z.Y., Guan, Y.P., Liu, H.Z., "Synthesis and characterization of micronized monodisperse superparamagnetic polymer particles with amino groups"; *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **43** (2005): 3433–3439.
- [۹] A. Bayat, E. Saievar-Iranizad; "Synthesis of green-photoluminescent single layer graphene quantum dots: Determination of HOMO and LUMO energy states"; *Journal of Luminescence* **192** (2017) 180-183.
- [۱۰] M.P. Morales, s. Veintemillas-Verdaguer, M.I. Monterto, C.J. Sandiumenge, "Surface and internal spin canting in γ -Fe₂O₃ nanoparticles"; *Chemistry of Materials* **11** (1999) 3058-3064



شکل ۵: منحنی سینتیک واکنش نانوکامپوزیت (FGC) در حضور رنگ رودامین B بر حسب طول موج در اثر تابش از صفر تا ۷۰ دقیقه.

نتیجه گیری

نانوکامپوزیت (FGC) به عنوان فوتوکاتالیست نور مرئی با روش آسیاب کاری سنتز شده خواص ساختاری، اپتیکی و مغناطیسی نانوساختار سنتز شده با روش های XRD, PL, VSM مشخص شدند. نانوکامپوزیت سنتز شده به لحاظ خواص فوتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت و به این منظور فعالیت فوتوکاتالیستی آن در تخریب رودامین B بررسی شد. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت سنتز شده، حدود ۱۰۰٪ از رنگدانه را در مدت ۷۰ دقیقه تخریب کرد. سینتیک واکنش تخریب رودامین B از معادله واکنش مرتبه‌ی اول پیروی می‌کند. همچنین، سوپراپارامغناطیس می‌باشد و مغناطش اشباع آن به اندازه‌ای است که توسط یک میدان مغناطیسی خارجی از محلول جدا گردانین نانو ساختار می‌تواند به عنوان یک فوتوکاتالیست با کارایی بالا در ناحیه مرئی مورد استفاده قرار گیرد.

مرجع ها

- [۱] M. Anpo, "Preparation Characterization and Reactivities of Highly Functional Titanium Oxide-Based Photocatalysts able to Operate under UV-Visible Light Irradiation: Approches in Realizing High Efficiency in the Use of Visible Light", *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **77**(2004) 1442-1472.
- [۲] United Nations. "Questions about Nanotechnologychemical research/research-nanomaterials" (2014) 2-1.

[۳] صلواتی نیا مسعودفرشته، زینب (آلوشیمی)، ساخت-بررسی خواص و کاربردها «تشریحات سخنوران» سال

۱۳۸۸، شماره ۱، صفحه ۳۵ تا ۱۰

اثر جاننشانی کبالت بر ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی فاز آریویلیوس $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$

ناظمیان^۱، مرضیه^۱؛ ثانوی خشنود، داود^۲

^۱دانشگاه فیزیک دانشگاه سمنان، کیلومتر ۵ جاده دامغان، سمنان

چکیده

در این مقاله ساختار و مغناطش ترکیبات $\text{Bi}_5\text{FeTi}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{15}$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7$) که توسط روش سل-ژل سنتز شدند، مورد بررسی قرار گرفت. آنالیزهای مربوطه انجام شد. طبق آنالیز پراش پرتو ایکس، تمامی نمونه‌ها در ساختار راست گوشه با گروه فضایی $A2_1am$ بودند. در مقایسه با حالت آنتی فرومغناطیس در نمونه خالص، یک حالت فرومغناطیس قابل توجهی در نمونه‌های جاننشانی شده مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: آریویلیوس، جاننشانی، کبالت، ساختاری، مغناطیسی.

Effects of Co doping on the structural and magnetic properties of Aurivillius phase $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ powder

Nazemian, Marzieh¹; Sanavi khoshnoud, Davoud²

^{1,2} Department of Physics, University of Semnan, Semnan

Abstract

Structural and magnetic studies of the $\text{Bi}_5\text{FeTi}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{15}$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7$) synthesized by sol-gel method has been investigated. Relevant analyzes were performed. According to X-ray diffraction analysis all the samples were in the orthorhombic structure with the $A2_1am$ space group. Compared with the antiferromagnetic state in pure sample, a significant room-temperature ferromagnetic state is found in the doped samples.

Keywords: Aurivillius, doping, cobalt, structural, magnetic

PACS No. 75

فاز آریویلیوس^۱ می‌شناسیم [۱]. فاز آریویلیوس با فرمول کلی $\text{Bi}_2\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ که در آن m نشان دهنده تعداد لایه‌های شبه پروسکایت است، متشکل از لایه‌های شبه

مقدمه

در سال ۱۹۴۹ میلادی مقاله‌ای توسط آریویلیوس منتشر گردید و در آن ساختاری معرفی شد که امروزه ما آن ساختار را تحت عنوان

^۱Aurivillius phase

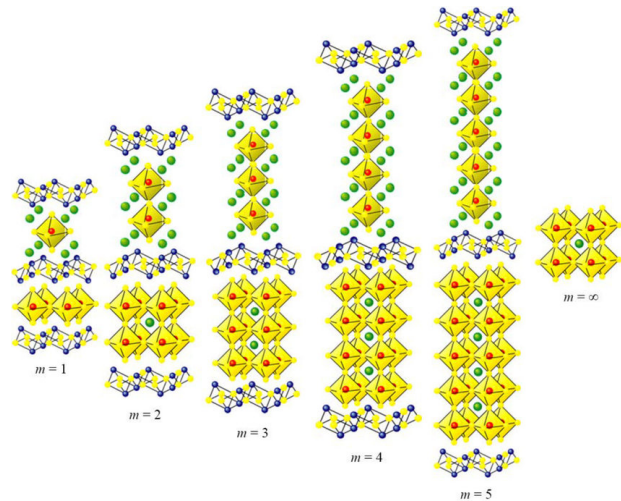
الکتريکی بالايشان به‌عنوان ترکيبات با رفتار فروالکتريکی شناخته شده‌اند. براین اساس از عنوان اختصاری **BLSF** به معنای فروالکتريک‌های ساختار لایه‌ای بیسموت، نیز برای معرفی آن‌ها استفاده شده است [۵]. مواد با فاز آریولیوس، در دمای اتاق خاصیت مغناطیسی خوبی ندارند. در مواد آریولیوس با m ‌های بزرگ فرآیند اصلی در ایجاد خاصیت مغناطیسی در واقع از فرآیند برهم‌کنش ابرتبادلی ناشی می‌شود [۶]. جانشانی یون‌های فلزی مغناطیسی در جایگاه **B** یک راهکار برای بهبود خاصیت مغناطیسی است. در این مقاله با جانشانی یون فلز واسطه کبالت در سنتز ترکيبات $\text{Bi}_5\text{FeTi}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) و $\alpha = 0.17$ ، خاصیت نامناسب آنتی فرومغناطیسی این ترکيب به خاصیت فرومغناطیسی در دمای اتاق بهبود یافت.

جزئیات آزمایش

در این پژوهش میکروذرات $\text{Bi}_5\text{FeTi}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{15}$ به ازای مقادیر ۰، ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۶ و ۰/۷ به روش سل - ژل سنتز شدند. پیش‌مواد لازم جهت سنتز نمونه‌ها شامل مقادیر استوکیومتری از نیترات‌های عناصر بیسموت $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ ، آهن $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، کبالت $(\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ و هم‌چنین تیتانیوم تتراپتوکسیل $(\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4)$ ، سیتريک اسید $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$ و اتیلن گلیکول $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ بود. برای سنتز نمونه‌ها ابتدا تیتانیوم تتراپتوکسیل در دو متوکسی اتانول $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ انحلال یافت و بطور هم‌زمان، عنصر نیترات بیسموت درون بشری دیگر در آب دی‌یونیزه تحت چرخش همزن مغناطیسی حل شد.

پس از حل شدن کامل بیسموت در آب دی‌یونیزه نیترات‌های آهن و کبالت به این محلول افزوده گشت. پس از انحلال این ترکيبات، حالا محلول حاوی تیتانیوم به محلول حاوی بیسموت اضافه شد. در نهایت اسید سیتريک و اتیلن گلیکول به محلول تحت چرخش افزوده و pH محلول تنظیم گردید. ژل به دست آمده در آن

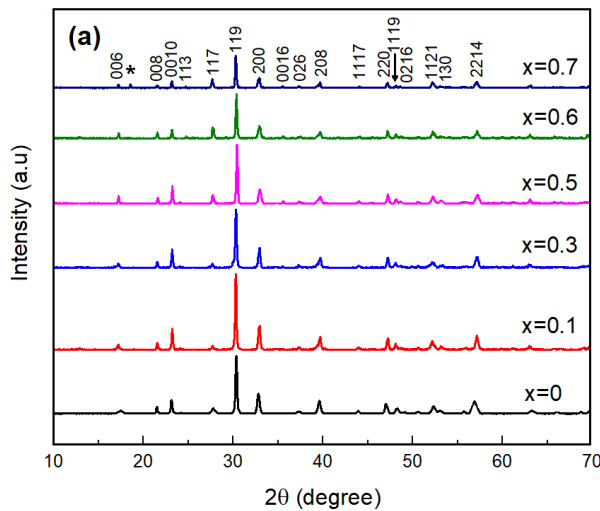
فلوئوریت $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ می‌باشد که به شکل متناوب شبه پروسکایت‌هایی را با ترکيب $[A_{m-1}B_mO_{3m+1}]^{-2}$ در برمی‌گیرند. معمولاً جایگاه **A** این ترکيبات توسط یک اتم الکتروپازیتیو، کاتیونی با ظرفیت یک، دو، سه و یا ترکیبی از آن‌ها اشغال می‌شود و جایگاه **B** باید یک فلز واسطه باشد.



شکل ۱: طرحواره ساختار ترکيبات فاز آریولیوس

در ترکيبات آریولیوس دو جایگاه متفاوت برای کاتیونی که در جایگاه **B** قرار می‌گیرد، وجود دارد. جایگاه داخلی **B** که در بین لایه‌های پروسکایت است و جایگاه خارجی **B** که در لبه ابتدایی و انتهای بسته پروسکایت، مجاور لایه $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ می‌باشد. در ترکيب آریولیوس با $m > 3$ ، این جایگاه‌های مختلف **B**، بین دو کاتیون Fe^{3+} و Ti^{4+} به اشتراک گذاشته می‌شود. مهم‌ترین کاربرد این ترکيبات، ساخت حافظه‌های با دسترسی تصادفی غیر فرار [۲]، استفاده در وسایل فوتولومینسانس [۳] و اثر فوتوکاتالیست جهت جداسازی عناصر آب و همچنین تخریب الکل ایزوتروپیک تحت نور مرئی به CO_2 و سنسورهای رطوبتی [۴] است. فازهای آریولیوس از ابتدا با توجه به دمای کوری

Fluorite-like[†]
Electropositive[†]



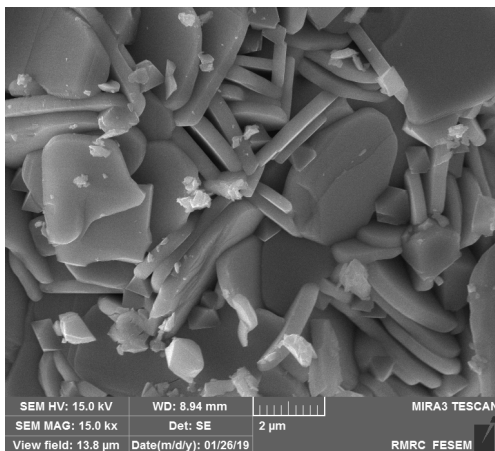
شکل ۲: طیف‌های الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط به ذرات خالص

و جانمایی شده

شکل ۳ تصویر مربوط به نمونه $x = 0.6$ با بزرگنمایی ۱۵ هزار

و

مقیاس ۲ میکرومتر را نشان می‌دهد.



شکل ۳: تصویر FE-SEM ذرات نمونه $x = 0.6$

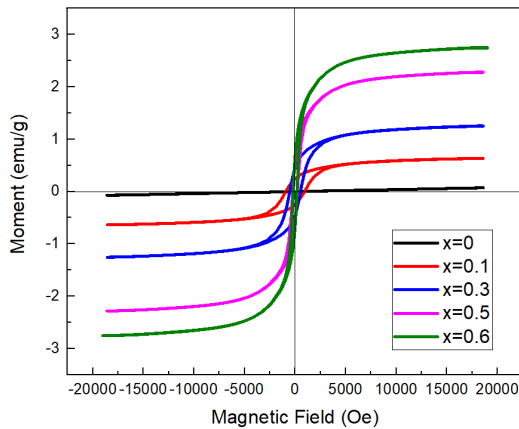
خشک و به ترتیب در دماهای ۶۵۰ و ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد جهت پیش پخت و کلسینه قرار گرفت. در ادامه، آنالیز ساختاری بر روی پودرهای تهیه شده با استفاده از طیف پراش پرتو ایکس (XRD) با تابش $Cu - K \alpha$ در بازه ۱۰ الی ۷۰ درجه با گام های ۰/۰۳ درجه در دمای اتاق انجام شد. شکل ذرات نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) مورد بررسی قرار گرفت. خواص مغناطیسی میکروپودرها توسط مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) در دمای اتاق و تا میدان ۲۰۰۰۰ آرستد انجام پذیرفت.

بحث و نتایج

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های سنتز شده در شکل ۲ دیده می شود. بررسی نمونه ها با نرم افزار Xpert ساختار راست گوشه با گروه فضایی $A2_1am$ را برای آن ها تایید کرد. در بالاترین مقدار جانمایی یعنی ۰/۷، یک قله ناخالصی در تقریباً ۱۸ درجه قابل رویت است که با علامت * در شکل مشاهده می شود. این ناخالصی مربوط به Fe_2O_3 است. براین اساس، بالاترین میزان جانمایی کبالت در جایگاه تیتانیوم برای در اختیار داشتن نمونه ای تک فاز، مقدار ۰/۶ است. با توجه به وجود یک تنش خودبخودی در مرز اتصال بلوک های پروسکایت و نوار شبه فلودوریت که به علت تفاوت در سلول واحد شبه فلونوریت ها و پروسکایت ها می باشد و همچنین، وجود دو جایگاه متفاوت برای کبالت، جایگاهی بین لایه های پروسکایت و جایگاهی دیگر در مرز اتصال پروسکایت ها با نوار شبه فلونوریت، نمی توان انتظار یک افزایش یا کاهش منظم حجم سلول واحد و متناظر با آن انتقال به چپ و راست الگوی پراش پرتو ایکس را با افزایش مقادیر کبالت داشت.

به منظور ریخت‌شناسی و مشاهده نسبی اندازه ذرات نمونه‌های سنتز شده، تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدان (FE-SEM) تهیه گردید.

سنتز میکروذرات $\text{Bi}_5\text{FeTi}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{15}$ به روش سل-ژل انجام شد. نتایج آنالیز ساختاری نشان داد که نمونه‌ها دارای ساختار راست‌گوشی با گروه



شکل ۴: حلقه‌های پسماند مغناطیسی مربوط به نمونه خالص و جانشانی شده

فضایی $A2_1am$ هستند. با حضور ناخالصی در نمونه $X=0/7$ ، نمونه با مقدار جانشانی $0/6$ بعنوان بیشینه مقدار جانشانی کبالت در نظر گرفته شد. بررسی‌های مغناطیسی نشان دادند که با افزایش مقدار کبالت، پیوندهای ابرتبادلی فرومغناطیسی Fe-O-Co در نمونه‌ها افزایش یافته و سیستم آنتی فرومغناطیسی $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ به فرومغناطیس تغییر یافته است.

مرجع‌ها

- [۱] V. Koval, et al. "Crystal Chemistry and Magnetic Properties of Gd Substituted Aurivillius-Type $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ Ceramics." *The Journal of Physical Chemistry C* **122**, No. 27 (2018) 15733-15743.
- [۲] M. H. Kwak, et al. "Ferroelectric properties of Ce^{3+} -doped Aurivillius $\text{K}_0.5\text{Bi}_4.5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ thin films." *Journal of the Korean Physical Society* **71**, No.7 (2017) 413-418.
- [۳] S. Ida, et al. "Preparation of a blue luminescent nanosheet derived from layered perovskite $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$." *Journal of the American Chemical Society* **129**, No.29 (2007) 8956-8957.
- [۴] H. G. Kim, D. W. Hwang, and J. S. Lee. "An undoped, single-phase oxide photocatalyst working under visible light." *Journal of the American Chemical Society* **126**, No.29 (2004) 8912-8913.
- [۵] K. Zheng, et al. "Humidity sensors based on Aurivillius type Bi_2MO_6 (M=W, Mo) oxide films." *Sensors and Actuators B: Chemical* **148**, No.1 (2010) 240-246.
- [۶] P. A. Cox, I. Oxides, In J.S. Rowlinson, M.L.H. Green, J. Halpern, S.V. Ley, T. Mukaiyama, R.L. Schowen, J.M. Thomas, A.H.

شکل شبه صفحه‌ای ساختار آریویلیوس در نمونه‌ها به خوبی ملاحظه می‌گردد، که این شکل از ویژگی‌های شبه‌فلوئوریت $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ در راستای a و b است که بلوک‌های پروسکایت را در

راستای c دربرگرفته است. رفتار مغناطیسی نمونه‌های در شکل ۴ مشاهده می‌شود. آنچه که در حلقه‌های پسماند مغناطیسی به وضوح قابل رویت است، تاثیر مثبت کبالت در افزایش مغناطیس نمونه‌ها است. جانشانی کبالت در تمامی نمونه‌ها باعث شده، حلقه پسماند مغناطیسی ترکیب $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ از شکل خطی آنتی فرومغناطیسی به شکل S مانند فرومغناطیس تغییر کند. با اینکه هیچ‌یک از نمونه‌ها تحت میدان مغناطیسی ۲۰۰۰۰ اُرسند به اشباع نرسیده‌اند ولی جهش مغناطیسی بسیار بالایی را تحت این میدان پایین نشان داده‌اند و بیشینه مغناطیس پسماند (M_r) و میدان وادارنده (H_c) برای نمونه $X=0/6$ به ثبت رسیده است. همانطور که قبلاً بیان شد منشأ اصلی مغناطیس در مواد آریویلیوس برهم‌کنش تبدالی بین کاتیون‌های فلزی با واسطه اکسیژن است. علت بهبود خاصیت مغناطیسی نمونه‌ها را می‌توان به‌طور مستقیم به حضور و مقدار یون کبالت نسبت داد. یون کبالت برخلاف تیتانیوم، یونی به ذاته مغناطیسی است. حضور یون کبالت به جای یون تیتانیوم و افزایش آن در نمونه‌ها، باعث ایجاد و افزایش پیوند بین این یون و یون آهن می‌شود یعنی پیوندهای ابرتبادلی فرومغناطیس Fe-O-Co در نمونه‌های آلائیده تشکیل می‌گردد. از آنجا که بخشی از یون‌های آهن با کبالت پیوند ایجاد کرده‌اند کاهش حضور پیوندهای آنتی فرومغناطیس Fe-O-Fe در شبکه را خواهیم داشت. به این ترتیب با حضور کبالت، سیستم خالص از حالت آنتی فرومغناطیسی خارج شده و به حالت فرومغناطیس نمونه‌های آلائیده می‌رود.

نتیجه‌گیری

سنتز و مشخصه‌یابی لایه نازک، انعطاف‌پذیر، ضد میکروب و زیست تخریب پذیر نانوکامپوزیت BaWO₄-Chitosan دارای نورتابی قوی برای کاربردهای حسگری پوشیدنی

محمد همتی؛ مجید جعفر تفرشی؛ محمدحسین احسانی؛ ساناز علمداری*

دانشکده فیزیک، پردیس علوم پایه، دانشگاه سمنان، سمنان

[*s.alamdari@semnan.ac.ir](mailto:s.alamdari@semnan.ac.ir)

چکیده

در این مطالعه فیلم نازک، ضد میکروب، انعطاف‌پذیر و زیست تخریب پذیر نانوکامپوزیت حاوی نانوذرات باریم تنگستات در ماتریس بایوپلیمر کیتوسان با لومینسانس قوی رنگ فیروزه‌ای به روشی ساده تهیه شد. خواص ساختاری، ریخت شناسی، ضد میکروبی و نورتابی نانوکامپوزیت باریم تنگستات-کیتوسان در دمای اتاق مطالعه گردید. نتایج XRD نشان داد نانویودر باریم تنگستات با موفقیت سنتز شده و دارای ساختار مکعبی منطبق بر ساختار BaWO₄ می‌باشد. برای اولین بار فیلم نازک نانوکامپوزیت تهیه شده در دمای اتاق تحت تابش نور فرابنفش، تابناکی قوی رنگ فیروزه‌ای را نشان داد. بررسی‌ها نشان داد فیلم نازک نانوکامپوزیت تهیه شده دارای روش سنتز ساده و کم هزینه بوده و می‌تواند گزینه بسیار مناسبی در زمینه کاربردهای ساخت نمایشگرهای انعطاف پذیر حسگرهای زیستی، دارو و مهندسی بافت باشد.

واژه‌های کلیدی: فیلم نازک، باریم تنگستات، کیتوسان، نورتاب

Synthesis and characterization of flexible, antibacterial and biodegradable BaWO₄-Chitosan nanocomposite thin film having strong luminescence for wearable sensory applications

Mohammad Hemmati, Majid Jafar Tafreshi, Mohammad Hosein Ehsani, Sanaz Alamdari*

Faculty of Physics, Semnan University, P.O. Box 35195-363, Semnan, Iran

Abstract

In this study, a flexible, antibacterial and biodegradable nanocomposite thin film containing barium tungstate nanoparticles that was embedded in a chitosan biopolymer matrix with strong cyan luminescence was prepared by a simple method. The structural, morphological, antibacterial and luminescence properties of barium tungstate-chitosan (BaWO₄-Chitosan) nanocomposite were investigated at room temperature. XRD results showed that barium tungstate nanopowder was successfully synthesized and had a tetragonal structure consistent with the structure of BaWO₄. For the first time, prepared nanocomposite thin film showed a strong cyan emission at room temperature under UV radiation. Investigations showed that the BaWO₄-Chitosan nanocomposite thin film can be synthesized by a simple and low cost method and can be a good candidate in manufacturing applications of flexible displays, biosensors, medicine and tissue engineering.

Keywords: Thin film, barium tungstate, chitosan, luminescence

PACS No.

مقدمه

ماتریس‌های متداول برای فیلم‌های نورتاب انعطاف‌پذیر عمدتاً پلیمرهای مصنوعی هستند که نه قابل تجدید و نه تجزیه پذیر هستند و سازگاری زیستی آنها نیز هنوز بهبود نیافته است. با توسعه سریع دستگاه‌های اپتوالکترونیکی زیست سازگار و قابل کاشت، یک ماده بستر زیست سازگار، تجزیه پذیر و پایدار مورد نیاز است. در مقایسه با پلیمرها، کیتوسان (CS) از جنبه‌های زیست سازگاری، تجزیه پذیری و کاشت پذیری برتری دارد.

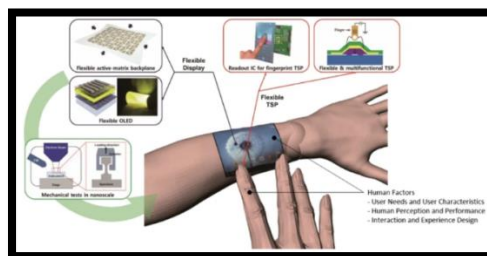
از طرف دیگر بلورهای تنگستات متعلق به خانواده سوسوزن‌های خود فعال شده می‌باشند و نورتاب ذاتی آنها ناشی از بازترکیب تابشی اکسایتون‌های نقص‌های ذاتی واقع در واحدهای WO_6^2 و WO_4 منظم به ترتیب در بلورهای شیلایت و ولفرامیت است.

تنگستات‌ها به دلیل رفتار نورتاب، خصوصیات ساختاری و کاربردهای بالقوه در حوزه‌های مختلف توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. ماده باریم تنگستات ($BaWO_4$) عضوی از این خانواده با خواص ویژه است [۵۶]. در این پژوهش نانوذرات باریم تنگستات ($BaWO_4$) به عنوان موادی نورتابی و دارای خواص ویژه سنتز شدند. این نانوذرات در ماتریس CS ترکیب شده تا ویژگی‌های خاص آن را به عنوان یک فیلم انعطاف پذیر، ضد میکروبی، زیست سازگار و نورتاب بررسی شود.

کارهای آزمایشگاهی

نانوپودر باریم تنگستات، به روش هم‌رسوبی سنتز و در کوره معمولی در دمای $600^\circ C$ کلسینه شد [۴۵]، سپس به روش Casting وارد ماتریس بایوپلیمر کیتوسان حل شده در آب دیونیزه و استیک اسید گردید و در دمای اتاق روی سطوح صاف شیشه‌ای لایه نشانی و خشک گردید (شکل ۲) تا فیلم نازک و انعطاف پذیر نانو کامپوزیت $BaWO_4$ -Chitosan حاصل گردد.

امروزه کیفیت زندگی بسیاری افراد با کمک فناوری‌های پوشیدنی افزایش می‌یابد. طراحی مواد و دستگاه‌های پوشیدنی با الهام از پوست به دلیل کاربردهای جذاب آنها در نظارت بر مراقبت‌های بهداشتی، رباتیک نرم، هوش مصنوعی و رابطه انسان و ماشین، دارای پتانسیل‌های بالایی در نسل بعدی وسایل الکترونیکی قابل حمل هوشمند هستند (شکل ۱). فیلم‌های نورتاب انعطاف‌پذیر در این زمینه دارای کاربردهای بالقوه‌ای نظیر ساخت سلول‌های خورشیدی، صفحات نورتاب میکروسکوپی گسیل میدان نوری، نمایشگرهای پوشیدنی، LEDها و ابزارهای قابل کشت می‌باشند [۳-۱]. به عنوان مثال، چن و همکاران از فیلم‌های کامپوزیت $NaYF_4$ Yb/Er/PMMA به عنوان بازتاب کننده‌های تبدیل بالا در سلولهای خورشیدی آلی استفاده کردند و کارایی تبدیل نوری و اپتوالکترونیکی را نیز افزایش دادند [۱]. اخیراً نیز چو و همکاران پروسکایت فلز هالید $CsPbA_3$ (A: Cl, Be, I) و نانوبلورها/مولکهای آلی PPO^1 را تولید و رادپوتابنکی بسیار قوی را گزارش کردند [۳]. علاوه بر این، حسگرهای فیلم فلورسنت نسبت به پروب‌های فلورسانس که از نظر کاربردی فقط در محلول قابل استفاده هستند مزایای بیشتری دارند. این گونه حسگرهای با قابلیت انعطاف‌پذیری بالا به راحتی و بدون آلودگی و کاملاً سازگار با زیست و پوست بدن به طور گسترده در ساخت ابزارهای پوشیدنی الکترونیکی بر روی پوست به کار گرفته می‌شوند. مهم‌ترین نکته درباره حسگرهای پوشیدنی این است که به پوست آسیب نمی‌رسانند و برای افراد حساس، مسن و نوزادان نیز قابل استفاده هستند.



شکل ۱: کاربرد حسگرهای پوشیدنی [۴]

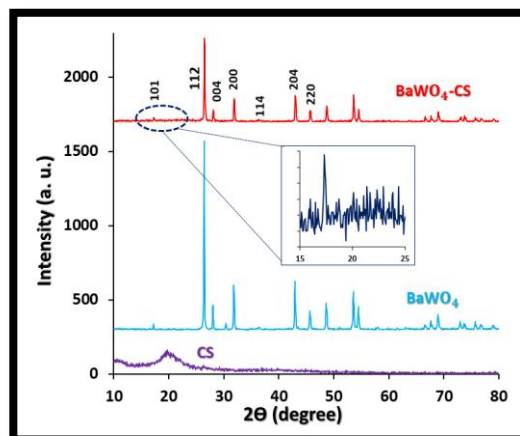
¹ $C_{15}H_{11}NO$ (2,5-diphenyloxazole)



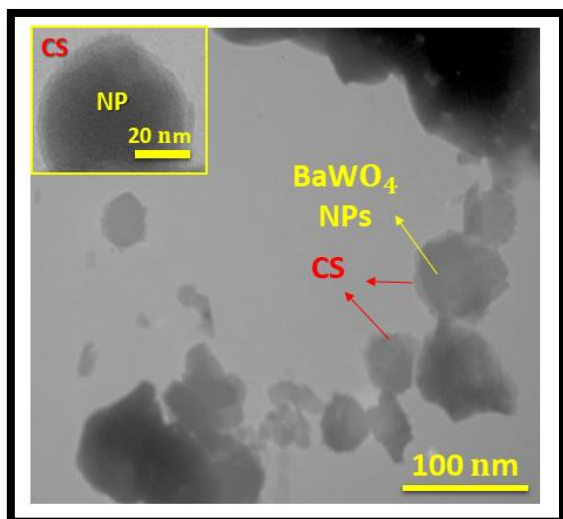
شکل ۲: خلاصه مراحل سنتز نمونه

بحث و بررسی نتایج

نمونه‌ها برای بررسی خواص ساختاری تحت مطالعه XRD قرار گرفتند. نتایج در شکل ۳ ارائه شده‌اند. همانگونه که در شکل مشاهده می‌شود قله‌های موجود در الگوی پراش نمونه پودر باریم تنگستات که مربوط به صفحات (۲۲۰)، (۲۰۴)، (۱۱۴)، (۲۰۰)، (۰۰۴) و (۱۱۲) هستند نشان دهنده ساختار تراگونال با فاز شیلات باریم تنگستات است [۵۶]. با استفاده از رابطه شرر اندازه متوسط بلورک-های باریم تنگستات ۴۰ نانومتر به دست آمد. الگوی پراش کیتوسان خالص تهیه شده قله مشخصه را در حوالی زوایای ۲۰ درجه برای یک پلیمر بی شکل نشان می‌دهد. کاهش شدت قله‌ها در نمونه نانوکامپوزیت می‌تواند به این دلیل باشد که نانوذرات کیتوسان از یک ساختار شبکه متراکم از یونهای متقابل نفوذی TPP تشکیل شده است، جایی که زنجیره‌های پلیمری با TPP به یکدیگر متصل می‌شوند و این ساختار در کامپوزیت سبب ایجاد تنش و کاهش شدت قله‌ها می‌شود.

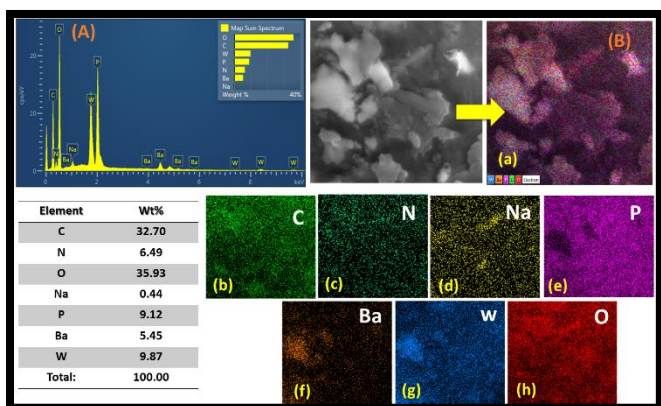


شکل ۳: طیف XRD نمونه‌ها



شکل ۴: تصویر TEM نانوکامپوزیت تهیه شده

تصویر TEM کامپوزیت سنتز شده در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. همانطور که مشاهده می‌شود ذرات باریم تنگستات کروی-مکعبی شکل بوده و توسط کیتوسان احاطه شده و دارای اندازه متوسط حدود ۵۰ نانومتر می‌باشند. شکل (a, b) ۵ طیف EDX-elemental mapping نانوکامپوزیت BaWO₄-Chitosan را نشان داده که وجود عناصر Ba, C, W, N, P, Na و O را در این نانوکامپوزیت بدین وسیله تأیید می‌گردد.



شکل ۵: (A) طیف EDX و (B) Elemental mapping نمونه: (a) کلی، (b) C، (c) N، (d) Na، (e) P، (f) Ba، (g) W، (h) O

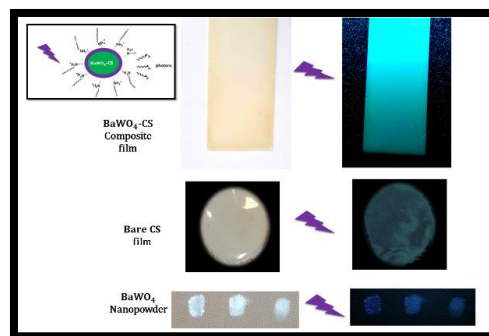
| BaWO ₄ -CS composite | Strain | |
|--|---------------------------------|-----------------------------|
| | Staphylococcus aureus ATCC 6538 | Escherichia coli ATCC 25922 |
| Reduction Percentage (%) | 5% | 20% |
| Logarithmic Reduction (Log ₁₀) | 0.022 | 0.097 |

نتیجه گیری

در این پژوهش فیلم نازک، انعطاف پذیر، ضد میکروب، و زیست تخریب پذیر حاوی نانوذرات باریم تنگستات-کیتوسان با تابناکی قوی رنگ فیروزه‌ای در دمای اتاق تهیه شد. مطالعات خواص ساختاری و ریخت شناسی نشان دادند که نانوپودر باریم تنگستات با موفقیت سنتز شده و اندازه دانه حدود ۴۰ نانومتر می‌باشد. بررسی‌ها نشان داد می‌توان به روش ساده و ارزان لایه‌های نازک، انعطاف پذیر، ضد میکروب و زیست تخریب پذیر از کامپوزیت BaWO₄-Chitosan را برای کاربردهای متعددی از جمله نمایشگرهای انعطاف پذیر و حسگرهای پوشیدنی تولید نمود.

مرجع‌ها

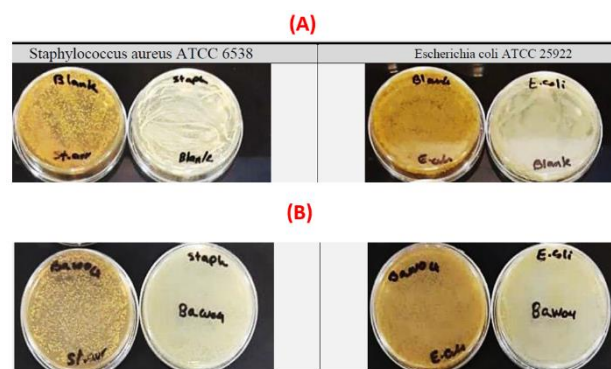
- [1] L. Chen, Y. Gao, J. Zhu, Luminescent properties of BaWO₄ films prepared by cell electrochemical technique, *Mater. Lett.* **62** (2008) 3434–3436.
- [2] L. L. Wang, E. Schmidt, X. J. Cui, W. Wesch, E. Wendler, Radiation hardness of Kr⁺ ion implanted BaWO₄ at room temperature, *Nuclear Inst. and Methods in Phys. Res. B* **435** (2018) 203–208.
- [3] L. Tang, J. Zan, H. Peng, X. Yan, Y. Tao, D. Tian, Q. Yang, H. Li, Q. Chen, W. Huang, R. Chen, “X-ray excited ultralong room-temperature phosphorescence for organic afterglow scintillators”, *Chem. Commun.*, **56(2020)**13559–13562
- [4] Park, J., Heo, S., Park, K. et al. Research on flexible display at Ulsan National Institute of Science and Technology. *npj Flex Electron* **1**, 9 (2017). <https://doi.org/10.1038/s41528-017-0006-9>
- [5] M. Y. A. Khan, M. Zahoor, A Shaheen, N. Jamil, M. I. Arshad, S. Z. Bajwa, N. A. Shad, R. Butt, I. Ali, M. Z. Iqbal, A. Wu, G. Nabi, S. Hussain, T. Mahmood, I. Aslam, W. S. Khana, Visible light photocatalytic degradation of crystal violet dye and electrochemical detection of ascorbic acid & glucose using BaWO₄nanorods, *Mater. Res. Bull.* **104** (2018) 38–43.
- [6] J. Liao, B. Qiu, H. Wen, W. You, Y. Xiao, Synthesis and optimum luminescence of monodispersed spheres for BaWO₄-based green phosphors with doping of Tb³⁺, *J. Lumin* **130** (2010) 762–766



شکل ۶: بررسی تابناکی نمونه‌ها در دمای اتاق تحت تابش نور فرابنفش

شکل ۵ نورتابی نمونه‌های پودر، کیتوسان، فیلم نازک کامپوزیت تهیه شده را تحت/غیاب تابش اشعه فرابنفش در دمای اتاق نشان می‌دهد. تابناکی قوی رنگ آبی- فیروزه‌ای در نمونه نانوکامپوزیت دیده شد. انتشار این نور اغلب به دلیل انتقالات الکترونی -3T1 1A1 و ترکیبات WO₆ است.

به منظور بررسی حساسیت به باکتری‌های اشریشیاکلی و استافیلوکوکوس ارئوس آزمایش ضد میکروبی بر روی نانوکامپوزیت تهیه شده به روش شمارش انجام شد. غلظت هر دو باکتری های اشریشیاکلی و استافیلوکوکوس ارئوس 1×10^6 CFU/ml در نظر گرفته شد. جدول ۱ حساسیت هر باکتری را به نمونه‌ها گزارش می‌نماید. همان طور که مشخص است دیده می‌شود حساسیت بالایی به هر دو نوع باکتری نوع مثبت و منفی مخصوصا اشریشیاکلی تجاری وجود دارد.



شکل ۷: آزمایش ضد میکروبی نمونه کامپوزیت تهیه شده قبل و (B) بعد از ۲۴ ساعت آزمایش به همراه بلانک

جدول ۱: نتایج آزمایش تست آنتی باکتریال

سنتز نانومیله‌های طلا به روش دومرحله‌ای: بررسی اثر تغییر مقدار یون نقره بر ویژگی‌های اپتیکی و

ساختاری

هوشیار، محبوبه؛ مومنی، زهرا

دانشکده فیزیک، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

چکیده

نانومیله‌های طلا نوع مهمی از نانوذرات هستند که به دلیل خواص پلاسمونی ویژه، بسیار مورد توجه هستند. در این مقاله، نانومیله‌های طلا به روش سنتز دومرحله‌ای تهیه شدند و اثر تغییر مقدار یون‌های نقره بر اندازه و نسبت طول به عرض نانومیله‌ها، بررسی شد. با افزایش مقدار نیترات نقره در محلول رشد، نانومیله‌هایی با طول بیشتر بدست می‌آید.

واژه‌های کلیدی: نانومیله‌های طلا، هیدروکینون، نانوذرات، نیترات نقره.

Synthesis of gold nanorods by two-step method: Investigation of the effect of changing the amount of silver ions on optical and structural properties

Houshiar, Mahboubeh; Momeni, Zahra

Department of Physics, Shahid Beheshti University, Tehran

Abstract

Gold nanorods are an important type of nanoparticles that are highly regarded due to their special plasmonic properties. In this paper, gold nanorods were prepared by two-step synthesis method and the effect of changing the amount of silver ions on the size and aspect ratio of nanorods was investigated. It was observed that increasing the amount of silver nitrate leads to obtaining nanorods with higher aspect ratios.

Keywords: gold nanorods, hydroquinone, nanoparticles, silver nitrate.

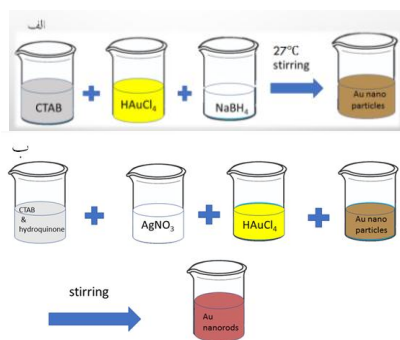
مقدمه

بدست آمدن جذب در طول موج دلخواه در ناحیه نزدیک فروسرخ می‌شود، تنظیم کرد [۶، ۹]. حضور نیترات نقره کنترل بهتری بر نسبت طول به عرض و شکل نانومیله‌های طلا را ممکن می‌سازد [۶]. از طریق تنظیم کردن میزان یون نقره در محلول رشد، تنظیم دقیقی از نسبت طول به عرض نانومیله‌ها را می‌توان بدست آورد [۱۰]. در این مقاله، نانومیله‌های طلا با روش دو مرحله‌ای تهیه شده‌اند که در مرحله اول، نانوذرات طلا تولید می‌شوند و از آن‌ها در مرحله دوم، یعنی مرحله رشد نانومیله‌ها استفاده می‌شود [۱]. در مرحله دوم، با تغییر مقدار محلول $AgNO_3$ در محلول رشد، اثراندازه‌ها و نسبت‌های طول به عرض در ویژگی‌های ساختاری بررسی خواهد شد. سپس ویژگی‌های اپتیکی این نانومیله‌ها مورد مطالعه قرار خواهد گرفت. روش تهیه

نانومیله‌های طلا

نانومیله‌های طلا از جمله پرستفاده‌ترین و امیدبخش‌ترین نانوساختارها در زیست‌پزشکی هستند [۱]. به دلیل ویژگی‌های جالب جذبی و پراکندگی، نانومیله‌های طلا توجه بسیاری را به عنوان ابزاری برای حسگرهای زیست [۲]، ماده حاجب برای تصویربرداری زیستی [۳]، دارو رسانی [۴] و درمان‌های فوتوترمال [۵] به خود جلب کرده‌اند. این نانوذرات در درجه اول از نظر ویژگی‌های نوری مورد توجه هستند که این ویژگی‌ها به شدت به اندازه ذره و شکل آن بستگی دارند [۶]. نانومیله‌های طلا دارای ۲ نوار رزونانس پلاسمون عرضی در ناحیه مرئی و نوار رزونانس پلاسمون طولی در ناحیه نزدیک مادون قرمز، هستند [۷]. جذب در ناحیه نزدیک فروسرخ، نانومیله‌های طلا را برای استفاده درمانی در داخل بدن مناسب می‌سازد؛ چرا که بیشترین نفوذ اشعه درون بافت در این ناحیه قرار دارد [۸]. محل قله‌ی طولی نانومیله‌ها را می‌توان از طریق تغییر نسبت طول به عرض آن‌ها، که موجب

به محلول‌های CTAB و hydroquinone اضافه می‌گردند. سپس به هرکدام از محلول‌ها در همزن مغناطیسی ۲/۵ ml محلول mM ۱ H_{AuCl}₄.3H₂O اضافه می‌گردد. فوراً در همزن مغناطیسی ۳۰ از محلول نانوذرات که در مرحله اول تهیه شد، به هرکدام از محلول‌ها اضافه می‌گردد و محلول‌ها ۳۰ دقیقه در همزن مغناطیسی قرار داده می‌شوند. رنگ محلول‌ها طی این ۳۰ دقیقه باید تغییر کند.

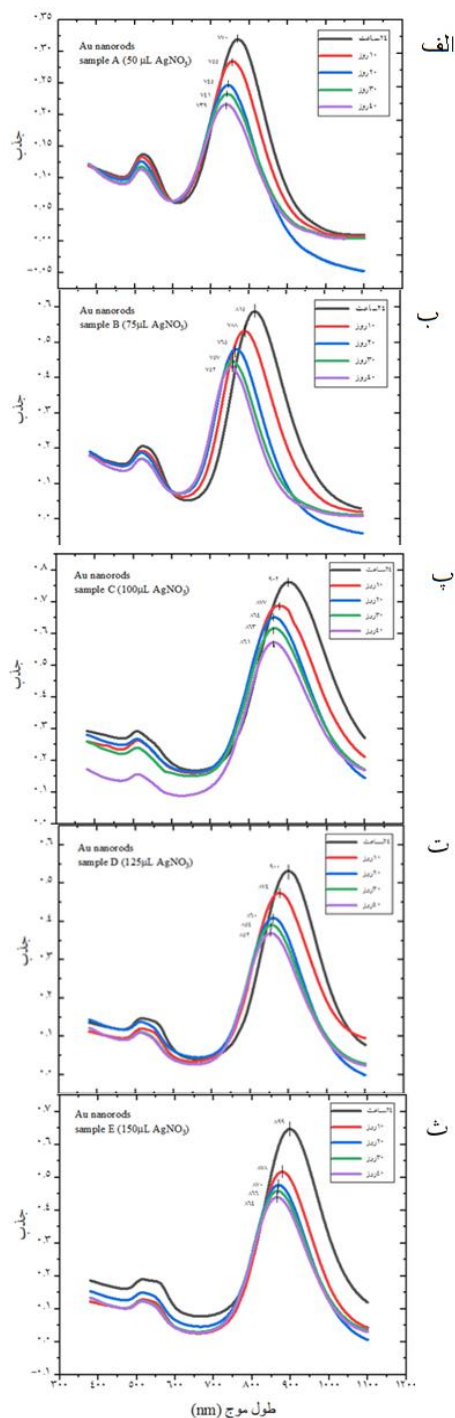


شکل ۱: شماتیک تهیه محلول (الف) نانوذرات طلا، (ب) محلول رشد نانومیله‌های طلا

نتایج و بحث

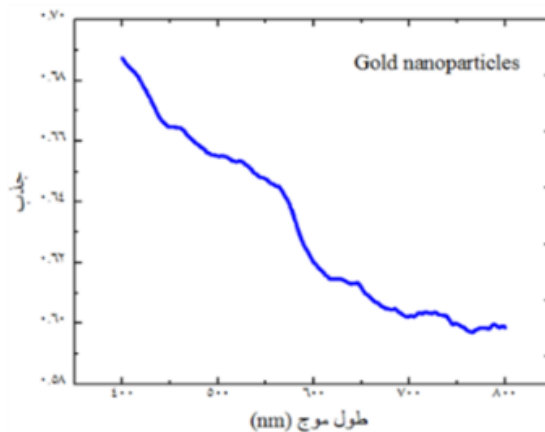
طیف فرابنفش- مرئی نانوذرات طلا در شکل ۲ نشان داده شده- است. عدم وجود قله‌ی پلاسمونی در محدوده‌ی ۵۰۵ تا ۵۲۰ nm نشان‌دهنده‌ی این است که ذرات بدست آمده، به اندازه‌ی کافی برای استفاده در محلول رشد کوچک هستند [۱]. طیف فرابنفش- مرئی نانومیله‌های بدست آمده در شکل ۳ دیده می‌شوند. فرابنفش- مرئی برای مشاهده‌ی تشکیل نانومیله‌ها و همچنین برای نشان‌دادن تقریبی نسبت طول به عرض نانومیله‌ها گرفته شده‌است. قله‌ی پلاسمونی دوم نانومیله‌های تهیه شده در محیط آبی، با گذشت زمان دچار انتقال آبی می‌شود. این انتقال آبی قله‌ی پلاسمونی دوم نشان‌دهنده این حقیقت است که نانومیله‌ها با گذشت زمان دستخوش تغییرات مورفولوژی می‌شوند [۱۱]. تصاویر میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) نانومیله‌های طلا در شکل ۴ دیده می‌شوند. از این تصاویر برای تعیین شکل نانو ساختار- ها و برای ارزیابی دقیق نسبت طول به عرض نانومیله‌ها استفاده شده‌اند. مقایسه این نسبتها در جدول ۱ آورده شده است. همانطور که در این جدول دیده میشود، با بیشتر شدن غلظت نیترات نقره، نسبت طول به عرض نانومیله‌های طلا افزایش نشان می‌دهد که این

برای تهیه نانومیله‌های طلا از روشی که Picciolini و همکارانش به کار برده‌اند استفاده شده است. در سرتاسر این آزمایش از آب فوق خالص استفاده شده‌است. CTAB (۰/۹۹٪)، H_{AuCl}₄.3H₂O (≥۰/۹۹٪)، hydroquinone (۰/۹۹٪)، NaBH₄ (۰/۹۸٪)، AgNO₃ (۰/۹۹٪) از شرکت Sigma Aldrich خریداری شد. در مرحله اول نانوذرات طلا که بعداً در محلول رشد استفاده خواهند شد تهیه می‌شود. ۰/۱۸۲۲ g CTAB در ۲/۵ ml آب تحت فراصوت در دمای ۴۰°C حل می‌گردد تا محلول شفاف بدست بیاید و به دمای محیط برسد. به صورت جداگانه ۲/۵ ml محلول H_{AuCl}₄.3H₂O ۰/۵ mM در آب تهیه و در همزن مغناطیسی به محلول CTAB در دمای ثابت ۲۷°C، اضافه شد. دما باید در ۲۷°C ثابت نگه‌داری شود. محلول ۱۰ mM NaBH₄ در آب، در دمای ۴°C تهیه می‌گردد. ۴۰۰ μL از این محلول در همزن مغناطیسی به محلول CTAB و H_{AuCl}₄.3H₂O اضافه می‌گردد. در این مرحله رنگ محلول سریعاً از زرد به قهوه‌ای تغییر پیدا میکند. این محلول به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ثابت ۲۷°C در همزن مغناطیسی قرار گرفت. این محلول (نانوذرات طلا) را نمی‌توان بیش از ۲۴ ساعت در دمای محیط نگه‌داری کرد [۱]. زیرا با گذشت زمان نانوذرات دچار تجمع می‌شوند [۱۲]. با استفاده از طیف فرابنفش- مرئی باید از کوچک بودن نانوذرات تولید شده اطمینان حاصل شود. برای اثبات به اندازه‌ی کافی کوچک بودن این نانوذرات، نباید هیچ قله‌ی پلاسمونی در محدوده‌ی ۵۰۵ تا ۵۲۰ nm در طیف فرابنفش- مرئی این ذرات مشاهده شود. نانوذرات بزرگتر با حضور یک قله‌ی پلاسمونی در حدود ۵۲۰ تا ۵۰۵ nm مشخص می‌شوند که این ذرات مستعد ایجاد نانوذرات کروی هستند [۱]. در مرحله بعد به تهیه محلول رشد نانومیله‌های طلا پرداخته می‌شود. برای این منظور ۰/۰۹۱۱ g CTAB به همراه ۰/۰۱۱ g hydroquinone در ۲/۵ ml آب تحت فراصوت در دمای ۴۰°C حل می‌گردد. پنج محلول CTAB و hydroquinone در ظروف مجزا تهیه می‌گردد. ۰/۰۲ g AgNO₃ در ۳۰ ml آب حل می‌گردد. سپس در همزن مغناطیسی به ترتیب: ۵۰ μL (نمونه A)، ۷۵ μL (نمونه B)، ۱۰۰ μL (نمونه C)، ۱۲۵ μL (نمونه D)، ۱۵۰ μL (نمونه E) از محلول AgNO₃



شکل ۳: طیف فرابنفش- مرئی نانومیله‌های طلا (الف) نمونه A ($50 \mu\text{L}$ AgNO_3)، (ب) نمونه B ($75 \mu\text{L}$ AgNO_3)، (پ) نمونه C ($100 \mu\text{L}$ AgNO_3)، (ت) نمونه D ($125 \mu\text{L}$ AgNO_3) و (ث) نمونه E ($150 \mu\text{L}$ AgNO_3)

روند افزایشی با یافته‌های Picciolini و همکارانش مطابقت دارد [۱] که مشخص می‌کند که می‌توان کنترل مناسبی روی ابعاد نانومیله‌های طلا احراز کرد.

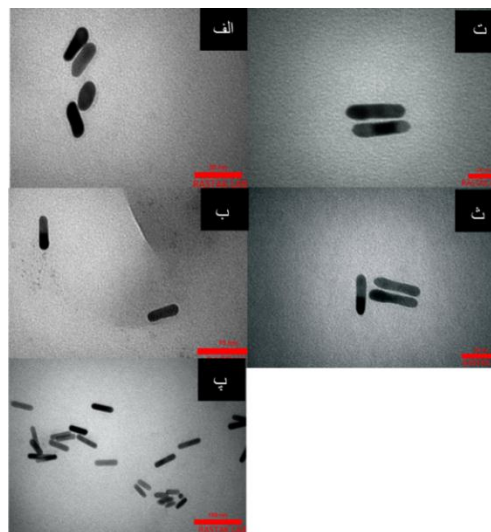


شکل ۲: طیف فرابنفش- مرئی نانوذرات طلا

جدول ۱: مقادیر نیترات نقره در تهیه نانومیله‌های طلا و نسبت‌های طول به عرض عرض

| نسبت طول به عرض | میانگین طول (nm) | قله پلاسمونی (nm) | نیترات نقره (μL) |
|-----------------|------------------|-------------------|-------------------------------|
| ۲/۷ | ۳۸/۳ | ۷۷۰ | ۵۰ |
| ۳/۶۷ | ۴۰/۰۷ | ۸۱۵ | ۷۵ |
| ۳/۷۳ | ۴۲/۷۲ | ۹۰۲ | ۱۰۰ |
| ۴/۲۷ | ۴۷/۴۸ | ۹۰۰ | ۱۲۵ |
| ۴/۴۲ | ۵۶/۹ | ۸۹۹ | ۱۵۰ |

- Picciolini, S., et al., Hydroquinone based synthesis of gold nanorods. *JoVE (Journal of Visualized Experiments)*, 2016(114): p. e54319.
- Stone, J., S. Jackson, and D. Wright, Biological applications of gold nanorods. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 2011. 3(1): p. 100-109.
- Tong, L., et al., Gold nanorods as contrast agents for biological imaging: optical properties, surface conjugation and photothermal effects. *Photochemistry and photobiology*, 2009. 85(1): p. ۳۲۲۱-
- Alkilany, A.M., et al., Gold nanorods: their potential for photothermal therapeutics and drug delivery, tempered by the complexity of their biological interactions. *Advanced drug delivery reviews*, 2012. 64(2): p. 190-199.
- Choi, W.I., et al., Tumor regression in vivo by photothermal therapy based on gold-nanorod-loaded, functional nanocarriers. *ACS nano*, 2011. 5(3): p. 1995-2003.
- Pérez-Juste, J., et al., Gold nanorods: synthesis, characterization and applications. *Coordination chemistry reviews*, 2005. 249(17-18): p. 1870-1901.
- Shah, N.Z.A.N.M., et al., Effects of growth solutions ageing time to the formation of gold nanorods via two-step approach for plasmonic applications. *Plasmonics*, 2020. 15(4): p. 923-932
- Smith, A.M., M.C. Mancini, and S. Nie, Second window for in vivo imaging. *Nature nanotechnology*, 2009. 4 p. 710-711.
- Pérez-Juste, J., M.A. Correa-Duarte, and L.M. Liz-Marzán, Silica gels with tailored, gold nanorod-driven optical functionalities. *Applied Surface Science*, 2004. 226(1-3): p. 137-143.
- Nikoobakht, B. and M.A. El-Sayed, Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method. *Chemistry of Materials*, 2003. 15(10): p. 1957-1962.
- Iqbal, M. and G. Tae, Unstable reshaping of gold nanorods prepared by a wet chemical method in the presence of silver nitrate. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2006. 6(11): p. 3355-3359.



شکل ۴: تصاویر TEM نانومیله‌های طلا الف) نمونه A ($50 \mu\text{L AgNO}_3$)، ب) نمونه B ($75 \mu\text{L AgNO}_3$)، پ) نمونه C ($100 \mu\text{L AgNO}_3$)، ت) نمونه D ($150 \mu\text{L AgNO}_3$) و ث) نمونه E ($125 \mu\text{L AgNO}_3$)

نتیجه‌گیری

نانومیله‌های طلا از طریق روش سنتز دو مرحله‌ای با پنج مقدار مختلف از محلول نیترات نقره در محلول رشد تهیه شدند. به نظر می‌رسد که با افزایش مقدار یون نقره در محلول رشد، نانومیله‌هایی با نسبت طول به عرض بیشتر بدست می‌آید. با بررسی طیف فرابنفش - مرئی این نانومیله‌ها، دیده شد که با گذشت زمان قله‌ی پلاسمونی دوم این نانومیله‌ها دستخوش انتقال آبی می‌شود که به نظر می‌رسد نشان‌دهنده‌ی تغییرات مورفولوژی این نانوذرات است.

مرجع‌ها

نقش پادنقطه‌های کوانتومی بر روی خواص تراپردی نانو نوارهای سیلیسن لبه دسته مبلی

کلامی، رضا؛ کتابی، سید احمد

دانشکده فیزیک دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

چکیده

خواص تراپردی نانو نوارهای سیلیسن لبه دسته مبلی با روشهای مختلفی تغییر می‌کند. در این مقاله، نقش نواقص پادنقطه‌های کوانتومی بر روی خواص تراپردی نانو نوارهای سیلیسن لبه دسته مبلی مورد مطالعه قرار گرفته است. نانو نوارهای ناقص شده با شبیه سازی شبکه ای از پاد نقطه های کوانتومی بصورت خطی، مورب، مثلثی، تنش ضلعی، لوزی متقارن و نامتقارن در وسط نانو نوارهای اولیه و پیوندهای اتصال دهنده راست و چپ انجام شده است. بدیهی است که محدودیت‌های کوانتومی نانو نوارها در حضور این نواقص کاملاً تغییر می‌کند. این محدودیت های کوانتومی منجر به خواص الکترونی جدیدی برای نانو نوارهای سیلیسن می‌شود. ما نشان دادیم که شکل و موقعیت نواقص، عامل مهمی در تغییر خواص تراپردی نانو نوارهای سیلیسن لبه دسته مبلی به شمار می‌رود. محاسبات با استفاده از تقریب تنگ بست در چارچوب فرمولبندی تابع گرین غیرتعادلی انجام شده است.

واژه های کلیدی: سیلیسن، پادنقطه‌های کوانتومی، محدودیت کوانتومی

The role of quantum dots on the transport properties of armchair silicene nanoribbons

Kalami, Reza; Ketabi, Seyed Ahmad

School of Physics, Damghan University, Damghan, Iran

Abstract

The transport properties of armchair silicene nanoribbons (ASiNRs) is changed by using different modulation methods. In this paper, the role of quantum dot defects on the transport properties of ASiNRs is studied. The defected ASiNRs are introduced by imposing linear, diagonal, triangle, hexagonal, symmetric, and asymmetric rhomboid topologies of antidotes in the middle and right and left electrode of pristine. It can be realized that the quantum confinement of nanoribbons is quite changed by the presence of defects. This new quantum confinement leads to the new transport properties. We show that, the shape and position of defects has a major impact on the transport properties of ASiNR. Numerical tight-binding model, coupled with the non-equilibrium Green's function formalism are applied to extract the transport properties of the nanoribbons.

Keywords: Silicene, Quantum antidots, Quantum confinement

PACS No. ۷۲

تواند به وسیله اعمال میدان الکتریکی عمودی تنظیم شود [۲]. همچنین، با توجه به اینکه بیشتر ادوات الکترونیکی بر پایه سیلیکون طراحی شده‌اند، سیلیسن و مشتقاتش مانند نانونوارهای سیلیسینی برای استفاده در آنها نسبت به گرافن ارجحیت دارند [۳]. با اعمال نواقص در ساختار سیلیسن ساده، خواص متفاوتی برای این ساختارها القا می‌شود [۴]. اخیراً کارهای نظری و تجربی زیادی بر روی ایجاد یک یا چند حفره در ابعاد کوانتومی در ساختارهای نانو نوارهای سیلیسن انجام شده است. این حفره‌ها را پادنقطه

مقدمه

سیلیسن دو بعدی (دارای ساختار شانه عسلی مشابه گرافن) به دلیل خواص الکترونی منحصر به فرد خود، توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱]. سیلیسن بسیاری از ویژگی‌های گرافن را در بردارد، اما برخلاف گرافن به دلیل ساختار خمیده و اثر اسپین مداری - ذاتی آن، ویژگی‌های الکتریکی این نوع ساختارها می-

مدل و روش محاسبه

در این بخش با استفاده از تقریب تنگ بست و نظریه تابع گرین غیرتعدلی، مدل محاسباتی و فرمولبندی مورد نظر ارائه می‌شود. سامانه مورد نظر یک نانو نوار سیلیسن لبه دسته مبلی با عرض $N = 11$ می‌باشد که به سه قسمت ناحیه مرکزی، الکتروود سمت راست و الکتروود سمت چپ تقسیم می‌شود. ماتریس هامیلتونی ناحیه مرکزی، الکتروود راست و چپ به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\begin{aligned}
 H &= \varepsilon \cdot \sum_{i\alpha} c_{i\alpha}^\dagger c_{i\alpha} + t \sum_{\langle i,j \rangle \alpha} c_{i\alpha}^\dagger c_{j\alpha} \\
 &+ i \frac{\lambda_{SO}}{3\sqrt{3}} \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle \alpha\beta} v_{ij} c_{i\alpha}^\dagger \sigma_{\alpha\beta}^z c_{j\beta} \\
 &- i \frac{2}{3} \lambda_{Ra} \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle \alpha\beta} \mu_{ij} c_{i\alpha}^\dagger (\vec{\sigma} \times \vec{d}_{ij})_{\alpha\beta}^z c_{j\beta}
 \end{aligned} \quad (1)$$

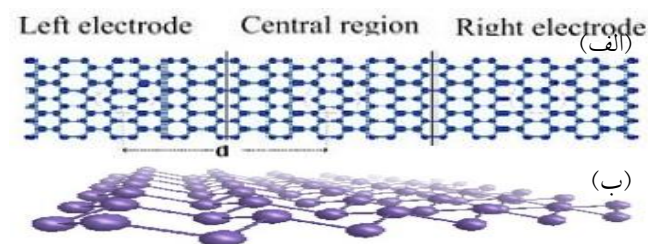
که جمله اول انرژی جایگاهی را نشان می‌دهد. جمله دوم برهمکنش همسایه اول در شبکه شانه عسلی سیلیسن را توصیف می‌کند که در آن $t = -1/6eV$ می‌باشد. جمله سوم و چهارم برهمکنش اتم‌ها با دومین همسایه نزدیک را نشان داده و به ترتیب بیانگر برهمکنش اسپین مدار ذاتی با $\lambda_{SO} = 3/9meV$ و راشبا با قدرت $\lambda_{Ra} = 0/7meV$ هستند. $\langle\langle i,j \rangle\rangle$ جمع روی همسایه‌های دوم و α و β های اول، $\langle\langle i,j \rangle\rangle$ بیانگر جمع روی همسایه‌های دوم و α و β های اول، اسپین هستند... v_{ij} و μ_{ij} معمولاً ± 1 می‌باشد [۶]. هامیلتونی ناشی از برهمکنش الکتروودها با ناحیه مرکزی به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\begin{aligned}
 H_{c\gamma} &= t \sum_{\langle i,j \rangle \alpha} c_{i\alpha}^\dagger c_{j\alpha} \\
 &+ i \frac{\lambda_{SO}}{3\sqrt{3}} \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle \alpha\beta} v_{ij} c_{i\alpha}^\dagger \sigma_{\alpha\beta}^z c_{j\beta} \\
 &- i \frac{2}{3} \lambda_{Ra} \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle \alpha\beta} \mu_{ij} c_{i\alpha}^\dagger (\vec{\sigma} \times \vec{d}_{ij})_{\alpha\beta}^z c_{j\beta}
 \end{aligned} \quad (2)$$

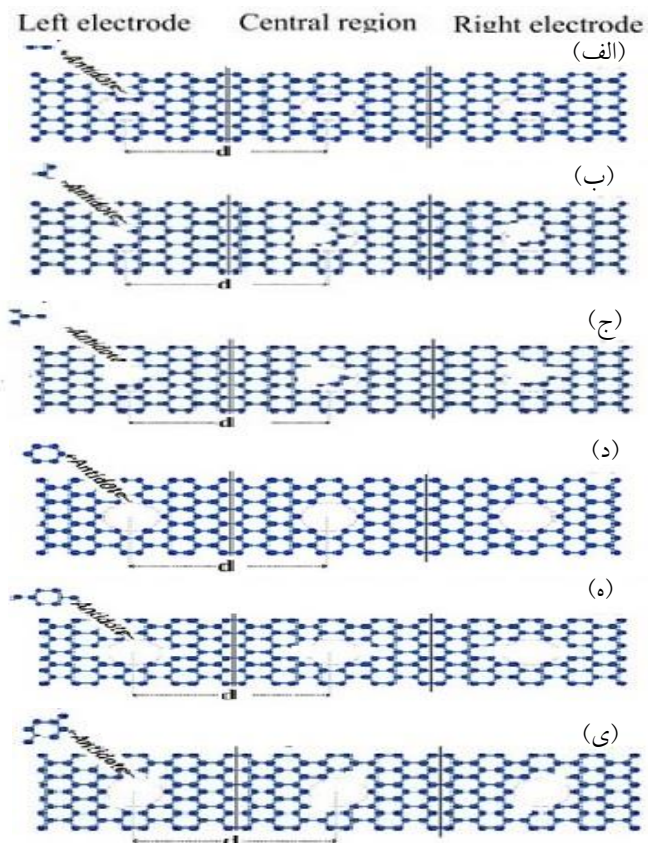
که در آن $\gamma = L, R$ به ترتیب الکتروودهای چپ و راست می‌باشند.

تابع گرین سطحی تأخیری و نیز خود-انرژی الکتروودها به صورت زیر تعریف می‌شود:

کوانتومی می‌نامند [۵]. در مقاله حاضر، خواص الکترونی و تراپردی نانو نوارهای ناقص شده با پاد نقطه‌های کوانتومی به شکل‌های خطی، مورب، مثلثی، شش ضلعی، لوزی متقارن و لوزی نامتقارن مورد مطالعه قرار می‌گیرند. حضور پاد نقطه‌های کوانتومی، ظهور گاف انرژی و حالت‌های الکترونی قابل دسترس جدیدی را نشان می‌دهد فلذا در حضور این پاد نقطه‌ها، تغییراتی در خواص تراپردی مانند تابع گسیل و جریان حاصل می‌شود

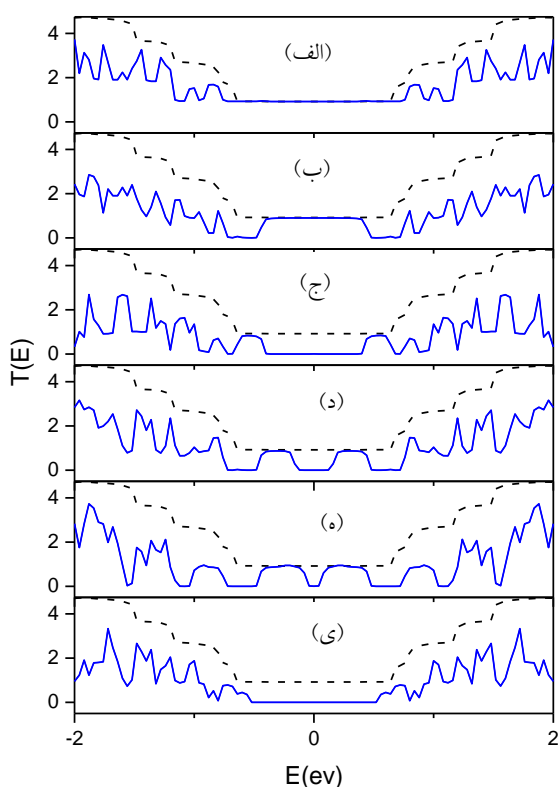


شکل ۱: (الف) ساختار نانو نوار سیلیسن (از نمای بالا) لبه دسته مبلی ساده بدون نواقص متصل به دو الکتروود از جنس سیلیسن (ب) ساختار سیلیسن لبه دسته مبلی (از نمای روبه‌رو) بدون نواقص



شکل ۲: ساختار سیلیسن لبه دسته مبلی ناقص شده با شبکه ای از پاد نقطه‌های کوانتومی (از نمای بالا) به شکل (الف) خطی (ب) مورب (ج) مثلثی (د) شش ضلعی (ه) لوزی متقارن (و) لوزی نامتقارن

گسیل در نواحی نزدیک انرژی فرمی تقریباً مشابه با تابع گسیل نانو نوار سیلیسن لبه دسته مبلی ساده است، ولی در نواقص به اشکال غیر متقارن که بیش از دو اتم از آنها استخراج شده است (مثلثی و لوزی نامتقارن)، تابع گسیل در نواحی نزدیک انرژی فرمی، صفر می‌باشد و این یعنی احتمال گسیل در این نوع نواقص، در نزدیک انرژی فرمی برابر با صفر می‌باشد



شکل ۳: نمودارهای تابع گسیل برای ساختارهای سیلیسن لبه دسته مبلی ناقص شده با پادنقطه‌های کوانتومی به شکل (الف) خطی (ب) مورب (ج) مثلثی (د) شش ضلعی (ه) لوزی متقارن (ی) لوزی نامتقارن (نمودار تابع گسیل نانو نوار سیلیسن ساده به صورت خط چین مشخص شده است).

اگر بین الکترودهای راست و چپ، اختلاف پتانسیل اعمال کنیم، در نانو نوار سیلیسن دسته مبلی، جریان شکل می‌گیرد. شکل ۴ نمودار جریان ایجاد شده بر حسب اختلاف پتانسیل اعمال شده بین الکترودهای راست و چپ ($\Delta V = 0 - 2V$) نانو نوار سیلیسن لبه دسته مبلی ساده و ناقص شده با اشکال مختلف پادنقطه‌های کوانتومی را نشان می‌دهد.

$$g_{\gamma}^r(E) = [(E + i\eta)I - H_{\gamma}]^{-1} \quad (3)$$

$$\Sigma_{\gamma}^r(E) = H_{C\gamma} g_{\gamma}^r(E) H_{\gamma C} \quad (4)$$

که در این روابط η یک مقدار بسیار کوچک و I ماتریس یک‌ای که در ابعاد هامیلتونی می‌باشد. با توجه به پارامترها و معادلات معرفی شده، می‌توان تابع گرین تأخیری و تابع پهن شدگی Γ را به صورت زیر تعریف کرده و در محاسبات تابع گسیل و همچنین جریان مورد استفاده قرار داد:

$$G_{\gamma}^r(E) = [(E + i\eta)I - H_C - \Sigma_L^r(E) - \Sigma_R^r(E)]^{-1} \quad (5)$$

$$\Gamma_{\gamma}(E) = i [\Sigma_{\gamma}^r(E) - (\Sigma_{\gamma}^r(E))^{\dagger}] \quad (6)$$

تابع گسیل که احتمال ترابرد در نمونه ای که میان دو الکتروود قرار گرفته است را نشان می‌دهد و به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$T_{\gamma}(E) = \text{Re}\{\text{Tr}[\Gamma_L \cdot G^r \cdot \Gamma_R \cdot (G^r)^{\dagger}]\} \quad (7)$$

با توجه به این که طول واهلش فاز در سامانه‌های مزوسکوپیکی از ابعاد نمونه بزرگتر است، بنابراین فرمولبندی لانداور-بوتیکر به ترابرد هم‌دوس محدود می‌شود. در غیاب پدیده‌هایی نظیر پراکندگی ناکشسان، برهم‌کنش الکترون - الکترون و پراکندگی اسپینی، این فرمولبندی توصیف درستی از ترابرد هم‌دوس ارائه می‌دهد. برای محاسبه جریان، می‌توان رابطه لانداور - بوتیکر را به صورت زیر در نظر گرفت:

$$I_{\gamma} = \frac{e}{h} \int T_{\sigma}(E) [f_L(E) - f_R(E)] dE \quad (8)$$

نتایج و بحث

شکل ۳ تابع گسیل نانو نوارهای سیلیسن لبه دسته مبلی با عرض $N=11$ ناقص شده با شبکه‌ای از پادنقطه‌های کوانتومی به اشکال مختلف را نشان می‌دهد که هر کدام از آنها با تابع گسیل نانو نوار سیلیسن ساده مقایسه شده است.

برای نانو نوارهای سیلیسن دسته مبلی ناقص شده با شبکه ای از پادنقطه‌های کوانتومی به شکل خطی، تابع گسیل اختلاف چندانی با تابع گسیل نانو نوار سیلیسن لبه دسته مبلی ساده ندارد. با وجود پادنقطه‌های کوانتومی به شکل مورب، در نواحی نزدیک انرژی فرمی، تابع گسیل برابر با تابع گسیل نانو نوار سیلیسن لبه دسته مبلی ساده می‌باشد. در نواقص با اشکال متقارن که بیش از دو اتم از آنها استخراج شده است (شش ضلعی و لوزی متقارن)، تابع

پس دو عامل مهم در تغییر خواص تراپردی نانو نوارهای سیلیسن لبه دسته مبلی ناقص شده با پادنقطه‌های کوانتومی نقش دارند، یکی تعداد اتم‌های استخراج شده و دیگری تقارن نواقص. ساختارهای متقارن خواص تراپردی نزدیکتری به نانو نوار سیلیسن لبه دسته مبلی ساده دارند. لذا می‌توان با انتخاب اعمال یک پادنقطه با تعداد اتم استخراج شده دلخواه و همچنین تقارن یا عدم تقارن شکل، خواص تراپردی سامانه مورد نظر را تغییر داد.

نتیجه گیری

در این مقاله نقش نواقص پادنقطه‌های کوانتومی با اشکال مختلف بر روی خواص تراپردی نانو نوارهای سیلیسن لبه دسته مبلی مورد مطالعه قرار گرفت.

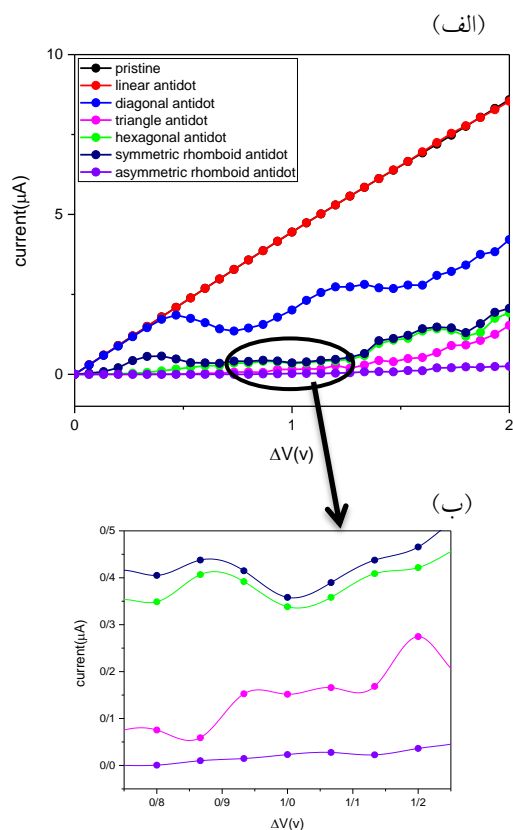
مشاهده شد که دو عامل تعداد اتمی استخراج شده و تقارن نواقص در تغییر خواص تراپردی نقش بسزایی دارند. نواقصی که تعداد ۲ اتم از آنها استخراج شده‌اند، تابع گسیل و جریان نزدیکتری به نانو نوار سیلیسن ساده دارند. ضمناً ساختارهایی که دارای عدم تقارن هستند (مثلثی و لوزی نامتقارن)، بیشترین اختلاف را با تابع گسیل و جریان گذرنده از نانو نوار سیلیسن لبه دسته مبلی ساده دارند.

لذا نتیجه می‌گیریم که با اعمال پادنقطه‌های کوانتومی به اشکال مختلف با توجه به تعداد اتم‌های استخراج شده و تقارن نقص ایجاد شده، می‌توان خواص تراپردی نانو نوارهای سیلیسن لبه دسته مبلی را به دلخواه تغییر داد.

مرجع‌ها

- [۱] A. Kara, H. Enriquez, A. P. Seitsonen, L. L. Y. Voon, S. Vizzini, B. Aufray, and H. Oughaddou, "A review on silicene—new candidate for electronics." *Surface science reports* ۶۷, No. ۱ (۲۰۱۲) ۱-۱۸.
- [۲] CC. Liu, W. Feng and Y. Yao *Phys.* "Quantum Spin Hall Effect in Silicene and Two-Dimensional Germanium," *Rev. Lett.* ۱۰۷, No. ۷ (۲۰۱۱) ۰۷۶۸۰۲.
- [۳] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet and G. Le Lay, "Silicene: compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon" *Phys. Rev. Lett.* ۱۰۸, No. ۱۰ (۲۰۱۲) ۱۰۵۵۰۱.
- [۴] P. Rakyta, M. Vigh, A. Csordás, and J. Cserti, "Protected edge states in silicene antidots and dots in magnetic field" *Physical Review B* ۹۱, No. ۱۲ (۲۰۱۵) ۱۲۵۴۱۲.
- [۵] T. T. Jia, X. Y. Fan, M. M. Zheng, and G. Chen, " Silicene nanomeshes: bandgap opening by bond symmetry breaking and uniaxial strain" *Scientific reports* ۶, No. ۱ (۲۰۱۶) ۱-۸.
- [۶] M. A. Ezawa, "topological insulator and helical zero mode in silicene under an inhomogeneous electric field" *New Journal of Physics* ۱۴, No. ۳ (۲۰۱۲) ۰۳۳۰۰۳.

شکل ۴ (ب) به صورت دقیقتر جریان‌ها را در بازه $\Delta V = 0.75 - 1.25 V$ نشان می‌دهد.



شکل ۴: نمودار تغییرات جریان بر حسب اختلاف پتانسیل بین دو الکتروود برای انواع ساختار سیلیسن لبه دسته مبلی ناقص شده با اشکال مختلف (الف) در بازه ۰ الی ۲ ولت (ب) در بازه ۰/۷۵ تا ۱/۲۵ ولت

همانطور که در شکل مشخص است، با اعمال پادنقطه‌های خطی، به علت تعداد کم اتم‌های استخراج شده و تقارن شکل، تغییری در جریان ایجاد نمی‌شود ولی با اعمال پادنقطه‌های مورب جریان کمی کاهش می‌یابد. در نواقصی که متقارن است و بیش از دو اتم استخراج شده‌اند (شش ضلعی و لوزی متقارن) جریان بیشتر از نواقصی است که ساختار نامتقارن دارند (مثلثی و لوزی نامتقارن).

برای مثال وقتی اختلاف پتانسیل $\Delta V = 1 V$ بین الکترودهای راست و چپ اعمال می‌شود، مقادیر جریان ناقص شده با پادنقطه کوانتومی به شکل لوزی نامتقارن حدود $0.23 \mu A$ و جریان در نانو نوار سیلیسن ساده حدود $4/449 \mu A$ می‌باشد، یعنی با اعمال پادنقطه کوانتومی به شکل لوزی نامتقارن در نانو نوار سیلیسن جریان حدود ۲۰۰ برابر کاهش می‌یابد.

سنتز و بررسی خواص ساختاری نانوذرات ZnS

مرضیه کیقبادی^{۱*}، امید میرزایی^۱، ساناز علمداری^۲

^۱دانشگاه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان، سمنان

^۲دانشگاه فیزیک، پردیس علوم پایه، دانشگاه سمنان، سمنان

*Marzieh.keighobady@semnan.ac.ir

چکیده

در این مطالعه نانوذرات سولفیدروی با روش ساده و کم هزینه هم‌رسوبی سنتز شدند و خواص ساختاری آنها بررسی گردید. نتایج XRD نشان داد نانوذرات سنتز شده دارای ساختار مکعبی با اندازه میانگین بلورکها طبق رابطه دبی شرر ۶۲/۴۵ نانومتر و کرنش طبق رابطه ویلیامسون-حال حدود $10^{-3} \times 2/09$ نانومتر برآورد گردید. همچنین نانوذرات سنتز شده تحت تابش اشعه فرابنفش در دمای اتاق تابناکی مرئی نور آبی را نشان داد.

واژه های کلیدی: سولفیدروی، خواص ساختاری، نانو ساختار، هم‌رسوبی

Synthesize and investigation of structural properties of ZnS nanostructure

Marzieh Kighobadi¹, omid Mirzaee¹, sanaz Alamdari²

Abstract

In this study, ZnS nanoparticles were synthesized by the simple and low cost co-precipitation method and their structural properties was investigated. XRD results showed the cubic structure of ZnS with the average crystallite size of 62.45 nm, also the strain according to Williamson's ratio was obtained about 2.09×10^{-3} . Synthesized nanopowders under ultraviolet radiation showed a strong blue luminescence at room temperature.

Keywords: ZnS, structural properties, nanostructure, co-precipitation

PACS No.

در آغاز حیات خود قرار دارد، ولی در همین چند سال اخیر امیدهای زیادی را در بین دانشمندان برای دستیابی به مواد با قابلیت های بالا و ساخت محصولات با عمر و کیفیت بالا ایجاد کرده است. تولید نانولوله های کربنی (ساختارهای لوله ای کربنی) ماده ای در اختیار بشر قرار داد که رساناتر از مس، مقاوم تر از فولاد و سبک تر از آلومینیوم است. همچنین با استفاده از نانو ذرات، می توان سطوح خود تمیز شونده یا همیشه تمیز ساخت و ریایش مغناطیسی را چندین برابر نمود. لاستیک های با عمر بالای ده سال و دارورسانی به تک سلول های آسیب دیده در بدن، از توانایی هایی ست که بشر به مدد نانوفناوری به آن دست یافته

مقدمه

فناوری نانو، فناوری است که بر پایه دستکاری تک تک اتم ها و مولکول ها استوار است بدین منظور که بتوان ساختاری پیچیده را با خصوصیات اتمی تولید کرد. در واقع فناوری نانو واژه ای است کلی به تمام فناوری های پیشرفته در عرصه کار با مقیاس نانو اطلاق می شود. معمولاً منظور از مقیاس نانو ابعادی در حدود ۱۰۰ نانومتر تا ۱۰ نانومتر می باشد. امروزه نانو فناوری موتور محرکه نوآوری بوده و از پیدایش آن بعنوان انقلاب در فناوری تعبیر شده است. اگر چه هنوز نانوفناوری

است. دانشمندان امیدوارند با گسترش فعالیت‌ها در نانوفناوری، علاوه بر صرفه جویی‌هایی که در اثر ارتقای کیفیت در محصولات سنتی ایجاد می‌کنند، به مواد و محصولات با خواص جدید و چند منظوره دست یابند.

اگر بپذیریم که نانوفناوری، توانمندی تولید مواد، ابزارها و سیستم‌های جدید با در دست گرفتن کنترل در سطوح ملکولی، اتمی و استفاده از خواص آن سطوح است آن‌گاه درمی‌یابیم کاربردهای این فناوری، در حوزه‌های مختلف اعم از غذا، دارو، تشخیص پزشکی، فناوری زیستی، الکترونیک، کامپیوتر، ارتباطات، حمل و نقل، انرژی، محیط زیست، مواد، هوافضا، امنیت ملی و غیره خواهد بود؛ به گونه‌ای که به زحمت می‌توان عرصه‌ای را که از آن تأثیر نپذیرد معرفی نمود. کاربردهای وسیع این عرصه به همراه پیامدهای اجتماعی، سیاسی و حقوقی آن، این فناوری را به عنوان یک زمینه فرا رشته‌ای و فرابخشی مطرح نموده است.

نیمرسانا عنصر یا ماده‌ای است که در حالت عادی عایق باشد، ولی با افزودن مقداری ناخالصی قابلیت هدایت الکتریکی پیدا کند. نیمرساناها در نوار ظرفیت خود چهار الکترون دارند. از نیمرساناها برای ساخت قطعاتی مانند دیود، ترانزیستور، تریستور، آی‌سی، سیلیکون و غیره استفاده می‌شود [1]. مواد لومینسانس تحت تأثیر تابش‌های یونساز از خود نور با طول موج مشخص تابش می‌کنند [2].

این مواد آشکارسازهای سوسوزن برای آشکارسازی پرتوهای یونساز مورد استفاده قرار می‌گیرند. برای مشاهده نور تولیدی لازم است نور قادر به خروج از ماده آشکارساز باشد، برای سوسوزنهای جامد اغلب از تک بلورهای لومینسانس به عنوان آشکار ساز سوسوزن استفاده می‌گردد، زیرا نور تولیدی در مرز ریزبلورها جذب و یا پراکنده می‌شود. یکی از قدیمی‌ترین سوسوزن‌های غیر آلی سولفید روی است که از بازده سوسوزنی بالاتری نسبت به یدور سدیم برخوردار است. سولفید روی یک پودر پلی کریستال است و تنها به صورت لایه‌های نازک برای آشکارسازی ذرات آلفا و ذرات باردار سنگین تر به کار گرفته می‌شود و لی اگر ضخامت لایه‌ای آن بیش از 25 mg/cm^2 این سوسوزن به دلیل ضخامت زیاد نسبت به پرتو لومینسانس

خود شفاف نمی‌باشد و قابل استفاده نخواهد بود. این سوسوزن از نوع سوسوزن‌های کند محسوب می‌شود چون زمان واپاشی آن بزرگتر از ۲۰۰ نانوثانیه می‌باشد [1,2]. سولفید روی دارای دو ساختار مکعبی و هگزاگونال با باند ممنوعه پهن و مستقیم و در محدوده نیمه رساناها است و از جمله نیمرساناهای گروه II-VI است. گذار از ساختار مکعبی به ساختار هگزاگونال تقریباً در دمای 1020°C سانتی‌گراد رخ می‌دهد [3].

سولفیدروی دارای دو ساختار مکعبی و هگزاگونال دارای شکاف نواری پهن و مستقیم و از جمله نیمرساناهای گروه II-VI است. گذار از ساختار مکعبی به ساختار هگزاگونال در این ماده تقریباً در دمای 1020°C درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد [4].

برای سنتز پودر سولفید روی آلانیده با ناخالصی‌های مختلف معمولاً روش‌های شیمیایی متفاوتی مانند هیدروترمال، هم‌رسوبی و سل ژل به کار گرفته می‌شود [5].

در این پژوهش نانوذرات سولفیدروی آلانیده با ناخالصی نقره با روش ساده و کم هزینه سنتز شد و خواص ساختاری از جمله پارامترهای شبکه، اندازه دانه و... به همراه قابلیت تابناکی اولیه نانوپودرها در دمای اتاق بررسی شد.

مواد اولیه

استات روی دی هیدرات ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) با خلوص ۹۹/۵ درصد، سولفور (S) با خلوص ۹۹/۸ درصد، هیدروکسید سدیم (NaOH)، نیترات نقره با خلوص ۹۹/۸

کارهای آزمایشگاهی

هم رسوبی شیمیایی عبارت است از جا گرفتن یون مورد نظر در بین رسوبی که زودتر تشکیل شده است. دورسوب متفاوت دارای ثابت حلالیت‌های متفاوت هستند و فاندتا نباید همزمان رسوب کنند، اما وقتی دو رسوب دارای کاتیون‌های متفاوت ولی آنیون‌های یکسان هستند، هنگام رسوب ترکیبی که زودتر رسوب می‌کند، برخی کاتیون‌های رسوب دیگر در بین ساختار آن رسوب نفوذ کرده سبب تشکیل دو رسوب با یکدیگر می‌شود. پودر سولفید روی آلانیده با نقره به روش هم رسوبی سنتز گردید. در

موجود در الگوی پراش نمونه در زوایای $31/767^\circ$ ، $31/848^\circ$ ، $31/848^\circ$ و $34/424^\circ$ مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱) هستند که نشان دهنده ساختار مکعبی است. اندازه بلورک ها با استفاده از رابطه شرر مطابق فرمول زیر محاسبه گردید [3].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

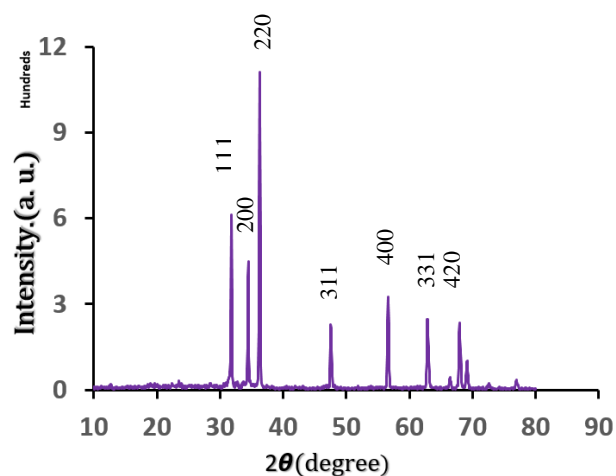
که در آن D قطر نانو بلورک ها، λ طول موج اشعه ی X ، β پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه، θ زاویه ی براگ و k یک ثابت است.

مقادیر اندازه بلورک ها برای سه قله (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) محاسبه گردید که در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ - پارامترهای رابطه شرر

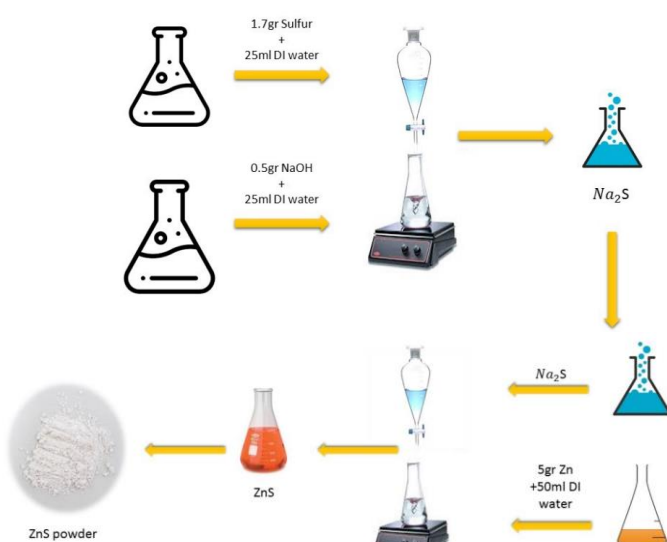
| Peak Position (2θ) | 31.767 | 31.848 | 36.253 |
|--------------------|--------|--------|--------|
| FWHM (2θ) | 0.1346 | 0.1346 | 0.1478 |
| D (nm) | 64.12 | 64.13 | 59.10 |

اندازه میانگین بلورکهای این نمونه $62/45$ نانومتر بدست آمد. مقدار کرنش با استفاده از رابطه ویلیامسون حال حدود $3/37 \times 10^{-3}$ محاسبه گردید. پارامترهای شبکه نیز محاسبه گردید و در جدول ۲ ارائه شده اند.



شکل ۲-طیف XRD نمونه سنتز شده ZnS

این روش ابتدا ۵ گرم استات روی در ۵۰ میلی لیتر آب دی یونیزه حل شده تا محلول ۰/۵ مولار استات روی حاصل شود. سپس به طور جداگانه ۱ گرم سولفید در ۲۵ میلی لیتر آب دی یونیزه حل شده و به دمای ۵۰ درجه سانتی گراد رسانده می شود. در همین حین ۰/۵ گرم هیدروکسید سدیم رادر ۲۵ میلی لیتر آب دی یونیزه حل شده و به دمای ۵۰ درجه سانتی گراد می رسانیم بعد از گذشت مدتی محلول ۰/۲ مولار سولفید را به محلول ۰/۱ مولار هیدروکسید سدیم اضافه و سپس محلول بدست آمده را به محلول ۰/۵ مولار استات روی دی هیدرات اضافه و نیم درصد اتمی ناخالصی نقره نیترات را به آن اضافه شد تا. به مدت ۳۰ دقیقه تحت دمای ۸۰ درجه سانتی گراد رسوب تشکیل گردید. چندین مرتبه رسوب با آب مقطر و الکل شسته شد و در آن تحت دمای ۸۰ درجه سانتی گراد خشک سپس پخت در ۸۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت و سرد کردن تدریجی انجام شد (شکل ۱).



شکل ۱-خلاصه مراحل سنتز نمونه

تحلیل و بررسی نتایج

خواص ساختاری نمونه سنتز شده توسط XRD بررسی گردید. نتایج در شکل ۲ ارائه شده اند. با استفاده از الگوی پراش XRD، فاز بلوری، ترکیب، پارامتر شبکه، کرنش، و اندازه بلورک ها محاسبه گردید. همانگونه که در شکل مشاهده میشود قله‌های

- [1] A.kitai, "Luminescent Materials and Applications". John Wiley & Sons. 2008
- [2] M.C.Tamarogo, "II-VI Semiconductor Materials and their Applications". Vol.9, No.11, PP.441-446. 2012
- [3] D.Qu, L.Cao, G.Su, W.Liu, Y.Sun, and B.Dong, "Effect of Ultraviolet Irradiation on Luminescence Properties of Undoped ZnS Nanoparticles". Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Vol.96, pp.963-971, 2012
- [4] W. Jian, J. Zhuang, D. Zhang, J. Dai, W. Yang, Y. Bai. Synthesis of Highly Luminescent and Photostable ZnS:Ag Nanocrystals under Microwave Irradiation. Mater. Chem. Phys. 99 (2006) 494-49.
- [5] V.Ramasamy, K.Praba, and G.Murugadoss, "Synthesis and Study of Optical Properties of Transition Metals Doped ZnS Nanoparticles". Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Vol. 96, pp.963-971, 2012.

| sample | Crystallite size(D) (nm) XRD | Strain (ϵ) 10^{-3} | Lattice Parameter values (\AA) | | Volume (v) (\AA^3) |
|--------|------------------------------|---------------------------------|---|--------|-------------------------------|
| | | | a | c | |
| ZnS | 62.45 | 2.09 | 5.4090 | 5.4090 | 158.25 |

جدول ۲ - پارامترهای XRD

شکل ۳ نورتایی نمونه‌های پودر سنتز شده را تحت/غیاب تابش اشعه فرابنفش در دمای اتاق نشان می‌دهد. تابناکی قوی رنگ سبز در نمونه دیده شد. بنابراین نمونه سنتز شده دارای روش تهیه آسان بوده و توانایی به کارگیری در کاربردهای نوری را دارد.



شکل ۳- نورتایی نمونه‌های پودر سنتز شده تحت/غیاب تابش اشعه فرابنفش در دمای اتاق

نتیجه گیری

در این پژوهش نانو ذرات سولفیدروی به روش هم رسوبی سنتز شد. نتایج بررسی‌های انجام شده نشان داد خواص ساختار بلوری ذرات مکعبی بوده و نانو پودر روی سولفید با موفقیت سنتز شده است. میانگین اندازه بلورکها حدود ۶۲/۴۵ نانومتر می باشد. نانو پودر سنتز شده تحت تابش فرابنفش خواص تابناکی خوبی در دمای اتاق از خود نشان دادند. بازده شمارش ذرات آلفا نمونه سنتز شده ۳۶ درصد بدست آمد.

مرجع‌ها