

سنتز و بررسی ساختار بلوری نانوکامپوزیت $\text{NiO-Ni}_2\text{S}_3@\text{rGO}$

زهره شقاقی^{۱*}، ندا روشنی^۱

۱- آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی کوئوردیناسیون، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

ایمیل : shaghaghi@azaruniv.ac.ir

چکیده

در کار پژوهشی حاضر، نانوذرات نیکل سولفید به روش هیدروترمال بر روی بستر گرافن اکسید کاهش یافته بارگذاری شدند. سپس با نسبت وزنی برابر با نانو ذرات نیکل اکسید که با روش هم رسوبی و حرارت دهی در دمای بالا سنتز شده بودند، مخلوط شدند تا هترو ساختار $\text{NiO-Ni}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ حاصل شود. ساختار هر سه ترکیب NiO ، $\text{Ni}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ و $\text{NiO-Ni}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ با الگوهای پراش با اشعه X (XRD) مورد مطالعه قرار گرفت. الگوی XRD ترکیب $\text{NiO-Ni}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ ، پیک‌های پراش مربوط به هر دو ساختار Ni_2S_3 و NiO را نشان داد که حضور هر دو جز را در ساختار کامپوزیت به عنوان اجرای اصلی اثبات می‌کند. همچنین عدم جابجایی محسوس پیک‌ها نسبت به نیکل سولفید و نیکل اکسید خالص نشان داد که در کامپوزیت حاصل شبکه بلوری هردو ترکیب حفظ شده است. در نهایت حضور پیک‌های پراش پهن در حوالی 2θ بین ۲۳ و ۴۰ درجه نشان دهنده وجود گرافن اکسید کاهش یافته در ساختار و بارگذاری موفق کامپوزیت روی این بستر کربنی بود.

کلیدواژه‌ها: الگوی پراش پرتو X، نیکل سولفید، نیکل اکسید، هتروساختار نیکل اکسید/نیکل سولفید

Synthesis and investigation of the crystal structure of $\text{NiO-Ni}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ nanocomposite

Zohreh Shaghaghi¹; Neda Roshani¹

¹ Coordination Research Chemistry Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran
Email: shaghaghi@azaruniv.ac.ir

Abstract

In the present study, Ni_2S_3 nanoparticles were synthesized and uniformly loaded onto a reduced graphene oxide (rGO) substrate via a hydrothermal method. Subsequently, the resulting $\text{Ni}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ composite was mixed in an equal weight ratio with nickel oxide nanoparticles prepared by a co-precipitation method followed by high-temperature calcination, leading to the formation of a $\text{NiO-Ni}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ heterostructure. The crystal structures of NiO , Ni_2S_3 and $\text{NiO-Ni}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ were investigated by X-ray diffraction (XRD) patterns. The XRD pattern of the $\text{NiO-Ni}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ composite exhibited diffraction peaks corresponding to both Ni_2S_3 and NiO , confirming their coexistence as the main components of the composite. Moreover, the lack of noticeable peak shifts compared to the pure Ni_2S_3 and NiO samples indicates that the crystal lattices of both components were preserved in the composite. Finally, the presence of broad diffraction peaks in the 2θ ranges of approximately 23° and 40° confirms the existence of rGO in the structure and the successful loading of the composite onto the carbonaceous substrate.

Keywords: X-ray diffraction pattern, Nickel sulfide, Nickel oxide, Nickel sulfide/nickel oxide heterostructure

۱- مقدمه

Ni_2S_3 یک سولفید فلزی دارای ساختار بلوری رمبوهدرال می‌باشد که اغلب با استفاده از شبکه هگزاگونالی توصیف می‌شود. گروه فضایی آن R-3m می‌باشد و در آن یون‌های نیکل دو عدد اکسایش $+2$ و $+3$ را دارند و با یون‌های گوگرد کوئوردینه می‌شوند و یک آرایش لایه‌ای را تشکیل می‌دهند. این ساختار بلوری ویژه، منجر به تولید مکان‌های فعال فراوان می‌شود و انتقال بار کارآمد را تسهیل می‌کند که برای کاربردهای کاتالیستی و الکتروشیمیایی، آن را مناسب می‌سازد [۱]. علی‌رغم مزایای ذکر شده، این ماده دارای معایبی مانند پایداری ناکافی در آزمایش‌های طولانی مدت، تجمع ذرات و رسانایی الکتریکی محدود است. این معایب را می‌توان با مخلوط کردن آن با مواد نیمه‌هادی کربنی مانند گرافن اکسید (GO)، اصلاح سطح از طریق دوپه کردن سایر عناصر و تشکیل ساختارهای ناهمگون با اکسیدهای فلزی بهبود بخشید [۲،۳].

نیکل اکسید، یک اکسید فلز واسطه با شبکه مکعبی می‌باشد. این ماده از نظر شیمیایی پایدار و سازگار با محیط زیست است. با این حال، رسانایی الکتریکی پایین آن، موجب محدودیت استفاده از این ترکیب می‌شود که با تکنیک‌های مختلف نظیر ادغام با سولفیدهای فلزی، اکسیدهای فلزی و بسترهای دوبعدی و سه‌بعدی هادی، می‌توان خواص آن را بهبود بخشید [۴]. زمانیکه سولفیدهای فلزی با اکسیدهای فلزی مخلوط می‌شوند، اثرات هم‌افزایی منجر به تقویت خواص کامپوزیت حاصل می‌شود. از یک طرف، اکسیدهای فلزی پایداری شیمیایی و حرارتی بالایی دارند و دارای خواص ردوکس عالی می‌باشند، از طرف دیگر، سولفیدهای فلزی به دلیل شکاف نواری باریک و رسانایی الکتریکی بالاتر، سنتتیک انجام واکنش را بهبود می‌بخشند [۵،۶]. ادغام این دو منجر به فعالیت الکتروشیمیایی بالای این ساختارهای ناهمگون در واکنش‌های مهم مانند شکافت آب می‌شود [۷]. علاوه بر این، زمانیکه این هتروساختارها بر روی یک بستر هادی قرار داده می‌شوند، به دلیل کاهش تجمع ذرات، افزایش تعداد سطوح فعال کاتالیستی در دسترس و بهبود انتقال بار سریع، فعالیت الکتروشیمیایی آن‌ها بیشتر بهبود پیدا می‌کند [۸]. فرآیند شکافت آب منجر به تولید گازهای اکسیژن و هیدروژن می‌شود و از این نظر اهمیت دارد که در سال‌های اخیر، تولید هیدروژن از این طریق به عنوان منبع سوخت پاک و تجدیدپذیر، جهت جایگزینی به جای سوخت‌های فسیلی مورد توجه قرار گرفته است [۹].

با توجه به مطالب عنوان شده، در کار پژوهشی حاضر به منظور طراحی یک الکتروکاتالیست کارآمد برای واکنش شکافت آب، یک ساختار ناهمگون از نیکل اکسید/نیکل سولفید بارگذاری شده روی بستر گرافن اکسید کاهش یافته سنتز و ساختار بلوری آن از طریق الگوی پراش با اشعه X مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرد.

۲- مواد و روش‌ها

نیکل (II) نیترات شش آبه، اوره، پتاسیم کربنات و حلال‌های مورد نیاز مانند اتانول از شرکت مرک خریداری و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. گرافن اکسید هم از شرکت‌های تجاری تهیه و بدون تغییر مورد استفاده قرار گرفت. الگوهای پراش با اشعه X توسط دستگاه Bruker AXS مدل D8 Advance diffractometer دارای منبع تابش $Cu K\alpha$ ثبت شدند.

سنتز ترکیب Ni_2S_3/rGO

یک گرم نیکل نیترات شش آبه در ۲۰ میلی لیتر آب دیونیزه به صورت کامل حل می‌شود، سپس ۰/۱۸۴ گرم تیواوره به آرامی به محلول فوق در حال هم‌زدن اضافه می‌شود. در ادامه ۰/۰۵ گرم گرافن اکسید به محلول اضافه شده و به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج اولتراسونیک به هم زده می‌شود. سپس مخلوط حاصل به اتوکلاو منتقل و به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۱۶۰ درجه

سانتی‌گراد در داخل کوره الکتریکی حرارت داده می‌شود. در نهایت رسوب حاصل از طریق سانتریفوژ کردن جداسازی و جهت حذف ناخالصی یا مواد واکنش نداده، با مخلوط آب و اتانول با نسبت حجمی برابر شسته و سپس خشک می‌شود.

سنتز نانو ذرات NiO

نانوذرات نیکل اکسید به روش هم رسوبی و حرارت‌دهی در دمای بالا تهیه شدند. به این منظور جهت تهیه ۵۰ میلی لیتر محلول نیکل نیترات ۰/۰۵ مولار، ۰/۷۲۷ گرم نیکل نیترات شش آبه وزن و در آب دیونیزه حل و در بالن ژوژه‌ی ۵۰ میلی لیتر به حجم رسانده شد. سپس به محلول فوق در حال همزدن، به آرامی و قطره قطره محلول پتاسیم کربنات ۰/۵ مولار اضافه می‌شود. pH محلول کنترل و به ۸ رسانده می‌شود. واکنش به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق به هم زده می‌شود تا رسوب تشکیل شود. در مرحله بعدی رسوب تشکیل شده از طریق سانتریفوژ کردن جداسازی و جهت خشک شدن به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در آون قرار داده می‌شود. در نهایت جهت دستیابی به محصول با خلوص بیشتر، رسوب حاصل به بوتله چینی منتقل و به مدت ۸ ساعت در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده می‌شود.

سنتز نانوکامپوزیت NiO-Ni₂S₃@rGO

جهت تهیه این هتروساختار از روش هیدروترمال استفاده می‌شود. به این منظور، NiO و Ni₂S₃/rGO با نسبت وزنی برابر ۱:۱ باهم مخلوط می‌شوند (۰/۰۵ گرم از هر کدام از مواد مورد استفاده قرار می‌گیرد). سپس ۲۵ میلی لیتر آب دیونیزه به آن اضافه و به مدت ۲ ساعت تحت امواج اولتراسونیک به صورت کامل دیسپرس می‌شود. مخلوط حاصل به اتوکلاو منتقل و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده می‌شود. سپس رسوب حاصل از طریق سانتریفوژ کردن جداسازی می‌شود. جهت حذف ناخالصی‌ها، رسوب به دست آمده چندین بار با مخلوط حجمی برابر از آب و اتانول شستشو داده می‌شود و در نهایت به مدت چندین ساعت در آون در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد جهت خشک شدن و استفاده از آن برای مراحل بعدی قرار می‌گیرد.

۳- بحث

شکل ۱ مراحل تهیه نانوکامپوزیت NiO-Ni₂S₃@rGO را نشان می‌دهد. همچنانکه ملاحظه می‌شود، نانوکامپوزیت Ni₂S₃@rGO به روش هیدروترمال و نانوذرات نیکل اکسید به روش هم‌رسوبی و کلسینه شدن در دمای بالا به صورت جداگانه سنتز می‌شوند، سپس جهت تهیه ساختار ناهمگون حاوی نیکل اکسید/نیکل سولفید-گرافن اکسید کاهش یافته، دو جز با نسبت وزنی برابر تحت شرایط هیدروترمال باهم ترکیب و واکنش می‌دهند. ساختار مواد حاصل جهت استفاده آتی از آن‌ها به عنوان الکتروکاتالیست در فرآیندهای مهم مانند شکافت آب با انواع تکنیک‌های استاندارد بررسی می‌شود که در اینجا به عنوان نمونه به مطالعه ساختار بلوری ترکیبات از طریق پراش با اشعه X پرداخته می‌شود.

شکل ۲ قسمت a الگوی XRD نانوکامپوزیت Ni₂S₃@rGO را نشان می‌دهد. همچنانکه مشاهده می‌شود، الگو پیک‌های تیز در زوایای ۲θ برابر با ۲۱/۵۰، ۳۱/۶۰، ۳۵/۵۰، ۴۵/۳۰، ۵۰/۸۰ و ۵۳/۶۰ درجه مربوط به پراش از صفحات کریستالی با اندیس‌های میلر (۱۰۱)، (۱۱۰)، (۰۰۳)، (۲۰۲)، (۱۱۳) و (۱۱۲) را نشان می‌دهد که با کارت استاندارد مربوط به Ni₂S₃ مطابقت خوبی دارد (JCPDS=044-1418) [۱۰]. الگو، پیک‌های اضافی و ناخالصی‌های ممکن مربوط به NiS و NiS₂ را نشان نمی‌دهد و نشان دهنده تک فازی بودن نیکل سولفید سنتز شده و خلوص بالای آن است. علاوه بر پیک‌های مربوط به Ni₂S₃، پیک‌های پهن در حوالی ۲θ برابر ۲۳/۶۰ و ۴۰/۲۰ درجه مشاهده می‌شود که مربوط به پراش از صفحات کریستالی (۰۰۲) و (۱۰۰) می‌باشد و با کارت استاندارد مربوط به گرافن اکسید کاهش یافته مطابقت خوبی دارد (JCPDS=041-1487) [۱۱] و وجود شبکه

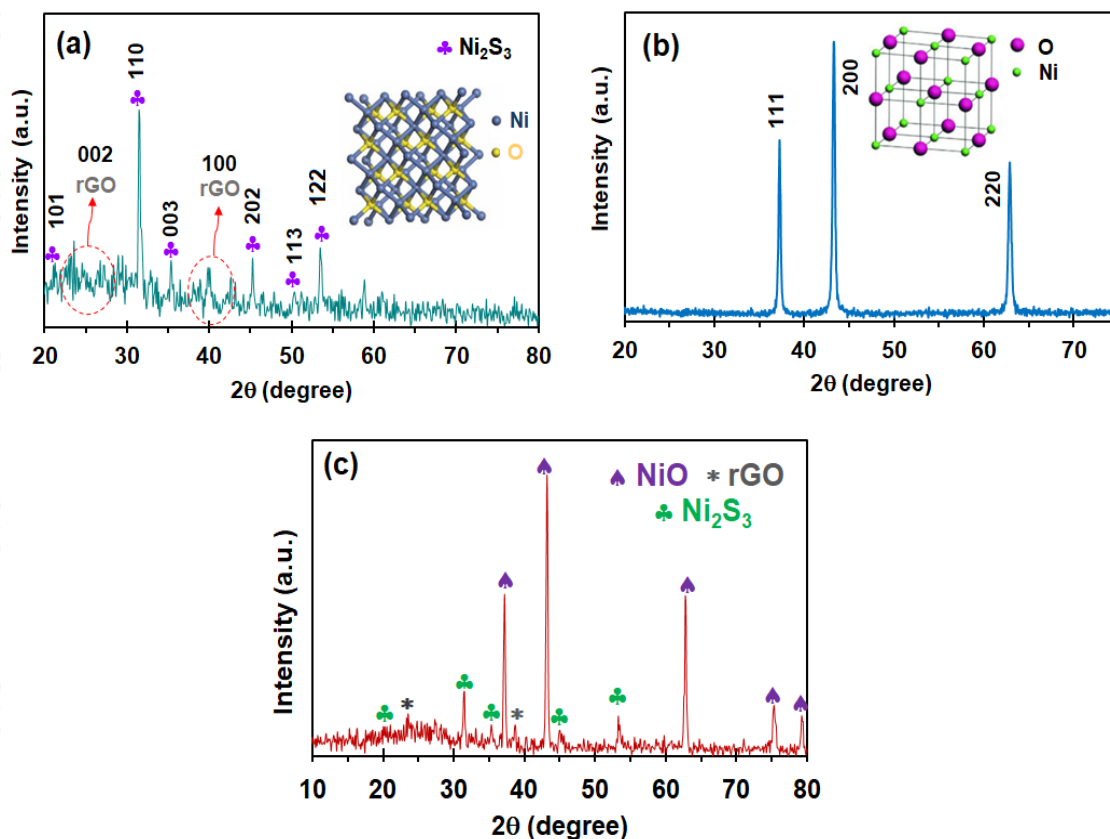
هگراگونالی را برای آن اثبات می‌کند. همچنین مشاهده این الگو نشان می‌دهد که در طول سنتز نانو ذرات نیکل سولفید، معرف تیواوره منجر به کاهش گرافن اکسید شده است.



شکل ۱: مراحل تهیه ساختار ناهمگون NiO-Ni₂S₃@rGO

شکل ۲ قسمت b الگوی XRD نانوذرات NiO را نشان می‌دهد. همچنان که مشاهده می‌شود، الگو پیک‌های تیز و بسیار پرشدت در زوایای ۲θ برابر با ۳۷/۲۸، ۴۳/۳۲، ۵۰ و ۶۲/۹۲ درجه مربوط به پراش از صفحات کریستالی با اندیس‌های میلر (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) را نشان می‌دهد که با کارت استاندارد مربوط به شبکه مکعبی NiO مطابقت خوبی دارد [JCPDS=47-1049] [۱۲]. همچنین عدم وجود پیک‌های اضافی، بلورینگی بالای ترکیب را نشان می‌دهد.

در نهایت، الگوی XRD ساختار ناهمگون NiO-Ni₂S₃@rGO در شکل ۲ قسمت c نشان داده شده است. الگوی پراش، پیک‌های مربوط به ساختارهای نیکل سولفید، نیکل اکسید و گرافن اکسید کاهش یافته را نشان می‌دهد. پیک‌های مشاهده شده در زوایای ۲θ برابر با ۲۰/۸۰، ۳۱/۴۰، ۳۵/۵۰، ۵۰/۱۰ و ۵۳/۳۰ درجه مربوط به پراش از صفحات کریستالی با اندیس‌های میلر (۱۰۱)، (۱۱۰)، (۰۰۳)، (۲۰۲) و (۳۰۰) می‌باشند، درحالی‌که پیک‌های تیز با شدت بیشتر در در زوایای ۲θ برابر با ۳۷/۲۰، ۴۳/۲۰، ۶۲/۸۰ و ۷۵/۳۰ درجه مربوط به پراش از صفحات کریستالی با اندیس‌های میلر (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) نیکل اکسید می‌باشند و در نهایت پیک‌های پراش مربوط به نیکل سولفید و نیکل اکسید در ساختار ناهمگون مربوط به شبکه rGO می‌باشند. نکته مهم آن است که پیک‌های پراش مربوط به نیکل سولفید و نیکل اکسید در ساختار ناهمگون NiO-Ni₂S₃@rGO نسبت به NiO و Ni₂S₃@rGO خالص چندان جابجا نمی‌شوند که نشان دهنده وجود هر دو نیکل سولفید و نیکل اکسید در ساختار کامپوزیت و عدم ادغام فازهای آن‌ها و تنها وجود سطح مشترک بین آن‌ها است که برای کاربردهای کاتالیستی مفید می‌باشد.



شکل ۲: الگوهای XRD نانوکامپوزیت $\text{Ni}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ (a)، نانوذرات NiO (b) و ساختار ناهمگون $\text{NiO}-\text{Ni}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ (c).

۴- نتیجه‌گیری

ساختار ناهمگون $\text{NiO}-\text{Ni}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ به روش هیدروترمال از مخلوط کردن دو جز $\text{Ni}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ و NiO تحت فشار و دمای بالا سنتز و ساختار آن از طریق الگوی پراش با اشعه X مورد بررسی قرار گرفت. مطالعات نشان داد که هر دو ترکیب NiS و Ni_2S_3 در ساختار کامپوزیت به عنوان اجزای اصلی حضور دارند و عدم جابجایی قابل ملاحظه محل پیک‌های پراش در مقایسه با پیش ماده‌ها نشان دهنده عدم اختلاط دو فاز اکسیدی و سولفیدی و حفظ شبکه آن‌ها در ساختار کامپوزیت حاصل بود. همچنین وجود پیک‌های پراش مربوط به ساختار rGO، نشان‌دهنده موفقیت این هتروساختار را بر روی این بستر کربنی نشان داد. این مطالعات اثبات می‌کند که ترکیب حاصل دارای سطوح مشترک ناهمگون است که می‌تواند نقش عمده‌ای در افزایش فعالیت شیمیایی آن ایفا کند.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه شهید مدنی آذربایجان جهت حمایت این پروژه تشکر و قدردانی می‌نمایند.

۶- مراجع

- [1] Qais, A. B., Amin, M. A., Aman, S., Ejaz, S. R., Farid, H. M. T., El-Bahy, Z. M., 2023. Tailoring of electrochemical properties on Nd-doped Ni_3S_2 electrode via doping strategy for supercapacitor application. *Electrochimica Acta* 467, 143070.
- [2] Wu, D., Chen, C., Guo, Q., Wang, A., Sun, K., Jiang, J., 2021. Facile and green one-step synthesis of $\text{Ni}_3\text{S}_2@\text{CN}$ carbon nanosheets from sodium lignosulfonate for a supercapacitor electrode. *Sustainable Energy* 5, 4895–4903.
- [3] Feng, X., Shi, Y., Shi, J., Hao, L., Hu, Z., 2021. Superhydrophilic 3D peony flower-like Mo-doped $\text{Ni}_2\text{S}_3@\text{NiFe}$ LDH heterostructure electrocatalyst for accelerating water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy* 46, 5169–5180.
- [4] Li, W., Song, Z., Deng, X., Fu, X., Luo, J., 2020. Decoration of NiO hollow spheres composed of stacked nanosheets with CeO_2 nanoparticles: enhancement effect of CeO_2 for electrocatalytic methanol oxidation. *Electrochimica Acta* 337, 135684.
- [5] Yu, X. Y., Lou, X. W., 2018. Mixed metal sulfides for electrochemical energy storage and conversion. 2018, *Advanced Energy Materials* 8, 1701592.
- [6] Mohammadi, A., Arsalani, N., Tabrizi, A. G., Moosavifard, S. E., Naqshbandi, Z., Ghadimi, L. S., 2018. Engineering rGO-CNT wrapped Co_3S_4 nanocomposites for high-performance asymmetric supercapacitors. *Chemical Engineering Journal* 334, 66-80.
- [7] Shi, M., Li, N., Fu, W., Sun, G., Wu, M., Li, Q., Shen, W., Ma, J., 2023. Spindle nanorods of CeO_2 and NiS heterointerface coated by the NC layer: A high-performance bifunctional electrocatalyst for water splitting. *Langmuir* 39, 17929-17938.
- [8] Wang, X., Hu, J., Su, Y., Hao, J., Liu, F., Han, S., et al. 2017. Ni foam- $\text{Ni}_3\text{S}_2@\text{Ni}(\text{OH})_2$ -graphene sandwich structure electrode materials: facile synthesis and high supercapacitor performance. *Chemistry- A European Journal* 23, 4128-4136.
- [9] Jafari, S., Shaghghi, Z., 2025. Engineering active sites in ternary $\text{CeO}_2\text{-CuO-Mn}_3\text{O}_4$ heterointerface embedded in reduced graphene oxide for boosting water splitting activity. *Scientific Reports* 15, 4145.
- [10] Zhang, C., Huang, Y., Tang, S., Deng, M., Du, Y., 2017. High-energy allsolid-state symmetric supercapacitor based on Ni_3S_2 mesoporous nanosheet-decorated three-dimensional reduced graphene oxide. *ACS Energy Letters* 2, 759-768.
- [11] Zardkhoshoui, A. M., Hosseiny Davarani, S. S., 2018. All-solid-state, flexible, ultrahigh performance supercapacitors based on the Ni-Al LDH-rGO electrodes. *Journal of Alloys and Compounds* 750, 515-522.
- [12] Li, P., Zhang, M., Li, X., Wang, C., Wang, R., Wang, B., Yan, H., 2020. MOF-derived NiO/CeO_2 heterojunction: A photocatalyst for degrading pollutants and hydrogen evolution. *Journal of Material Sciences* 55, 15930- 15944.

بررسی ساختار بلوری نانوذرات قلع اکسید تهیه شده با استفاده از عصاره گل گاوزبان ایرانی

زهره شقاقی^{*}، عزیزه رضائی^۱

۱- آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی کوئوردیناسیون، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

ایمیل : shaghaghi@azaruniv.ac.ir

چکیده

در کار پژوهشی حاضر، نانوذرات قلع اکسید به روش سنتز سبز با استفاده از عصاره گل گاوزبان ایرانی تهیه شدند. ساختار و خواص نانوذرات حاصل، از طریق تکنیک‌های متداول و استاندارد مورد بررسی قرار گرفت. طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری (FT-IR)، ارتعاشات کششی و خمشی مربوط به پیوندهای Sn-O و O-Sn-O نشان داد. داده‌های الگوی پراش با اشعه X برای SnO_2 نشان داد که این ترکیب در شبکه تتراگونالی با فاز روتیل متبلور شده است. تصاویر میکروسکوپ روبش الکترونی گسیل میدانی (FESEM) مشخص کرد که نانوذرات SnO_2 به صورت چندوجهی‌های انباشته شده می‌باشند. همچنین محاسبات نشان داد که میزان باند گپ نوری برای نانوذرات قلع اکسید سنتز شده با این روش ۳/۶۵ الکترون‌ولت می‌باشد.

کلیدواژه‌ها: نانوذرات قلع (IV) اکسید، الگوی پراش پرتو X، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، سنتز سبز

Investigation of crystal structure of SnO_2 nanoparticles prepared using the aqueous extract of Iranian borage

Zohreh Shaghaghi¹; Azizeh Rezaeifar¹

¹ Coordination Research Chemistry Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran
Email: shaghaghi@azaruniv.ac.ir

Abstract

In the present study, SnO_2 nanoparticles were prepared by green synthesis method using the aqueous extract of Iranian borage. The structure and properties of these nanoparticles were investigated by common and standard techniques. The Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy showed characteristic bending and stretching vibrations of O-Sn-O and Sn-O bounds. X-ray diffraction (XRD) pattern data revealed that SnO_2 nanoparticles are crystallized in tetragonal network with rutile phase. The scanning electron microscope (SEM) images displayed the aggregated polyhedral morphology for SnO_2 nanoparticles. Finally, calculations showed that the optical band gap for tin(IV) oxide nanoparticles, obtained from the green synthesis method is 3.65 eV.

Keywords: Tin(IV) oxide nanoparticles, X-ray diffraction pattern, Scanning electron microscope images, Green synthesis

۱- مقدمه

قلع (IV) اکسید (SnO_2) فراوان‌ترین و از نقطه نظر ترمودینامیکی پایدارترین اکسید قلع در طبیعت به‌شمار می‌رود. به همین علت این اکسید بیشتر از سایر اکسیدهای قلع مورد توجه محققان قرار گرفته است. این اکسید به دلیل خواص ویژه خود از جمله غیرسمی بودن، خواص الکتریکی، خواص نوری، حساسیت بالا به نور، مقاومت بالا در برابر حرارت، پایداری مکانیکی و شیمیایی و شفافیت بسیار زیاد در محدوده نور مرئی به‌عنوان یک اکسید منحصر به‌فرد شناخته می‌شود [۱]. این خواص منحصر به‌فرد SnO_2 باعث کاربرد گسترده آن در حسگرهای گازی و کاتالیست‌های شیمیایی می‌شود [۳،۲].

فرآیندهای شیمیایی به دلیل سهولت تکنیک و کنترل شکل و اندازه نانوذرات، یکی از گسترده‌ترین مسیرها برای تهیه نانو ساختارهای SnO_2 می‌باشند. با این حال، تهیه نانوذرات با استفاده از روش‌های شیمیایی نیز دارای مزایا و معایب خاص خود می‌باشند. از روش‌های شیمیایی می‌توان به واکنش‌های اکسایش-کاهش، ترسیب شیمیایی، هیدروترمال، میکروامولسیون و سل-ژل اشاره کرد. این روش‌ها معمولاً ساده بوده و نیاز به شرایط فرآوری در دمای محیط دارند و محصولات تشکیل شده از مورفولوژی مشخص و یکسان در تمام نقاط و توزیع اندازه منظمی برخوردارند. در کنار ویژگی‌های مثبت این تکنیک‌ها، تولید محصولات جانبی سمی، هزینه بالا و نیاز به انرژی و فشار زیاد، برخی از معایب استفاده از این روش‌ها در طول فرآیند تهیه مواد به‌شمار می‌رود [۴]. بنابراین، توسعه روش‌های تهیه سازگار با محیط زیست، ارزان قیمت، کارآمد و مناسب با شرایط محیطی بسیار مهم است. یکی از این راه‌حل‌ها، روش تهیه سنتز سبز است. زیرا این فرآیند سازگار با محیط زیست، مقرون به صرفه، دارای بازده بالا بوده و تکنیک‌های ساده بدون ایجاد هیچ گونه اثر نامطلوب بر محیط زیست و ساخت دقیق نانوذرات با اندازه‌ها و مورفولوژی ثابت است [۵]. سنتز سبز که بخش کوچکی از شاخه شیمی سبز است، به مجموعه روش‌هایی اطلاق می‌شود که برای تولید مواد شیمیایی و یا نانو مواد از واکنش‌های سازگار با محیط زیست استفاده می‌کنند. در این نوع از تکنیک تهیه مواد، تا حد امکان از حلال‌ها، احیاکننده‌ها و پایدارکننده‌های سمی و پرانرژی اجتناب می‌شود و به‌جای آن از منابع بیولوژیک مانند گیاهان، جلبک‌ها، قارچ‌ها، میکروب‌ها، عصاره‌ها و بیوپلیمرها به‌عنوان عوامل احیاکننده و پایدارکننده برای تولید نانوذرات بهره گرفته می‌شود.

به منظور تهیه مواد به روش سنتز سبز از مواد زیستی مختلف همانند عصاره‌های گیاهی، ریشه‌ها، ساقه‌ها، برگ‌ها، پیازها، گلبرگ‌ها یا میوه‌ها؛ پروتئین‌ها، ویتامین‌ها، اسیدهای آمینه، آنزیم‌ها، پلی‌ساکاریدها و اسیدهای آلی استفاده می‌شود. ترکیبات موجود در گیاهان، باکتری‌ها و قارچ‌ها همچون فلاونوئیدها، فنول‌ها، آلکالوئیدها، تریپن‌ها، پروتئین‌ها و پلی‌ساکاریدها و آنزیم‌ها می‌توانند به عنوان عوامل کاهنده عمل کنند و یون‌های فلزی را به حالت نانومتری کاهش داده و در عین حال به‌عنوان پایدارکننده عمل کنند [۶]. به منظور تهیه SnO_2 به روش سنتز سبز، بسترهای مختلف زیستی همانند عصاره گیاهان، باکتری‌ها و ترکیبات زیستی طبیعی به کار گرفته شده‌اند [۸،۷].

با توجه به مطالب ذکر شده و اهمیت نانوذرات قلع اکسید جهت کاربردهای مختلف، در کار پژوهشی حاضر برای نخستین بار از عصاره گیاه گل‌گاوزبان ایرانی جهت تهیه نانوذرات قلع (IV) اکسید استفاده شده و ساختار آن‌ها جهت استفاده آتی در فرآیندهای الکتروکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش‌ها

قلع (II) کلرید دو آب ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 98%)، پتاسیم هیدروکسید، استون و اتانول از شرکت مرک خریداری و بدون مراحل خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین گیاه گل‌گاوزبان ایرانی از عطاری محلی و آب دیونیزه مورد استفاده از شرکت پاکاب خریداری شده است. طیف FT-IR، پس از مخلوط کردن با KBr و تهیه قرص، در حالت جامد توسط دستگاه FT-IR Spectrometer Bruker Tensor 27 در محدوده 400 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} بدست آمد. الگوی XRD، توسط

دستگاه Bruker AXS مدل D8 Advance diffractometer دارای منبع تابش $\text{Cu K}\alpha$ ثبت شد. تصاویر مورفولوژی سطح نانوذرات تهیه شده، با استفاده از میکروسکوپ FE-SEM و دستگاه Mira 3 TESCAN که مجهز به آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) و نقشه عنصری می باشد، ثبت شده‌اند.

روش عصاره‌گیری از گیاه گل‌گاوزبان ایرانی

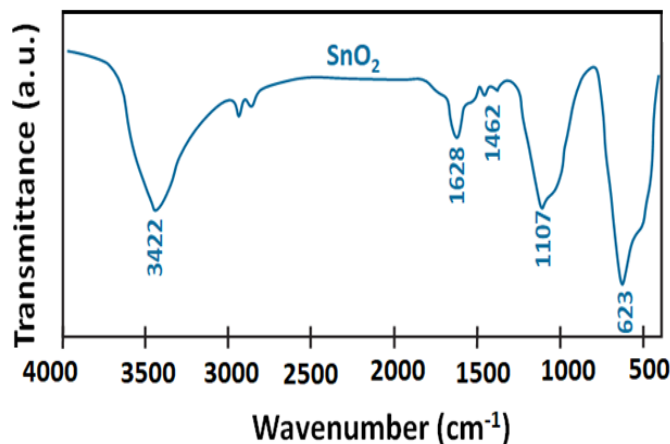
ابتدا گیاه گل‌گاوزبان ایرانی با نام علمی *Echium amoenum* چندین بار با آب دیونیزه شسته شده و به مدت ۲۴ ساعت به دور از نور خورشید بر روی پارچه تمیز خشک شد. در نهایت، گیاه خشک شده در هاون چینی پودر و برای مراحل بعدی سنتز در جای خشک و تمیز نگهداری شد. به منظور عصاره‌گیری، ابتدا ۵۰ گرم از گیاه پودر شده با نسبت ۱ به ۲۰ با آب دیونیزه مخلوط شد، به این صورت که به ازای هر ۱ گرم گیاه خشک شده، ۲۰ میلی لیتر آب دیونیزه اضافه و سپس مخلوط حاصله به مدت ۱ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به صورت مداوم هم‌زده شد. بعد از ۱ ساعت، عصاره بدست آمده به کمک کاغذ صافی از رسوبات جدا سازی و برای آزمایش‌های بعدی در دمای ۵ درجه سانتی‌گراد در یخچال نگهداری شد. لازم به ذکر است که به منظور استفاده از عصاره گیاه، به هنگام استفاده محلول ۵۰٪ حجمی تهیه شد.

سنتز نانو ذرات SnO_2

در تهیه نانوذرات قلع (IV) اکسید، به منظور بهینه سازی شرایط واکنش و بدست آوردن بالاترین راندمان محصول از نرم‌افزار در تهیه نانوذرات قلع (IV) اکسید، به منظور بهینه سازی شرایط واکنش و بدست آوردن بالاترین راندمان محصول از نرم‌افزار Response Surface Modeling (RSM) در طراحی آزمایش استفاده شد و اثر عوامل مهم همانند غلظت محلول $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، زمان، دما و نسبت عصاره به محلول نمک مورد مطالعه قرار گرفت. بر اساس شرایط بهینه بدست آمده از نرم‌افزار، در ابتدا ۲/۹۷ میلی لیتر از ۸/۵۶ میلی مولار نمک $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ با ۱ میلی لیتر از عصاره گیاه مخلوط شد. مخلوط در دمای ۶۳/۶۹ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۷۰ دقیقه به هم زده شد. سپس رسوب حاصل توسط سانتریفوژ کردن جداسازی و پس از چندین بار شستشو با آب مقطر در داخل آون در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید. در نهایت جهت بدست آوردن محصول با خلوص بالاتر و حذف برخی گروه‌های آلی باقیمانده در ساختار از عصاره گیاهی، رسوب حاصل به مدت ۸ ساعت در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد در داخل کوره الکتریکی حرارت داده شد. ماده سفید رنگ حاصل چندین دفعه با مخلوط آب: اتانول با نسبت حجمی برابر شستشو و جهت استفاده خشک گردید.

۳- بحث

طیف FT-IR نانوذرات قلع (IV) اکسید (شکل ۱)، پیک‌های مشخص و تیزی در اعداد موجی نزدیک به ۵۰۰ و 623 cm^{-1} را نشان می‌دهد که به ارتعاشات کششی و خمشی پیوندهای Sn-O-Sn و Sn-O نسبت داده می‌شود. همچنین، باندهای جذبی مشاهده شده در نواحی ۱۱۰۷ و 1462 cm^{-1} نمایانگر حضور گروه‌های آلی ناشی از ترکیبات موجود در عصاره گیاه گل‌گاوزبان هستند که در فرآیند سنتز سبز به عنوان عامل پایدارکننده نانوذرات ایفای نقش کرده‌اند. از سوی دیگر، پیک‌های پهن مشاهده شده در 3421 cm^{-1} و 1628 cm^{-1} نیز به دلیل ارتعاشات کششی و خمشی مولکول‌های آب جذب شده در سطح نانوذرات می‌باشند [۹، ۱۰].



شکل ۱: طیف FT-IR نانوذرات SnO₂

با استفاده از الگوهای XRD می‌توان به میزان خلوص مواد، فاز و شبکه کریستالی و همچنین اندازه بلورینگی پی برد. الگوی پراش اشعه ایکس ثبت شده از نانوذرات قلع (IV) اکسید در شکل ۲ قسمت a آورده شده است. در الگوی پراش SnO₂، پیک‌های مشاهده شده در زوایای ۲۶/۶۴°، ۳۳/۹۶°، ۳۷/۹۶°، ۵۱/۸۴° و ۵۴/۷۶° به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی با اندیس میلر (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۲۱۱) و (۲۲۰) می‌باشند که به‌خوبی با داده‌های پراش کارت مرجع JCPDS با شماره ۴۱-۱۴۴۵ و شبکه روتیل و تتراگونالی مطابقت دارند. بر این اساس، قلع (IV) اکسید دارای گروه فضایی P42/mmm با پارامترهای شبکه $a = 4.738 \text{ \AA}$ و $c = 3.187 \text{ \AA}$ می‌باشد [۱۰]. همچنین، عدم مشاهده هر گونه پیک اضافی در الگوی پراش، بیانگر درجه خلوص بالای این ترکیب است. علاوه بر این، متوسط اندازه کریستالیت ترکیبات با استفاده از معادله دبای-شرر محاسبه شد.

$$D = \frac{K \lambda}{(\beta - \beta_0) \cos \theta}$$

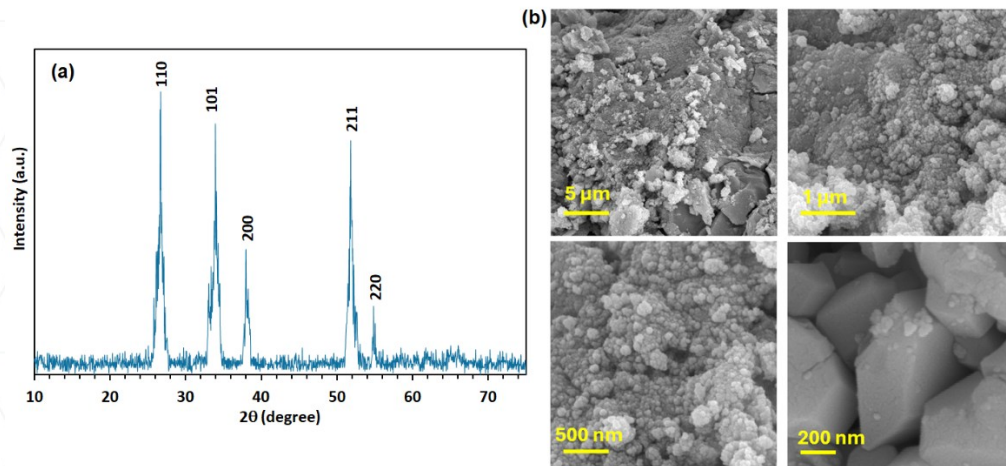
در این معادله D متوسط اندازه کریستالیت بوده که دارای واحد نانومتر یا آنگستروم است. λ طول موج $K\alpha$ برای لامپ مس در دستگاه بوده که مقدار آن ۰/۱۵۴ nm می‌باشد. K یا فاکتور شکل که عددی ثابت است و معمولاً ۰/۹ در نظر گرفته می‌شود. همچنین β پهنای پیک در نصف ارتفاع (FWHM) بوده و β_0 پهنای ذاتی دستگاه است و هر دو بر مبنای رادیان می‌باشند [۱۱]. بر اساس این معادله متوسط اندازه کریستالیت که از اطلاعات سه پیک پر شدت اول محاسبه شده است، برای SnO₂ برابر با ۱۰/۱۹ نانومتر می‌باشد.

همچنین تصاویر FESEM نانوذرات SnO₂ در شکل ۲ قسمت b آورده شده است. همان‌طور که از تصاویر مشخص است، نانوذرات SnO₂ به صورت چندوجهی‌های انباشته شده می‌باشند و در برخی قسمت‌ها حالت کلوخه‌ای دارند.

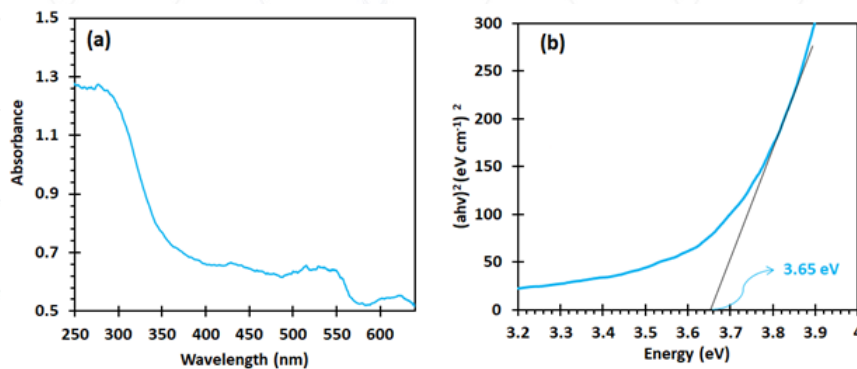
در نهایت به‌منظور بررسی رفتار جذب و ویژگی‌های نوری نانوذرات، از طیف‌سنجی UV-Vis در محدوده طول موج ۲۵۰ تا ۶۵۰ نانومتر استفاده شد. طیف جذبی و همچنین نمودار محاسبه انرژی باندگپ (Eg) در شکل ۳ ارائه شده‌اند. همان‌طور مشاهده می‌شود، این ترکیب یک پیک پهن در ناحیه فرابنفش با قله‌ای در طول موج ۲۸۳ نانومتر نشان می‌دهد. این پیک به‌طور عمومی به انتقال الکترون از اوربیتال 2p اکسیژن در باند ظرفیت به اوربیتال‌های 5s/5p قلع در باند هدایت نسبت داده می‌شوند [۱۲].

به منظور تعیین انرژی باند گپ، از تابع کوبلکا-مانک، $(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$ استفاده شد [۱۳].

در این تابع E_g بیانگر باند گپ، α ضریب جذب، h و ν نیز به ترتیب فرکانس نور و ثابت پلانک می‌باشند. همچنین، شاخص n در رابطه کوبلکا مانک بیانگر ماهیت انتقال الکترون می‌باشد. بر اساس این رابطه، مقدار باند گپ برای نانوذرات SnO_2 تهیه شده، $3/65$ الکترون‌ولت محاسبه شده است.



شکل ۲: الگوی XRD (a) و تصاویر FESEM (b) برای نانوذرات SnO_2



شکل ۳: طیف UV-Vis DRS (a) و نمودار باند گپ (b) برای نانوذرات SnO_2

۴- نتیجه‌گیری

نانوذرات قلع (IV) اکسید با استفاده از مخلوط کردن محلول نمک قلع (II) کلرید دوآبه با عصاره گیاه گل‌گاو زبان ایرانی تحت شرایط بهینه بدست آمده از نرم افزار طراحی آزمایش سنتز و ساختار آنها با تکنیک های متداول بررسی شد. نتایج سنتز موفق نانوذرات با مورفولوژی چندوجهی تجمع یافته با شبکه تتراگونال روتیل را نشان داد.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه شهید مدنی آذربایجان جهت حمایت این پروژه تشکر و قدردانی می‌نمایند.

۶- مراجع

- [1] Kharbanda, J., Priya, R., 2022. Synthesis and applications of tin oxide nanoparticles: An overview. *Materials Today: Proceedings* 68, 916–921.
- [2] Jing, J et al., 2025. Stable Pt/PtO₂-enhanced 3D inverse opal SnO₂ gas sensor for high sensitivity and fast H₂ sensing at low temperatures. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 431, 137462.
- [3] Yang, Z., Yang, Z., Xu, J., Zhou, W., Zhang, C., Lian, Y., Bai, J., Yu, C., 2024. SnO₂/CoTeO₃ heterojunction for smartly conducting hydrogen evolution linking to organics electrocatalytic oxidation. *Journal of Power Sources* 609, 234692.
- [4] Vijayaraghavan, K., Ashokkumar, T., 2017. Plant-mediated biosynthesis of metallic nanoparticles: A review of literature, factors affecting synthesis, characterization techniques and applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, 4866–4883.
- [5] Hano, C., Abbasi, B. H., 2022. Plant-based green synthesis of nanoparticles: Production, characterization and applications. *Biomolecules* 12, 31.
- [6] Osman, A. I et al., 2024. Synthesis of green nanoparticles for energy, biomedical, environmental, agricultural, and food applications: A review. *Environmental Chemistry Letters* 22, pp. 841–887.
- [7] Matussin, S., Harunsani, M. H., Tan, A. L., Khan, M. M., 2020. Plant-extract-mediated SnO₂ nanoparticles: synthesis and applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 8, 3040–3054.
- [8] Srivastava, N., Mukhopadhyay, M., 2014. Biosynthesis of SnO₂ nanoparticles using bacterium *erwinia herbicola* and their photocatalytic activity for degradation of dyes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53, 13971–13979.
- [9] Elamin, N. Y., Indumathi, T., Kumar, E. R., 2023. Evaluation of physicochemical and biological properties of SnO₂ and Fe doped SnO₂ nanoparticles. *Ceramics International* 49, 2388–2393.
- [10] Asaithambi, S., Sakthivel, P., Karuppaiah, M., Balaji, V., Yuvakkumar, R., Ravi, G., 2021. Visible light induced photocatalytic performance of Mn-SnO₂@ZnO nanocomposite for high efficient cationic dye degradation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 32, 22168–22186.
- [11] Kumari, K., Mishra, S. R., Gadore, V., Moyon, N., Ahmaruzzaman, M., 2025. Efficient visible-light photocatalysis using Fe-Doped SnO₂/Chitosan composite for organic pollutant degradation: mechanisms, reusability, and sustainability. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 1–24.
- [12] Kader, D. A., 2025. Highly efficient blue LED light induced oxidation of amines to imines catalyzed by green synthesized SnO₂@RVT nanocomposite. *Surfaces and Interfaces* 63, 106358.
- [13] Jafari, S., Shaghghi, Z., 2023. CeO₂/CuO/NiO hybrid nanostructures loaded on N-doped reduced graphene oxide nanosheets as an efficient electrocatalyst for water oxidation and non-enzymatic glucose detection. *Dalton Transactions* 52, 7564–7580.

بررسی ساختار بلوری و مورفولوژی پروسکیت‌های حاوی نئودیمیم و مس دوپه شده با مقادیر

متفاوت از عنصر کلسیم

زهره شقاقی^{۱*}، مهری علیقلی‌وند^۱

۱- آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی کوئوردیناسیون، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

ایمیل: shaghaghi@azaruniv.ac.ir

چکیده

در کار پژوهشی حاضر، نانوساختارهای نوع پروسکیت با فرمول کلی $\text{Ca}_x\text{Nd}_{2-x}\text{CuO}_{4-\delta}$ که در آن x نسبت مولی تجربی و مقادیر ۰ تا ۰/۳ را دارد، از طریق روش سل-ژل و حرارت دهی در دمای بالا سنتز شدند. ساختار و مورفولوژی ترکیبات تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت. مطالعات نشان داد که $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ دارای ساختار تتراگونال با گروه فضایی $I4/mmm$ می‌باشد. پیک‌های پراش در نمونه‌های دوپ شده با کلسیم، بدلیل انقباض شبکه، کمی به سمت زاویه‌های 2θ بزرگتر نسبت به ترکیب فاقد یون کلسیم جابه‌جا می‌شوند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل‌میدانی نشان‌دهنده یک ساختار یکپارچه با اشکال چندوجهی برای هر دو نوع نانوذرات $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ و $\text{Ca}_x\text{Nd}_{2-x}\text{CuO}_{4-\delta}$ می‌باشد. ضمن آن‌که برای نمونه با درصد دوپینگ بالاتر از ۰/۱، تخلخل بالا و ساختار غیر یکپارچه را نشان می‌دهد.

کلیدواژه‌ها: پروسکیت‌های برپایه Nd و Cu، الگوی پراش پرتو X، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، روش سل-ژل

Study of the crystal structure and morphology of perovskites containing neodymium and copper doped with different amounts of calcium element

Zohreh Shaghaghi¹; Mehri Aligholivand¹

¹ Coordination Research Chemistry Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran
Email: shaghaghi@azaruniv.ac.ir

Abstract

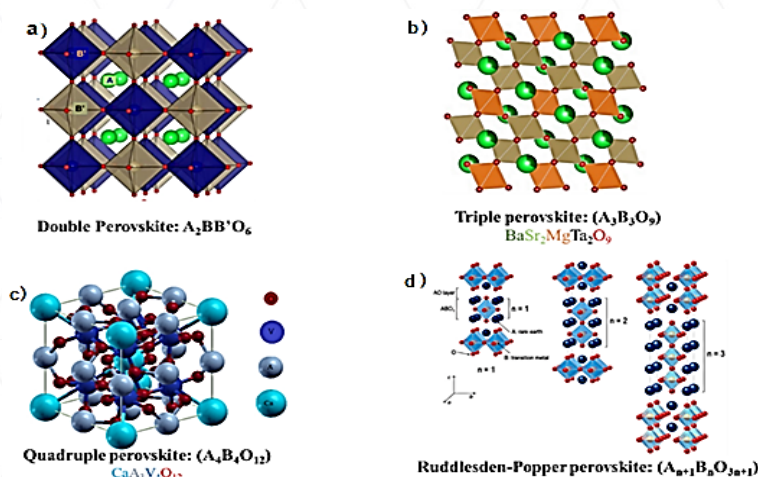
In the present research work, perovskite-type nanostructures with the general formula $\text{Ca}_x\text{Nd}_{2-x}\text{CuO}_{4-\delta}$, where x is the empirical molar ratio and the values are 0 to 0.3, were synthesized by sol-gel method and heating at high temperature. The structure and morphology of the prepared compounds were investigated. Studies showed that $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ had a tetragonal structure with the space group $I4/mmm$. The diffraction peaks in the calcium-doped samples, due to lattice contraction, slightly shifted towards larger 2θ angles compared to the composition without calcium ions. Field emission scanning electron microscope images show a monolithic structure with polyhedral shapes for both types of $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ and $\text{Ca}_x\text{Nd}_{2-x}\text{CuO}_{4-\delta}$ nanoparticles. Meanwhile, for the sample with a doping percentage higher than 0.1, it shows high porosity and a non-monolithic structure.

Keywords: Nd and Cu based perovskites, X-ray diffraction pattern, Scanning electron microscope images, Sol-gel method

۱- مقدمه

اولین ساختار پروسکیت کشف شده کلسیم تیتانات با فرمول CaTiO_3 است. این ماده در سال ۱۸۳۹ توسط گوستارز در کوه‌های اورال روسیه کشف شد و نام آن از نام کانی شناس لئوپروسکی برگرفته شده است. در کل هر ساختاری که مانند CaTiO_3 به فرمول کلی ABX_3 باشد پروسکیت نام دارد. گلداشمیت و همکارانش نیز به خاطر کارهای اولیه خود در دهه ۱۹۲۰ شناخته می‌شوند که بسیاری از حقایق مربوط به ساختار و پیکربندی پروسکیت‌ها را بیان کردند. در واقع مطالعه دقیق ساختار ترکیبات پروسکیت توسط ویکتور گلداشمیت در سال ۱۹۲۶ انجام گرفت که منجر به تعریف مفهوم ضربی به نام ضرب تحمل شد که این ضرب تحمل با در نظر گرفتن شعاع کاتیون‌ها و آنیون‌های موجود در شبکه کریستالی محاسبه می‌شود [۱]. ساختارهای مکعبی ساده رایج ترین آرایش اتم‌ها در پروسکیت‌ها هستند.

پروسکیت‌ها خانواده بزرگی از جامدات معدنی می‌باشند. پنج نوع ساختار مختلف نماینده پروسکیت‌ها، شامل پروسکیت‌های کلاسیک (ABO_3)، پروسکیت‌های دوتایی ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$)، پروسکیت‌های سه تایی ($\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_9$)، پروسکیت‌های چهارتایی ($\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{12}$) و در نهایت پروسکیت‌های Ruddlesden-Popper ($\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$) می‌باشند (شکل ۱). در این ساختارها، A یک فلز قلیایی، قلیایی خاکی یا خاکی کمیاب و B یک فلز واسطه است. ساختار پروسکیت از هشت وجهی‌های BO_6 تشکیل شده است که کاتیون‌های بزرگتر A در حفره‌های هشت وجهی قرار دارند [۲]. مواد پروسکیت به دلیل ساختار بلوری قابل تنظیم و خواص الکتریکی مطلوب، به عنوان الکتروکاتالیست‌های کارآمد مورد توجه قرار گرفته‌اند. این مواد با برخورداری از رسانایی یونی-الکترونی مناسب، سطح فعال بالا و قابلیت تنظیم حالت‌های اکسایش کاتیون‌های فلزی، فعالیت الکتروکاتالیستی قابل توجهی در واکنش‌هایی نظیر شکافت آب جهت تولید هیدروژن و اکسیژن نشان می‌دهند [۳]. همچنین، پایداری شیمیایی مناسب و امکان جایگزینی فلزات گران‌بها، پروسکیت‌ها را به گزینه‌ای امیدبخش برای کاربردهای الکتروشیمیایی پیشرفته تبدیل کرده است.



شکل ۱: ساختار پروسکیت‌ها

با توجه به مطالب ذکر شده و اهمیت نانوذرات اکسیدهای نوع پروسکیت جهت کاربردهای مختلف، در کار پژوهشی حاضر به سنتز و بررسی ساختار و مورفولوژی تعدادی از ترکیبات پروسکیت‌های حاوی یون خاک نادر نئودیمیم و فلز واسطه مس دوپ نشده و دوپ شده با مقدر مختلف از یون کلسیم در مکان A پروسکیت پرداخته می‌شود

۲- مواد و روش‌ها

نئودیمیم استات هیدرات، مس (II) نیترات سه‌آبه، کلسیم استات تک‌آبه، اوره، نیتریک اسید و سیتریک اسید از شرکت‌های فلوکا و مرک خریداری و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. طیف‌های FT-IR، پس از مخلوط کردن با KBr و تهیه قرص، در حالت جامد توسط دستگاه FT-IR Spectrometer Bruker Tensor 27 در محدوده 400 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} حاصل شدند. الگوهای XRD، توسط دستگاه Bruker AXS مدل D8 Advance diffractometer دارای منبع تابش $\text{Cu K}\alpha$ ثبت شدند. تصاویر مورفولوژی سطح نانوذرات تهیه شده، با استفاده از میکروسکوپ FE-SEM و دستگاه EM5000 CIQTEK که مجهز به آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) و نقشه عنصری می‌باشد، ثبت شدند.

روش تهیه پروسکایت $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$

ابتدا نمک‌های فلزی $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Nd}(\text{OAc})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ با نسبت مولی ۲ به ۱، به همراه ۱۵ میلی‌مول اوره به ۱۵ میلی‌لیتر آب دیونیزه اضافه شدند. سپس حدود ۳ میلی‌لیتر اسید نیتریک به مخلوط اضافه شد تا یک محلول یکنواخت به دست آید. در مرحله بعد، ۱۵ میلی‌مول اسید سیتریک به تدریج به محلول اضافه شد. بعد از آن، محلول در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به طور مداوم هم زده شد تا ژل تشکیل شود. ژل حاصل در دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد تا آب باقی‌مانده حذف شود و سپس در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت کلسینه شد.

روش تهیه پروسکایت $\text{Ca}_x\text{Nd}_{2-x}\text{CuO}_{4-\delta}$

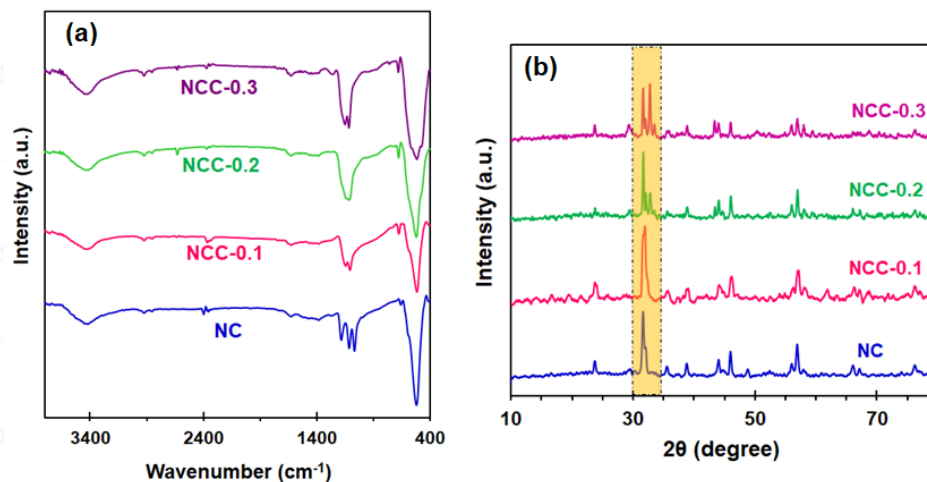
پروسکایت‌های $\text{Ca}_x\text{Nd}_{2-x}\text{CuO}_{4-\delta}$ با استفاده از روش سل-ژل سنتز شدند. این فرآیند با حل کردن نمک‌های فلزی شامل $\text{Ca}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Nd}(\text{OAc})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ در ۱۵ میلی‌لیتر آب دیونیزه به همراه ۱۵ میلی‌مول اوره آغاز شد. سپس حدود ۳ میلی‌لیتر اسید نیتریک به مخلوط اضافه گردید و در ادامه ۱۵ میلی‌مول اسید سیتریک به آرامی به این محلول به عنوان عامل کمپلکس‌کننده افزوده شد. بعد از آن، مخلوط در حین هم زدن تا دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد گرم شد تا ژل تشکیل شود. ژل حاصل در دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد تا آب باقی‌مانده از آن خارج گردد و پس از آن در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت کلسینه شد تا ساختار پروسکایت شکل گیرد. برای تهیه $\text{Ca}_x\text{Nd}_{2-x}\text{CuO}_{4-\delta}$ مقادیر $\text{Ca}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و $\text{Nd}(\text{OAc})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ، بر اساس استوکیومتری و مقدار مشخص X تنظیم شدند که برابر با ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ بود و مجموع مول‌های نئودیمیم و کلسیم در ۳/۷۵ میلی‌مول حفظ شد تا اطمینان حاصل شود که این مقدار ۲ برابر با مول‌های $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ استفاده شده در سنتز باشد.

۲- بحث

شکل ۲ قسمت a طیف‌های FT-IR پروسکایت‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، باندهای ارتعاشی در اکسیدهای پروسکایتی در بازه‌ی 400 cm^{-1} تا 700 cm^{-1} می‌شوند [۴]. پیک‌های مشاهده شده در 3425 cm^{-1} و 1627 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی گروه OH- می‌باشند [۵]. همچنین باندهای جذبی M-O و M- در O-M طیف FT-IR در گستره 675 cm^{-1} - 516 cm^{-1} مشاهده می‌شوند [۶].

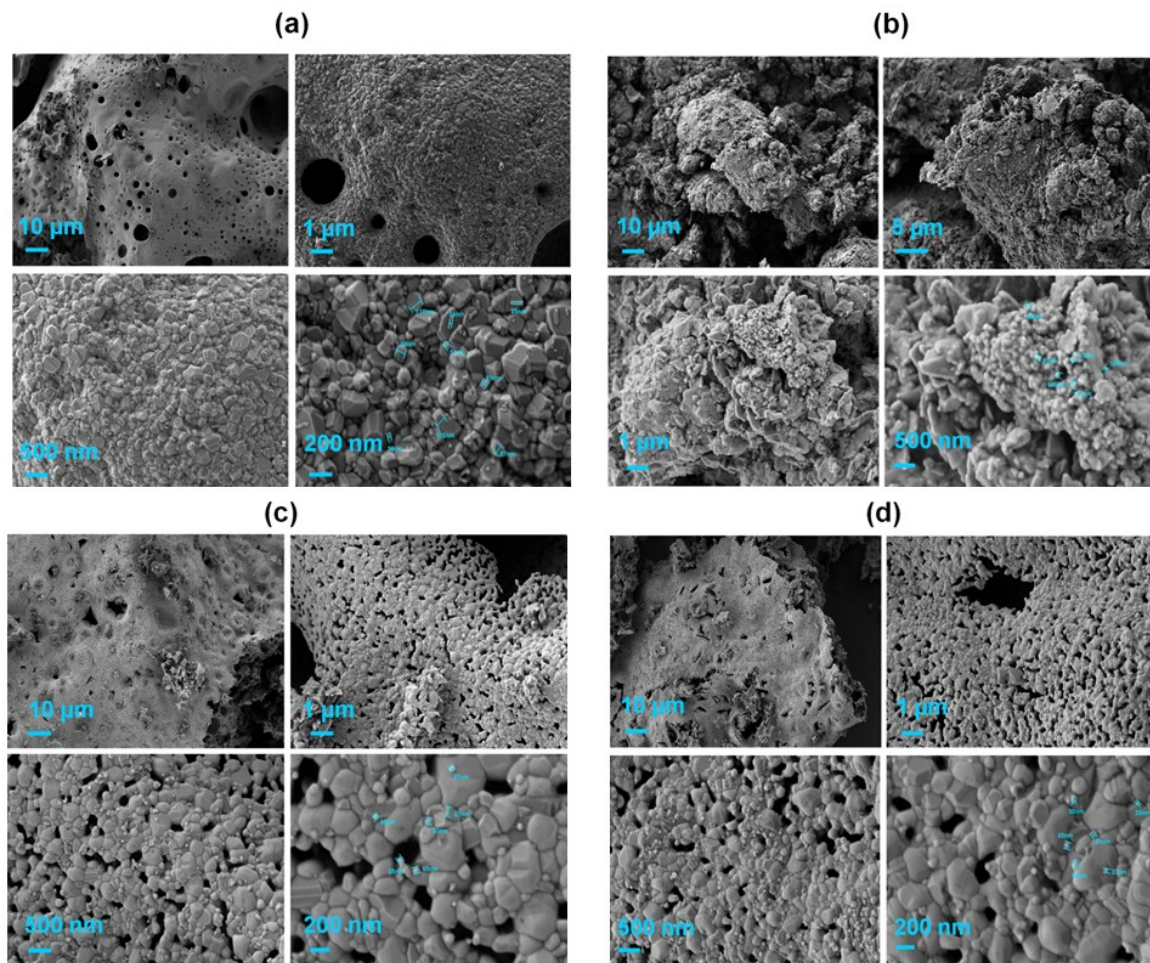
شکل ۲ قسمت b الگوهای XRD پروسکایت‌های $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ و $\text{Ca}_x\text{Nd}_{2-x}\text{CuO}_{4-\delta}$ (x برابر با ۰، ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳) را نشان می‌دهد. وجود پیک‌های تیز در الگوهای XRD نشان‌دهنده بلورینگی مواد سنتز شده است. اندازه کریستالیت برای

پروسکایت‌ها با استفاده از معادله دبای شرر بر اساس پیک پراش پر شدت از اصلی صفحه (۱۰۳) محاسبه شد و اندازه‌های $۳۶/۹۲^\circ$ ، $۵۷/۴۰^\circ$ ، $۵۵/۳۸^\circ$ نانومتر به ترتیب برای پروسکایت‌های $\text{Ca}_{0.1}\text{Nd}_{1.99}\text{CuO}_{4-\delta}$ ، $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ و $\text{Ca}_{0.3}\text{Nd}_{1.97}\text{CuO}_{4-\delta}$ به دست آمد. در الگوی XRD مربوط به $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ ، پیک‌های مشخص در ۲θ برابر با $۲۳/۷۳^\circ$ ، $۳۱/۶۹^\circ$ ، $۳۲/۰۲^\circ$ ، $۴۳/۹۵^\circ$ ، $۴۴/۸۸^\circ$ ، $۴۵/۹۵^\circ$ ، $۵۲/۴۸^\circ$ ، $۵۵/۹۶^\circ$ ، $۵۶/۸۴^\circ$ ، $۵۸/۰۳^\circ$ ، $۶۷/۱۴^\circ$ و $۷۶/۲۱^\circ$ مشاهده می‌شوند که مربوط به صفحات کریستالی (۱۰۱)، (۱۰۳)، (۱۱۰)، (۱۱۴)، (۰۰۶)، (۲۰۰)، (۲۱۱)، (۱۱۶)، (۲۱۳)، (۱۰۷)، (۲۰۶)، (۲۰۰) و (۳۱۰) می‌باشند که ساختار تتراگونال با گروه فضایی $I4/mmm$ را نشان می‌دهد [۸،۷]. همچنین تمام پیک‌های پراش در الگوی پراش پروسکایت‌های دوپه شده با کلسیم مشاهده می‌شوند که نشان دهنده عدم تغییر شبکه کریستالی در اثر ورود کلسیم می‌باشد. اما نکته مهم اینجاست که پیک‌های پراش بخصوص پیک پرشدت اصلی و مشخصه پروسکایت در اثر دوپینگ یون کلسیم کمی به سمت مقادیر 2θ بزرگتر نسبت به نمونه دوپه نشده جابجا می‌شود که این جابجایی به دلیل انقباض شبکه در اثر جایگزینی یون کلسیم کوچکتر به جای یون نئودیمیم بزرگتر می‌باشد.



شکل ۲: طیف های FT-IR (a) و الگوهای پراش با اشعه X (b) برای پروسکایت های $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ و $\text{Ca}_x\text{Nd}_{2-x}\text{CuO}_{4-\delta}$ (x برابر با ۰، ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳) که با علائم اختصاری NC، NC-0.1، NC-0.2 و NC-0.3 به ترتیب نشان داده شده‌اند.

تصاویر FE-SEM پروسکایت های سنتز شده در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۳ قسمت a نشان داده شده است، پروسکایت $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ متشکل از اشکال چندوجهی با اندازه‌های متنوع می‌باشد که کنار هم قرار می‌گیرند و ساختار یکپارچه نسبتاً صاف دارای حفره های ریز و کمی متخلخل را حاصل می‌شود. برای پروسکایت های حاوی ۰/۲ و ۰/۳ مول یون کلسیم دوپه شده، همین مورفولوژی مشاهده می‌شود، با این تفاوت که میزان تخلخل سطح افزایش می‌یابد که احتمالاً مربوط به افزایش مساحت سطح با دوپینگ کلسیم به ساختار است (شکل ۳، قسمت‌های c و d). نکته جالب توجه این است که همین مورفولوژی ذرات چندوجهی شکل کنار هم قرار گرفته برای پروسکایت با مقدار دوپینگ کمتر از یون کلسیم (۰/۱ مول) هم مشاهده می‌شود، اما به صورتی متفاوت از سه ترکیب دیگر کنار هم قرار می‌گیرند، طوریکه سطح صاف و یکپارچه پروسکایت‌های قبلی در آن مشاهده نمی‌شود. یعنی ویژگی‌های سطح پروسکایت با دوپینگ کمتر از یون کلسیم تغییر می‌یابد (شکل ۳، قسمت b).



شکل ۳: تصاویر FE-SEM برای پروسکیت‌های (a) NCC، (b) NCC-01، (c) NCC-0.2 و (d) NCC-0.3

۴- نتیجه‌گیری

در کارپژوهشی حاضر، جهت بهبود خواص سطحی پروسکیت $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4.6}$ ، یون کلسیم با مقادیر مولی متفاوت ۰/۱ الی ۰/۳ در مکان A آن با استفاده از روش سل-ژل و حرارت‌دهی در دمای بالا دوپه گردید، ساختار و مورفولوژی تمام پروسکیت‌های سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌ها مشخص کرد که با دوپه شدن یون کلسیم ساختار پروسکیت اصلی حفظ می‌شود، اما ویژگی‌های سطحی تغییر پیدا می‌کند که آن‌ها را برای کاربردهای الکتروکاتالیستی مناسب می‌سازد.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه شهید مدنی آذربایجان جهت حمایت این پروژه تشکر و قدردانی می‌نمایند.

۶- مراجع

[1] Goel, p., et al., 2021. Perovskite materials as superior and powerful platforms for energy conversion and storage applications. *Nano Energy* 80, 105552.

- [2] Liu, D., et al., 2021. Development of perovskite oxide-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Small* 17, 2101605.
- [3] Aligholivand, M., Shaghghi, Z., 2025. Sulfonated reduced graphene oxide encapsulated perovskite-type ErCoFe oxide nanoparticles for efficient electrochemical water oxidation. *Dalton Transactions* 54, 2366-2385.
- [4] Shahabuddin, S., et al., 2016. Synthesis of polyaniline-coated graphene oxide@ SrTiO₃ nanocube nanocomposites for enhanced removal of carcinogenic dyes from aqueous solution. *Polymers* 8, 305.
- [5] Eskandari, N., et al., 2019. Preparation of a new magnetic and photo-catalyst CoFe₂O₄-SrTiO₃ perovskite nanocomposite for photo-degradation of toxic dyes under short time visible irradiation. *Composites Part B: Engineering* 176, 107343.
- [6] Hanna, F. F., Ibrahim, P. N., Hannora, A. E., 2022. Mechanochemical synthesis of soft ferromagnetic perovskite lanthanum strontium manganite (La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃). *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 11, 053002.
- [7] Jia, L., Yan, X., Chen, X., 2003. Growth of semiconducting Nd₂CuO₄ and as-grown superconductive Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-δ} single crystals. *Journal of Crystal Growth* 254, 437-442.
- [8] Padervand, M., et al., 2019. Photochemical degradation of the environmental pollutants over the worm-like Nd₂CuO₄-Nd₂O₃ nanostructures. *Nano-Structures & Nano-Objects* 18, 100258.

بررسی خصوصیات انتقالی-کوانتومی در تک کریستال های 2H-TaSe_2

سید محمد علی رادمنش^{*۱}

۱- هیئت علمی، پژوهشکده فوتونیک و فناوری های کوانتومی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، تهران، ایران
*Corresponding author, email: radmanesh@ut.ac.ir

چکیده

در این تحقیق ما نشان می دهیم که ویژگی های مغناطش- کوانتومی تک کریستال های 2H-TaSe_2 توسط سرکوب موج دانسیته ی بار و ارتقای دمای ابر رسانایی در حد $T_c=2.32\text{K}$ با استفاده از عنصر Pt در نقش آلاینده در مقدار ۱ درصد اتمی می تواند اصلاح شود. غالب شدن گذار موج دانسیته بار در دمای حدود 100K که با رفتار غیر فلزی همراه است، هنگامی که خصوصیات مغناطش- مقاومتی در جهت محور c اندازه گیری شود، نسبت به کریستال میزبان بدون حضور اتم های Pt که در آن علیرغم وجود ناهمسانگردی عمده میان جهت درون صفحه ای ab و c همچنان رفتار فلزی حاکم است، بنیانگر تغییر چشمگیر سطح فرمی کریستال های 2H-TaSe_2 با ورود اتم های Pt و قرار گرفتن آن در بین لایه های Se-Ta-Se با پیوند ضعیف و اندروالس است که با اهدای الکترون های خود باعث ارتقای پدیده های انتقال کوانتومی و کاهش برهم کنش الکترون- فونون در ساختار شبکه هگزاگونال شده و در نهایت دمای بحرانی گذار به حالت مایزنر بیش از ۱۷ برابر افزایش می یابد.

کلیدواژه ها: ابر رسانایی، محدود شونده گی برهم کنش الکترون- فونون، استقرار ضعیف الکترونی، سطح فرمی

Quantum-Transport Features in 2H-TaSe_2 Single Crystals

Seyed Mohammad Ali Radmanesh

¹ Photonics and Quantum Technologies Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran, E-mail address: radmanesh@ut.ac.ir

Abstract

In this work, we report on the magneto-transport properties of the Pt doped 2H-TaSe_2 single crystals. A dramatic enhancement of superconducting $T_c=2.32\text{K}$ almost 17 times the host TaSe_2 as well as a peculiar nonmetallic behavior along c-axis is indicative of the modified electronic features of the hexagonal crystal lattice by the Pt donated electrons. This causes the destruction in the nesting of the Fermi surface and suppresses the charge density wave (CDW) order as a competing agent with superconductivity. The disorder due to the ballistic motion of the electrons is attributed to the diminished electron-phonon coupling in the 2H-TaSe_2 crystalline structure when doped by the Pt atoms. Thus, the less phonon contribution in the electronic features leads to the tremendous strengthening of the Meisner state.

Keywords: Superconductivity, Electron-Phonon Coupling, Weak Localization, Fermi Surface

۱- مقدمه

امروزه به خوبی مشخص شده است که ترکیبات حاوی فلز واسطه و عنصر کالکوجن با فرمول عمومی MX_2 (M نماینده فلز واسطه همچون Ta, Mo, V و نظایر آن و X عنصر کالکوجن که می تواند S, Se یا Te باشد) با دارا بودن ویژگی های متمایزی همچون ساختار کریستالی شبه دوبعدی برآمده از پیوند کوالانت قوی درون صفحه ای X-M-X و پیوند ضعیف و اندروالس X-X میان صفحات حاوی عنصر کالکوجن می توانند به ظهور جنبه های الکترونیکی منحصر به فردی منجر شوند [1-4]. در ساختار شبکه هگزاگونال ترکیب $TaSe_2$ عنصر واسطه ی Ta به صورت یک منشور سه وجهی با عنصر کالکوجن Se در تماس است، هرچند که در حالت کلی تماس میان این عناصر ممکن است به صورت همسایگی در هرم های شش گوشه نیز باشد. حضور صفحات متوالی حاوی عنصر واسطه و کالکوجن به صورت متوالی در ساختار کریستالی با فرمول MX_2 به بروز ویژگی چند نوعی^{۳۶} در این ترکیبات می انجامد که در آن ساختار کریستالی ثابت بوده اما تعداد تکرار صفحات حاوی کالکوجن متفاوت است. به عنوان نمونه چند نوعی های 2H, 4H, 3R و 1T با کنترل پارامترهای رشد می توانند در ترکیب $TaSe_2$ مجال تشکیل شدن پیدا کنند [5,6]. این امر فرصتی کم نظیر برای تنظیم خصوصیات انتقالی-کوانتومی^{۳۷} در این ترکیبات بوجود می آورد، زیرا که با افزایش توالی صفحات در ساختار کریستالی برهم کنش الکترونیکی صفحات افزایش یافته که این امر گاف انرژی کوچکتري را بدنبال خواهد داشت. در چند نوعی پایه $2H-TaSe_2$ مشخص شده است که حالت های کوانتومی موج دانسیته ی بار همتراز^{۳۸} و ناهمتراز^{۳۹} به ترتیب در دماهای 90K و 123K که با رفتار فلزی همراه است رخ داده که در نهایت با گذار به حالت ابر رسانایی در دمای $T_c = 0.133K$ همراه خواهد بود [7-9]. شایان توجه است که حالت های موج دانسیته بار و ابر رسانایی^{۴۰} به طور خاص تحت عنوان ناپایداری های ضعیف در سطح فرمی^{۴۱} انگاشته می شوند که ناشی از جفت شوندگی الکترون - فونون^{۴۲} است. در مورد ترکیب $2H-TaSe_2$ با گروه فضایی $P6_3/mmc$ بررسی ها نشان داده که همکاری و در مواردی رقابت میان نظم موج دانسیته بار و ابر رسانایی نقش عمده ای در تعیین ویژگی های الکترونیکی چند نوعی های 2H و 3R ایفا می کند [10-12]. با این وجود در ترکیبات حاوی دو عنصر کالکوجن و فلز واسطه به صورت استوکیومتری ویژگی های ابر رسانایی هنوز تا درک کامل فاصله دارند که بدلیل حالت پایه نظم موج چگالی بار پیچیده و درگیری چندین باند 4d و یا هیبریدی از 4d و باند قطبی p از سطوح فرمی مختلف است. چنین جنبه های منحصر به فردی امکان ظهور ابر رسانایی غیر متعارف را در این ترکیبات افزایش می یابد [12-14].

در این کار ما نشان می دهیم که آلایدن ترکیب پایه $2H-TaSe_2$ با تنها یک درصد اتمی Pt به افزایش شگفت انگیز دمای بحرانی ابر رسانایی و همچنین رفتار غیر فلزی خواص انتقالی کوانتومی تحت میدان در جهت خارج صفحه ای بر خلاف ترکیب پایه منجر می شود. از طرف دیگر بررسی خواص انتقالی تحت میدان در مقادیر بالاتر و پایین تر از دمای بحرانی گذار به ابر رسانایی نشان دهنده ی رقابت پاد استقرار ضعیف با ابر رسانایی در تعیین خصوصیات الکترونیکی ترکیب $2H-TaSe_2$ آلایده شده با Pt است.

^{۳۶} Polytypism
^{۳۷} Quantum-Transport Properties
^{۳۸} Commensurate Charge Density Wave (CCDW)
^{۳۹} Incommensurate Charge Density Wave (ICDW)
^{۴۰} Superconductivity
^{۴۱} Fermi Surface
^{۴۲} Electron-Phonon Coupling

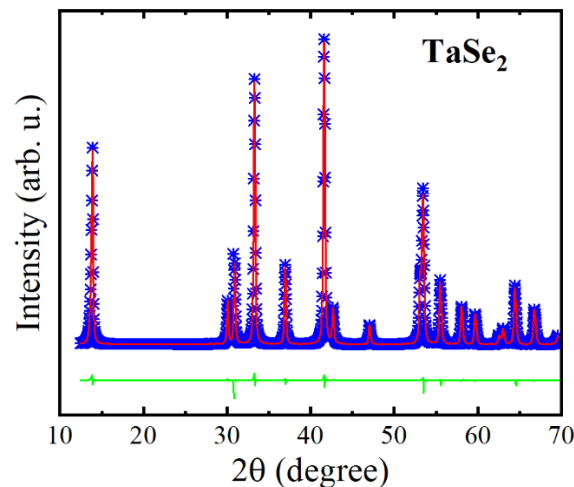
۲- مواد و روش‌ها

تک کریستال‌های بالک 2H-TaSe_2 آلاینده شده با Pt در حد یک درصد اتمی با ابعاد در حد یک سانتی متر با استفاده از روش انتقال بخار شیمیایی^{۴۳} تولید شدند که بدین منظور مقادیر استوکیومتری از پیش سازنده‌ها با یکدیگر مخلوط شدند. سپس در یک کوره ی تیوبی از جنس کوارتز تحت خلا و بسته در دمای 900°C به مدت 4 روز قرار گرفتند تا در اثر واکنش‌های حالت جامد پودر اولیه ترکیب موردنظر بدست آید. تک کریستال‌های صفحه‌ای با بزرگی یک سانتی متر با استفاده از گرادیان دمایی در یک کوره دو منطقه‌ای با منطقه ی گرم در حد 950°C و منطقه ی سرد جهت رشد در دمای 830°C حاصل شد. ساختار و خلوص فازی ترکیب با استفاده از پراش پرتو ایکس و آنالیز ریتولد بدست آمد. خواص مغناطش-انتقالی کوانتومی ترکیب نیز جهت بررسی در دماها و میدان‌های مغناطیسی متنوع برای مطالعه اندازه گیری شد.

۳- بحث

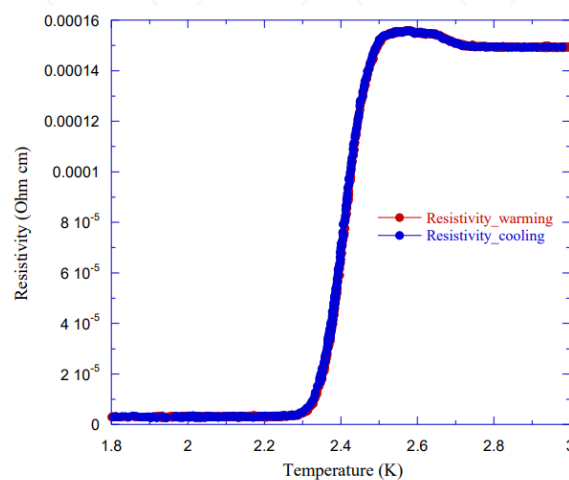
در شکل ۱ الگوی پراش پرتو X مربوط به ترکیب TaSe_2 به همراه تصفیه ی پیک‌های ظاهر شده توسط آنالیز ریتولد نشان داده شده است. نتایج نشان دهنده ی تطبیق کامل پیک‌ها با چند نوعی 2H است که این امر بیانگر حفظ چند نوعی پایه 2H با ورود عنصر آلاینده Pt به درون ساختار است. از طرف دیگر وجود تنها پیک‌های مربوط به مراتب پراش (002) در الگوی ارائه شده بیانگر کیفیت بالای تک کریستال و ویژگی ذاتی تورقی ساختار است که به ایجاد شبکه شبه دوبعدی منجر می‌شود. شکل ۲ تغییرات مقاومت خارج از صفحه در جهت محور c را به عنوان تابعی از دما نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار نمایان است افت شدید مقاومت در دمای تقریبی $T_c = 2.32\text{K}$ مشاهده می‌شود که بر گذار ترکیب از حالت نرمال به حالت مایزنر^{۴۴} دلالت دارد. از طرف دیگر حوالی دمای بحرانی و کمی بالاتر از آن با کاهش دما مقاومت افزایش می‌یابد که در هر دو فرایند گرمایش و سرمایش به وضوح دیده می‌شود. در اینجا استقرار ضعیف الکترون با ارتقای مقاومت در مسیر پیمایش توسط یک جفت الکترون در تلاش به حفظ موج دانسیته بار بوده و با گذار به حالت به ابر رسانایی در تقابل است. از طرف دیگر در شکل ۳ تغییرات مقاومت در جهت c در محدوده ی دمایی 20mK تا 300K حاکی از رفتار نامعمول غیرفلزی در این ترکیب است. این درحالی است که در ترکیب مرجع 2H-TaSe_2 بدون حضور عنصر Pt علیرغم وجود ناهمسانگردی زیاد در ساختار کریستالی در جهت c نیز مقاومت همچنان رفتار فلزی دارد که این امر در تعارض آشکار با نتایج حاضر است. اما به صورت جالب توجه نواحی گذار به حالات کوانتومی موج دانسیته بار هم تراز و غیر هم تراز همچنان در دماهای به ترتیب 90K و 130K قابل مشاهده است که نشان دهنده ی دوام این حالت است.

^{۴۳}Chemical vapor transport method
^{۴۴}Misner State

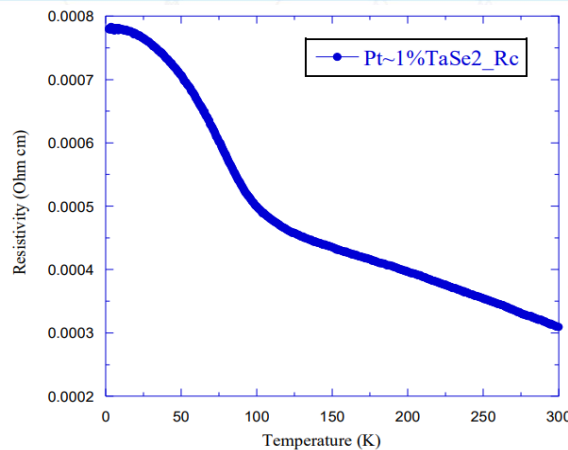


شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس تک کریستال TaSe₂ آلاینده شده با Pt در حد یک درصد اتمی به همراه آنالیز ریتولد برای تصفیه پیک ها که تطابق با چند نوعی 2H را به خوبی نشان می دهد.

برای توضیح این پدیده باید به گسترش ساختار لایه ای 2H ترکیب با ورود عناصر Pt که با افزایش قابل توجه پارامتر c شبکه ناشی از پیوند ضعیف و اندروالسی است متوسل شویم. این امر در دماهای بالاتر از دمای گذار به کاهش مشارکت موثر فونون در ویژگی های انتقالی منجر می شود [9]. در حقیقت ساختار لایه ای ترکیبات حاوی کالکوجن مضاعف و فلز واسطه فاصله ی مراودات الکترونیکی کاهش می یابد که نقش عنصر Pt در کمرنگ نمودن پیوند ضعیف بین لایه ای و اندروالسی قابل ملاحظه است. بنابراین در این شرایط جفت شوندگی الکترون - فونون کمتری برای موازنه نمودن حالت های الکترونی رقیب در همسایگی موج دانسیته بار وجود خواهد داشت. می توان مشاهده کرد که در دماهای پایین تر رفتار غیرفلزی خارج صفحه ای که به یاری موج دانسیته بار می آید، پر رنگ تر است [11].

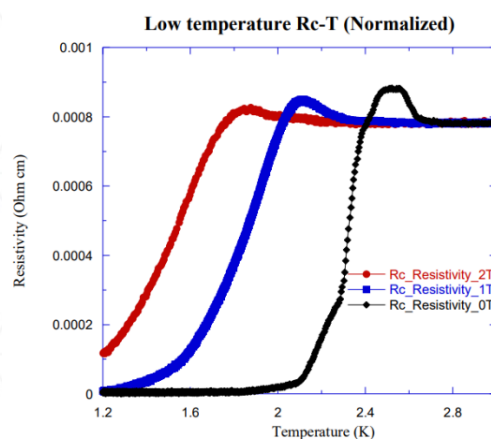


شکل ۲. تغییرات مقاومت در تک کریستال های 2H-TaSe₂ آلاینده شده با Pt به عنوان تابعی از دما در دو فرایند سرمایش و گرمایش که رقابت حالت استقرار ضعیف با ابر رسانایی را بوضوح نشان می دهد.



شکل ۳. نمودار تغییرات مقاومت خارج از صفحه در گستره ی دمایی فوق پایین تا دمای اتاق که رفتار نامعمول غیر فلزی را در اثر کاهش پراش فونون با ورود عنصر آلاینده ی Pt در شبکه میزبان 2H-TaSe₂ نشان می دهد.

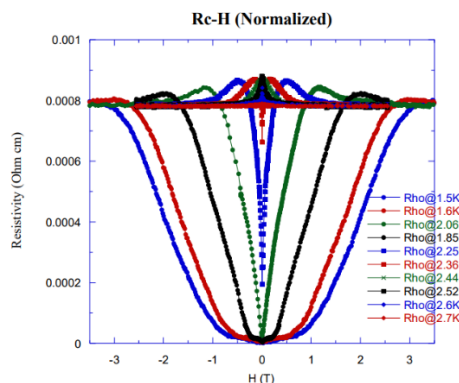
تغییرات مقاومت خارج از صفحه در جهت محور C بر حسب مقادیر مختلف میدان مغناطیسی در شکل ۴ نشان داده شده است. بر اساس رابطه ی لورنتز با اعمال میدان مغناطیسی بدلیل انحراف شار مغناطیسی از جهت حرکت الکترون در منطقه ی نفوذی و یا بالیستیک مقاومت - مغناطش در اثر نیروی ظاهر شده افزایش می یابد. همان طور که دیده می شود در میدان های بزرگتر منحنی انتقال - مغناطش به سمت چپ در دماهای پایین تر جابجا می شود که این امر بر کاهش دمای بحرانی ابر رسانایی ناشی از سرکوب حرکت بالیستیک الکترون دلالت می کند. با این حال در مورد حالت استقرار ضعیف که ناشی از نظم موج دانسیته بار در ناحیه ی نفوذی است، نیز روند مشابهی دیده می شود، به نحوی که میدان بزرگتر باعث کاهش این حالت گذار در اثر تخریب نظم می شود. بنابراین می توان نتیجه گرفت که تاثیر بارز اعمال میدان تضعیف کلی فرایندهای انتقال - کوانتوم در ترکیب است [12].



شکل ۴. الف تصاویر یک ورقه از ساختارهای Nb₃SiTe₆ ب یک سطح هم پتانسیل از توزیع الکترونی فضایی مربوط به صفحه ی Nb/Si. سلول واحد در تصویر با مستطیل سیاه مشخص شده است.

به منظور تحقیق بهتر موضوع از اندازه گیری مغناطو- مقاومت در بازه ی دمایی و میدانی گسترده تر برای حصول اطمینان از روند ذکر شده استفاده می کنیم که در شکل ۵ قابل مشاهده است. در دماهای پایین تر از دمای بحرانی T_c= 2.32K با مغناطو- مقاومت منفی مواجه هستیم که هرچه دما کمتر شود گستره و میزان آن افزایش می یابد که بیانگر تاب آوری بیشتر پدیده های انتقالی - کوانتومی در حالت حرکت بالستیک است. از سوی دیگر در دماهای بالاتر از دمای بحرانی با افزایش دما از میزان حالت استقرار ضعیف کاسته می شود که نشان دهنده ی تاثیر مشهود نوسانات حرارتی در تخریب حرکت الکترون در

ناحیه ی نفوذی است. همچنین به عنوان یک قاعده ی کلی در هر دو ناحیه ی نفوذی و بالیستیک افزایش دما و اعمال میدان باعث تخریب و کاهش گستره ی جنبه های الکترونیکی ساختار کریستالی می شود.



شکل ۵. نمودار مغناطو- مقاومت خارج از صفحه در جهت عمود بر رشد تک کریستال $2H-TaSe_2$ آلاینده شده با Pt: انتقال مغناطو- مقاومت در هر دو ناحیه مثبت و منفی اندازه گیری شده است.

۴- نتیجه گیری

رقابت میان حالت ابر رسانایی با استقرار ضعیف الکترونی در تک کریستال های $2H-TaSe_2$ آلاینده شده با یک درصد اتمی Pt با اندازه گیری مغناطو-مقاومت در جهت عمود بر رشد تک کریستال محرز شد که در آن دمای بحرانی ابر رسانایی در حد ۱۷ برابر بالاتر از ترکیب میزبان است. همچنین تابع دمایی مقاومتی رفتار نامعمول غیر فلزی را در بازه ی دمایی گسترده تا دمای محیط نشان می دهد که در آن حالت های گذار به موج دانسیته بار همتراز و ناهمتراز در ناحیه ی نفوذی حاکم است. این پدیده های منحصر به فرد به کاهش پراش فونون در اثر ورود عنصر Pt در شبکه کریستالی هگزاگونال و در نتیجه کاهش برهم کنش میان لایه های X-M-X دارای پیوند ضعیف و اندروالس با از دست رفتن جفت شوندگی الکترون - فونون مرتبط است که می تواند ناشی از ابر رسانایی غیر متعارف در این ترکیب به شمار آید.

۵- تقدیر و تشکر

همکاری و مساعدت گروه پژوهشی فوتونیک همچنین پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای در تهیه مقاله مورد قدردانی می باشد.

۶- مراجع

- [1] A. Soumya Narayanan, et al., (2013) Quantum phase transition from triangular to stripe charge order in $NbSe_2$, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 110 (5), 1623–1627.
- [2] V. Vescoli, L. Degiorgi, H. Berger, L. Forro, (1998) ' Dynamics of correlated two-dimensional materials: the $2H-TaSe_2$ case, Phys. Rev. Lett. 81, 453–456.
- [3] B. Ruzicka, L. Degiorgi, H. Berger, R. Gaal, ' L. Forro, (2001) ' Charge dynamics of $2H-TaSe_2$ along the less conducting c-axis, Phys. Rev. Lett. 86, 4136–4139.
- [4] K.I. Yokota, G. Kurata, T. Matsui, H. Fukuyama, (2000), Superconductivity in the quasi-two-dimensional conductor $2H-TaSe_2$, Phys. B 284–288, 551–552.
- [5] Karvonen, J. T. & Maasilta, I. J. (2007) Influence of phonon dimensionality on electron energy relaxation. Phys. Rev. Lett. 99, 145503.
- [6] DiTusa, J. F., Lin, K., Park, M., Isaacson, M. S. & Parpia, J. M. (1992) Role of phonon dimensionality on electron-phonon scattering rates. Phys. Rev. Lett. 68, 1156–1159.
- [7] Tienda-Luna, I. M. et al. (2013) Effect of confined acoustic phonons on the electron

- mobility of rectangular nanowires. Appl. Phys. Lett. 103, 163107.
- [8] Lin, J. J. & Bird, J. P. (2002) Recent experimental studies of electron dephasing in metal and semiconductor mesoscopic structures. J. Phys. Condens. Matter 14, R501.
- [9] Y. Liu, et al., (2016) Nature of charge-density-wave and superconductivity in 1T-TaSe_{2-x}Te_x, Phys. Rev. B 94, 041531.
- [10] E. Morosan, et al., (2006) Superconductivity in Cu_xTiSe₂, Nat. Phys. 2, 544.
- [11] Lijun Li, et al., (2017) Superconducting order from disorder in 2H-TaSe_{2-x}S_x, npj. Quantum Mater. 11, 1–7.
- [12] D.C. Freitas, et al., (2016) Strong enhancement of superconductivity at high pressures within the charge-density-wave states of 2H-TaS₂ and 2H-TaSe₂, Phys. Rev. B 93, 184512.
- [13] H. Luo, et al., (2015) Polytypism, polymorphism, and superconductivity in TaSe_{2-x}Te_x, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 112 (11), E1174–E1180.
- [14] F. Dyson, (2004) A meeting with Enrico Fermi, Nature 427, 297.

آنالیز نحوه ی قرارگیری اتم های آلایند Pt در شبکه ی تک کریستال TaSe_2 با استفاده از روش ریتولد

سید محمد علی رادمنش^{۱*}

۱- هیئت علمی، پژوهشکده فوتونیک و فناوری های کوانتومی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، تهران، ایران

*Corresponding author, email: radmanesh@ut.ac.ir

چکیده

در تحقیق حاضر تک کریستال های میزبان TaSe_2 با استفاده از روش شیمیایی بخار انتقالی تولید شدند و اتم های دوپنت Pt به ترتیب در مقادیر ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ تا ۱۸ درصد اتمی به شبکه اضافه شدند. نتایج حاصله ساختار لایه ای با درجه بلورین بالا و چند نوعی 2H را در همه ی نمونه ها نشان داد که حاکی از حفظ ساختار کریستالی شبکه میزبان صرف نظر از مقدار اتم دوپنت Pt است. از طرف دیگر آنالیز ریتولد ثابت نمود که پارامترهای a و c شبکه ی ساختار لایه ای TaSe_2 هر دو با افزودن عنصر دوپنت Pt به شبکه در تمام مقادیر افزایش می یابند. این امر نشان می دهد که عنصر دوپنت Pt عمدتاً در فضای مابین لایه های دارای صفحه ی هگزاگونال که بصورت واندر والس به یکدیگر متصل هستند، در مکان های تتراهدرال و اکتاهدرال وارد می شود.

واژگان کلیدی: ساختارهای دو بعدی، چند نوعی، آنالیز ریتولد، گاف واندرالس، هم لایه شدن در ساختار

Analysis of Pt Intercalated 2H-TaSe_2 Single Crystals

Seyed Mohammad Ali Radmanesh^{1*}

¹ Photonics and Quantum Technologies Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran, E-mail address: radmanesh@ut.ac.ir

Abstract

In this work, high quality TaSe_2 single crystals with Different amounts of Pt atoms were grown by a chemical vapor transport method. The Powder and single crystal X-ray diffraction were conducted to investigate the phase purity and structural characterization of as grown samples. The results using Rietveld analysis in conventional as well as quantum transfer Q parameter modes confirmed the 2H-TaSe_2 in all samples with constantly increased of a and c unit cell parameters. This is firm evidence that the Pt atoms are intercalated in the host compounds successfully rather than being substituted by the Ta atoms in the crystalline structure. Thus, the dominant intercalation by occupying the tetrahedral and octahedral sites between the TaSe_2 slabs will fill the van der wall gaps which further generate disorder in the lattice. This is a promising scenario to enhance electronic features of the 2H-TaSe_2 single crystals.

Keywords: 2D Structures, Polytypism, Rietveld analysis, Van der Walls gap, Intercalation by Pt atoms

۱- مقدمه

ترکیبات دارای فلزات واسطه و عناصر کالکوجن^{۴۵} با دارا بودن خواص الکترونیکی منحصر به فرد در دهه های اخیر به صورت گسترده مورد مطالعه قرار گرفته اند که این خصوصیات به طور عمده از ساختار با بعدیت پایین^{۴۶} نتیجه می شود. به طور عمومی این سیستم ها دارای ساختار لایه ای بوده که در فرمول مشخصه ی MX_2 دارای اشتراک هستند. در این فرمول M، نماینده اتم فلز واسطه (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Re) بوده و X یک اتم کالکوجن (S, Se, Te) است. در این ترکیبات هر لایه از صفحه ی فلز واسطه هگزاگونال تشکیل شده در بین دو صفحه ی کالکوجن مشابه قرار گرفته و پیوند بین لایه های تشکیل دهنده ی ساختار از نوع ضعیف واندروالس میان عناصر کالکوجن به صورت X-X است. از طرف دیگر در درون لایه ها آنها با پیوند قوی X-M-X به هم اتصال یافته اند که ایجاد یک ساختار دو بعدی می نماید، در حالی که عنصر M به صورت هرمی تریگونال و یا اکتاهدرا^{۴۷} با کالکوجن X در همسایگی قرار دارد [1-6]. تحقیقات نشان داده است که بسیاری از این ترکیبات دارای امواج دانسیته ی بار^{۴۸} هستند که با پدیده ی ابر رسانایی در رقابت است هرچند که در برخی موارد همسویی این دو پدیده نیز مشاهده شده است. از طرف دیگر وجود خاصیت پلی مورفسم^{۴۹} در یک ماده می تواند به ظهور خصوصیات فیزیکی فوق العاده متفاوتی منجر شود [7-10]. ترکیب $TaSe_2$ در میان ترکیبات TMDCs دارای درجه ی بالایی از پدیده ی پلی مورفسم است. با این وجود در چند نوعی ها^{۵۰} که در آنها هندسه ی لایه ی ساختاری در سلول واحد ثابت است اما تعداد لایه ها در یک توالی تغییر می کند، مطالعات تغییرات خواص کمتری صورت گرفته است. چند نوعی $2H$ (H نماینده ی ساختار هگزاگونال) از $TaSe_2$ که به صورت $2H-TaSe_2$ شناخته می شود در سال های اخیر به عنوان یک ماده ی مرجع توجه زیادی را به خود جلب نموده است [11-13]. در این چند نوعی گذار از موج دانسیته ی بار ناهمتر^{۵۱} به موج دانسیته ی بار هم تراز^{۵۲} در دمای 90K گزارش شده که در نهایت به ابر رسانایی در دمای نسبتا پایین 0.15K می انجامد. مطالعات اخیر نشان داده است که با جایگزینی و یا دوپینگ هدفمند در ساختار می توان علاوه بر گذار از یک چند نوعی به انواع دیگر دماهای مشخصه $ICDW$ ، $CCDW$ و ابر رسانایی T_c را تغییر داد و بهبود بخشید [14,15]، به طوریکه جایگزینی Te با Se در چند نوعی $3R$ در حد ۳۵ درصد به افزایش دمای بحرانی ابر رسانایی در حد $T_c=2.4K$ منتهی می شود [16]. در چند نوعی $2H$ پس از هر دو لایه ساختار کریستالی تکرار می شود و این چند نوعی بر خلاف $3R$ پایدار است، در نتیجه مطالعات بیشتری بر روی آن انجام گرفته است. ترکیبات TMDCs ضروری است. سنتز چند نوعی های $2H$ و $3R$ در مطالعات صورت گرفته گزارش شده است. در یک بررسی مشخص شد که تنها افزودن عنصر Te به میزان ۲ درصد اتمی می تواند منجر به بروز چند نوعی $3R-TaSe_2$ با تناوب ساختاری سه لایه ی رومبوهدرال در سلول واحد هگزاگونال با گروه فضایی $P6_3/mmc$ شود [17,18]. در این بررسی اثرات دوپینگ عنصر Pt در یک رنج وسیع ترکیبی در تک کریستال های $2H-TaSe_2$ را مورد مطالعه قرار می دهیم. برای این منظور ابتدا جهت تصفیه ی اولیه پیک ها و به منظور حذف وابستگی به زاویه ی پراش صفحات از پارامتر انتقال مومنتوم Q استفاده نموده و سپس آنالیز ریتولد را بر الگوی مورد نظر در تمامی مقادیر Pt انجام می دهیم و نحوه ی توزیع این عنصر را در شبکه فضایی $2H-TaSe_2$ و به تبع آن تغییرات پارامترهای a و c ساختار را

^{۴۵} (TMDCs) Transition Metal Dichalcogenides

^{۴۶} Low Dimensionality

^{۴۷} Trigonal or Octahedral Pyramids

^{۴۸} Charge Density Wave (CDW)

^{۴۹} Polymorphism

^{۵۰} Polytypes

^{۵۱} Incommensurate Charge-Wave Density (ICDW)

^{۵۲} Commensurate Charge-Wave Density (CCDW)

در مقادیر متفاوت Pt محاسبه می کنیم تا از آنجا مشخصات ساختاری هر سلول واحد TaSe₂ همانند ضخامت هر تیغه^{۵۳} و گاف و اندروالس مربوط به آن را بدست آوریم.

۲- مواد و روش‌ها

تهیه ی تک کریستال: در این تحقیق سنتز تک کریستال های Pt_xTa_{1-x}Se₂ با استفاده از روش شیمیایی انتقال بخار^{۵۴} انجام پذیرفت. در ابتدا مقادیر استوکیومتری مناسب از Ta, Pt, و Se با خلوص 99.999 درصد اتمی با یکدیگر مخلوط شده و سپس مواد اولیه در یک بوتله کوآرتز وکیوم شده و آب بندی شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ روز نگه داشته شدند تا پودر اولیه در اثر واکنش های حالت جامد^{۵۵} بدست آید. در مرحله بعد پودر اولیه در یک کوره با گرادیان دمایی دارای دو منطقه ی گرم در دمای ۹۵۰ درجه ی سانتی گراد و منطقه ی سرد یا مرجع در دمای ۸۳۰ درجه ی سانتی گراد جهت رشد تک کریستال ها قرار داده شد که در آن از ایوداین^{۵۶} به عنوان عامل انتقال استفاده شده است که در آن ۵۰ میلی گرم از آن با یک گرم از پودر اولیه ی Pt_xTa_{1-x}Se₂ در بوتله با یکدیگر مخلوط شده اند. با این روش تک کریستال های صفحه ای به بزرگی یک سانتی متر بدست آمدند. در ادامه ماهیت و خلوص فازی نمونه ها توسط پراش پرتوی ایکس پودری مدل (Rigaku; Cu K_α) (Radiation, graphite diffracted beam, monochromator) معین شد. پارامترهای سلول واحد و مختصات Z مکان های اتمی Pt به عنوان تنها متغیر ساختاری توسط بسته ی پراش FULLPROF از داده های مربوط به پراش پرتوی X پودری توسط روش ریتولد تصفیه شد. همچنین ساختار چند نوعی در گستره ی ترکیبی با استفاده آنالیز پراش پرتوی X تک کریستال تعیین شد که برای آن تک کریستال ها از نمونه ها انتخاب شده و سپس بر روی نوک های فیبرهای شیشه ای مانت شد و داده های مربوط به شدت با استفاده از یک دستگاه مدل Bruker Apex II diffractometer with Mo radiation جمع آوری گردید. پس از اصلاح سازی اثرات مربوط به قطبیت و نیروی لورنتز ساختار کریستالی با روش حداقل مربعات F² بدست آمد.

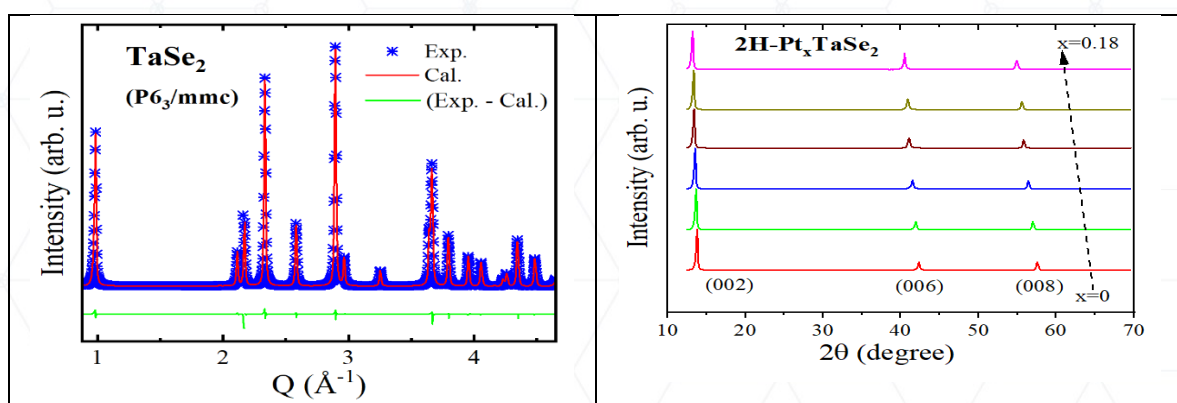
۳- بحث

در اینجا برای روشن شدن بهتر فرایند به توضیح آنالیز ریتولد می پردازیم. به عنوان معمول ترین تکنیک تصفیه ی الگوی پراش پودری پرتو ایکس، آنالیز ریتولد از یک رهیافت غیرخطی حداقل مربعات برای تصفیه ی پروفایل خطی تئوری بهره می گیرد تا سرانجام با پروفایل اندازه گیری شده ی تجربی منطبق^{۵۷} شود. وجه تمایز ویژه ی آنالیز ریتولد نسبت دیگر روش ها این است که می تواند جهت تشخیص انعکاس های عمیقا روی هم واقع شده^{۵۸} مورد استفاده قرار گیرد. باید در نظر داشت که تنها مقیاس مستقل از روش اندازه گیری و طول موج بکار رفته در واحدهای فضای معکوس بوده^{۵۹} که انتقال اندازه حرکت^{۶۰} نیز نامیده می شود و به صورت ذیل تعریف می شود:

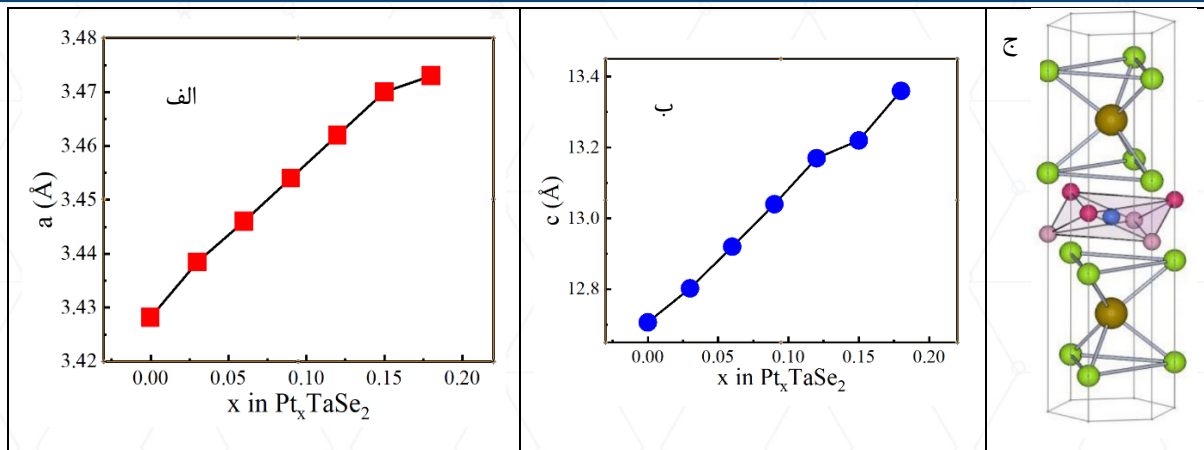
$$Q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda} \quad (1)$$

Slab^{۵۲}
Chemical Vapor Transport Method^{۵۴}
Solid State Reactions^{۵۵}
Iodine^{۵۶}
Fitting^{۵۷}
Strongly Overlapping Reflections^{۵۸}
Reciprocal Space Units^{۵۹}
Momentum Transfer^{۶۰}

آنالیز ریتولد با داشتن قابلیت تعیین ابعاد سلول واحد، مقادیر کمی فازها، اندازه ی کریستال ها، مختصات اتمی، وجود بافت، تهی جای و کرنش در ساختار، تنها نیازمند مشخص نمودن مدل ساختار کریستالی است. گراف همتای پراش پرتوی ایکس پودری بر حسب پارامتر انتقال اندازه حرکت در دمای 300K در شکل ۱ سمت چپ قابل مشاهده است. در اینجا نیز گراف نماینده انطباق عالی پروفایل تئوری حساب شده را با داده های بدست آمده بخوبی نشان می دهد. الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های تک کریستال در مقادیر آلایندگی متفاوت با Pt که در آن $0 \leq x \leq 0.18$ است در سمت راست به تصویر کشیده شده است. همان طور که از گراف ها پیداست، تنها انعکاس های از مرتبه های متفاوت پراش (001) در پیک ها وجود دارد که این موضوع درجه کریستالین عالی نمونه ها را تایید می کند. با دقت در این نمودار مشخص می شود که در مقادیر بالاتر آلایندگی با Pt پیک های مربوطه به زوایای پراش کمتر در سمت چپ شیفت پیدا می کنند، این امر نمایانگر افزایش حجم سلول واحد است. نحوه ی دگرگونی پارامترهای a و c ساختار شبکه ی هگزاگونال 2H-TaSe₂ بر حسب میزان آلایندگی با Pt که از فرایند انطباق با الگوهای پراش پودری به دست آمده به ترتیب در شکل های ۲ ب و ج نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود پارامترهای a و c هر دو به طور مداوم با افزایش مقدار Pt زیاد می شوند که بر افزایش حجم سلول واحد صحت می گذارد و با داده های حاصله از نمونه های تک کریستال در توافق است. در اینجا می توانیم این نکته ی مهم را مورد بررسی قرار دهیم که اتم های آلایندگی Pt چگونه در ساختار شبکه ی سلول واحد 2H-TaSe₂ جای می گیرند. افزایش توامان پارامترهای a و c با افزایش هدفمند مقادیر آلایندگی Pt در ساختار نشان دهنده ی میان لایه شدن^{۶۱} اتم های Pt به صورت ترجیحی در ساختار شبکه ی سلول واحد 2H-TaSe₂ است بجای اینکه به صورت جانشینی با عنصر Sn در ترکیب میزبان قرار گیرند. با میان لایه شدن اتمها بدرون گاف های واندروالس انتظار می رود که سلول واحد متورم شود. در مقام مقایسه مشخص می شود که پارامترهای a و c در ترکیب PtSe₂ به ترتیب بزرگتر و کوچکتر از مقادیر مربوطه برای 2H-TaSe₂ هستند. بنابراین می توان گفت در صورتی که یون های Pt تا حدی جانشین یون های Ta شوند، پارامترهای شبکه TaSe₂ به صورت مقادیر a کمتر و c بیشتر خواهد بود. اما این امر در تعارض با نتایج تحقیق حاضر است. در نتیجه فرایند جانشینی اتم های Pt برای Ta در شبکه نامحتمل است. دلیل این موضوع به کوچکتر بودن اندازه ی یون ($r_{Pt^{+}} = 56pm$) نسبت به Ta ($r_{Ta^{4+}} = 82pm$) مربوط است که به سود فرایند میان لایه شدن است. بنابراین براساس این یافته ها می توان انتظار داشت که یون های Pt به طور عمده میان لایه های شبکه با پیوند واندروالس جای خواهند گرفت (شکل ۲ ج) [19,20].



شکل ۱. (سمت چپ): نمودار پراش پرتو ایکس پودری بر حسب پارامتر انتقال اندازه حرکت در دمای 300K. (سمت راست): نمودارهای پراش پرتو ایکس نمونه های تک کریستال 2H-Pt_xTaSe₂: جابجایی پیک های انعکاس بیانگر افزایش حجم سلول واحد است.



شکل ۲. الف. تغییرات پارامتر شبکه a با افزایش میزان Pt در ترکیب ب. تغییرات پارامتر c با افزایش میزان Pt در ترکیب ج. تصویر شماتیک نحوه ی هم لایه شدن اتم های Pt: توضیح: اتم Ta رنگ زرد، اتم Se رنگ سبز، اتم Pt در مکان تتراهدرال رنگ صورتی، اتم Pt در مکان اکتاهدرال رنگ آبی.

۴- نتیجه گیری

در این کار براساس آنالیز ریتولد الگوی جایگیری اتم های Pt در ساختار شبکه ی $2H-TaSe_2$ مورد مطالعه قرار گرفت. الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های تک کریستال در مقادیر بالاتر Pt جابجایی تمامی پیک های پراش را به سمت چپ نشان داد که بر افزایش حجم سلول واحد شبکه تاکید دارد. به صورت جالب توجه بررسی دگرگونی پارامترهای a و c ساختار شبکه ی دوبعدی افزایش مداوم هر دوی آنها را در مقادیر بالاتر Pt در ترکیب $TaSe_2$ نشان داد که این امر بر میان لایه شدن هدفمند اتم های Pt در سلول دلالت می کند. همچنین انطباق پروفایل تئوری با داده های تجربی حاصل توسط آنالیز ریتولد در همه ی مقادیر Pt حاکی از ثابت ماندن چند نوعی $2H$ است که پایداری ساختار شبکه چند نوعی را در اثر هم لایه شدن با Pt در مقادیر بالای تا حد ۱۸ درصد اتمی ثابت می کند.

۵- تقدیر و تشکر

همکاری و مساعدت گروه پژوهشی فوتونیک همچنین پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای در تهیه مقاله مورد قدردانی می باشد.

۶- مراجع

- [1] K. Rossnagel, On the origin of charge-density waves in select layered transition metal dichalcogenides, J. Phys. Condens. Matter 23 (21) (2011) 213001–213024.
- [2] T. Nakashizu, T. Sekine, K. Uchinokura, E. Matsuura, Raman, Study of charge density-wave excitations in $4Hb-TaS_2$, Phys. Rev. B 29 (1984) 3090–3095.
- [3] P. Hajiyeve, C. Cong, C. Qiu, T. Yu, Contrast and Raman spectroscopy study of single- and few-layered charge density wave material: $2H-TaSe_2$, Sci. Rep. 3 (2013) 2593–2598.
- [4] R.L. Barnett, A. Polkovnikov, E. Demler, Wei-Guo Yin, Wei Ku, Coexistence of gapless excitations and commensurate charge-density wave in the $2H$ transition metal dichalcogenides, Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 026406.
- [5] L.A. Mukhtar, et al., Tuning superconductivity and charge density wave order in $TaSe_2$ through Pt intercalation, Phys. Rev. B 107 (2023) 104510.

- [6] D. E. Bhoi, et al. Interplay of charge density wave and multiband superconductivity in 2H-Pd_xTaSe₂. Sci. Rep. 6: 24068 DOI: 10.1038/srep24068.
- [7] C. Patra, et al. Two Dimensional Multigap Superconductivity in Bulk 2H-TaSe₂. Phys. Rev. B106 (2022) 134515.
- [8] X. Zhu, et al. Single crystal growth of PtSe₂ via CuSe flux method and its large magneto-resistance. Journal of Alloys and Compounds 785 (2019) 871e874.
- [9] Y. Tymoshenko, et al. Charge-density-wave quantum critical point under pressure in 2H-TaSe₂. Communication Physics. 8 (2025) 352.
- [10] Y. Sur, et al. Enhanced superconductivity near a pressure-induced quantum critical point of strongly coupled charge density wave order in 2H-Pd_{0.05}TaSe₂. NPG Asia Materials. 17 (2025) 8.
- [11] S. Koley. Intercalation in 2H-TaSe₂ for modulation of electronic properties and electrochemical energy storage. Physica B: Condensed Matter. 669 (2023) 415312.
- [12] Brenna C. Bierman, et al. Superconducting Sn-Intercalated TaSe₂: Structural Diversity Obscured by Routine Characterization Techniques. J. Am. Chem. Soc. 147 (2025) 39093-39102.
- [13] Z. Zhang, et al. Interlayer Chemical Modulation of Phase Transitions in Two-Dimensional Metal Chalcogenides. *Molecules* (28) 2023, 959.
- [14] Wojciech R. Pudelko, et al. Probing enhanced superconductivity in van der Waals polytypes of V_xTaSe₂. Physical Review Materials 8 (2024) 104802.
- [15] Y. Wu, et al. Ion intercalation engineering of electronic properties of two-dimensional crystals of 2H-TaSe₂. Physical Review Materials 3 (2019) 104003.
- [16] H. Luo, et al. Polytypism, polymorphism, and superconductivity in TaSe₂-xTex. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 112 (2015) E1174–E1180.
- [17] M. Sidoumou, et al. X-ray diffraction and theoretical study of the transition 2H-3R polytypes in Nb_{1+x}Se₂ (0 < x < 0.1). PeerJ Inorganic Chemistry 3 (2021) e2.
- [18] R. Vogel E, et al. Two-dimensional layered transition-metal dichalcogenides for versatile properties and applications. MRS Bulletin 40 (2015) 558–563.
- [19] L. Xiao Chen, et al. Spontaneous self-intercalation of copper atoms into transition metal dichalcogenides. Science Advances 6 (2020) eaay4092.
- [20] G. Pervin R, et al. Study of transport properties in Se deficient and Fe-intercalated NbSe₂ single crystals: experiment and theory. Journal of Materials Science 55 (2020) 250–262.

لایه نشانی و مشخصه‌یابی لایه نازک دی سولفید تنگستن به روش کندوپاش RF

مونا حیدری^{۱*}، محمدباقر رحمانی^۲

۱- دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران، دانشجوی دکتری

۲- دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران، عضو هیئت علمی

چکیده

دی سولفید تنگستن (WS_2) به عنوان یکی از دی کالکوژنیدهای فلزات واسطه، به دلیل خواص نیمه‌رسانایی قابل تنظیم، پایداری بالا و کاربردهای گسترده در حوزه‌های اپتوالکترونیک، حسگرها و فوتوکاتالیست‌ها، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در این پژوهش، لایه‌های نانوساختار WS_2 با ضخامت‌های ۴۰۰ نانومتر و ۲ میکرومتر به روش کندوپاش فرکانس رادیویی (RF sputtering) بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای لایه‌نشانی شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان انتشار (FESEM) رشد عمودی نانو صفحات با مورفولوژی یکنواخت را تأیید کرد و نشان داد که با افزایش ضخامت، طول صفحات همراه با صفحات مورب چسبیده افزایش می‌یابد. نتایج پراش اشعه ایکس (XRD) وجود فاز هگزاگونال خالص را در تمام نمونه‌ها تأیید نمود. بررسی خواص نوری نیز کاهش شکاف نواری از ۲/۲ به ۱/۶ الکترون‌ولت را با افزایش ضخامت آشکار ساخت که به اثرات محدودیت کوانتومی و برهم‌کنش‌های بین‌لایه‌ای نسبت داده می‌شود. این یافته‌ها نشان‌دهنده امکان تنظیم دقیق خواص الکترونیکی و نوری WS_2 از طریق کنترل ضخامت لایه هستند و پتانسیل بالای این ماده را در کاربردهای دستگاه‌های اپتوالکترونیکی، حسگرها و فرآیندهای فوتوکاتالیستی برجسته می‌سازند.

کلیدواژه‌ها: دی سولفید تنگستن، لایه نشانی، کندوپاش رادیویی، نانو صفحات

Deposition and Characterization of Tungsten Disulfide Thin Films by RF Sputtering Method

Mona, Heidari¹; Mohammad Bagher, Rahmani²

¹ Department of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran, PhD Student & monaheidari001@gmail.com

² Department of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran, Faculty Member

Abstract

Tungsten disulfide (WS_2), as one of the transition metal dichalcogenides, has attracted considerable attention due to its tunable semiconducting properties, high stability, and wide-ranging applications in optoelectronics, sensors, and photocatalysis. In this study, nanostructured WS_2 layers with thicknesses of 400 nm and 2 μ m were deposited on glass substrates using radio frequency (RF) sputtering. Field-emission scanning electron microscopy (FESEM) images confirmed the vertical growth of nanoplatelets with uniform morphology and revealed that increasing the thickness leads to an increase in platelet length along with the attachment of obliquely oriented platelets. X-ray diffraction (XRD) results verified the presence of a pure hexagonal phase in all samples. Optical property investigations also demonstrated a reduction in the bandgap from 2.2 to 1.6 eV with increasing thickness, attributed to quantum confinement effects and interlayer interactions. These findings indicate the feasibility of precisely tuning the electronic and optical properties of WS_2 through thickness control, highlighting the high potential of this material for applications in optoelectronic devices, sensors, and photocatalytic processes..

Keywords: Tungsten Disulfide, Thin Film Deposition, Radio Frequency Sputtering, Nanoplatelet

۱- مقدمه

دی‌کالکوژناید‌های فلزات واسطه ($TMDs^{62}$)، به‌عنوان یکی از مهم‌ترین خانواده‌های مواد دوبعدی لایه‌ای، به دلیل دارا بودن مجموعه‌ای از خواص الکترونیکی، نوری، مکانیکی و شیمیایی منحصر به فرد، در دهه اخیر مورد توجه گسترده پژوهشگران در حوزه‌های مختلف علوم مواد، نانو فناوری و فیزیک حالت جامد قرار گرفته‌اند (Manzeli et al., 2017; Wang et al., 2012). این مواد خانواده‌ای از ترکیبات لایه‌ای با فرمول عمومی MX_2 هستند، که در آن M نشان‌دهنده فلز واسطه‌ای مانند مولیبدن (Mo)، تنگستن (W)، نیوبیم (Nb) یا تانتالم (Ta) و X عنصر کالکوژنی مانند گوگرد (S)، سلنیوم (Se) یا تلوریوم (Te) است (Chhowalla et al., 2013). این مواد به دلیل تنوع قابل توجه در خواص الکترونیکی، طیف وسیعی از رفتارها را بروز می‌دهند؛ از نیمرسانایی در ترکیباتی نظیر MoS_2 ، $MoSe_2$ و WS_2 ، تا رفتار فلزی در مواردی مانند NbS_2 و VSe_2 ، و حتی ابررسانایی در ترکیباتی همچون $NbSe_2$ و TaS_2 (Lv et al., 2015; Wilson & Yoffe, 1969).

دی‌سولفید تنگستن (WS_2) به‌عنوان یکی از مهم‌ترین اعضای نیمرسانای خانواده ($TMDs$) است که ساختاری لایه‌ای دارد. در این ساختار، هر لایه تک‌اتمی شامل یک صفحه از اتم‌های تنگستن است که بین دو صفحه از اتم‌های گوگرد قرار گرفته و به‌صورت کووالانسی به آن‌ها متصل است (واحد $S-W-S$)؛ لایه‌های مجاور نیز از طریق برهم‌کنش‌های ضعیف واندروالسی به یکدیگر پیوند دارند، که این ویژگی امکان لایه‌برداری مکانیکی یا شیمیایی به سمت تک‌لایه‌ها را فراهم می‌کند (Zhao et al., 2013). یکی از ویژگی‌های برجسته (WS_2)، گذار شکاف نواری از نوع غیرمستقیم به مستقیم با کاهش ضخامت به تک‌لایه است. در فرم حجیم، این ماده شکاف نواری غیرمستقیم حدود $1/3$ الکترون‌ولت دارد، اما در تک‌لایه، اثرات محدودیت کوانتومی باعث افزایش انرژی شکاف نواری به حدود $2/0-2/1$ الکترون‌ولت و تبدیل آن به شکاف مستقیم می‌شود؛ این گذار مسئول افزایش چشمگیر بازده کوانتومی فوتولومینسانس در تک‌لایه‌ها نسبت به حالت حجیم است (Gutiérrez et al., 2013; Mak & Shan, 2016; Zhao et al., 2013). این انتقال از غیرمستقیم به مستقیم، همراه با نسبت سطح به حجم بالا، انتقال سریع الکترون و جذب قوی نور مرئی، WS_2 را به کاندیدایی ایده‌آل برای کاربردهایی مانند اپتوالکترونیک، فتوکاتالیز، حسگرها و ذخیره‌سازی انرژی تبدیل کرده است. WS_2 با روش‌های متنوعی از جمله سنتز هیدروترمال، رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار (CVD)، کندوپاش مگنترون، لایه‌برداری مکانیکی، لایه‌برداری شیمیایی، و واکنش حالت جامد سنتز شده است (Mishra et al., 2022). در این پژوهش، نانوصفحات عمودی WS_2 به روش کندوپاش مگنترون فرکانس رادیویی^{۶۳} مستقیماً بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای لایه‌نشانی شدند؛ این فرآیند با کنترل زمان رسوب‌دهی، دو ضخامت متفاوت برای لایه‌ها ایجاد کرد که امکان بررسی تأثیر ضخامت بر خواص ساختاری، نوری و الکترونیکی را فراهم آورده است.

۲- مواد و روش‌ها

لایه‌نشانی دی‌سولفید تنگستن با استفاده از تارگت WS_2 با خلوص بالای ۹۹/۹۹٪ بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای انجام گرفت. مورفولوژی سطحی و ساختار نانوصفحات نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان گسیل (FESEM؛ مدل Sigma 300، شرکت Carl Zeiss، آلمان) به‌دقت بررسی شد. شناسایی فازهای بلوری و جهت‌گیری کریستالی مواد از طریق الگوی پراش پرتو ایکس به روش گوشه‌ای (Grazing Incidence XRD) با دستگاه AW-XDM300 (شرکت Asenware، چین) صورت گرفت. خواص اپتیکی نمونه‌ها، شامل طیف جذب نوری و تخمین انرژی شکاف نواری، با استفاده از اسپکتروفتومتر UV-Vis (شرکت Shimadzu، ژاپن) بررسی شد.

زیرلایه‌های شیشه‌ای ابتدا به‌ترتیب با استون و آب دیونیزه شست‌وشو شدند و سپس به‌مدت ۲۰ دقیقه در مخلوط آب و اتانول (نسبت حجمی ۲:۱) در حمام اولتراسونیک قرار گرفتند. پس از شست‌وشو، زیرلایه‌ها بلافاصله خشک گردیدند و درون

⁶² Transition Metal Dichalcogenides

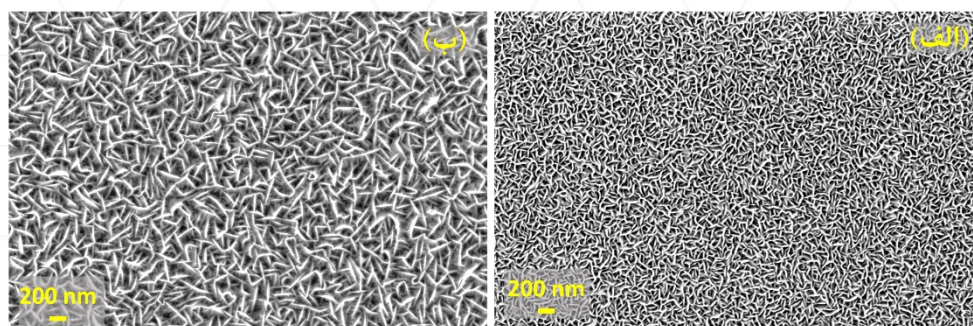
⁶³ RF Magnetron Sputtering

محفظه دستگاه کندوپاش مگنترون فرکانس رادیویی قرار داده شدند. محفظه ابتدا تا فشار پای 5×10^{-5} Torr پمپ شد. برای حذف آلودگی‌های باقی‌مانده، چندین بار گاز آرگون با خلوص بالا به‌صورت پالسی وارد محفظه گردید. سپس گاز آرگون با نرخ جریان ثابت ۸ sccm وارد محفظه شد تا فشار کاری 9×10^{-3} Torr برقرار گردد. پس از پایدار شدن پلاسما، فرآیند پیش‌رسوب‌دهی به مدت ۱۰ دقیقه با شاتر بسته انجام گرفت تا سطح تارگت تمیز شود. در نهایت، با باز شدن شاتر، لایه‌نشانی به‌ترتیب به مدت ۲۰ و ۸۰ دقیقه انجام شد که منجر به تهیه دو نمونه با ضخامت تقریبی ۴۰۰ نانومتر و ۲ میکرومتر گردید. این نمونه‌ها به‌ترتیب WS20 (لایه نشانی ۲۰ دقیقه) و WS80 (لایه نشانی ۸۰ دقیقه) نام‌گذاری شدند.

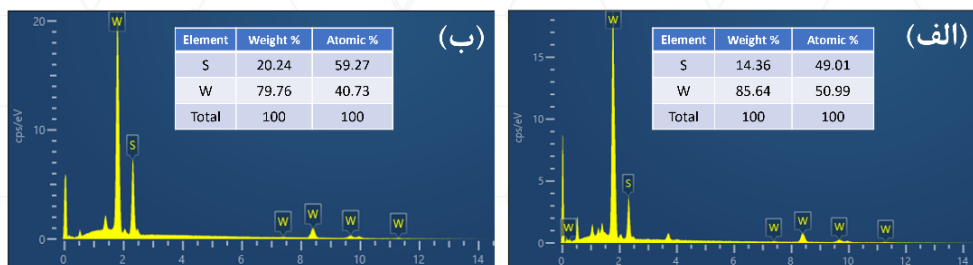
۳- بحث

ریخت شناسی سطح

تصاویر FESEM نمونه‌ها نشان داده است که نانوصفحات عمودی WS₂ با موفقیت بر روی زیرلایه رشد کرده‌اند. همان‌گونه که در شکل ۱(الف) مشاهده می‌شود، نمونه WS20 از نانوصفحات عمودی با سطوح وسیع و لبه‌های تیز تشکیل شده است که به‌صورت نامنظم و بدون جهت‌گیری ترجیحی مشخص بر روی سطح پراکنده‌اند. در مقابل، نمونه WS80 (ضخامت تقریبی ۲ میکرومتر) در شکل ۱(ب) دارای نانوصفحات عمودی همراه با شاخه‌های مورب متصل به آن‌هاست و توزیع نسبتاً یکنواختی بر روی سطح زیرلایه نشان می‌دهد. نتایج آنالیز EDS در شکل ۲ ارائه شده است. نسبت اتمی گوگرد به تنگستن (S/W) در نمونه WS20 تقریباً ۱:۱ است (شکل ۲(الف)). این نسبت کمتر از مقدار استوکیومتری ایده‌آل (۲:۱) احتمالاً ناشی از فراریت بالاتر گوگرد در دمای اتاق و جایگزینی جزئی آن با اکسیژن محیط طی فرآیند لایه نشانی است (Perrozzi et al., 2017). با افزایش ضخامت لایه در نمونه WS80، نسبت S/W به حدود ۱/۵:۱ افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده بهبود استوکیومتری با افزایش زمان لایه نشانی است.



شکل ۱: تصاویر FESEM نمونه الف) WS20 و ب) WS80

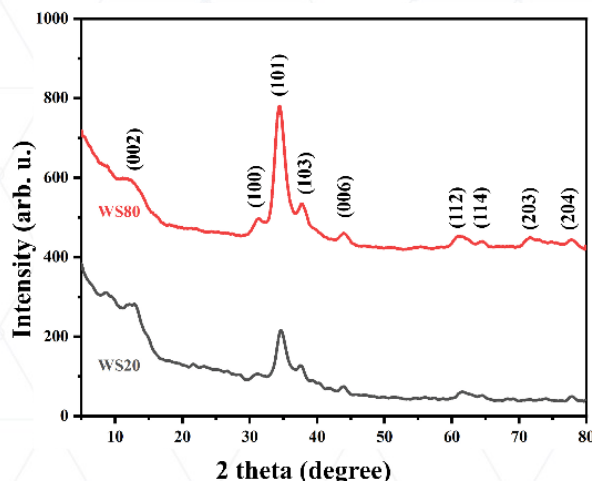


شکل ۲: آنالیز EDS نمونه الف) WS20 و ب) WS80

آنالیز XRD

تمام پیک‌های پراش مشاهده‌شده در الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) شکل ۳، نمونه‌ها کاملاً با فاز هگزagonal (۲H) WS₂ با گروه فضایی P6₃/mmc (مطابق با کارت استاندارد JCPDS No. 08-0237) انطباق دارند (Zhang et al., 2019).

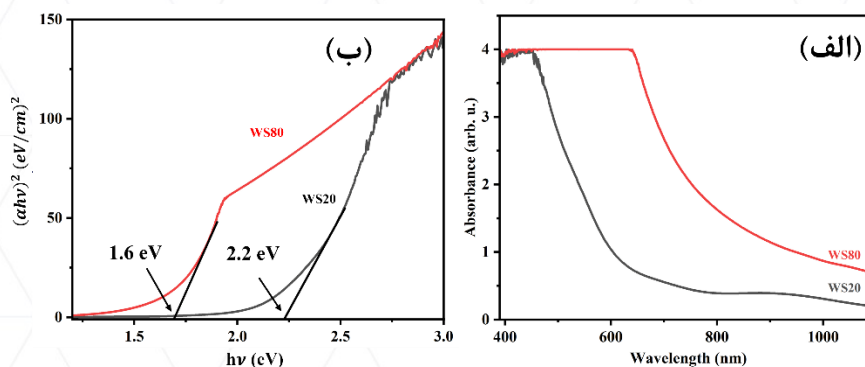
عدم وجود پیک‌های اضافی مرتبط با فازهای ناخالص یا اکسیدها، حاکی از خلوص فازی بالای نمونه‌های تهیه‌شده است. با افزایش ضخامت فیلم WS₂ (از نمونه WS20 به WS80)، پیک‌های پراش تیزتر شده و شدت آن‌ها به‌طور قابل‌توجهی افزایش می‌یابد که این امر نشان‌دهنده بهبود بلورینگی، افزایش اندازه دانه‌های بلوری و تقویت نظم ساختاری بلندبرد در جهت عمود بر زیرلایه است.



شکل ۳: الگو XRD نمونه‌های WS20 و WS80

آنالیز UV-vis

طیف‌های جذب نوری نمونه‌ها شکل ۴(الف) جذب قابل‌توجهی در ناحیه فرابنفش و ناحیه مرئی نشان می‌دهند. با افزایش ضخامت لایه از WS20 به WS80، شدت جذب در کل محدوده طیفی به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد همچنین، در نواحی طول‌موج بالاتر (۹۰۰-۱۰۰۰ نانومتر)، منحنی جذب برای نمونه ضخیم‌تر (WS80) شیب ملایم‌تری نشان می‌دهد که می‌تواند ناشی از اثرات پراکندگی کمتر باشد. انرژی شکاف نواری نمونه‌ها شکل ۴(ب) با استفاده از روش تاک محاسبه شد. مقادیر به‌دست‌آمده برای نمونه‌های WS80 و WS20 به ترتیب حدود ۲/۲ الکترون‌ولت و ۱/۶ الکترون‌ولت است. این کاهش شکاف نواری با افزایش ضخامت لایه، همخوانی کامل با گذار از رفتار شبه‌تک‌لایه/چندلایه نازک به رفتار نزدیک به حالت حجیم دارد و ناشی از اثرات محدودیت کوانتومی کاهش‌یافته و بهبود بلورینگی است.



شکل ۴: (الف) طیف جذب و (ب) شکاف نواری نمونه‌های WS80 و WS20

۴- نتیجه‌گیری

نمونه‌های WS₂ با ضخامت‌های ۴۰۰ نانومتر و ۲ میکرومتر به روش کندوپاش RF بر روی زیرلایه شیشه با موفقیت لایه نشانی شدند. تصاویر FESEM تأیید کرد که نانو صفحات WS₂ به‌صورت عمودی و با مورفولوژی یکنواخت بر روی زیرلایه

شیشه رشد کرده‌اند و با افزایش ضخامت لایه، طول نانو صفحات افزایش یافته و دارای صفحات مورب چسبیده به آن است. EDS نسبت اتمی گوگرد به تنگستن (S/W) در نمونه WS20 تقریباً ۱:۱ که با افزایش ضخامت لایه در نمونه WS80 این نسبت به حدود ۱/۵:۱ افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده بهبود استوکیومتری با افزایش زمان لایه نشانی است. نمونه‌ها دارای ساختار کریستالی هگزاگونال خالص هستند. همچنین، بررسی خواص نوری نمونه‌ها حاکی از کاهش شکاف نواری از ۲/۲ به ۱/۶ الکترون‌ولت با افزایش ضخامت لایه است که این رفتار را می‌توان به اثرات محدودیت کوانتومی در جهت عمود بر صفحات و همچنین افزایش برهم‌کنش‌های بین‌لایه‌ای نسبت داد. این نتایج بیانگر امکان تنظیم دقیق خواص الکترونیکی و نوری WS₂ از طریق کنترل ضخامت لایه هستند و پتانسیل بالایی برای کاربرد این ماده در دستگاه‌های اپتوالکترونیکی، حسگرها و فوتوکاتالیست‌ها فراهم می‌آورند.

۵- مراجع

- Chhowalla, M., Shin, H. S., Eda, G., Li, L.-J., Loh, K. P., & Zhang, H. (2013). The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature chemistry*, 5(4), 263–275 .
- Gutiérrez, H. R., Perea-López, N., Elías, A. L., Berkdemir, A., Wang, B., Lv, R., López-Urías, F., Crespi, V. H., Terrones, H., & Terrones, M. (2013). Extraordinary room-temperature photoluminescence in triangular WS₂ monolayers. *Nano letters*, 13(8), 3447–3454 .
- Lv, R., Robinson, J. A., Schaak, R. E., Sun, D., Sun, Y., Mallouk, T. E., & Terrones, M. (2015). Transition metal dichalcogenides and beyond: synthesis, properties, and applications of single- and few-layer nanosheets. *Accounts of chemical research*, 48(1), 56–64 .
- Mak, K. F., & Shan, J. (2016). Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides. *Nature Photonics*, 10(4), 216–226 .
- Manzeli, S., Ovchinnikov, D., Pasquier, D., Yazyev, O. V., & Kis, A. (2017). 2D transition metal dichalcogenides. *Nature Reviews Materials*, 2, ۱۵–۱۸ .
- Mishra, R. K., Kumar, V., Trung, L. G., Choi, G. J., Ryu, J. W., Mane, S. M., Shin, J. C., Kumar, P., Lee, S. H., & Gwag, J. S. (2022). WS₂ nanorod as a remarkable acetone sensor for monitoring work/public places. *Sensors*, 22(22), 8609 .
- Perrozzi, F., Emamjomeh, S. M., Paolucci, V., Taglieri, G., Ottaviano, L., & Cantalini, C. (2017). Thermal stability of WS₂ flakes and gas sensing properties of WS₂/WO₃ composite to H₂, NH₃ and NO₂. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 243, 812–822 .
- Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J. N., & Strano, M. S. (2012). Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*, 7(11), 699–712 .
- Wilson, J. A., & Yoffe, A. (1969). The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics*, 18(73), 193–335 .
- Zhang, X., Wang, J., Xu, H., Tan, H., & Ye, X. (2019). Preparation and tribological properties of WS₂ hexagonal nanoplates and nanoflowers. *Nanomaterials*, 9(6), 840 .
- Zhao, W., Ghorannevis, Z., Chu, L., Toh, M., Kloc, C., Tan, P.-H., & Eda, G. (2013). Evolution of electronic structure in atomically thin sheets of WS₂ and WSe₂. *ACS nano*, 7(1), 791–797 .

تهیه و شناسایی بلور کمپلکس مس(II) بر پایه ۱,۳-دی کتون فلوئوردار

شیدا احمدی

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

Sh.ahmadi_ch@pnu.ac.ir

چکیده

این پژوهش به گزارش سنتز و شناسایی جامع کمپلکس مس(II) با لیگاند ۲-تنوئیل تری فلوئورواستون (TTFA) اختصاص دارد. کمپلکس از طریق واکنش $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ با TTFA در محیط اتانول-آب سنتز و با بازده بالا (۷۶/۲٪) جداسازی گردید. مشخصه‌یابی آن با استفاده از آنالیز عنصری (Elementar Vario EL III)، طیف‌سنجی FT-IR ($\text{PK} 6000$ ؛ جابجایی باندهای $\text{C}=\text{O}$ و $\text{C}-\text{H}$ به سمت فرکانس‌های بالاتر و ظهور باند $\text{Cu}-\text{O}$)، و آنالیز حرارتی TGA/DTA (پایداری تا 210°C بدون آب بلوری، ذوب در 240°C و تجزیه به CuO در 410°C) انجام پذیرفت. ساختار بلوری با دیفرآکتومتر CCD Bruker SMART 1000 ($\text{MoK}\alpha$ SHELX97)، تعیین شد و کمپلکس به صورت ساختار مسطح متوازی‌الاضلاع (antiparallelogram) با چهار سایت کوئوردینه اشغال شده توسط اتم‌های اکسیژن کربونیل TTFA (طول پیوند $\text{Cu}-\text{O}$: $1.902-1.912$ Å؛ $1/902-1/912$ Å؛ $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$ ؛ زاویه پیوندی 93°) مشاهده گردید.

کلیدواژه‌ها: کمپلکس مس، کریستال، دی کتون فلوئوردار.

Synthesis and Characterization of a Copper(II) Complex Based on Fluorinated 1,3-Diketone

Sheida Ahmadi

Department of Chemistry, Payam Noor University, P.O. Box 19395-1697 Tehran, Iran

Abstract

This study reports the synthesis and comprehensive characterization of a copper(II) complex with the ligand 2-thenoyltrifluoroacetone (TTFA). The complex was synthesized via the reaction of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ with TTFA in an ethanol-water medium and isolated in high yield (76.2%). Characterization was performed using elemental analysis (Elementar Vario EL III), FT-IR spectroscopy ($\text{PK} 60000$; shifts of $\text{C}=\text{O}$ and $\text{C}-\text{H}$ bands to higher frequencies and emergence of a $\text{Cu}-\text{O}$ band), and thermogravimetric analysis (TGA/DTA; stable up to 210°C without crystal water, melting at 240°C , and decomposition to CuO at 410°C). The crystal structure was determined using a Bruker SMART 1000 CCD diffractometer ($\text{Mo K}\alpha$, SHELX97), revealing a planar antiparallelogram structure with four coordination sites occupied by TTFA carbonyl oxygen atoms ($\text{Cu}-\text{O}$ bond lengths: $1.902-1.912$ Å; $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$ bond angles: 93°).

Keywords: Copper complex, crystal, fluorinated diketone.

۱. مقدمه

طی دهه‌های اخیر کمپلکس‌های فلزی واسطه، به‌ویژه کمپلکس‌های مس (II)، به عنوان یکی از مهم‌ترین دسته ترکیبات در شیمی معدنی کووالانسی و شیمی معدنی زیستی، توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده‌اند [۱ و ۲]. مس به عنوان یک فلز واسطه d^9 با خواص ردوکس منحصر به فرد (پتانسیل اکسیداسیون - احیا در محدوده $+0.15$ تا $+0.8$ ولت نسبت به هیدروژن استاندارد)، قابلیت تشکیل پیوندهای کووالانسی-کوئوردیناتیو پایدار با لیگاندهای اکسیژنی و هتروسیکلیک را داراست که این ویژگی‌ها آن را به کاندیدای ایده آل برای کاربردهای بیولوژیکی، کاتالیزوری و دارویی تبدیل می‌کند [۳-۵]. در میان لیگاندهای مورد استفاده، β -دی‌کتون‌های فلوئوردار مانند ۲-تنوئیل‌تری‌فلوئورواستون (TTFA)؛ با نام IUPAC: ۴,۴,۴-تری‌فلوئورو-۱-(۲-تی‌نیل)-۱,۳-بوتان‌دی‌ون به دلیل ساختار کیلیت‌کننده دو دندانه (O, O')، ثابت تشکیل کمپلکس بالا ($\log \beta_4 \approx 15-18$) و اثرات الکترونی القایی گروه CF_3 (که منجر به افزایش اسیدیته فنولیک و پایداری کمپلکس می‌گردد)، جایگاه ویژه‌ای ایفا می‌کنند [۶ و ۷].

سنتز کمپلکس‌های مس (II)- β -دی‌کتون به دهه ۱۹۵۰ بازمی‌گردد، زمانی که TTFA به عنوان استخراج‌کننده حلالی کارآمد برای فلزات واسطه در شیمی تجزیه معرفی شد. ساختارهای مربع مسطح یا چهاروجهی انحراف یافته این کمپلکس‌ها (با انحراف یان - تِلر)، فواصل Cu-O متوسط حدود $1.90-1.95$ آنگستروم، و زوایای O-Cu-O نزدیک به 90° ، از طریق روش‌های طیف‌سنجی (FT-IR، UV-Vis، EPR و پراش اشعه ایکس تک کریستال تأیید شده‌اند [۸-۱۲]. جایگزینی هیدروژن‌های α در TTFA با فلوئورها نه تنها پایداری حرارتی و شیمیایی را افزایش می‌دهد، بلکه خواص لیپوفیلی را بهبود می‌بخشد و نفوذپذیری غشایی را در سیستم‌های بیولوژیکی تسهیل می‌نماید [۱۳-۱۵].

این پژوهش با تمرکز بر سنتز نوین، شناسایی جامع، و بررسی دقیق خواص ساختاری، پایداری حرارتی و الکترونی کمپلکس $Cu(TTFA)_2$ ، به دنبال ارائه داده‌های تجربی دقیق و قابل اعتماد است. نتایج حاصل از این مطالعه نه تنها درک عمیق‌تری از رفتار کمپلکس مس (II) با لیگاندهای β -دی‌کتونی فلوئوردار فراهم می‌آورد، بلکه مبنایی محکم برای طراحی و بهینه‌سازی کمپلکس‌های فلزی مشابه در کاربردهای کاتالیزوری، حسگری و استخراج حلالی فلزات سنگین ایجاد می‌نماید. این رویکرد سیستماتیک، خلأهای موجود در مفالات شیمی معدنی را پر کرده و راه را برای تحقیقات آتی در زمینه شیمی کووالانسی پیشرفته هموار می‌سازد.

۲. مواد و اندازه‌گیری‌ها

تمامی مواد شیمیایی و به صورت تجاری از شرکت مرک تهیه شده و بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند. آنالیز عنصری با استفاده از آنالیزر عنصری (Elementar Vario EL III) (آلمان) انجام پذیرفت. طیف‌های FT-IR بر روی طیف‌سنج ۶۰۰۰ PK (شرکت متسون آمریکا) در قالب قرص KBr (محدوده $4000-400$ cm^{-1}) ثبت گردیدند. آنالیز حرارتی بر روی آنالیزر حرارتی ۵۰ Q در جریان هوای عبوری با نرخ گرمایش $10^\circ C/min$ صورت گرفت.

۱.۳۳ گرم (۶ میلی‌مول) TTFA در ۳۰ میلی‌لیتر اتانول و ۶ میلی‌لیتر NaOH یک نرمال به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. به این مخلوط، ۰.۵ گرم (۲ میلی‌مول) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ در ۵ میلی‌لیتر آب اضافه شد و محلول حاصل به مدت ۳ ساعت در دمای $60^\circ C$ درجه سانتی‌گراد هم زده شد. جامد آبی حاصل فیلتر شد، با اتانول شسته شد و در شرایط خلا خشک شد. کریستال‌های آبی مناسب برای مطالعه بلورنگاری با اشعه ایکس بعد از دو هفته از اتانول بلورگیری شدند.

For $C_{16}H_8CuF_6O_4S_2$

anal. calcd, %: C, 37.95; H, 1.98; S, 12.65

Found, %: C, 37.88; H, 2.02; S, 12.69

۳. تعیین ساختار بلوری

یک تک کریستال مناسب با ابعاد $0.312 \times 0.231 \times 0.051$ میلی متر بر روی دیفراکتومتر Bruker SMART CCD 1000 مجهز به تابش $\text{MoK}\alpha$ تک رنگ شده با گرافیت ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) قرار گرفت و با استفاده از حالت اسکن $(\omega - 2\theta)$ در دمای 298 K ، داده برداری شد. ثابت های سلولی و ماتریس جهت گیری برای جمع آوری داده ها از طریق پالایش کمترین مربعات داده های پراش از 4682 انعکاس با $25/50^\circ \leq \theta \leq 99^\circ$ به دست آمد. حل ساختار و پالایش کامل ماتریس کمترین مربعات بر اساس F^2 برای کمپلکس به ترتیب با بسته های نرم افزاری SHELXL-97 و SHELXS-97 انجام پذیرفت. پارامترهای جابجایی اتمی ایزوتروپیک و آنیزوتروپیک برای تمامی اتم های غیرهیدروژنی پالایش گردیدند. خلاصه ای از داده های بلورنگاری مرتبط، جزئیات تجربی و نتایج پالایش در جدول ۱ ارائه شده است. مختصات اتمی و سایر پارامترهای ساختار I نزد مرکز داده های بلورنگاری کمبریج (شماره ۷۶۱۴۹۸؛ deposit@ccdc.cam.ac.uk) سپرده شده است [۱۲]

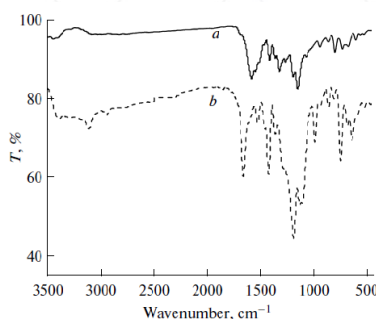
جدول ۱. داده های بلوری و پالایش ساختار برای $\text{Cu}(\text{TFA})_2$

Parameter	Value
Formula weight	505.88
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P21/c$
Unit cell dimensions:	
$a, \text{\AA}$	10.5806(14)
$b, \text{\AA}$	11.1301(15)
α, deg	90
β, deg	104.659(3)
γ, deg	90
$V, \text{\AA}^3$	913.9(2)
Z	2
$\rho_{\text{calcd}}, \text{mg/m}^3$	1.838
Absorption coefficient, mm^{-1}	1.504
$F(000)$	502
Crystal size, mm	$0.312 \times 0.231 \times 0.051$
θ range for data collection, deg	1.99–25.50
Index ranges	$-8 \leq h \leq 12,$ $-13 \leq k \leq 12,$ $-9 \leq l \leq 6$
Reflections collected	10,544
Independent reflections	4682/1699 ($R_{\text{int}} = 0.228$)
Absorption correction	Empirical
Data ($I > 2\sigma(I)$)/restraints/parameters	1699/0/134
Goodness of fit on F^2	1.148
Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.1012, R_{\text{w}}2 = 0.3122$
R indices (all data)	$R1 = 0.1068, R_{\text{w}}2 = 0.3161$
Largest difference peak and hole, $e \text{\AA}^{-3}$	2.271 and -0.691

۴. نتایج و بحث

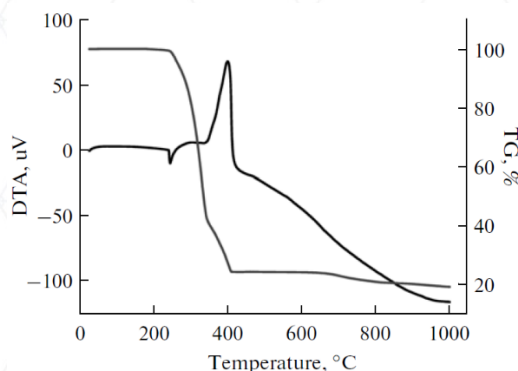
کمپلکس با بازده ۷۶/۲٪ بر اساس واکنش مس و ۲-تنوئیل‌تری‌فلوئورواستون سنتز گردید. کمپلکس با آنالیز عنصری، طیف‌سنجی مادون قرمز و آنالیز پایداری حرارتی شناسایی شد. طیف IR کمپلکس I در شکل ۱ نشان داده شده است.

کشش و خمش C-H لیگاند آزاد TTFA در 2933 cm^{-1} و 1470 cm^{-1} به ترتیب به 2948 cm^{-1} و 1488 cm^{-1} جابجا شده‌اند که نشان‌دهنده شرکت اتم‌های اکسیژن کربونیل TTFA در کوئوردیناسیون است. باند جدیدی در طیف کمپلکس I مشاهده شد که مربوط به فرکانس ارتعاش کششی پیوند کووالانسی Cu-O است. پیک کشش کربونیل لیگاند آزاد 1642 cm^{-1} ، 1654 cm^{-1} به 1578 cm^{-1} در کمپلکس جابجا شده که کودورینه TTFA از طریق اکسیژن کربونیل را تایید می‌کند [۱۶-۱۸].



شکل ۱. طیف‌های IR برای کمپلکس I (a) و TTFA (b)

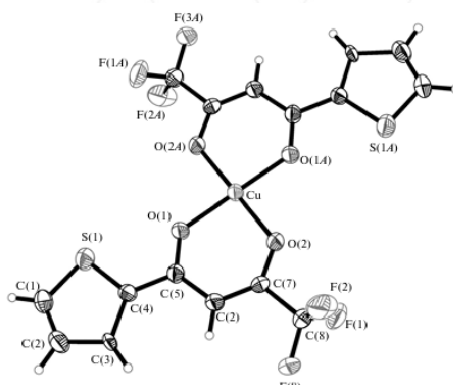
شکل ۲ منحنی‌های DTA و TG را در بازه دمایی ۲۵ تا 900°C در جریان هوا برای کمپلکس I نشان می‌دهد. کاهش وزن (۱۹/۱۳٪) با استوکیومتری محاسبه‌شده (۱۸/۹۷٪) همخوانی مطلوبی دارد. عدم کاهش وزن در TG از ۲۵ تا 210°C حاکی از عدم وجود آب بلوری است [۲۰ و ۱۹]. کمپلکس دو مرحله حرارتی متمایز نشان می‌دهد: مرحله اول ذوب در حدود 40°C همراه با اثر گرماگیر؛ مرحله دوم تجزیه به CuO با اثر گرما زای شدید و پیک در 410°C .



شکل ۲. TG-DTA کمپلکس I.

تحلیل تک‌کریستال XRD نشان داد کمپلکس I ساختار مسطح حفظ می‌کند. اتم مس(II) چهار کوئوردینه با چهار اتم اکسیژن کربونیل از TTFA است. کمپلکس دارای پیکربندی مرکزتقارنی است و اتم Cu(II) محیط کوئوردیناسیونی متوازی‌الاضلاع

معکوس دارد. فواصل Cu-O برابر $1.902(2)$ و $1.912(2)$ آنگستروم، زوایای پیوند منتخب $O(2)CuO(1)$ $93.2(3)^\circ$ ، $C(5)O(1)Cu$ $127.9(6)^\circ$ و $C(7)O(2)Cu$ $123.3(6)^\circ$ است. تمامی اتم‌های غیرهیدروژنی (به جز فلوئورهای (TTFA) در یک صفحه قرار دارند و هیدروژن‌ها ایزوتروپیک در نظر گرفته شدند [۲۱]. محیط کوئوردینه Cu(II) در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳. طرح ORTEP کمپلکس I و شماره‌گذاری اتم‌ها.

۵. مراجع

1. Song, Y.L., Li, Y.T., Wu, Z.Y., J. Inorg. Biochem., 2008, vol. 102, no. 9, p. 1691.
2. Sigman, D.S., Graham, D.R., Aurora, V.D., Stern, A.M., J. Biol. Chem., 1979, vol. 254, no. 24, p. 12269.
3. Ramesh, V. Nagaraja, V., J. Mol. Biol., 1996, vol. 260, no. 1, p. 22.
4. Wang, X.L., Chao, H., Li, H., J. Inorg. Biochem., 2004, vol. 98, no. 3, p. 423.
5. Dhar, S., Nethaji, M., Chakravarty, A.R., J. Inorg. Biochem., 2005, vol. 99, no. 3, p. 805.
6. Easmon, J., Purstinger, G., Heinisch, G., J. Med. Chem., 2001, vol. 44, no. 13, p. 2164.
7. Ferrari, M.B., Bisceglie, F., Pelosi, G., J. Inorg. Biochem., 2004, vol. 98, no. 2, p. 301.
8. Song, B.A., Yang, S., Zhong, H.M., J. Fluorine Chem., 2005, vol. 126, no. 1, p. 87.
9. Magueur, G., Crousse, B., Charneau, S., J. Med. Chem., 2004, vol. 47, no. 10, p. 2694.
10. Gamage, S.A., Spicer, A.J., Rewcastle, G.W., J. Med. Chem., 2002, vol. 45, no. 3, p. 740.
11. Abdou, I.M., Saleh, A.M., Zohdi, H.F., Molecules, 2004, vol. 9, no. 3, p. 109.
12. Acheam Pong, Y.B., Adimado, A.A., Patel, K.S., Indian J. Pharm. Sci., 1984, vol. 46, no. 4, p. 207.
13. Dong, Y., BernersPrice, S.J., Thorburn, D.R., Biochem. Pharmacol., 1997, vol. 53, no. 1, p. 1673.
14. Rigobello, M.P., Messori, L., Marcon, J. Inorg. Biochem., 2004, vol. 98, no. 10, p. 1634.

15. McKeage, M.J., Maharaj, L., BernersPrice, S.J., Coord. Chem. Rev., 2002, vol. 232, p. 127.
16. Sheldrick, G.M., SHELXS97, Program for Xray Crystal Structure Determination, Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
17. Sheldrick, G.M., SHELXL97, Program for Xray Crystal Structure Refinement, Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
18. Zhou, M.F. and He, Q.Z., J. Rare. Earths., 2008, vol. 26, no. 4, p. 473.
19. Xu, D.F., Ma, S.Z., He, Q.Z., Du, G.Y., J. Rare. Earths., 2008, vol. 26, no. 5, p. 644.
20. Song, Y.M., Xu, J.P., Ding, L., J. Inorg. Bio chem., 2009, vol. 103, no. 3, p. 396.
21. Tamasi, G., Serinelli, F., Consumi, M., J. Inorg. Biochem., 2008, vol. 102, no. 11, p. 1862.

سنتز و شناسایی ساختاری کمپلکس‌های آهن (III) با یک لیگاند جدید پلی‌پیریدیلی عامل‌دار شده

شیدا احمدی

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

Sh.ahmadi_ch@pnu.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، سنتز یک لیگاند پلی‌پیریدیلی جدید شامل بیس (پیریدیل‌متیل) آمین عامل‌دار شده با زنجیر آلکیلی بلند و همچنین تهیه دو کمپلکس آهن (III) متناظر با آن گزارش می‌شود. لیگاند L از طریق واکنش جانشینی هسته‌دوست تهیه و سپس با استفاده از نمک‌های مختلف آهن (III)، دو کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}_3]$ و $\text{Fe}(\text{L})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ سنتز گردید. ترکیبات حاصل به‌طور کامل با استفاده از آنالیز عنصری، طیف‌سنجی FT-IR، ^1H NMR و ^{13}C NMR، طیف‌سنجی جرمی ESI-MS، اندازه‌گیری هدایت مولی، UV-Vis، EPR، خواص مغناطیسی و در مورد یکی از کمپلکس‌ها با پراش پرتو X تک‌بلور شناسایی شدند. نتایج ساختاری و الکترونی به‌دست‌آمده با محاسبات DFT و TD-DFT پشتیبانی گردید و ماهیت اسپین بالای یون آهن (III) در هر دو کمپلکس تأیید شد.

کلیدواژه‌ها: کمپلکس آهن، کریستال، پلی‌پیریدیلی عامل‌دار شده.

Synthesis and Structural Characterization of Iron (III) Complexes with a New Functionalized Polypyridyl Ligand

Sheida Ahmadi

Department of Chemistry, Payam Noor University, P.O. Box 19395-1697 Tehran, Iran

Abstract

In this study, the synthesis of a new polypyridyl ligand featuring bis(pyridylmethyl)amine functionalized with a long alkyl chain, along with the preparation of its corresponding iron(III) complexes, is reported. The ligand was synthesized via nucleophilic substitution reaction and subsequently used to prepare two iron(III) complexes, $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}_3]$ and $[\text{Fe}(\text{L})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, employing various iron(III) salts. The resulting compounds were comprehensively characterized using elemental analysis, FT-IR spectroscopy, ^1H NMR and ^{13}C NMR spectroscopy, ESI-MS mass spectrometry, molar conductivity measurements, UV-Vis spectroscopy, EPR, magnetic properties, and single-crystal X-ray diffraction for one of the complexes. The obtained structural and electronic results were supported by DFT and TD-DFT calculations, confirming the high-spin nature of the iron(III) ion in both complexes.

Keywords: Iron complex, crystal, functionalized polypyridyl.

۱- مقدمه

ترکیبات حاوی آهن به دلیل نقش بیولوژیکی مهم این فلز واسطه در درمان بیماری‌ها، پتانسیل زیادی برای استفاده در پزشکی دارند. آهن در بسیاری از فرایندهای بیولوژیکی نظیر انتقال اکسیژن در خون (هموگلوبین)، فعالیت آنزیم‌ها و تولید انرژی در سلول‌ها نقش دارد. [۱ و ۲]. در سال‌های اخیر، ترکیبات آهن (III) و آهن (II) با لیگاندهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته‌اند که برخی از آنها در برابر باکتری‌های گرم منفی (مانند *E. coli*) و گرم مثبت (مانند *S. aureus*) فعالیت‌های ضدباکتریایی قابل توجهی نشان داده‌اند [۳-۵]. این ترکیبات همچنین در برابر انواع قارچ‌ها و سلول‌های توموری نیز اثرات مثبتی نشان داده‌اند که در برخی موارد حتی از داروهای تجاری موجود کارایی بهتری داشته‌اند. بنابراین، استفاده از این ترکیبات به‌عنوان داروهای جایگزین برای درمان بیماری‌ها در حال افزایش است. [۷-۱۰].

اگرچه ترکیبات آهن با لیگاندهای زنجیره‌های آلکلی بلند در مقالات علمی به‌طور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته‌اند، اما ویژگی‌های بیولوژیکی این ترکیبات به‌طور کامل بررسی نشده‌اند. بیشتر تحقیقات در این زمینه بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی این ترکیبات متمرکز بوده است، مانند کاربرد آنها در شیمی مواد و مغناطیس. [۱۱-۱۳]. در حالی که این ترکیبات در مواد شیمیایی و مغناطیسی کاربرد زیادی دارند، اما بررسی فعالیت‌های بیولوژیکی آنها هنوز نیازمند توجه بیشتری است. به‌ویژه، اثرات این ترکیبات در مبارزه با میکروب‌ها، قارچ‌ها و سرطان‌ها هنوز به‌طور گسترده‌ای مورد بررسی قرار نگرفته است. این تحقیق به‌طور خاص به بررسی ترکیبات آهن با لیگاندهای پالی‌پیریدیلی آلکلی پرداخته است. [۱۵-۱۴].

بر اساس مطالعات انجام شده، ترکیبات آهن (III) به‌طور ویژه در برابر میکروب‌ها و سلول‌های سرطانی اثرگذار بوده‌اند و می‌توانند به‌عنوان یک گزینه درمانی برای بیماری‌ها شناخته شوند. استفاده از این ترکیبات در درمان بیماری‌ها می‌تواند راهی برای کاهش اثرات جانبی داروهای سنتی و توسعه داروهای جدید باشد. در این مطالعه، به بررسی سینتیک تشکیل ترکیبات آهن (III) با لیگاندهای پالی‌پیریدیلی پرداخته شده است و تأثیر این ترکیبات بر فعالیت‌های بیولوژیکی بررسی شده‌اند.

۲- مواد و روش‌ها

تمام مواد اولیه از شرکت‌های مرک و آلدريج خریداری شده‌اند و این مواد بدون هیچ خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. آنالیز عنصری (C، H و N) با استفاده از دستگاه PerkinElmer 2400 CHNS/O Series II انجام شد. طیف‌های مادون قرمز با دستگاه Perkin Elmer Spectrum 100 و با استفاده از ماژول ATR در محدوده cm^{-1} ۴۰۰۰-۵۰۰ جمع‌آوری شدند. داده‌ها به صورت درصد عبور (%) بر حسب عدد موج (cm^{-1}) رسم شدند. طیف‌سنجی NMR در دستگاه Bruker Ascend FT-NMR 400 MHz با استفاده از CDCl_3 به عنوان حلال در دمای 25 ± 1 درجه سانتی‌گراد انجام شد. تغییرات شیمیایی نسبت به تترامتیل‌سیلان (TMS , $\delta = 0.00$ ppm) مرجع قرار گرفتند. هدایت مولی کمپلکس‌ها در دستگاه هدایت‌سنج Tecnonon mCA150 اندازه‌گیری شد.

سنتز لیگاندها

لیگاند L در دو مرحله تهیه شد. ابتدا ۱۰-برمودکان-۱-ال از واکنش دکان-۱،۱۰-دی‌ال با اسید هیدروبرومیک در محیط تولوئن و تحت رفلکس طولانی‌مدت سنتز گردید. محصول حاصل پس از استخراج و خالص‌سازی کروماتوگرافی ستونی به‌صورت روغن زرد کم‌رنگ به‌دست آمد. در مرحله بعد، واکنش جانشینی هسته‌دوست بین ۱۰-برمودکان-۱-ال و

بیس (پیریدیل متیل) آمین (bpma) در حضور کربنات پتاسیم و حلال استونیتریل انجام شد. پس از رفلکس، استخراج اسیدی-بازی و حذف حلال، لیگاند با بازده بالا به صورت روغن قهوه‌ای روشن حاصل گردید.

Yield: 87% (1.556 g, 4.37 mmol; 355.52 g mol⁻¹). IR spectrum (ATR, cm⁻¹): 3338(br); 3062(w); 3006(w); 2926(s); 2851(s); 1662(w); 1592(s); 1472(m); 1431(s); 1356(m); 1130(w); 1050(s); 989(m); 759(s); 619(s). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, d, ppm, TMS): 8.51(d, J 5.00 Hz, 2H); 7.65 (t, J 8.0 Hz, 2H); 7.54 (d, J 8.0 Hz, 2H); 7.13 (t, J 5.0 Hz, 2H); 3.80 (s, 4H); 3.62 (t, J 6.4 Hz, 2H); 2.55 (t, J 6.9 Hz, 2H); 2.26 (s, 1H); 1.60–1.48 (m, 4H); 1.38–1.14(m, 12H). ¹³C NMR (100.5 MHz, CDCl₃, d, ppm, TMS): 160.2; 148.9; 136.4; 122.8; 121.8; 62.8; 60.5; 54.5; 32.8; 29.5; 29.4; 29.4; 27.3; 27.0; 25.7. ESI(+)-MS (CH₃CN; m/z, Da): 355.95[L+H⁺] (100%); 377.89 Da [L+Na⁺] (15.20%) and 393.98 Da [L+K⁺] (6.33%).

سنتز کمپلکس [Fe(L)Cl₃] (۱)

کمپلکس ۱ از طریق افزودن قطره‌ای محلول لیگاند در متانول به محلول متانولی FeCl₃·6H₂O و هم‌زدن در دمای محیط تهیه شد. پس از فیلتراسیون و تبخیر آهسته حلال، بلورهای زرد رنگ مناسب برای آنالیز تک‌بلوری به دست آمدند.

Yield: 92% (0.238 g, 0.460 mmol) based on ligand. Anal. calcd for C₂₂H₃₃Cl₃N₃OFe, FW=517.72 g mol⁻¹: C, 51.04; H, 6.42; N, 8.12. Found: C, 50.40; H, 6.30; N, 8.14%.

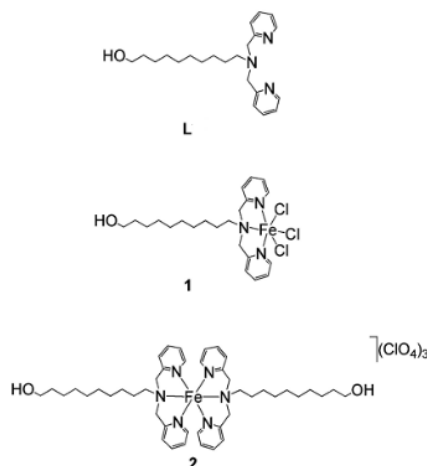
IR spectrum (ATR, cm⁻¹): 3524(w); 3364(br); 3078(w); 2927(s); 2852(m); 1598(s); 1568(w); 1487–1427(m); 1377(m); 1287(m); 1162(m); 1056(s); 1016(s), 770(s) and 644(s). Molar conductivity (CH₃CN, 1.0 × 10⁻³ mol L⁻¹). Λ_m = 6.78 μS cm⁻¹ (neutral compound). Effective magnetic moment (dmso-d₆) μ_{eff} = 6.2 μB.

سنتز کمپلکس [Fe(L)₂](ClO₄)₃·5H₂O (۲)

برای تهیه کمپلکس ۲، لیگاند با نسبت مولی ۲:۱ نسبت به یون آهن (III) به محلول Fe(ClO₄)₃·6H₂O در متانول افزوده شد. پس از هم‌زدن، محصول به صورت روغن قهوه‌ای ویسکوز جدا گردید. علی‌رغم تلاش‌های مکرر، بلور مناسب برای آنالیز پرتو X از این کمپلکس حاصل نشد. نکته ایمنی: نمک‌های پرکلرات فلزی بالقوه انفجاری بوده و باید در مقیاس کم و با احتیاط کامل کار شوند.

Yield: 95% (0.548 g, 0.475 mmol) based on ligand. Anal. calcd for C₄₄H₇₆Cl₃N₆O₁₉Fe, FW = 1153.31 g mol⁻¹: C, 45.74; H, 6.63; N, 7.27. Found: C, 45.56; H, 6.47; N, 7.07%.

IR spectrum (ATR, cm⁻¹): 3493(br); 3112(w); 2981(m); 2926(m); 2850(m); 1607(m); 1526(w); 469(m); 1445(m); 1384(w); 1295(w); 1246(w); 1070(br), 764(s); 618(s). Molar conductivity (CH₃CN, 1.0 × 10⁻³ mol L⁻¹) Λ_m = 422 μS Cm⁻¹ (3:1 electrolyte type).



شکل ۱- لیگاند L پلی‌پیریدیل و کمپلکس‌های آهن ۱ و ۲

۳- بحث

طیف FT-IR لیگاند L حضور گروه هیدروکسیل آزاد و ارتعاشات مشخص حلقه‌های پیریدینی و زنجیر آلکیلی را نشان می‌دهد. این ویژگی‌ها در طیف‌های کمپلکس‌های ۱ و ۲ نیز حفظ شده‌اند که بیانگر حضور لیگاند در ساختار نهایی کمپلکس‌ها است. در کمپلکس ۲، جذب قوی در ناحیه مشخص پرکلرات، وجود یون‌های ClO_4^- را تأیید می‌کند [۱۹-۱۶].

اندازه‌گیری هدایت مولی نشان داد که کمپلکس ۱ ماهیت خنثی داشته، در حالی که کمپلکس ۲ به‌عنوان یک الکترولیت نوع ۳:۱ رفتار می‌کند. طیف‌سنجی ESI-MS تشکیل گونه‌های فلز-لیگاند و تمایل یون آهن (III) به کاهش جزئی در شرایط یونیزاسیون را نشان داد (جدول ۱).

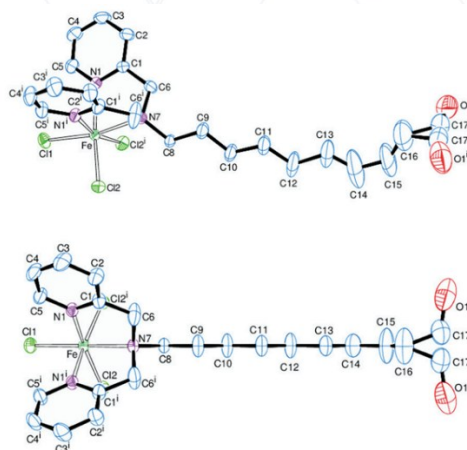
جدول ۱ - داده‌های ESI-MS برای کمپلکس‌های ۱ و ۲ در CH_3CN خالص

Complex	m/z (Da)	Formula	Species
1	356.29	$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{O}$	$\{[\text{L}^{\text{C10}} + \text{H}^+]^+\}$
	446.16	$\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{ClFeN}_3\text{O}$	$\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{C10}})\text{Cl}]^+\}$
	481.12	$\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{FeN}_3\text{O}$	$\{[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{C10}})\text{Cl}_2]^+\}$
2	356.29	$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{O}$	$\{[\text{L}^{\text{C10}} + \text{H}^+]^+\}$
	428.19	$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{FeN}_3\text{O}_2$	$\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{C10}})(\text{OH})]^+\}$
	445.15	$\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{FeN}_3\text{O}_3$	$\{[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{C10}})(\text{OH})_2]^+\}$
	464.18	$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{FeN}_3\text{O}_4$	$\{[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{C10}})(\text{OH})(\text{OH}_2)_2]^+\}$

ساختار بلوری کمپلکس ۱ با پراش پرتو X تک‌بلور تعیین شد و نشان داد یون آهن (III) در محیط شبه‌هشت‌وجهی و با آرایش وجهی توسط سه اتم نیتروژن لیگاند و سه لیگاند کلرید کودوردینه شده است. (شکل ۳) فواصل پیوندی Fe-N و Fe-Cl با مقادیر گزارش شده برای کمپلکس‌های مشابه آهن (III) سازگار است (جدول ۲).

جدول ۲- داده‌های کریستالوگرافی برای کمپلکس ۱

Elemental formula	C ₂₂ H ₃₃ Cl ₃ FeN ₃ O
Formula weight (g mol ⁻¹)	517.71
Temperature (K)	300(2)
Wavelength (Å)	0.71073
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Cmc2 ₁
a (Å)	11.0933(5)
b (Å)	18.9340(9)
c (Å)	12.1126(5)
a=b=γ (°)	90
V (Å ³)	2544.1(2)
Z	4
r (g cm ⁻³)	1.352
F(000)	1084
μ (mm ⁻¹)	0.926
Θ range for data collection (°)	3.8 to 27.9
Completeness (Θ = 25.21)	99.5%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Tmax/Tmin	0.7456 and 0.6862
Reflections collected/unique	56414/3189 [Rint=0.041]
No. of "observed" reflections [I > 2σ(I)]	
GOF on F ²	1.034
R ₁ and wR ₂ [I > 2σ(I)] ^a	R ₁ =0.032, wR ₂ =0.081
R ₁ and wR ₂ (all data) ^a	R ₁ =0.038, wR ₂ =0.08



شکل ۳ - نماهای ORTEP انتخاب شده از [Fe(C₂₂H₃₃N₃O)Cl₃] (۱) در امتداد محور b، نشان‌دهنده طرح شماره‌گذاری اتم‌ها با بیضی‌های حرارتی رسم شده در سطح احتمال ۳۰٪ است. اتم‌های هیدروژن برای وضوح حذف شده‌اند. اتم‌های C17 و O1 به دلیل بی‌نظمی زیاد در انتهای زنجیره آلکیل دوگانه شده‌اند. کد تقارن: 1 x, y, z.

داده‌های EPR و اندازه‌گیری ممان مغناطیسی به روش اوانز، برای هر دو کمپلکس حالت اسپین بالای (S = 5/2) Fe(III) را تأیید کردند. محاسبات DFT و TD-DFT نیز پایداری ایزومرهای پیشنهادی و انتساب نوارهای طیفی مشاهده شده را پشتیبانی نمودند [۲۰-۲۲].

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، لیگاند پلی‌پیریدیلی L و دو کمپلکس جدید آهن(III) آن با موفقیت سنتز و به‌طور جامع شناسایی شدند. نتایج طیفی، مغناطیسی و ساختاری نشان داد که تغییر استوکیومتری فلز-لیگاند تأثیر مستقیمی بر ماهیت یونی، ساختار کوئوردیناسیون و خواص الکترونی کمپلکس‌ها دارد. تعیین ساختار بلوری کمپلکس $[Fe(L)Cl_3]$ و تطابق مناسب داده‌های تجربی با محاسبات نظری، اعتبار مدل‌های ساختاری پیشنهادی را تأیید می‌کند. این نتایج، زمینه مناسبی برای مطالعات بعدی بر روی خواص عملکردی این دسته از کمپلکس‌های آهن فراهم می‌سازد.

۵- منابع

- [1]. Wein A.N., Stockhausen Peng S., Wang D., Eichler J.F. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2021; 105:663–668.
- [2]. Sun R., Che C. The anti-. *Coordination Chemistry Reviews*. 2021; 253:1682–1691. 2009.02.017.
- [3]. Messori L., Abbate F., Marcon G., Orioli P., Zanello P. *Journal of Medicinal Chemistry*. 2020; 43:3541–3548.
- [4]. Cinellu M.A., Maiore L., Manassero M., Casini A., Arca M., Fiebig H.H., Kelter G., Michelucci E., Pieraccini G., Gabbiani C., Messori L. *ACS Medicinal Chemistry Letters*. 2020; 1:336–339.
- [5]. Hudson Z.D., Sanghvi C.D., Rhine M.A., Macbeth C., Eichler J.F. *Dalton Transactions*. 2019; 28:7473–7480.
- [6]. Richardson D.R., Tran E.H., Ponka P. *Blood*. 2023; 86:4295–4306.
- [7]. Satterfield M., Brodbelt J.S. *Inorganic Chemistry*. 2021; 40:5393–5400.
- [8]. Pallenberg A.J., Koenig K.S., Barnhart D.M. *Inorganic Chemistry*. 2024; 34:2833–2840.
- [9]. Kulkarni P., Padhye S., Sinn E. *Polyhedron*. 2024; 17:2623–2626.
- [10]. Hara Y., Akiyama M. *Journal of the American Chemical Society*. 2023; 123:7247–7256.
- [11]. Khavasi H.R., Amani V., Safari New Crystal Structures. 2024; 223:41–42.
- [12]. Eckenhoff W.T., Biernesser A.B., Pintauer T. *Inorganica Chimica Acta*. 2022; 382:84–95.
- [13]. Amani V., Nasser S., Khavasi H.R., Mirzaei P. *Polyhedron*. 2023; 26:4908–4914.
- [14]. Gomer R., Inghram M.G. *Journal of the American Chemical Society*. 2024; 77:500.
- [15]. Gou Y., Wang J., Chen S., Zhang Z., Zhang Y., Zhang W., Yang F., *Eur. J. Med. Chem.*, 2021, 123, 354–364.
- [16]. Geersing A., Se'gaud N., Wijst M. G. P., Rots M. G., *Inorg. Chem.*, 2023, 57, 7748–7756.
- [17]. Rosario-Amorin D., Dechambenoit P., Bentaleb A., Rouzie`res M., Mathonie`re C., *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, 140, 98–101.
- [18]. Schlamp S., Thoma P., Weber B., *Chem. – Eur. J.*, 2024, 20, 6462–6473.
- [19]. Lee Y. H., Ohta A., Yamamoto Y., Komatsu Y., Kato K., Shimizu T., Shinoda H. and S. Hayami, *Polyhedron*, 2021, 30, 3001–3005.
- [20]. Ravera M., Gabano E., Zanello I., Fregonese F., Pelosi G., J. A. Platts, Osella D., *Dalton Trans.*, 2022, 45, 5300–5309.
- [21]. Komeda S., Yoneyama H., Uemura M., Muramatsu A., Okamoto N., Konishi H., Takahashi H., A. Takagi, W. Fukuda, *Inorg. Chem.*, 2022, 56, 802–811.
- [22]. Rosenberg B., VanCamp L., Trosko J. E., Mansour V. H., *Nature*, 2024, 222, 385–386.

طراحی هدفمند کمپلکس‌های روی (II): از سنتز کریستالی تا پتانسیل درمانی ضدباکتریایی با

لیگاند ۴-آمینوپیریدین

شیدا احمدی

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

Sh.ahmadi_ch@pnu.ac.ir

چکیده

سه کمپلکس جدید روی (II) با فرمول‌های $[Zn(NCS)_2(4-NH_2py)_2]$ (1)، $[ZnCl_2(4-NH_2py)_2]$ (2)، $[ZnCl(NCS)(4-NH_2py)_2]$ (3) از طریق واکنش مستقیم $ZnCl_2$ ، ۴-آمینوپیریدین و KSCN در متانول سنتز شدند. تحلیل طیف‌سنجی FT-IR و پراش پرتو X تک‌کریستال نشان‌دهنده هندسه چهاروجهی تغییرشکل‌یافته با اتصال لیگاند ۴-آمینوپیریدین از طریق نیتروژن پیریدین و NCS^- (از طریق نیتروژن-N bonded) است؛ کمپلکس‌ها در گروه‌های فضایی Pmmn (ارتورومبیک)، C2/c (مونوکلینیک) و Pbca (ارتورومبیک) تبلور می‌شوند. خواص ضدباکتریایی علیه *S. aureus* و *E. coli* ارزیابی شد که کمپلکس ۱ فعالیت بهتری نسبت به لیگاندهای آزاد و نمک فلزی از خود نشان داد.

کلمات کلیدی: کمپلکس روی، ۴-آمینوپیریدین، تیوسیاناتو

Targeted Design of Zn(II) Nanocomplexes: From Crystalline Synthesis to Antibacterial Therapeutic Potential with 4-Aminopyridine Ligand

Sheida Ahmadi

Department of Chemistry, Payam Noor University, P.O. Box 19395-1697 Tehran, Iran

Abstract

Three novel Zn(II) complexes with the formulas $[Zn(NCS)_2(4-NH_2py)_2]$ (1), $[ZnCl_2(4-NH_2py)_2]$ (2), and $[ZnCl(NCS)(4-NH_2py)_2]$ (3) were synthesized via direct reaction of $ZnCl_2$, 4-aminopyridine, and KSCN in methanol. FT-IR spectroscopy and single-crystal X-ray diffraction analyses reveal a distorted tetrahedral geometry, with 4-aminopyridine coordinated via the pyridine nitrogen and NCS^- bound through nitrogen (N-bonded). The complexes crystallize in the space groups Pmmn (orthorhombic), C2/c (monoclinic), and Pbca (orthorhombic). Their antibacterial activity against *S. aureus* and *E. coli* was evaluated, with complex 1 exhibiting superior performance compared to the free ligand and metal salt.

Keywords: Zinc complex, 4-aminopyridine, thiocyanato

۱. مقدمه

کمپلکس‌های فلزات واسطه مانند روی (II) با لیگاندهای نیتروژن‌دار آروماتیک (به‌ویژه آمینوپیریدین‌ها) به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد کاتالیتی، اپتیکی، مغناطیسی و زیست‌فعال، در دهه اخیر مورد توجه گسترده پژوهشگران قرار گرفته‌اند [۴-۱]. روی (II) به عنوان فلزی ضروری در متابولیسم زیستی، سمیت کم و توانایی تشکیل کمپلکس‌های پایدار با هندسه چهاروجهی (Td)، گزینه ایده‌آلی برای طراحی ترکیبات زیست‌پزشکی است. [۴-۱] لیگاند ۴-آمینوپیریدین با نیتروژن پیریدین به عنوان دهنده الکترون σ و گروه آمین پارا، قابلیت تشکیل پیوندهای کوئوردیناسیونی قوی، برهمکنش‌های هیدروژنی ($N-H \cdots X$) و انباشتگی $\pi-\pi$ را فراهم می‌کند که این ویژگی‌ها تعامل مؤثر با غشای سلولی باکتری‌ها را تسهیل می‌نماید [۷-۱۰].

افزایش مقاومت آنتی‌بیوتیکی باکتری‌های پاتوژن مانند *Escherichia coli* (گرم‌منفی) و *Staphylococcus aureus* (گرم‌مثبت)، نیاز به عوامل ضد میکروبی نوین را ضروری ساخته است. کمپلکس‌های فلزی با مکانیسم‌های چندگانه (مانند اختلال در غشای سلولی، مهار آنزیم‌ها و تولید گونه‌های اکسیژن واکنش‌پذیر) پتانسیل غلبه بر این مقاومت را دارند. [۱۴-۱۱] در این راستا، لیگاندهای آنیونی مانند تیوسیانات (NCS^-) و کلرید (Cl^-) نقش کلیدی ایفا می‌کنند؛ بر اساس سری اسپکتروشیمیایی، NCS^- به عنوان لیگاند ambidentate با تمایل به (N -bonding) قدرت کوئوردیناسیونی بالاتری نسبت به Cl^- دارد و جایگزینی آن منجر به افزایش لیپوفیلیسیته، پایداری ساختاری و نفوذ به غشای لیپیدی باکتری می‌شود. [۱۵-۱۷]

مطالعات پیشین بر کمپلکس‌های مشابه با ۲- یا ۳-آمینوپیریدین تمرکز داشته‌اند [۱۵-۱۳]، اما گزارش‌های محدودی از $4-NH_2py$ با $Zn(II)$ موجود است. این پژوهش با سنتز هدفمند سه کمپلکس با فرمول‌های $[Zn(NCS)_2(4-NH_2py)_2]$ (1)، $[ZnCl_2(4-NH_2py)_2]$ (2)، $[ZnCl(NCS)(4-NH_2py)_2]$ (3)، شناسایی و تعیین ساختاری تک کریستال و FTIR و ارزیابی فعالیت ضدباکتریایی، اثر نوع لیگاند آنیونی بر هندسه بلوری، برهمکنش‌های غیر کووالانسی و خواص زیست‌فعال را بررسی می‌کند. نتایج این مطالعه راهنمایی برای طراحی نانوکامپلکس‌های ضد میکروبی با کاربردهای بالقوه در نانوپزشکی ارائه می‌دهد.

۲. مواد و روش‌ها

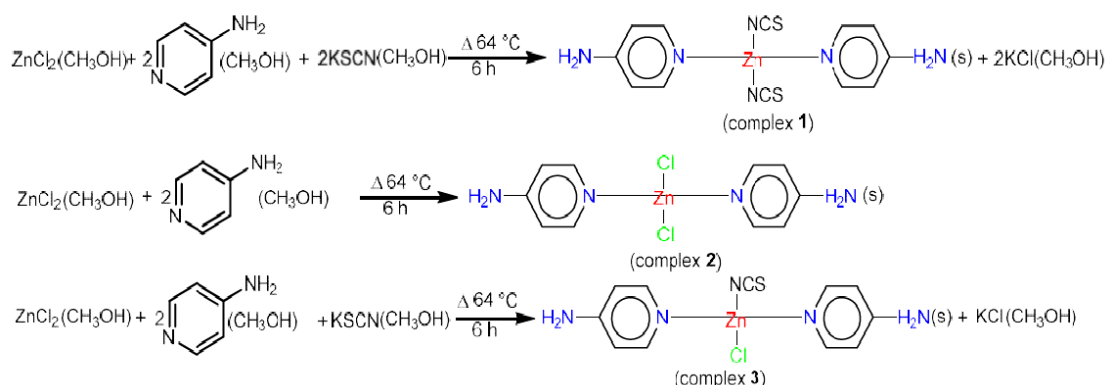
$ZnCl_2$ ، KSCN، ۴-آمینوپیریدین و متانول از شرکت Merck خریداری شد. و بدون خالص سازی بیشتر استفاده شدند. آنالیز عنصری با استفاده از آنالیز عنصری (Elementar Vario EL III) (آلمان) انجام پذیرفت. طیف‌های FT-IR بر روی طیف‌سنج PK ۶۰۰۰ (شرکت متسون آمریکا) در قالب قرص KBr (محدوده $4000-400\text{ cm}^{-1}$) ثبت گردیدند. آنالیز حرارتی بر روی آنالیزر حرارتی ۵۰ Q در جریان هوای عبوری با نرخ گرمایش 10°C/min صورت گرفت.

بخش سنتز کمپلکس‌های روی (II) با لیگاند ۴-آمینوپیریدین شامل سه کمپلکس اصلی است: (1) $Zn(NCS)_2(4-NH_2py)_2$ ، $ZnCl_2(4-NH_2py)_2$ (۲) و (3) $ZnCl(NCS)(4-NH_2py)_2$.

این کمپلکس‌ها در متانول با نسبت مولی $Zn(II):4-NH_2py:KSCN$ به ترتیب ۱:۲:۰ (برای ۲)، ۱:۲:۱ (برای ۳) و ۱:۲:۲ (برای ۱) سنتز شدند. واکنش در دمای ۶۴ درجه سلسیوس و به مدت ۶ ساعت انجام شد و کریستال‌های بی‌رنگ سوزنی یا بلوکی حاصل گردید.

ابتدا $ZnCl_2$ با $4-NH_2py$ واکنش داده و کمپلکس ۲ را تشکیل می‌دهد؛ سپس یون NCS^- (به عنوان لیگاند قوی‌تر بر اساس سری اسپکتروشیمیایی) کلرید را جایگزین کرده و کمپلکس‌های ۱ و ۳ را تولید می‌کند.

هر سه کمپلکس کریستال‌های بی‌رنگ، پایدار در هوا و با نقطه ذوب حدود ۲۰۰ درجه سلسیوس هستند. رسانایی الکتریکی محلول‌هایشان (در متانول 1 mg/mL) نشان‌دهنده غیرالکترولیت بودن آنهاست ($1.01/5 \mu S/cm$ ، $96/3$ و $54/7$).



شکل ۲- طرح شماتیک واکنش‌های تشکیل کمپلکس‌های روی (II).

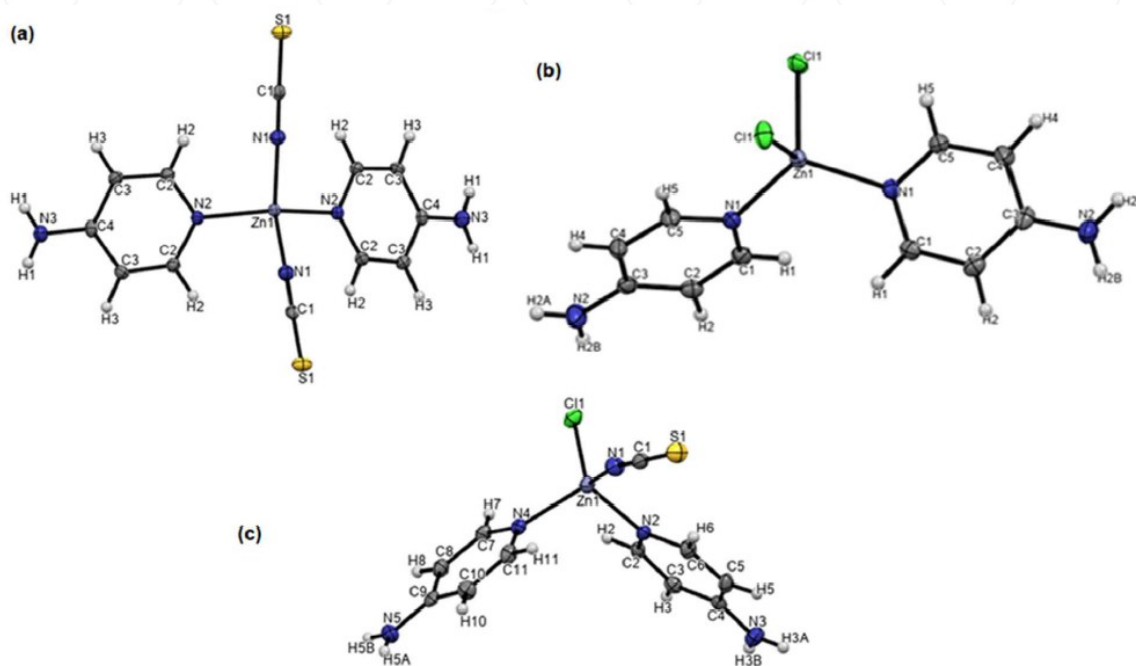
بخش تعیین ساختار کمپلکس‌های روی (II) با لیگاند ۴-آمینوپیریدین عمدتاً بر پایه پراش اشعه X تک کریستال (Single-crystal XRD) انجام شده و هندسه تتراهدرال انحراف یافته را برای هر سه کمپلکس تأیید می‌کند. آزمون ضدباکتریایی کمپلکس‌های روی (II) با لیگاند ۴-آمینوپیریدین با روش دیسک دیفیوژن (Disc Diffusion) بر روی باکتری‌های گرم مثبت *S. aureus* و گرم منفی *E. coli* انجام شد. [۱۸] نمونه‌ها در DMSO به غلظت ۵ mg/mL حل شدند و روی دیسک‌های MHA (Mueller-Hinton Agar) قرار گرفتند. صفحات در ۳۷ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت انکوبه شده و قطر نواحی مهار رشد (Zone of Inhibition) اندازه‌گیری گردید. کلرامفنیکل به عنوان داروی مرجع استفاده شد. [۱۹]

۳. بحث

داده‌های کریستالوگرافی در جدول ۱ خلاصه شده و کمپلکس ۱ ($\text{Zn}(\text{NCS})_2(4\text{-NH}_2\text{py})_2$) ارتورومبیک (Pmmn)، کمپلکس ۲ ($\text{ZnCl}_2(4\text{-NH}_2\text{py})_2$) مونوکلینیک (C2/c)، و کمپلکس ۳ ($\text{ZnCl}(\text{NCS})(4\text{-NH}_2\text{py})_2$) ارتورومبیک (Pbca) با حجم‌های واحد سلولی $3.777/8$ ، $1268/4$ و $2867/55$ Å^۳ طول‌های پیوند Zn-N (پیریدین) حدود $2.00-2.10$ Å و $1.97-2.10$ Å و زوایای N-Zn-N بین ۹۹-۱۱۸ درجه متغیر است که تحریف تتراهدرال را نشان می‌دهد. [۲۰ و ۲۱] یون مرکزی Zn(II) با دو اتم N از دو لیگاند 4-NH₂py و دو آنیون (NCS⁻ یا Cl⁻) کوئوردینه شده است. طول پیوند Zn-NCS کوتاه‌تر از Zn-Cl بوده و زوایای N₂-Zn-N₂ در کمپلکس ۱ (به دلیل اثر استریکی و الکترونگاتیویته N) بزرگ‌تر از کمپلکس‌های ۲ و ۳ است. گروه NH₂ لیگاند مستقیماً کوئوردینه نمی‌کند. [۲۱-۲۴] شکل ۳ نمای ORTEP از ساختارهای کریستالی سه کمپلکس روی (II) را نشان می‌دهد که با استفاده از پراش اشعه X تک کریستال تعیین شده‌اند. طول پیوند Zn-N (پیریدین) در حدود ۲.۰۰-۲.۱۰ Å گسترده ثابت است، اما زوایای N-Zn-N بسته به اندازه و الکترونگاتیوی لیگاندهای آنیونی تغییر می‌کند؛ به طوری که کمپلکس ۱ (با دو NCS⁻) بیشترین انحراف زاویه‌ای را نشان می‌دهد.

جدول ۱- داده های کریستالوگرافی

Compound	1	2	3
No. CCDC	2224923	2224925	2224924
Empirical formula	C ₁₂ H ₁₂ N ₆ S ₂ Zn	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₂ N ₄ Zn	C ₁₁ H ₁₂ ClN ₅ SZn
Empirical mass	369.79	324.53	347.16
System	Orthorhombic	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	Pmmn	C2/c	Pbca
a (Å)	12.9473	8.8309(7)	10.2571(11)
b (Å)	14.3833	9.8240(7)	16.1744(17)
c (Å)	4.1770(8)	14.9961(11)	17.2842(18)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	102.3360(10)	90
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	777.827	1268.40(16)	2867.5(5)
Z	2	4	8
T (K)	123	123	123
λ Mo Kα (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
F ₀₀₀	376	656	1408
μ (mm ⁻¹)	1.848	2.339	2.037
D _{calc} (mg/m ³)	1.579	1.699	1.608
θ _{min} (°)	2.116	3.143	2.357
θ _{max} (°)	27.472	27.495	27.574
Goodness of fit	1.129	1.092	1.051
R1 (1 > 2σ(I))	0.0188	0.0209	0.0258
wR2	0.0492	0.0554	0.0611



شکل ۳. نمای ORTEP از ساختارهای کمپلکس های (1) Zn(NCS)₂(4-NH₂py)₂ (a)، (2) ZnCl₂(4-NH₂py)₂ (b) و (3) ZnCl(NCS)(4-NH₂py)₂ (c) همراه با طرح برچسب گذاری اتم ها. بیضی های جابجایی در سطح احتمال ۵۰٪ رسم شده اند.

در کمپلکس ۱ دو لیگاند NCS از طریق اتم N به Zn متصل شده و اثر استریکی 4-NH₂py باعث افزایش زاویه N(pyr)-Zn-Cl می‌شود همچنین در کمپلکس ۲ پیوندهای Zn-Cl بلندتر از Zn-N بوده و الکترون‌گاتیوی بالای Cl زوایای کوچک‌تری ایجاد می‌کند. اما در کمپلکس ۳ ساختار مختلط با یک NCS و یک Cl، واسطه بین دو کمپلکس فوق است. این ساختارها تأیید می‌کنند که گروه NH₂ در موقعیت para شرکت مستقیم در کوئوردیناسیون ندارد. [۲۴-۲۵]

طیف FTIR باند $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ در 2050 cm^{-1} (N-باندینگ NCS) و عدم جابجایی قابل توجه $\nu(\text{NH}_2)$ را نشان می‌دهد که با ساختار XRD همخوانی دارد. [۲۴]

نتایج خواص ضد میکروبی کمپلکس‌های روی (II) با لیگاند ۴-آمینوپیریدین در برابر باکتری‌های *S. aureus* (گرم مثبت) و *E. coli* (گرم منفی) با روش دیسک دیفیوژن بررسی شده است. و قطر نواحی مهار (mm) برای هر ترکیب اندازه‌گیری گردید.

جدول ۲- قطر نواحی مهار (mm) برای هر ترکیب

ترکیب	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>
4-NH ₂ py	6.7	6.3
KSCN	10.0	6.7
ZnCl ₂	7.5	11.9
Zn(NCS) ₂ (4-NH ₂ py) ₂ (1)	11.6	12.1
ZnCl ₂ (4-NH ₂ py) ₂ (2)	6.8	6.0
ZnCl(NCS)(4-NH ₂ py) ₂ (3)	11.1	10.8
کلر امفیکل (استاندارد)	31.5	34.0

کمپلکس‌های حاوی تیوسیانات (۱ و ۳) فعالیت ضدباکتریایی بهتری نسبت به کمپلکس کلریدی (۲) نشان دادند و ترتیب فعالیت $\text{Zn}(\text{NCS})_2 > \text{ZnCl}(\text{NCS}) > \text{ZnCl}_2$ است. این فعالیت از طریق تشکیل پیوند هیدروژنی با غشای سلولی و مسدود کردن ورود مواد مغذی عمل می‌کند. همه کمپلکس‌ها نسبت به لیگاند آزاد و نمک فلزی فعالیت بالاتری داشتند [۲۵ و ۲۰]

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش، سنتز هدفمند سه کمپلکس جدید روی (II) با لیگاند ۴-آمینوپیریدین و آنیون‌های تیوسیانات/کلرید، همراه با تعیین ساختار کریستالی دقیق (هندسه Td انحراف یافته در گروه‌های فضایی Pmmn، C2/c و Pbca)، امکان طراحی سیستماتیک ترکیبات زیست‌فعال را فراهم کرد. کمپلکس $[\text{Zn}(\text{NCS})_2(4\text{-NH}_2\text{py})_2]$ (۱) با N-bonding تیوسیانات، بیشترین انحراف زاویه‌ای و فعالیت ضدباکتریایی (قطر مهار ۱۱.۶-۱۲.۱ میلی متر) را نشان داد که برتر از لیگاند آزاد، نمک ZnCl₂ و حتی کمپلکس کلریدی است؛ این برتری به افزایش لیپوفیلیسته، پایداری ساختاری و برهمکنش‌های هیدروژنی N-H...N-Gشای سلولی نسبت داده می‌شود. نتایج حاکی از پتانسیل بالای این کمپلکس‌ها به عنوان عوامل ضد میکروبی نوین در برابر باکتری‌های مقاوم *S. aureus* و *E. coli* است و راهبرد جایگزینی لیگاندهای ambidentate مانند NCS⁻ را برای توسعه کمپلکس‌های درمانی پیشنهاد می‌دهد؛ مطالعات آتی بر سمیت سلولی، MIC و کاربردهای نانویی تمرکز خواهند داشت.

۵. مراجع

- [1] Svirchuk, Y.S., 2020, Heat & Mass Transfer, and Fluids Engineering, e (l), 1-13.
- [2] Handy, J.V., Ayala, G., and Pike, R.D., 2017 *Inorg. Chim. Acta*, 456, 64-75.
- [3] Yuoh, A.C.B., Agwara, M.O., Yufanyi, D.M., Conde, M.A., Jagan, R., and Oben Eyong, K., 2025, *Int. J. Inorg. Chem.*, 2025, 106838.

- [4] Moustafa, M.E., Meshal, N.M., Ayad, M.I., and Goda, O.A., 2020, *Benha J. Appl. Sci.*, 5(7), 231–243.
- [5] Mautner, F.A., Jantscher, P., Fischer, R.C., Torvisco, A., Vicente, R., Karsili, T.N.V., and Massoud, S.S., 2020, *Polyhedron*, 166, 36–43.
- [6] Suckert, S., Terraschke, H., Reinsch, H., and Nather, C., 2022, *Inorg. Chim. Acta*, 461, 290–297.
- [7] Mbani, A.L.O., Yufanyi, D.M., Tabong, C.D., Hubert, N.J., Yuoh, A.C.B., Aboudam, A.G., and Ondoh, A.M., 2022, *J. Mol. Struct.*, 1261, 132956.
- [8] Mautner, F.A., Jantscher, P.V., Fischer, R.C., Torvisco, A., Reichmann, K., and Massoud, S.S., 2021, *Transition Met. Chem.*, 46 (3), 191–200.
- [9] Yufanyi, D.M., Nono, H.J., Yuoh, A.C.B., Tabong, C.D., Judith, W., and Ondoh, A.M., 2021, *Open J. Inorg. Chem.*, 11 (3), 63–84.
- [10] Mariyam, D., Farida, N., Wijaya, H.W., and Dasna, I.W., 2022, *J. Ris. Kim.*, 13 (1), 100–110.
- [11] Kartal, Z., and Şahin, O., 2021, *J. Mol. Struct.*, 1227, 129514.
- [12] Sanchez Montilva, O.C., Movilla, F., Rodriguez, M.G., and Di Salvo, F., 2017, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 73 (5), 399–406.
- [13] Wohler, S., Jess, I., Englert, U., and Nather, C., 2023, 15 (26), 5326–5336.
- [14] Jochim, A., Radulovic, R., Jess, I., and Nather, C., 2024, *Acta Crystallogr., Sect. E: Crystallogr. Commun.*, 76 (8), 1373–1377.
- [15] Jafari, M., Salehi, M., Kubicki, M., Arab, A., and Khaleghian, A., 2017, *Inorg. Chim. Acta*, 462, 329–335.
- [16] Tsague Chimaine, F., Yufanyi, D.M., Colette Benedicta Yuoh, A., Eni, D.B., and Agwara, M.O., 2024, *Synthesis, Cogent Chem.*, 2 (1), 1253905.
- [17] Setifi, Z., Geiger, D., Jelsch, C., Maris, T., Glidewell, C., Mirzaei, M., Arefian, M., and Setifi, F., 2021, *J. Mol. Struct.*, 1173, 697–706.
- [18] Nath, R.K., Roy, T.G., and Sutradhar, R.K., 2017, *J. Biosci. Biotechnol.*, ۱۳۶–۱۴۴ [19] Day, B.J., 2019, *Biochem. Pharmacol.*, 163, 451–457.
- [19] Magacz, M., Kędziora, K., Sapa, J., and Krzyściak, W., 2020, *J. Mol. Sci.*, 20 (6), 1443.
- [20] Nakamoto, K., 2006, J.M., and Griffiths, P.R., Wiley, Hoboken, US.
- [21] Sugiyama, H., Sekine, A., and Uekusa, H., 2025, *Anal. Online*, 31, 2014–2015.
- [22] Makhoulouf, J., Valkonen, A., and Smirani, W., 2022, *Polyhedron*, 213, 115625.
- [23] Moustafa, I.M.I., Mohamed, N.M., and Ibrahim, S.M., 2022, *Open J. Inorg. Chem*, 12 (3), 39–56.
- [24] Linker, G.J., van Duijnen, P.T., and Broer, R., 2020, *J. Phys. Chem. A*, 124 (7), 1306–1311.
- [25] Buyukmurat, Y., and Akyuz, S., 2003, *J. Mol. Struct.*, 651–653, 533–539.

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

شهریار طهانی‌نژاد*، رضا سرحدی

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند، بیرجند

* shahryartahani@birjand.ac.ir

چکیده

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

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

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

Shahryar, Tahani Nezhad*, Reza, Sarhaddi

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

Abstract

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

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

۱- مقدمه

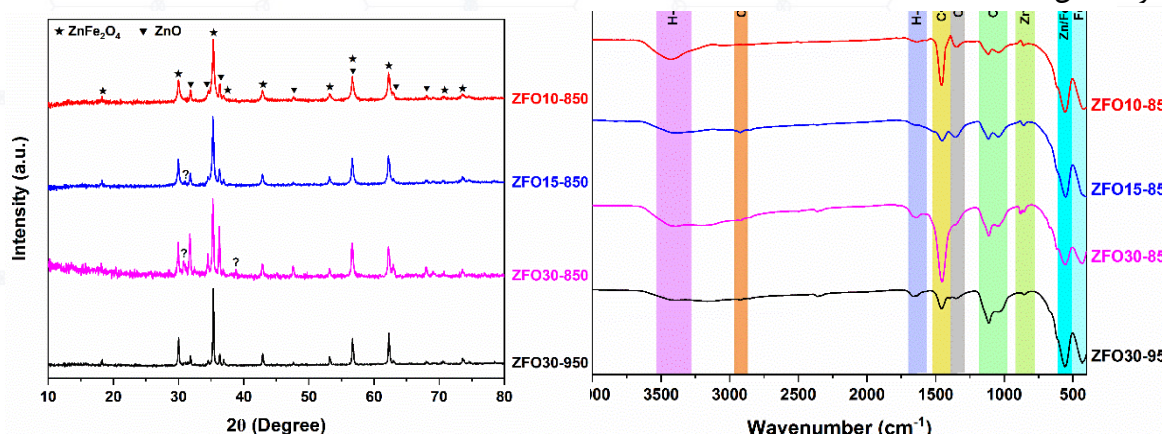
فریت‌های اسپینل به دلیل ویژگی‌های الکتریکی و مغناطیسی شاخص، کاربردهای فراوانی در زمینه حسگرهای مغناطیسی، داروسازی هدفمند، دستگاه‌های ذخیره‌سازی اطلاعات، ارتباطات ماهواره‌ای و قطعات میکروویو و همچنین به عنوان کاتالیست در صنایع نفتی دارند [۱]. در این بین، فریت روی ($ZnFe_2O_4$) به دلیل پایداری شیمیایی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

۲- مواد و روش‌ها

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

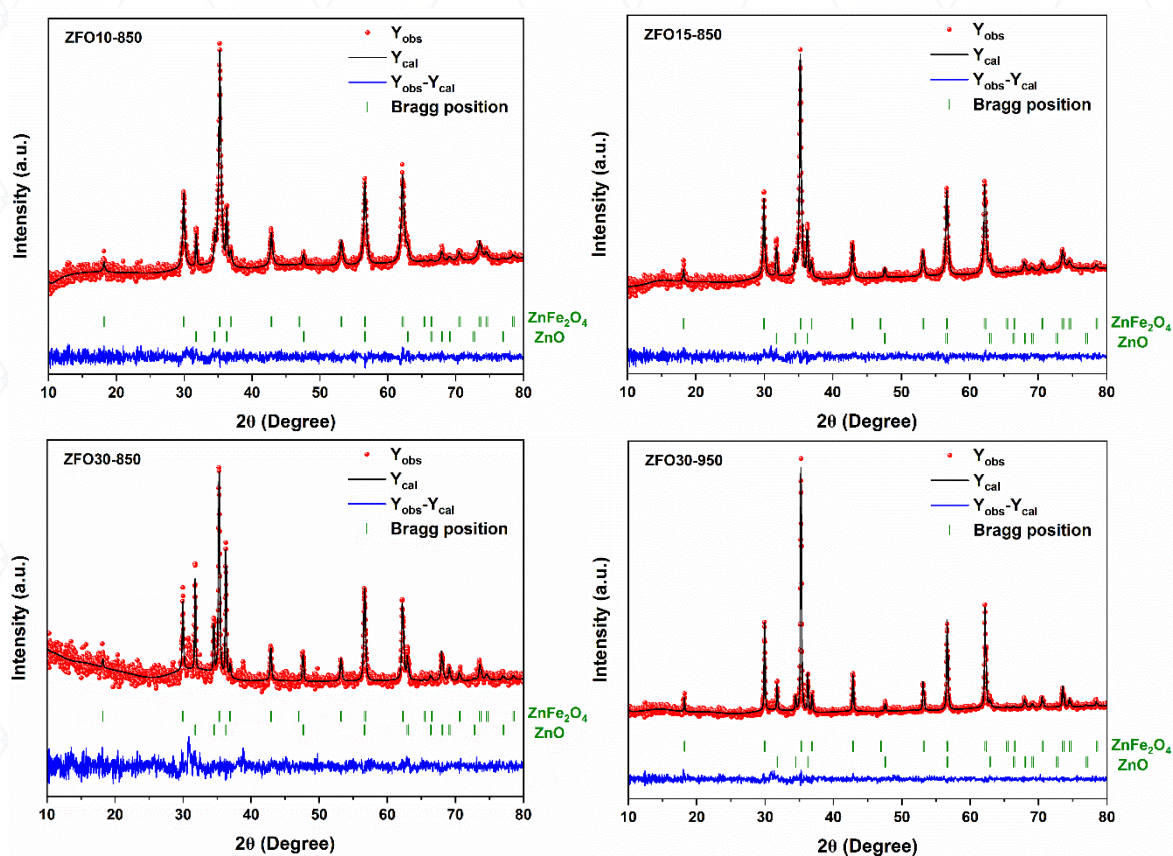
۳- نتایج و بحث

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



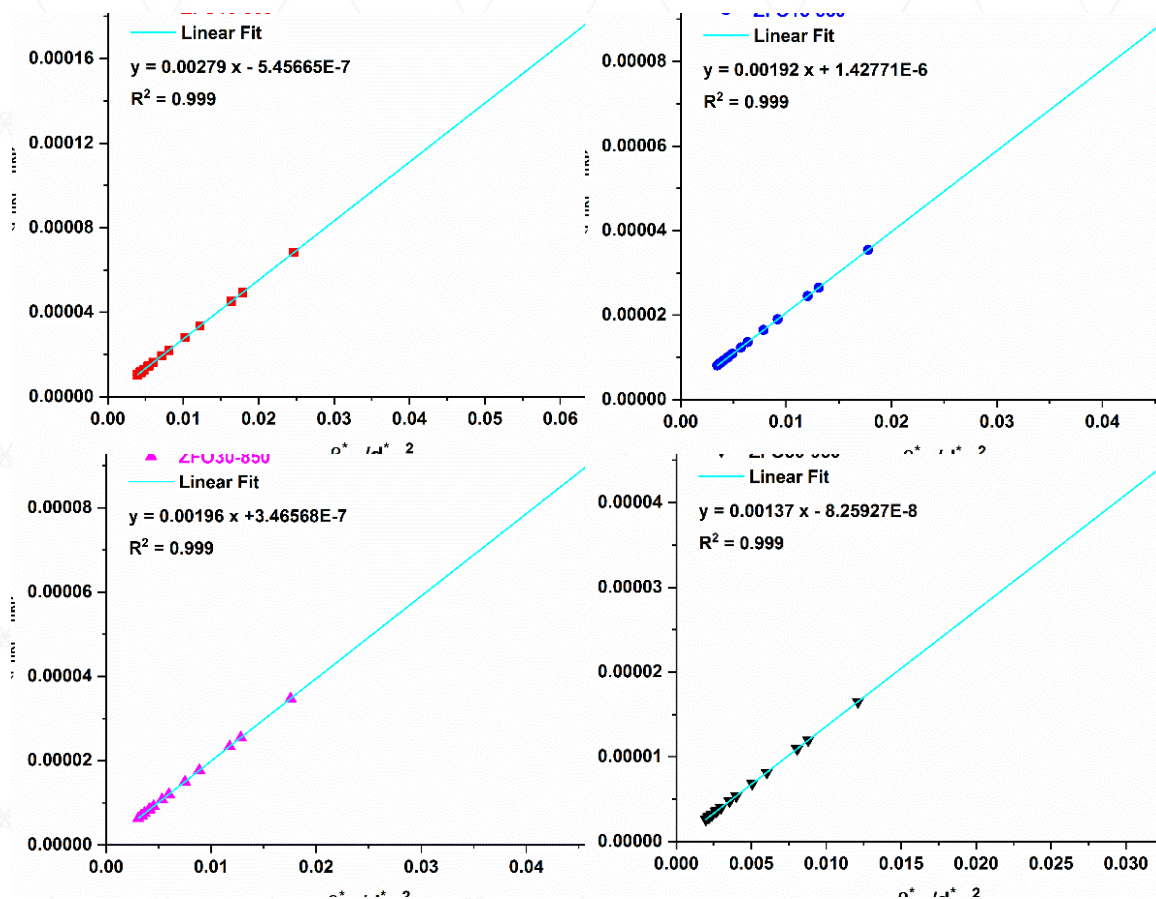
شکل ۱. الگوی XRD و طیف FTIR نانوذرات $ZnFe_2O_4$ تهیه شده با حجم‌های مختلف آب زرشک و دماهای تکلیس متفاوت

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



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

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



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

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

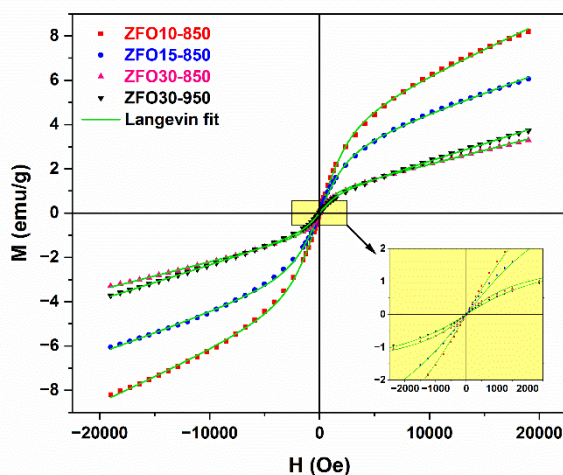
نام نمونه		ZFO10-850	ZFO15-850	ZFO30-850	ZFO30-950
پارامترهای ساختاری					
a (Å)		۸/۴۴۲۳(۸)	۸/۴۳۹۸(۵)	۸/۴۳۴۲(۷)	۸/۴۴۰۲(۴)
V (Å ³)		۶۰۱/۷۰(۹)	۶۰۱/۱۷(۷)	۵۹۹/۹۷(۸)	۶۰۱/۲۵(۵)
D (nm)		۳۳/۶۹	۴۸/۹۶	۴۷/۹۶	۶۸/۶۱
ε (× ۱۰ ^{-۴})		N/A	۲۳/۹	۱۱/۸	N/A
درصد وزنی فازهای بلوری	ZnFe ₂ O ₄	۸۷/۹۵	۸۶/۴۵	۶۵/۷	۸۶/۷
	ZnO	۱۲/۰۵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

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

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

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

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



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

۴- نتیجه‌گیری

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

۵- مراجع

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

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

سنتز هیدروترمال و مشخصه‌یابی نانوساختارهای اکسید روی (ZnO) آلاینش یافته با آنتیموان (Sb)

حسین پور، آيسان؛ رحمانی، محمدباقر^{۱*}؛ رضائی، فرخنده^۲

۱- دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

۲- بخش کشاورزی، دانشگاه پیام نور

e-mails: mbrahmani@shahroodut.ac.ir; mbrahmani@yahoo.com

چکیده

آلودگی‌های زیست‌محیطی و نیاز به مواد پیشرفته برای کاربردهای فوتوکاتالیستی، حسگری و اپتوالکترونیکی، نانوساختارهای ZnO آلاینش یافته با آنتیموان (Sb) را به گزینه‌ای کلیدی تبدیل کرده است. در این پژوهش، نانوساختارهای ZnO آلاینش یافته با Sb از طریق روش هیدروترمال با کلرید آنتیموان سنتز شد و نمونه‌های خالص (Z0) و آلاینش یافته (ZS1-ZS5) تهیه گردید؛ پراش پرتو ایکس (XRD) فاز ورتزیت شش وجهی ZnO را تایید کرد، جایگزینی Sb^{3+} را به جای Zn^{2+} را نشان داد و اندازه بلورک را از ۱۹/۷ نانومتر (Z0) به ۱۲/۵ نانومتر (ZS5) کاهش داد. میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) ریختار صفحه ای یکنواخت و EDX خلوص و حضور تدریجی Sb را اثبات نمود و طیف‌سنجی رامان پیک‌های مشخصه ZnO را در 328 cm^{-1} ($A_1\text{ TO}$) و 437 cm^{-1} (E_{2h}) نشان داد که با آلاینش Sb، پیک E_{2h} به فرکانس‌های پایین‌تر جابه‌جا شد و حاکی از تغییر در پیوندهای Zn-O است؛ این نانوساختارها پتانسیل بالایی در فناوری‌های پیشرفته دارند.

کلیدواژه‌ها: اکسید روی، هیدروترمال، آلاینش آنتیموان، اندازه بلورک

Hydrothermal synthesis and characterization of antimony (Sb)-doped zinc oxide (ZnO) nanostructures

Hosseinpour, Aisan ;Rahmani, Mohammad Bagher^{1*} ; Rezaii, Farkhondeh²

¹Department of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

²Department of agriculture, Payame Noor University, Iran

e-mails: mbrahmani@shahroodut.ac.ir; mbrahmani@yahoo.com

Abstract

Environmental pollution and the need for advanced materials in photocatalytic, sensing, and optoelectronic applications have positioned Sb-doped ZnO nanostructures as a key solution. In this study, Sb-doped ZnO nanostructures were synthesized via the hydrothermal method using $SbCl_3$, preparing pure (Z0) and doped (ZS1-ZS5) samples; XRD confirmed the hexagonal wurtzite ZnO phase, indicated Sb^{3+} substitution at Zn^{2+} sites, and reduced crystallite size from 19.7 nm (Z0) to 12.5 nm (ZS5). FESEM revealed uniform plate-like morphology, EDX confirmed purity and gradual Sb incorporation, and Raman spectroscopy showed characteristic ZnO peaks at 328 cm^{-1} ($A_1\text{ TO}$) and 437 cm^{-1} (E_{2h}), with the E_{2h} peak shifting to lower frequencies upon Sb doping, indicating changes in Zn-O bonds; these nanostructures hold high potential for advanced technologies.

Keywords: Zinc oxide, hydrothermal, antimony doping, crystallite size

۱- مقدمه

در سال های اخیر، نانوذرات اکسید فلزی مانند TiO_2 ، ZnO ، Fe_3O_4 و CuO به دلیل خواص ساختاری، الکترونیکی و نوری منحصر به فرد توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. اکسید روی (ZnO) به عنوان یک نیمه‌رسانای با شکاف نوری پهن (~ 3.2 eV)، با انرژی اکسیتون بالا، پایداری شیمیایی عالی و خواص الکتریکی و نوری منحصر به فرد، یکی از مواد نانویی پرکاربرد در حوزه‌های مختلف از جمله حسگرها، الکترونیک و انرژی به شمار می‌رود. نانوساختارهای ZnO به دلیل نسبت سطح به حجم بالا و اثرات کوانتومی، قابلیت تنظیم خواص ساختاری و مورفولوژیکی را فراهم می‌آورند و سنتز آن‌ها از طریق روش‌های شیمیایی مرطوب، مانند هیدروترمال، امکان کنترل دقیق اندازه، شکل و توزیع را فراهم می‌کند [1]. این ماده می‌تواند با کاهش اندازه ذرات و افزودن ترکیبات دیگر به آن، خواص خود را بهبود بخشد و از سایر نانو اکسیدهای فلزی متمایز شود. با این حال، پهنای باند وسیع و جذب ضعیف فوتون در ZnO ، استفاده از آن را عمدتاً به ناحیه فرابنفش طیف الکترومغناطیسی محدود می‌کند [2].

با این حال، برای دستیابی به عملکرد بهینه، آرایش با عناصر خارجی ضروری است تا نقص‌های شبکه، کرنش ساختاری و خواص الکترونیکی را تنظیم نماید. در میان آرایش دهنده‌های فلزی، آنتیموان (Sb) به دلیل طبیعت سه‌ظرفیتی (Sb^{3+})، شعاع یونی مشابه Zn^{2+} و توانایی ایجاد حالات واسطه در شبکه، گزینه‌ای جذاب برای اصلاح ZnO محسوب می‌شود. این آرایش می‌تواند منجر به تغییرات سیستماتیک در ساختار بلوری، ریختاری و توزیع عنصری شود و پتانسیل کاربردهای پیشرفته را افزایش دهد [3].

هدف از این مطالعه، سنتز نانوساختارهای ZnO آرایش‌یافته با آنتیموان (Sb) از طریق روش هیدروترمال به منظور بررسی اثر غلظت‌های مختلف آرایش بر خواص ساختاری و ریختاری است. در این راستا، آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و طیف‌سنجی رامان به ترتیب برای ارزیابی فاز کریستالی، ریختار و حالات فونونی نمونه‌ها انجام شد. این رویکرد به دنبال بهینه‌سازی سنتز و توسعه کاربردهای ZnO آرایش‌یافته در حوزه‌های نانوتکنولوژی است.

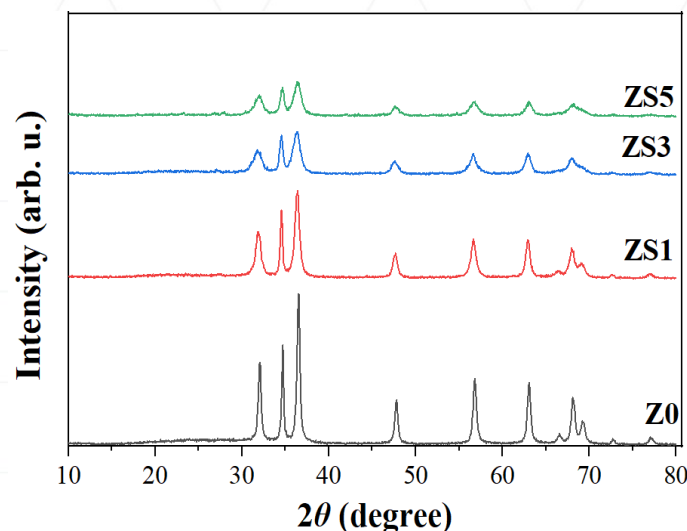
۲- مواد و روش‌ها

در این پژوهش، مواد اولیه شامل استات روی دی‌هیدرات، آب دیونیزه، پلی‌اتیلن گلیکول، سدیم هیدروکسید، اتانول و کلرید آنتیموان (SbCl_3) بودند. نانوساختارهای اکسید روی (ZnO) به روش هیدروترمال سنتز شدند. در این فرآیند، استات روی دی‌هیدرات در آب دیونیزه حل شده و پلی‌اتیلن گلیکول به عنوان عامل پایدارکننده به محلول افزوده شد. سپس با افزودن محلول سدیم هیدروکسید، pH سیستم تنظیم گردید و مخلوط در شرایط هیدروترمال حرارت داده شد. پس از سرد شدن، محصول شستشو، سانتریفیوژ و خشک شد و نمونه خالص با نام Z0 مشخص گردید. نانوساختارهای ZnO آرایش‌یافته با آنتیموان (Sb) با درصدهای اتمی ۱، ۳ و ۵ نیز با همین روش و با افزودن مقادیر محاسبه شده SbCl_3 به محلول اولیه سنتز شدند. نمونه‌های حاصل به ترتیب ZS1، ZS3 و ZS5 نام‌گذاری شدند.

۳- بحث

الگوهای XRD نمونه‌های سنتز شده در شکل ۱ نمایش داده شده است. در الگوی XRD نمونه Z0، قله‌هایی در زوایای 32.04° ، 34.69° ، 36.51° ، 47.80° ، 56.82° ، 63.06° ، 66.55° ، 68.1° و 69.2° مشاهده شد که به ترتیب با صفحات بلوری (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۲۰۰)، (۱۱۲) و (۲۰۱) ساختار شش‌گوش و رتزیت ZnO مطابقت دارند و با کارت JCPDS شماره ۳۶-۱۴۵۱ مطابقت کامل دارد [۴].

در الگوهای XRD نمونه‌های ZS1، ZS3 و ZS5، قله‌های اصلی و رتزیت ZnO حفظ شده، اما آرایش با Sb منجر به شیفت جزئی موقعیت قله‌ها و کاهش شدت آن‌ها با افزایش غلظت شده است. این تغییرات، نشان‌دهنده ورود موفقیت‌آمیز یون‌های Sb^{3+} به شبکه ZnO و ایجاد کرنش ناشی از تفاوت شعاع یونی در مقابل Zn^{2+} است. همچنین، قله ضعیفی در حدود 28° در XRD نمونه‌های آرایش یافته مشاهده شد که نشان‌دهنده حضور جزئی فاز ثانویه Sb_2O_3 است که با کارت JCPDS شماره ۰۵-۰۵۳۴ مطابقت دارد [۵]؛ شدت پایین آن حاکی از آرایش غالب Sb در شبکه ZnO و تجزیه جزئی $SbCl_3$ در فرآیند حرارتی است.



شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده

برای بررسی تاثیر آرایش آنتیموان بر خواص بلوری ZnO، اندازه بلورک (D) و کرنش شبکه (ϵ) با استفاده از روش ویلیامسون-هال محاسبه و نتایج در جدول ۱ آمده است. این محاسبات بر اساس رابطه زیر انجام شد:

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (1)$$

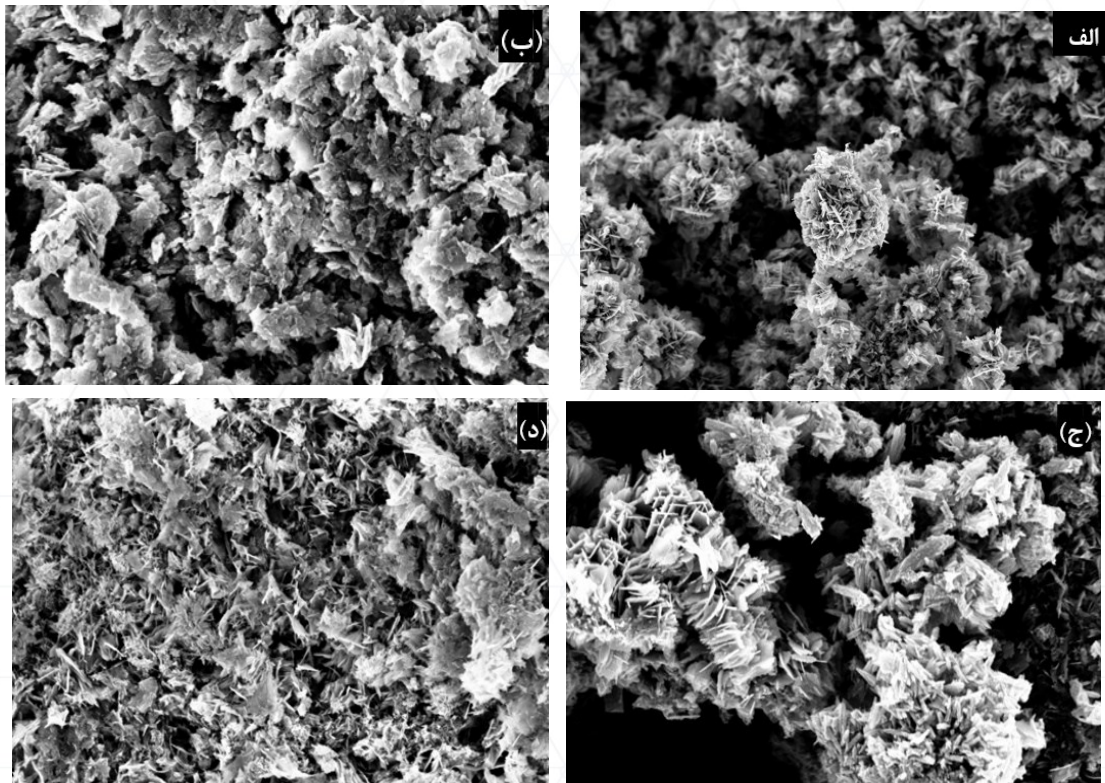
که در آن β پهنای قله در نیمه بیشینه بر حسب رادیان، θ زاویه براگ، k ضریب شکل، و λ طول موج پرتو ایکس، D اندازه متوسط بلورک‌ها و ϵ کرنش شبکه‌ای است [۶].

با توجه به جدول ۱ نمونه Z0 کرنش بسیار ناچیز دارد که پایداری بلوری را تایید می‌کند. با افزایش غلظت Sb در ZS1، ZS3 و ZS5، اندازه بلورک کاهش و کرنش افزایش یافت که این تغییرات، ناشی از جایگزینی Sb^{3+} در شبکه‌ی Zn^{2+} و ایجاد تنش‌های داخلی در شبکه ZnO است.

جدول ۱: نتایج محاسبات ویلیامسون - هال برای اندازه بلورک (D) و کرنش (ε) نمونه‌های سنتز شده

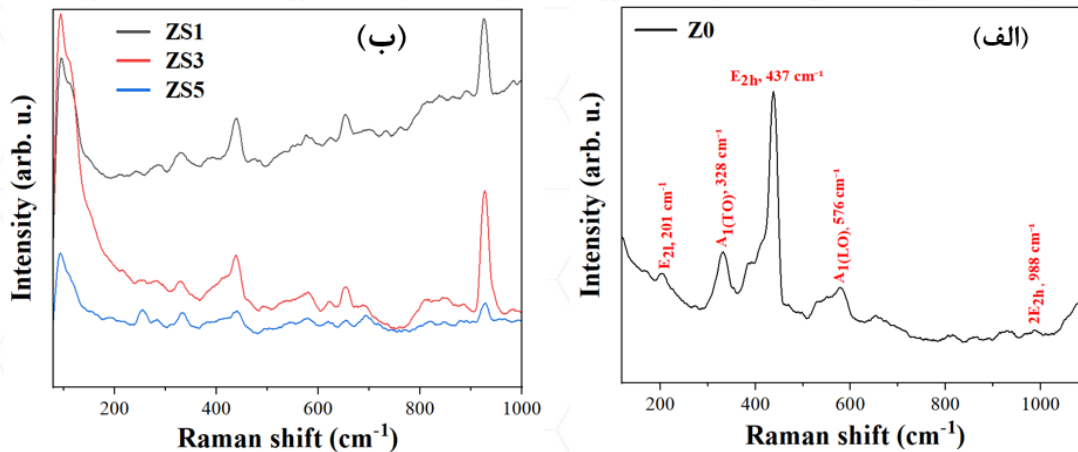
Sample	β (rad)	2θ (deg.)	D (nm)	ε
Z0	0.2952	32.40	30.97	0.00001
	0.1968	34.69		
	0.2952	36.51		
ZS 1	0.5904	31.87	19.69	0.00012
	0.2952	34.54		
	0.4920	36.36		
ZS 3	0.8856	31.79	14.50	0.00032
	0.4428	34.53		
	0.4428	36.35		
ZS 5	0.8856	31.98	12.54	0.00027
	0.4428	34.68		
	0.8856	36.42		

شکل ۲ ریخت شناسی سطحی نمونه‌های سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) را نشان می‌دهد. در نمونه Z0 (شکل ۲ الف)، نانوصفحات صاف و یکنواخت با توزیع پراکنده مشاهده می‌شود که بیانگر رشد بلوری منظم است. در نمونه ZS1 (شکل ۲ ب)، نانوصفحات حفظ شده، اما لبه‌ها زبرتر و سطوح ناهموارتر گردیده و کاهش جزئی اندازه صفحات همراه با شروع روی هم افتادگی دیده می‌شود. در ZS3 (شکل ۲ ج)، صفحات نازک‌تر، توزیع کمتر یکنواخت و زبری سطحی افزایش یافته که نشان‌دهنده نقص‌های شبکه‌ای ناشی از ورود Sb^{3+} و اختلال در رشد بلورها است. در ZS5 (شکل ۲ د)، ساختار متراکم‌تر شده و نانوصفحات به صورت خوشه‌های انباشته با حاشیه‌های نامنظم ظاهر می‌گردند، که حاکی از اختلال شدید در مسیر رشد بلوری به دلیل غلظت بالاتر Sb است.



شکل ۲: تصاویر FESEM برای نمونه‌های (الف): Z0، (ب): ZS1، (ج): ZS3، (د): ZS5

طیف‌های رامان نمونه‌ها در شکل ۳ نمایش داده شده است. برای نمونه Z0 (شکل ۳ (الف)) چندین قله رامان در اعداد موج ۲۰۱، ۳۲۸ و 437 cm^{-1} مشاهده شد که مربوط به فونون‌های نوری ساختار شش‌گوش ورتزیت ZnO هستند. مد $A_1(\text{TO})$ در cm^{-1} ۳۲۸ مربوط به یک مد ارتعاشی مرتبط با پیوندهای قطبی شبکه است [۱]. بالاترین قله شدت در طیف رامان ZnO در cm^{-1} ۴۳۷ مشاهده شد که مربوط به مد ارتعاشی E_{2h} بوده و به نوسان اتم‌های اکسیژن در ساختار بلوری مربوط است. این قله، قله شاخص و فعال رامان برای فاز شش‌گوش ورتزیت ZnO محسوب می‌شود و حضور آن نشان‌دهنده‌ی حفظ ساختار بلوری منظم در نمونه است [۷]. مدهای E_{2h} و E_{2l} به ترتیب به زیرشبکه Zn^{2+} و زیرشبکه O^{2-} مربوط می‌شوند. در نمونه‌های ZS1 تا ZS5 (شکل ۳ (ب))، مدهای فونونی مشابه نمونه ZnO خالص مشاهده شدند، اما با برخی تفاوت‌ها. مهم‌ترین تفاوت، انتقال مد ارتعاشی E_{2h} به سمت اعداد موج پایین‌تر است. این جابه‌جایی معمولاً به رفتار نوع p حاصل از آلیش با Sb نسبت داده می‌شود، چرا که ورود اتم‌های Sb به شبکه، ساختار بلوری را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۸]. این پدیده با نتایج به‌دست‌آمده از XRD نیز همخوانی دارد و می‌تواند نشان دهد که اتم‌های Sb احتمالاً جایگزین اتم‌های Zn در شبکه‌ی ZnO شده‌اند.



شکل ۴: طیف رامان برای نمونه‌های (الف): ZnO, (ب): ZnS1 تا ZnS5

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، نانوساختارهای اکسید روی (ZnO) آلاینش‌یافته با آنتیموان (Sb) با موفقیت از طریق روش هیدروترمال سنتز شد و خواص ساختاری مطلوب آن‌ها از جمله فاز خالص و رتزیت، ریختار صفحه‌ای و جایگزینی موفق Sb تایید گردید. کاهش اندازه بلورک و جابه‌جایی پیک‌های رامان، اثرات مثبت آلاینش را بر دینامیک شبکه نشان داد که عملکرد نوری و الکتریکی را بهبود می‌بخشد. این نتایج، کاربردهای عملی در حذف آلاینده‌های آلی، حسگری کارآمد و سلول‌های خورشیدی را نوید می‌دهد و تحقیقات آینده را به سمت بهینه‌سازی عملکرد هدایت می‌کند.

۵- مراجع

- [۱] Hosseinpour, A., M.B. Rahmani, and F. Rezaei, *Hydrothermally Synthesized Ag Decorated ZnO/MWCNT Nanocomposites: Characterization and Enhanced Antibacterial Efficacy*. Journal of Cluster Science, 2025. **36**(5): p. 193.
- [۲] Pant, B., et al., *Hydrothermally synthesized ZnO/WS₂ composite with impressive photocatalytic, antibacterial, and electrochemical performances*. Inorganic Chemistry Communications, 2024. **166**: p. 112630.
- [۳] Shiny, D., et al., *Tailoring Sb-F doped ZnO nanoparticles for dual-functionality: Photocatalytic and supercapacitor applications*. Chemical Engineering Journal, 2024. **498**: p. 155720.
- [۴] Sadanandan, B., et al., *Zinc oxide nanoparticles exhibit anti-cancer activity against human cell lines*. Journal of Molecular Structure, 2024. **1305**: p. 137.۷۲۳
- [۵] Qi, W., et al., *Synthesis and characterization of Sb₂O₃ nanoparticles by liquid phase method under acidic condition*. Journal of Crystal Growth, 2022. **588**: p. 126642.
- [۶] Soleimani, F. and M.B. Rahmani, *Investigating the structural, optical, and photocatalytic activity of TiO₂/SnO₂ nanocomposites synthesized by the facile sol-gel technique for dye degradation*. Physica Scripta, 2022. **97**(12): p. 125822.
- [۷] Gatou, M.-A., et al., *ZnO Nanoparticles from Different Precursors and Their Photocatalytic Potential for Biomedical Use*. Nanomaterials, 2023. **13**(1): p. 122.
- [۸] Kasapoğlu, A.E., et al., *The effect of the change in the amount of Sb doping in ZnO nanorods for hydrogen gas sensors*. International Journal of Hydrogen Energy, 2021. **46**(41): p. 21715-21725.

تهیه و تعیین ساختار بلوری ترکیب کوئوردیناسیونی دو هسته ای بر پایه کادمیوم نیترات و

لیگاند 4,4'-oxydianiline

بهاره ابراهیمی و بهروز نوتاش*

گروه شیمی معدنی، دانشکده علوم شیمی و نفت، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران
b_notash@sbu.ac.ir; Fax: +98 2122431663; Tel: +98 2129904363

چکیده

کمپلکس‌ها یا ترکیب‌های کوئوردیناسیونی تهیه شده از فلز و لیگاندهای آلی عاملدار به‌عنوان شاخه‌ای از شیمی معدنی هستند که به‌دلیل پتانسیل کاربردی در حوزه‌های متفاوت از جمله: لومینسانس، کاتالیست، سنسورهای چشمی، شیمی دارویی و ... توجه بسیاری از محققان شیمی و مهندسان مواد را به خود اختصاص داده‌اند. در این کار تحقیقاتی واکنشی از لیگاند 4,4'-oxydianiline (L) و نمک کادمیوم نیترات چهار آبه در سیستم حلال تتراهیدروفوران و استونیتریل منجر به تشکیل کریستال‌های مکعبی شکل بی‌رنگ ترکیب (1) $[Cd_2(L)_2(NO_3)_4(THF)_2]$ گردید.

کلیدواژه‌ها: ترکیب کوئوردیناسیونی، ساختار کریستالی، کادمیوم، تری کلینیک

Preparation and crystal structure determination of a dinuclear coordination compound based on cadmium nitrate and 4,4'-oxydianiline ligand

Bahare Ebrahimi and Behrouz Notash*

E-mail: b_notash@sbu.ac.ir; Fax: +98 2122431663; Tel: +98 2129904363
Department of Inorganic Chemistry, Shahid Beheshti University, 1983969411, Tehran, Iran.

Abstract

Coordination complexes or compounds prepared from metal and functional organic ligands are a branch of inorganic chemistry that has attracted the attention of many chemical researchers and materials engineers due to their potential applications in different fields such as luminescence, catalysts, optical sensors, etc. In this research work, the reaction of the ligand (L) 4,4'-oxydianiline and cadmium nitrate salt in the solvent system of tetrahydrofuran and acetonitrile leads to the formation of colorless cubic crystals of compound $[Cd_2(L)_2(NO_3)_4(THF)_2]$ (1).

Keywords: Coordination Compound, Crystal Structure, Cadmium, Triclinic

۱- مقدمه

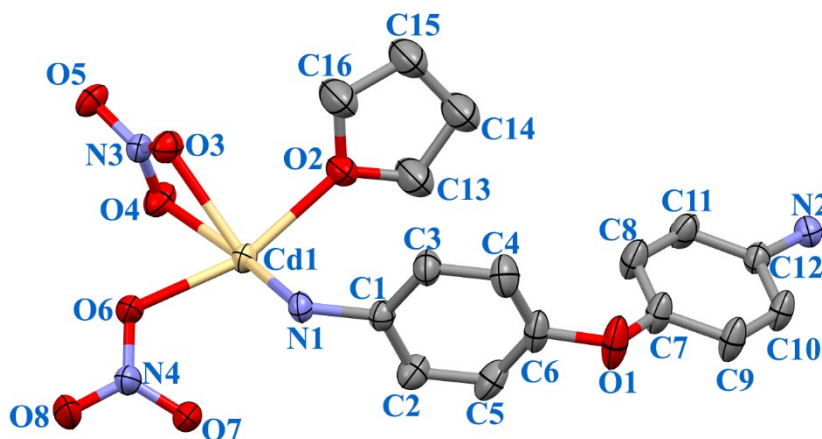
کمپلکس‌های کوئوردیناسیونی مولکول‌هایی هستند که حاوی یک یا چند مرکز فلزی متصل به لیگاندها هستند. لیگاندها می‌توانند اتم‌ها، یون‌ها یا مولکول‌هایی باشند که الکترون‌ها را به فلز منتقل می‌کنند. این ترکیب‌ها می‌توانند باردار یا خنثی باشند. وقتی باردار می‌شوند، یون‌های مخالف همسایه به پایداری کمپلکس کمک می‌کنند. یون فلزی به عنوان مرکز فلزی کمپلکس قرار دارد و توسط مولکول‌ها یا گونه‌های باردار دیگری که به عنوان لیگاند شناخته می‌شوند، احاطه شده است. درک نظریه کوئوردیناسیون در شیمی، بینشی در مورد شکل هندسی کمپلکس‌ها و ساختار ترکیب‌های کوئوردیناسیونی، که از یک اتم یا مولکول مرکزی متصل به اتم‌ها یا ترکیب‌های اطراف تشکیل شده‌اند، ارائه می‌دهد. کمپلکس‌های کوئوردیناسیونی معدنی خواص متفاوتی از خود نشان می‌دهند [۱]. کمپلکس‌های فلزی هم‌چنین برای فرآیندهای مختلف بیولوژیکی ضروری هستند، به طوری که بسیاری از آنزیم‌ها، که به عنوان متالوآنزیم شناخته می‌شوند، از کمپلکس‌های فلزی تشکیل شده‌اند. در واقع، یون‌ها یا ترکیباتی که به عنوان کمپلکس‌های کوئوردیناسیونی طبقه‌بندی می‌شوند، دارای یک اتم یا یون فلزی مرکزی به همراه مجموعه‌ای از یون‌ها یا مولکول‌های متصل به آن هستند. ترکیبات کوئوردیناسیونی از اواسط قرن هجدهم از طریق یافته‌های تجربی شناخته شده‌اند [۲]. شیمی فلزات و یون‌های فلزی در برهمکنش‌های آنها با سایر مولکول‌ها یا یون‌ها که منجر به ایجاد پیوندهای کووالانسی کوئوردیناسیونی می‌شود، اغلب به عنوان شیمی کوئوردیناسیونی شناخته می‌شود. این خانواده از ترکیب‌ها به واسطه پتانسیل کاربردی در زمینه‌های مختلف مانند: لومینسانس، کاتالیست، سنسورهای چشمی، شیمی دارویی و ... توجه بسیاری از دانشمندان را به خود اختصاص داده است [۳-۸].

۲- مواد و روش‌ها

ترکیب کوئوردیناسیونی ۱ با روش نفوذ واکنشگر حاصل شد. در ابتدا 0.1 mmol از نمک $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ را در حلال تتراهیدروفوران در دمای 50°C به صورت کامل حل شد. در ادامه، 0.1 mmol از لیگاند L در حلال استونیتریل و تحت حرارت در دمای 50°C به صورت کامل حل شده و به لوله آزمایش منتقل شد. سپس مخلوط دو حلال تتراهیدروفوران و استونیتریل به عنوان لایه بافر به آهستگی و از طریق دیواره لوله به محلول لایه اول اضافه شد. سپس محلول فلزی بالای لایه میانی به آرامی لایه نشانی شد و در لوله آزمایش محکم بسته شد و اجازه داده شد تا محلول‌ها به آرامی در هم نفوذ کنند. بلورهای بی‌رنگ مکعبی شکل ترکیب ۱ مناسب برای آنالیز پراش اشعه ایکس، بعد از گذشت یک هفته روی دیواره لوله آزمایش تشکیل شدند.

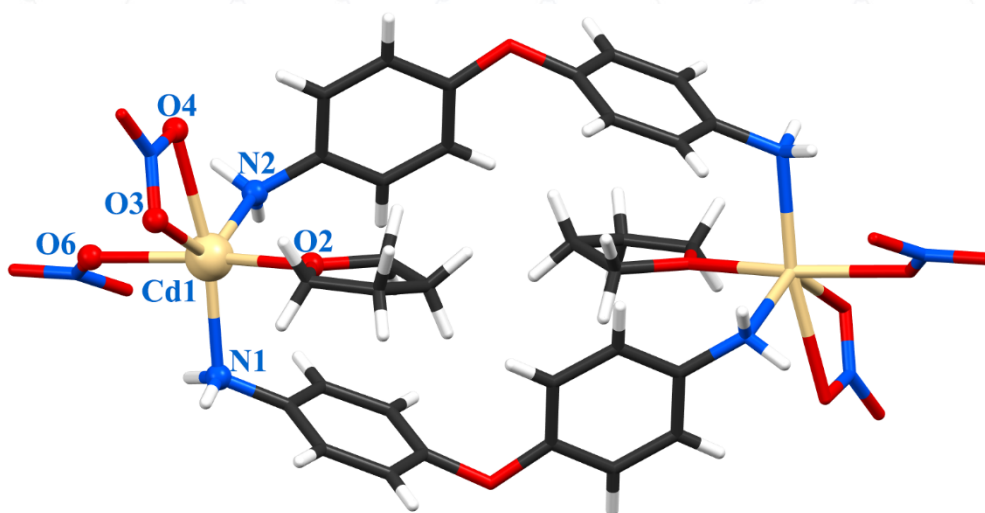
۳- بحث

واکنش لیگاند L و نمک $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ با نسبت مولی ۱:۱ در سیستم حلال استونیتریل و تتراهیدروفوران با بهره‌گیری از روش نفوذ واکنشگر منجر به تشکیل کریستال‌های مکعبی شکل بی‌رنگ ترکیب ۱ در لوله نفوذ شدند. مطالعات پراش اشعه ایکس روی تک‌بلورهای این ترکیب بیانگر متبلور شدن این ترکیب در سیستم کریستالی تری‌کلینیک با گروه فضایی $P1$ می‌باشد. تصویری از بیضوی‌های گرمایی در واحد بی‌تقارن این کمپلکس دوهسته‌ای را نشان می‌دهد (شکل ۱). اطلاعات پالایش ساختار و داده‌های کریستالوگرافی ترکیب ۱ در جدول ۱ آورده شده است.



شکل ۱ تصویری از بیضوی‌های گرمایی از واحد بی‌تقارن ترکیب ۱ با سطح احتمال ۳۰٪ (برای وضوح بیشتر هیدروژن‌ها حذف شده‌اند).

واحد بی‌تقارن این ترکیب شامل: یک یون کادمیوم (II)، یک لیگاند L، یک آنیون نیترات تک‌دندانه، یک آنیون نیترات دو دندانه و یک مولکول تتراهیدروفوران کوئوردینه است. همچنین محیط کوئوردیناسیونی اطراف هر فلز کادمیوم (II) به صورت اکتاهدارل (N_2O_4) انحراف یافته است و دو اتم نیتروژن از دو لیگاند L و سه اتم اکسیژن از دو آنیون نیترات (تک‌دندانه، دو دندانه) و یک اتم اکسیژن از یک مولکول تتراهیدروفوران به مرکز فلزی کادمیوم (II) متصل شده‌اند. در شکل ۲، تصویر محیط کوئوردیناسیونی یون‌های کادمیوم (II) نشان داده شده است.

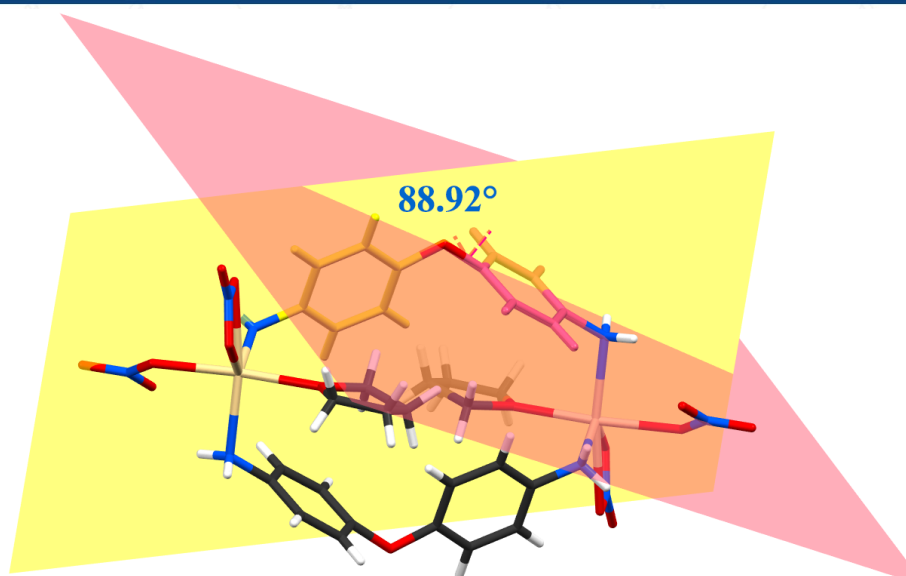


شکل ۲ تصویری از محیط کوئوردیناسیونی اطراف مراکز کادمیوم (II) در ترکیب ۱.

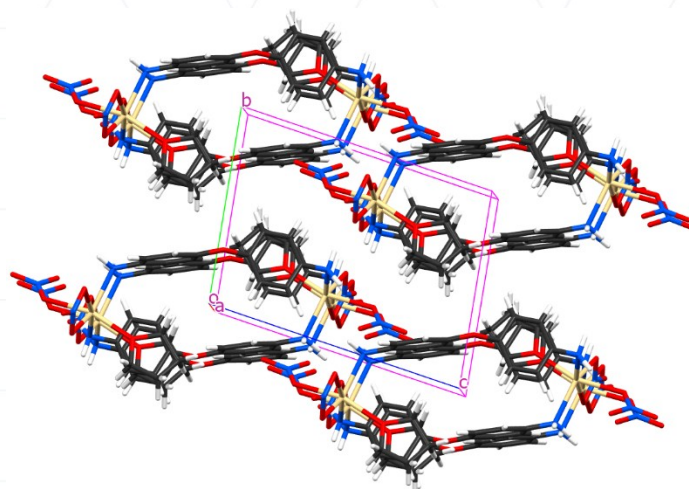
جدول ۱ خلاصه‌ای از اطلاعات کریستالی و پالایش ساختار مربوط به ترکیب ۱

empirical formula	C ₃₂ H ₄₀ N ₈ O ₁₆ Cd ₂
formula weight / g mol ⁻¹	1017.54
habit, crystal color	block, colorless
temperature /K	298.15
wavelength λ /Å	0.71073
crystal system	triclinic
space group	P1
crystal size /mm	0.5×0.4×0.4
a /Å	8.9379(18)
b /Å	9.3202(19)
c /Å	12.387(3)
α /deg	97.19(3)
β /deg	98.31(3)
γ /deg	101.75(3)
volume /Å ³	986.8(4)
Z	1
$d_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1.712
2θ range/deg	4.522 - 49.988
$F(000)$	512.0
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	1.158
index ranges	-10 ≤ h ≤ 10 -11 ≤ k ≤ 11 -14 ≤ l ≤ 13
data collected	7443
unique data (R_{int})	3453 (0.0719)
parameters, restraints	244, 0
$R_1^a, wR_2^b (I > 2\sigma(I))$	0.0513, 0.1343
GOF on F^2 (S)	1.040
largest diff peak, hole /e Å ⁻³	1.40, -0.98
$^a R_1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o $, $^b wR_2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$	

این نکته باید ذکر شود که دو واحد لیگاند L بین دو مرکز فلزی کادمیوم (II) پل شده است و یک کمپلکس کوئوردیناسیونی دو هسته‌ای بر پایه فلز کادمیوم را ایجاد می‌کند. تصویر این کمپلکس کوئوردیناسیونی دو هسته‌ای در شکل ۲ نشان داده شده است. علاوه بر این، زاویه‌های اندازه‌گیری شده بین صفحات حلقه‌های پیریدین در دو لیگاند L برابر با ۸۸/۹۳° می‌باشند. بنابراین لیگاند L در این ترکیب از حالت مسطح خارج شده است. در شکل ۳، تصویری از این زاویه بین صفحات حلقه‌های پیریدین در لیگاند L نشان داده شده است. دیاگرام انباشتگی ترکیب ۱ در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۳ تصویری از زاویه‌های اندازه‌گیری شده بین صفحات حلقه‌های پیریدین در لیگاند L در ترکیب ۱.



شکل ۴ تصویری از انباشتگی ترکیب ۱.

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، با بهره‌گیری از واکنش لیگاند L و نمک کادمیوم نیترات چهار آبه در سیستم حلال‌های استونیتریل/تتراهیدروفوران و روش نفوذ واکنشگر، بلورهای مکعبی شکل بی‌رنگ ترکیب (۱) $[Cd_2(L)_2(NO_3)_4(THF)_2]$ بعد از گذشت یک هفته روی دیواره ظرف تشکیل شد. در این ترکیب، دو واحد لیگاند بین دو مرکز کادمیوم پل شده و تشکیل یک کمپلکس کوئوردیناسیونی دو هسته‌ای را می‌دهد.

۵- تقدیر و تشکر

از حمایت‌های مالی دانشگاه شهید بهشتی صمیمانه قدردانی می‌شود.

۶- مراجع

- [1] Aziz, K. N.; Ahmed, K. M.; Omer, R. A.; Qader, A. F.; Abdulkareem, E. I., 2025. A review of coordination compounds: structure, stability, and biological significance. *Rev. Inorg. Chem.*, 45, 1-19.
- [2] Basolo, F.; Johnson, R. C.; Carl, R. 1986. Coordination Chemistry, (Science Reviews); The University of California: USA.
- [3] Dixon, I. M., Collin, J. P., Sauvage, J. P., Flamigni, L., Encinas, S., & Barigelletti, F. 2000. A family of luminescent coordination compounds: iridium (III) polyimine complexes. *Chem. Soc. Rev.*, 29, 385-391.
- [4] Olea-Román, D., Solano-Peralta, A., Pistolis, G., Petrou, A. L., Kaloudi-Chantzea, A., Esturau-Escofet, N., ... & Castillo-Blum, S. E. 2018. Lanthanide coordination compounds with benzimidazole-based ligands. luminescence and EPR. *J. Mol. Struct.*, 1163, 252-261.
- [5] Gamez, P., de Hoog, P., Lutz, M., Spek, A. L., & Reedijk, J. 2003. Coordination compounds from 1, 3, 5-triazine-derived multi-directional ligands: application in oxidation catalysis. *Inorganica Chim. Acta*, 351, 319-325.
- [6] Jashnsaz, S., Bikas, R., Heydari, N., Krawczyk, M. S., & Lis, T. 2025. Synthesis, Structural, and Electrochemical Studies of Cr (III) Coordination Compound With Guanidine-Hydrazone Ligand and Its Catalytic Activity in the Oxidation of Benzyl Alcohol. *Appl. Organomet. Chem.*, 39, e70134.
- [7] Maqsood, F., Al-Rawi, S. S., Ibrahim, A. H., Jamil, F., Zafar, A., Iqbal, M. A., ... & Atif, M. 2025. Recent trends in medicinal applications of mercury based organometallic and coordination compounds. *Rev. Inorg. Chem.*, 45, 375-396.
- [8] Cardoso, J., Pinto, E., Sousa, E., & Resende, D. I. 2025. Redefining antifungal treatment: the innovation of metal-based compounds. *J. Med. Chem.*, 68(5), 5006-5023.

اثر آلایش روی بر ویژگی‌های فیزیکی لایه‌های نازک اکسید نیکل تهیه شده به روش اسپری

پایرولیز

محمد حسن معارج یونس الدیراوی^۱، محمد رضا فدوی اسلام^{*}

۱-دامغان، دانشگاه دامغان، دانشکده فیزیک

*E-mail: m.r.fadavieslam@du.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، اثر آلایش روی (Zn) با غلظت‌های ۰، ۴، ۸، ۱۲ و ۱۶ درصد مولی بر خواص ساختاری، ریخت‌شناسی و اپتیکی لایه‌های نازک اکسید نیکل (NiO) تهیه‌شده به روش اسپری پایرولیز بررسی شد. نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد که تمامی نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی NiO بوده و عدم مشاهده فاز ثانویه، حاکی از جانشینی موفق یون‌های Zn^{2+} در شبکه بلوری است. تغییر شدت و پهنای قله‌ها بیانگر تغییر در بلورینگی و اندازه نانوبلورک‌ها با افزایش آلایش می‌باشد. تصاویر FESEM و AFM نشان داد که افزایش درصد آلایش روی موجب تغییر ریختار سطح و افزایش زبری می‌شود. بررسی‌های اپتیکی نیز شفافیت مناسب لایه‌ها در ناحیه مرئی و تغییر انرژی گاف اپتیکی در بازه ۳٫۷۹ تا ۴٫۱۳ الکترون‌ولت را تأیید کرد.

کلیدواژه‌ها: اکسید نیکل، روی، اسپری پایرولیز

Effect of Zinc Doping on the Physical Properties of Zinc Oxide Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis

Mohammedhasan Maarij Younus Al-Diraw¹, Mohammad Reza Fadavieslam^{1*}

¹ School of physics, Damghan University

E-mail of corresponding author: m.r.fadavieslam@du.ac.ir

Abstract

In this study, the effect of zinc (Zn) doping with molar concentrations of 0, 4, 8, 12, and 16% on the structural, morphological, and optical properties of nickel oxide (NiO) thin films prepared by the spray pyrolysis method was investigated. X-ray diffraction (XRD) results showed that all samples exhibit a cubic NiO crystal structure, and the absence of any secondary phase indicates the successful substitution of Zn^{2+} ions into the NiO crystal lattice. Variations in the intensity and broadening of the diffraction peaks reveal changes in crystallinity and nanocrystallite size with increasing dopant concentration. FESEM and AFM analyses demonstrated that increasing Zn content leads to noticeable modifications in surface morphology and a significant increase in surface roughness. Optical investigations further confirmed that the films possess good transparency in the visible region and that the optical band gap energy varies within the range of 3.79 to 4.13 eV.

Keywords: Nickel oxide, Zinc, Spray pyrolysis

۱- مقدمه

لایه‌های نازک در سلول‌های خورشیدی، حسگرهای گازی، ادوات ذخیره‌سازی انرژی و پوشش‌های عملکردی به‌طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱]. در این میان، لایه‌های نازک نیم‌رسانا به دلیل قابلیت تنظیم خواص الکتریکی و اپتیکی، توجه ویژه‌ای را در پژوهش‌های اخیر به خود جلب کرده‌اند [۲]. اکسید نیکل (NiO) به‌عنوان یک نیم‌رسانای نوع p با گاف انرژی پهن، پایداری شیمیایی بالا و سمیت پایین، یکی از مواد اکسیدی پرکاربرد در ساخت حسگرهای گازی، ادوات الکتروکرومیک، الکترودهای شفاف و ادوات اپتوالکترونیکی محسوب می‌شود [۳، ۴]. خواص فیزیکی لایه‌های نازک NiO به‌شدت به ریزساختار، اندازه دانه‌ها و نقص‌های شبکه‌ای وابسته است که این عوامل تحت تأثیر روش تهیه و شرایط لایه‌نشانی قرار دارند [۵]. یکی از روش‌های مؤثر برای بهبود و مهندسی خواص NiO، آلودگی با یون‌های فلزی دوزوفیتی است [۶]. در این راستا، آلودگی روی (Zn) به دلیل شعاع یونی نزدیک به Ni^{+2} ، می‌تواند به‌صورت جانشینی در شبکه بلوری NiO وارد شده و موجب تغییر در بلورینگی، ریختاری سطح و خواص اپتیکی گردد [۳]. مطالعات اخیر نشان داده‌اند که آلودگی Zn منجر به تغییر گاف انرژی، افزایش عبور اپتیکی و بهبود عملکرد NiO در کاربردهایی نظیر حسگرها و ادوات اپتوالکترونیکی می‌شود [۶].

۲- مواد و روش تجربی

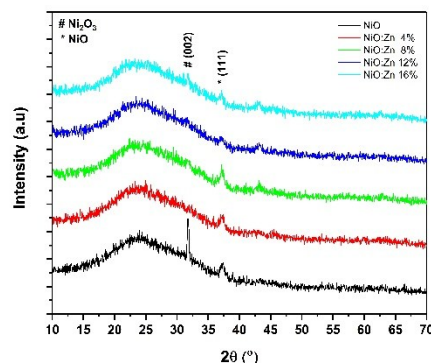
در این پژوهش، لایه‌های نازک اکسید نیکل خالص و آلوده شده با روی (NiO:Zn) به‌منظور بررسی اثر آلودگی بر ویژگی‌های فیزیکی، به روش اسپری پایرولیز تهیه شدند. برای این منظور، محلول پیش‌ماده با حل کردن کلرید نیکل شش‌آبه ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) با مولاریته ۰/۱ مولار در آب دی‌یونیزه آماده شد. سپس استات روی به‌عنوان ناخالصی به محلول افزوده شد، به‌طوری‌که نسبت مولی روی به نیکل در محلول اسپری برابر با ۰، ۴، ۸، ۱۲ و ۱۶ درصد تنظیم گردید. محلول‌ها پس از هم‌زدن کامل و حرارت‌دهی ملایم در دمای اتاق، به‌صورت یکنواخت و شفاف برای فرآیند اسپری آماده شدند.

لایه‌نشانی بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای انجام گرفت. فرآیند اسپری پایرولیز در دمای زیرلایه ۴۶۰ درجه سانتی‌گراد، با فاصله نازل تا بستر ۳۰ سانتی‌متر، فشار گاز حامل هوا ۳ اتمسفر، آهنگ اسپری ۲/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه و سرعت چرخش صفحه داغ ۳۰ دور بر دقیقه انجام شد. تمامی نمونه‌ها تحت شرایط یکسان لایه‌نشانی تهیه شدند تا تنها اثر غلظت ناخالصی روی بر ویژگی‌های لایه‌ها مورد بررسی قرار گیرد. این شرایط امکان تشکیل لایه‌های یکنواخت و چسبنده NiO و NiO:Zn را برای مطالعات بلورشناسی و کانی‌شناسی فراهم ساخت.

۳- بحث

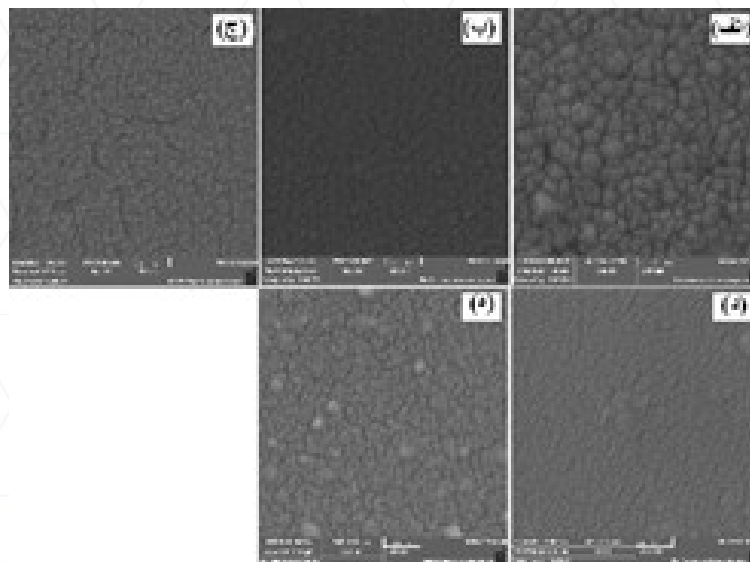
۳-۱- مشخصه یابی ساختاری

نتایج پراش پرتو ایکس (XRD) لایه‌های نازک در شکل (۱) ارائه شده است. مطالعه این شکل نشان می‌دهد که تمامی نمونه‌ها دارای ساختار بلوری مکعبی متناظر با فاز NiO هستند. در الگوهای پراش، قله‌های شاخص مربوط به صفحه (۰۰۲) فاز Ni_2O_3 و صفحه (۱۱۱) فاز NiO مشاهده می‌شود و هیچ‌گونه قله‌ای متناسب با فازهای ثانویه نظیر ZnO یا ترکیبات نیکل-روی دیده نمی‌شود، که بیانگر جانشینی موفق یون‌های Zn^{+2} در شبکه بلوری NiO است. با افزایش درصد آلودگی روی، جابه‌جایی جزئی قله‌ها به سمت زوایای پراش کمتر مشاهده گردید که به افزایش پارامتر شبکه و ایجاد تنش کششی ناشی از اختلاف شعاع یونی Ni^{+2} و Zn^{+2} نسبت داده می‌شود. همچنین تغییر در پهنای قله‌ها و شدت آن‌ها نشان‌دهنده تغییر اندازه نانوبلورک‌ها و میزان بلورینگی نمونه‌ها است. برآورد اندازه بلورک‌ها با رابطه شرر حاکی از رفتار غیرخطی اندازه دانه‌ها با افزایش آلودگی بوده که نشان‌دهنده نقش مؤثر روی در مهار یا تسهیل رشد بلوری لایه‌های NiO می‌باشد.



شکل ۱: طیفهای مقایسه ای پراش پرتو ایکس نمونه ها

نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه ها در شکل (۲) نمایش داده شده است. بررسی این شکل نشان دهنده این است که ریخت‌شناسی سطح لایه‌های نازک اکسید نیکل به‌طور محسوسی تحت تأثیر میزان آلایش روی قرار دارد. لایه NiO خالص دارای سطحی نسبتاً یکنواخت، متراکم و متشکل از دانه‌های نانومتری با توزیع اندازه نسبتاً همگن است. با افزودن مقادیر کم روی، تغییراتی در اندازه و شکل دانه‌ها مشاهده شد و سطح لایه‌ها به سمت ساختارهای دانه‌ای مشخص‌تر با مرزهای واضح‌تر حرکت کرد. افزایش بیشتر درصد آلایش روی منجر به تجمع دانه‌ها، افزایش ناهمگنی و تشکیل خوشه‌های بزرگ‌تر در سطح لایه‌ها گردید. در غلظت‌های بالاتر آلایش، زبری سطحی و تخلخل نسبی افزایش یافته که می‌تواند ناشی از افزایش نقص‌های ساختاری و تغییر مکانیزم رشد باشد. به‌طور کلی، نتایج FESEM نشان می‌دهد که آلایش روی نقش مؤثری در مهندسی ریزساختار و کنترل ریختاری سطحی لایه‌های نازک NiO ایفا می‌کند.



شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ SEM نمونه ها با مقیاس ۲۰۰ نانومتر برای نمونه های خالصی و آلایش شده با روی، (الف) خالص، (ب)

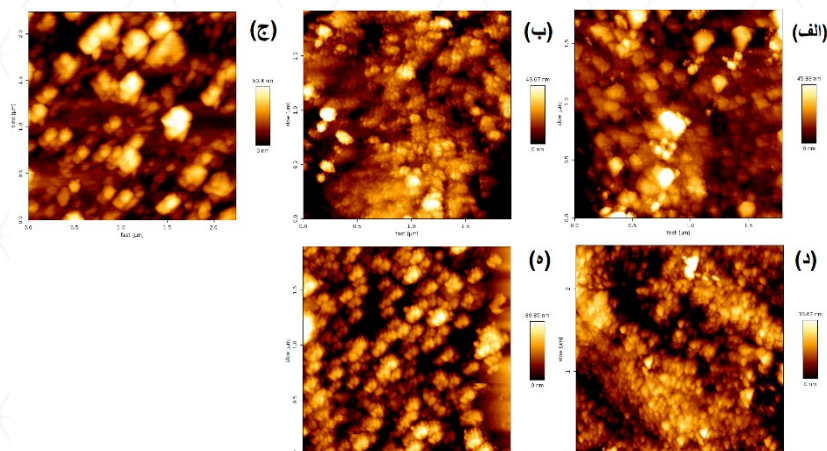
ناخالصی ۴٪، (ج) ناخالصی ۸٪، (د) ناخالصی ۱۲٪ و (ه) ناخالصی ۱۶٪

تصاویر دو و سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نمونه ها به ترتیب در شکل‌های (۳) و (۴) ارائه شده است. مطالعه این شکل نشان می‌دهد که ریختار سطح و زبری لایه‌های نازک اکسید نیکل به‌طور قابل توجهی تحت تأثیر میزان آلایش روی قرار دارد. لایه NiO خالص دارای سطحی نسبتاً یکنواخت با زبری کم و توزیع همگن برآمدگی‌ها

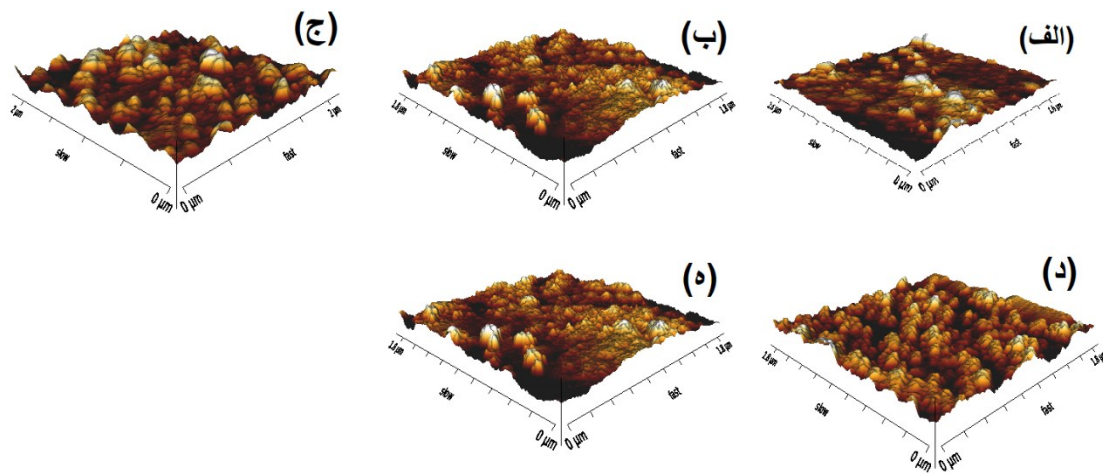
و فرورفتگی‌های سطحی است. با افزایش غلظت آلایش روی، تغییرات محسوسی در ریختار سطح مشاهده شد، به‌طوری‌که اندازه دانه‌های سطحی افزایش یافته و ناهمواری‌ها برجسته‌تر شدند. در غلظت‌های میانی آلایش، کاهش نسبی زبری سطح و یکنواخت‌تر شدن توزیع دانه‌ها مشاهده گردید که نشان‌دهنده بهبود فشردگی و نظم سطحی لایه‌ها است. با افزایش بیشتر درصد آلایش، زبری سطح به‌طور چشمگیری افزایش یافت که می‌تواند به رشد دانه‌های درشت‌تر، تجمع ذرات و افزایش نقص‌های ساختاری نسبت داده شود. به‌طور کلی، نتایج AFM بیانگر آن است که آلایش روی ابزاری مؤثر برای کنترل زبری سطح و مهندسی ریختاری لایه‌های نازک محسوب می‌شود.

طیف‌های مقایسه‌ای عبور اپتیکی نمونه‌ها در شکلهای (۵-الف) ارائه شده است. مطالعه عبور اپتیکی نمونه‌ها نشان می‌دهد که آنها از شفافیت اپتیکی بالایی در ناحیه مرئی برخوردار هستند. میزان عبور اپتیکی نمونه‌ها در گستره طول موج مرئی در حدود ۷۸ تا ۸۲ درصد اندازه‌گیری شد که بیانگر یکنواختی مناسب، کیفیت سطحی مطلوب و ضخامت نسبتاً همگن لایه‌ها است. با افزایش غلظت آلایش روی، تغییر محسوسی در شکل کلی طیف‌های عبور مشاهده نشد و شفافیت بالا حفظ گردید؛ با این حال، جابه‌جایی جزئی لبه جذب به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر قابل تشخیص است. این رفتار به بهبود بلورینگی، کاهش مراکز پراکندگی نور و تغییر در ساختار الکترونی لایه‌ها نسبت داده می‌شود. علاوه بر آن آلایش روی بدون افت شفافیت، قابلیت تنظیم خواص نوری لایه‌های نازک NiO را فراهم می‌سازد و آنها را برای کاربردهای اپتوالکترونیکی و لایه‌های شفاف مناسب می‌کند. گاف اپتیکی لایه‌های نازک اکسید نیکل خالص و آلایش‌شده با روی با استفاده از رابط تاوک و با فرض گذار مستقیم محاسبه شد و نمودارهای مقایسه‌ای آنها در شکل (۵-ب) ارائه شده است.

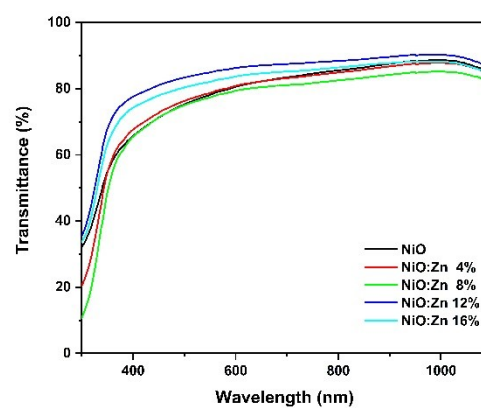
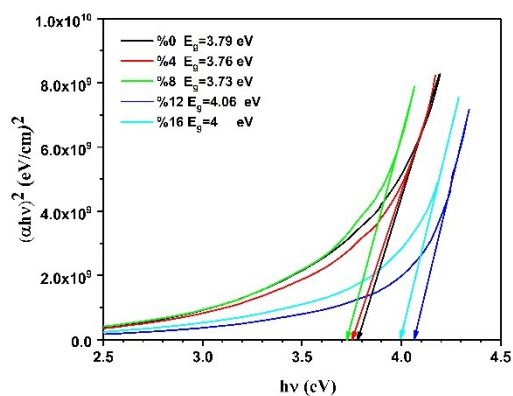
نتایج بررسی گاف اپتیکی نشان می‌دهد که انرژی گاف اپتیکی به‌طور غیرخطی به میزان آلایش روی وابسته است. در غلظت‌های پایین آلایش، کاهش گاف اپتیکی مشاهده گردید که به افزایش نقص‌های ساختاری، حالت‌های موضعی در گاف انرژی و بی‌نظمی شبکه‌ای نسبت داده می‌شود. با افزایش بیشتر غلظت روی، مقدار گاف اپتیکی روند افزایشی پیدا کرد که می‌تواند ناشی از بهبود نظم بلوری، کاهش نقص‌های مؤثر نوری و اثر پرشدگی نوار رسانش باشد. جابه‌جایی لبه جذب به سمت انرژی‌های بالاتر نیز این تغییرات را تأیید می‌کند. به‌طور کلی، نتایج نشان می‌دهد که آلایش کنترل‌شده روی امکان مهندسی هدفمند گاف اپتیکی NiO را فراهم کرده و نقش مهمی در تنظیم ویژگی‌های نوری لایه‌های نازک برای کاربردهای حسگری و اپتوالکترونیکی ایفا می‌کند.



شکل ۳: تصاویر دو بعدی میکروسکپ AFM نمونه‌های خالص و آلایش‌شده با روی، (الف) خالص، (ب) ناخالصی ۴٪، (ج) ناخالصی ۸٪، (د) ناخالصی ۱۲٪ و (ه) ناخالصی ۱۶٪



شکل ۴: تصاویر سه بعدی میکروسکپ AFM نمونه های خالص و آرایش شده با روی، (الف) خالص، (ب) ناخالصی ۴٪، (ج) ناخالصی ۸٪، (د) ناخالصی ۱۲٪ و (ه) ناخالصی ۱۶٪



شکل ۵: (الف) طیفهای مقایسه ای عبور اپتیکی نمونه ها بر حسب طول موج و (ب) نمودارهای گاف اپتیکی نمونه ها

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، لایه‌های نازک اکسید نیکل خالص و آلایش‌شده با روی به روش اسپری پایرولیز تهیه و اثر آلایش روی بر ویژگی فیزیکی آن‌ها بررسی شد. نتایج XRD نشان داد تمامی نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی NiO بوده و عدم مشاهده فاز ثانویه، بیانگر جانشینی موفق Zn^{+2} در شبکه بلوری است. جابه‌جایی قله‌ها و تغییر اندازه نانوبلورک‌ها به ایجاد تنش و نقص‌های شبکه‌ای نسبت داده شد. تصاویر FESEM و AFM نشان‌دهنده وابستگی شدید ریختاری و زبری سطح به میزان آلایش بود. بررسی‌های اپتیکی نیز شفافیت بالای لایه‌ها و تغییر غیرخطی گاف انرژی با افزایش درصد آلایش روی را تأیید کرد.

۵- مراجع

- 1- R. Hussain, M.Y. Mehboob, M.U. Khan, M. Khalid, Z. Irshad, R. Fatima, A. Anwar, S. Nawab, M. Adnan, 2021. Efficient designing of triphenylamine-based hole transport materials with outstanding photovoltaic characteristics for organic solar cells. Journal of Materials Science 56, 5113-5131.
- 2- S.M. Sze, Y. Li, K.K. Ng, 2021. Physics of semiconductor devices. John wiley & sons
- 3- J. Wang, X. Wei, P. Wangyang, Gas-sensing devices based on Zn-doped NiO two-dimensional grainy films with fast response and recovery for ammonia molecule detection. 2015. Nanoscale research letters 10, 461.
- 4- K. Qi, Y. Xie, R. Wang, S.-y. Liu, Z. Zhao, Electroless plating Ni-P cocatalyst decorated g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic water splitting for H₂ generation. 2019. Applied Surface Science 466, 847-853.
- 5- S. Dewan, M. Tomar, R. Tandon, V. Gupta, Zn doping induced conductivity transformation in NiO films for realization of pn homo junction diode. 2017. journal of applied physics 121.
- 6- M. Que, C. Lin, J. Sun, L. Chen, X. Sun, Y. Sun, Progress in ZnO nanosensors, Sensors. 2021. Sensors 21, 5502.

مشخصه‌یابی ساختاری، نوری و الکتریکی لایه‌های نازک NiO آلاینده شده با قلع سنتز شده به

روش افشانه گرمایی

کرار علی خالد الطریم^۱، محمد رضا فدوی اسلام^{*}

۱- دامغان، دانشگاه دامغان، دانشکده فیزیک

*E-mail: m.r.fadavieslam@du.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، لایه‌های نازک اکسید نیکل آلاینده شده با قلع به روش افشانه گرمایی تهیه و اثر غلظت قلع بر ویژگی‌های ساختاری و نوری آن‌ها بررسی شد. نتایج پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد که تمامی نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی NiO بوده و عدم مشاهده فاز ثانویه، بیانگر جایگزینی موفق یون‌های قلع در شبکه بلوری است. با افزایش آلاینش، اندازه نانوبلورک‌ها از حدود ۲۳ نانومتر به ۸-۱۰ نانومتر کاهش یافت. بررسی ریزتار سطحی کاهش اندازه دانه‌ها و تغییر غیرخطی زبری سطح را تأیید کرد. نتایج اپتیکی نشان داد که عبوردهی مرئی با افزایش قلع کاهش یافته و گاف انرژی اپتیکی از حدود ۳/۵۴ به ۳/۴۳ الکترون‌ولت افت می‌کند که ناشی از افزایش نقص‌های ساختاری است.

کلیدواژه‌ها: اکسید نیکل، قلع، افشانه گرمایی

Structural, Optical, and Electrical Characterization of Sn-Doped NiO Thin Films Synthesized via Spray Pyrolysis

Karrar Ali Khalid Al Tarem^{1, *}, Mohammad Reza Fadavieslam^{1*}

¹ School of physics, Damghan University

E-mail of corresponding author: m.r.fadavieslam@du.ac.ir

Abstract

In this study, tin-doped nickel oxide (NiO) thin films were prepared by the thermal spray method, and the effect of tin concentration on their structural and optical properties was investigated. X-ray diffraction (XRD) results showed that all samples exhibit a cubic NiO crystal structure, and the absence of any secondary phase indicates the successful substitution of Sn ions into the NiO lattice. With increasing dopant concentration, the nanocrystallite size decreased from approximately 23 nm to about 8–10 nm. Surface morphology analysis confirmed a reduction in grain size and a non-linear variation in surface roughness with tin doping. Optical measurements revealed that visible-light transmittance decreases with increasing tin content, while the optical band gap energy decreases from about 3.54 to 3.43 eV, which is attributed to the increased density of structural defects induced by tin incorporation.

Keywords: Nickel oxide, Tin, Spray pyrolysis

۱- مقدمه

لایه‌های نازک به دلیل امکان کنترل ضخامت، ریزساختار و خواص فیزیکی، جایگاه ویژه‌ای در توسعه ادوات الکترونیکی، اپتوالکترونیکی و حسگرها دارند [۲]. در این میان، لایه‌های نازک اکسیدهای فلزی به سبب پایداری شیمیایی، هزینه ساخت پایین و گستره وسیع کاربردها، مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند [۳]. اکسید نیکل (NiO) به‌عنوان یک نیمه‌رسانای نوع p با گاف انرژی پهن و شفافیت اپتیکی مناسب، در کاربردهایی نظیر حسگرهای گازی، ادوات الکتروکرومیک، الکترودهای شفاف و سلول‌های خورشیدی به‌کار گرفته شده است [۵]. با این حال، خواص فیزیکی لایه‌های نازک NiO به شدت به ریزساختار و نقص‌های شبکه‌ای وابسته بوده و از طریق آرایش قابل مهندسی است [۴]. آرایش قلع (Sn) می‌تواند با ایجاد تغییر در غلظت حامل‌ها و ساختار نواری، منجر به بهبود خواص الکتریکی و اپتیکی NiO شود [۷]. در این راستا، روش افشانه گرمایی به دلیل سادگی، هزینه کم، قابلیت کنترل ترکیب شیمیایی و یکنواختی مناسب لایه‌ها، روشی کارآمد برای تهیه لایه‌های نازک NiO آرایش‌شده محسوب می‌شود.

۲- مواد و روش تجربی

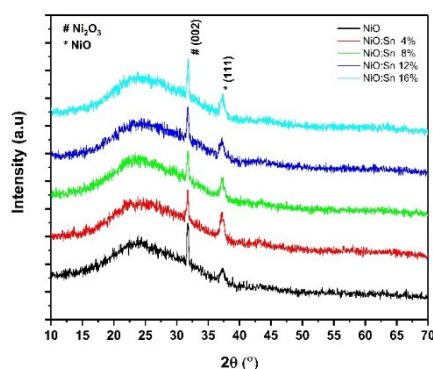
در این پژوهش لایه‌های نازک اکسید نیکل آرایش‌شده با قلع به روش افشانه گرمایی تهیه شدند. محلول اسپری از حل ۲/۳۷۶۹ گرم کلرید نیکل ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) در ۱۰۰ میلی لیتر آب دی‌یونیزه تهیه شد. مولاریته نیکل در محلول اسپری ۰/۱ مولار بود. سپس کلرید قلع پنج آبه ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) در محلول اسپری حل شد. نسبت اتمی قلع بر نیکل یا [قلع]/[نیکل] (بر حسب درصد) از ۰ به ۴، ۸، ۱۲ و ۱۶ در درصد تغییر کرد تا اثرات افزودن قلع بر روی ویژگی‌های فیزیکی لایه‌های نازک اکسید نیکل بررسی شود. محلول‌ها بر روی بستر شیشه‌ای تحت شرایط مشابه اسپری: فاصله بین نازل و بستر ۳۰ سانتی‌متری، سرعت چرخش صفحه داغ ۳۰ دور در دقیقه، فشار گاز حامل هوا ۳ اتمسفر، آهنگ اسپری ۲/۵ میلی لیتر در دقیقه و دمای بستر ۴۶۰ درجه سانتی‌گراد درجه سانتیگراد اسپری شدند.

۳- بحث

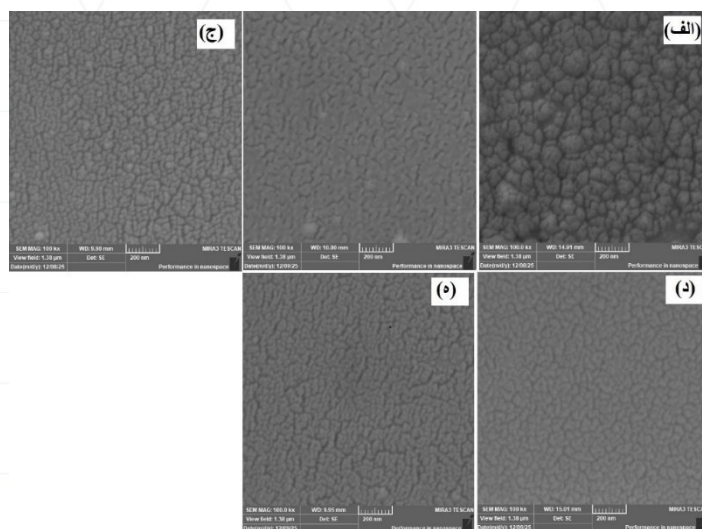
۳-۱ مشخصه‌یابی ساختاری

طیف‌های مقایسه‌ای پراش پرتو ایکس لایه‌ها در شکل (۱) ارائه شده است. نتایج XRD نشان می‌دهد که تمامی نمونه‌ها عمدتاً دارای ساختار مکعبی NiO بوده و در کنار آن، سهمی از فاز Ni_2O_3 نیز به‌دلیل شرایط نسبتاً اکسیدکننده فرایند و عملیات حرارتی مشاهده می‌شود. وجود برآمدگی پهن در الگوها به ساختار بی‌نظم زیرلایه شیشه‌ای و حضور نواحی با نظم کوتاه‌برد و نانوبلورک‌های بسیار ریز نسبت داده شد. با افزایش درصد آرایش قلع، تغییراتی در شدت و پهنای قله‌ها مشاهده گردید که بیانگر تأثیر قلع بر فرآیند تبلور و رشد دانه‌ها است. به‌ویژه در غلظت‌های میانی، افزایش شدت قله (۱۱۱) NiO حاکی از بهبود نسبی بلورینگی است. محاسبه اندازه نانوبلورک‌ها با رابطه شرر نشان داد که با افزایش آرایش قلع، اندازه بلورک‌ها کاهش می‌یابد که به افزایش مراکز هسته‌زایی و ایجاد نقص‌های شبکه‌ای نسبت داده می‌شود [۶]. عدم جابه‌جایی قابل توجه قله‌ها نیز نشان می‌دهد که قلع به‌صورت محلول جامد رقیق وارد شبکه NiO شده و تغییر محسوسی در پارامتر شبکه ایجاد نمی‌کند.

مطالعه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM) ارایه شده در شکل (۲) نشان می‌دهد که ریخت‌شناسی سطحی لایه‌های نازک NiO به شدت تحت تأثیر میزان آلودگی قرار دارد. لایه NiO خالص دارای سطحی نسبتاً یکنواخت، متراکم و پیوسته با ساختار دانه‌ای به هم پیوسته است. با افزودن ۴٪ قلع، ریختار کلی لایه تغییر محسوسی نشان نمی‌دهد، هر چند نشانه‌هایی از زبری بیشتر سطح و جوانه‌زنی‌های جدید مشاهده می‌شود. در غلظت‌های میانی قلع (۸٪ و ۱۲٪)، بی‌نظمی سطحی افزایش یافته، اندازه دانه‌ها کاهش پیدا کرده و ناهمواری و تخلخل‌های ریز در سطح ظاهر می‌شود که بیانگر مهار رشد دانه‌ها در حضور Sn است. در بالاترین غلظت آلودگی (۱۶٪)، ساختار سطحی به شدت نامنظم شده و توزیع اندازه دانه‌ها بسیار گسترده و ناهمگن می‌گردد؛ به گونه‌ای که تجمع‌های درشت در کنار ذرات بسیار ریز مشاهده می‌شود. این تغییرات ریخت‌شناسی با کاهش چگالی و پیوستگی لایه همراه بوده و می‌تواند نقش مهمی در تغییر خواص فیزیکی، به ویژه خواص الکتریکی و نوری لایه‌های NiO:Sn ایفا کند.

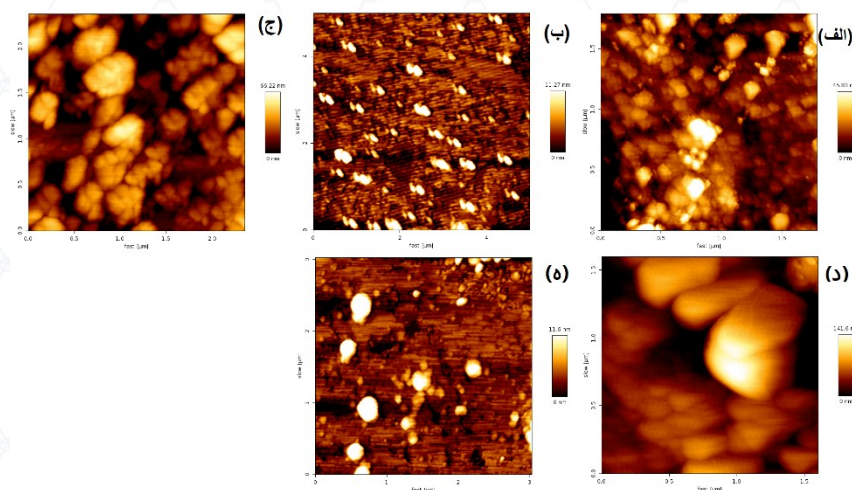


شکل ۱: طیفهای مقایسه‌ای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها

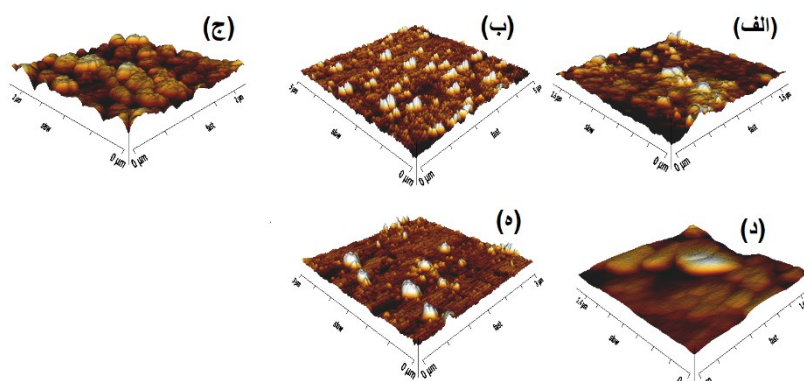


شکل ۲: تصاویر میکروسکپ SEM نمونه‌ها با مقیاس ۲۰۰ نانومتر برای نمونه‌های خالص و آلودگی شده با قلع، (الف) خالص، (ب) ناخالصی ۴٪، (ج) ناخالصی ۸٪، (د) ناخالصی ۱۲٪ و (ه) ناخالصی ۱۶٪

تصاویر دو و سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نمونه‌ها به ترتیب در شکل‌های (۳) و (۴) ارائه شده است. این تصاویر نشان می‌دهند که زبری و یکنواختی سطح به‌طور مستقیم تحت تأثیر غلظت آلاینش قلع قرار دارد. آلاینش قلع موجب تغییر قابل توجهی در ریختار سطحی لایه‌ها می‌شود و روندی غیرخطی در زبری سطح ایجاد می‌کند. با افزایش نسبت مولی قلع تا حدود ۰.۸٪، زبری متوسط سطح افزایش چشمگیری یافته که به تشکیل و تجمع خوشه‌های مرتبط با قلع یا اکسید قلع و ایجاد برجستگی‌های سطحی نسبت داده می‌شود. در نمونه با ۰.۴٪ قلع، سطح بسیار صاف و یکنواخت بوده و زبری متوسط در حد چند نانومتر است که نشان‌دهنده پخش یکنواخت ناخالصی و جلوگیری از رشد خوشه‌های بزرگ می‌باشد. در غلظت ۰.۸٪، کاهش همگنی سطح و افزایش برجستگی‌ها مشاهده شده و زبری به مقدار بیشینه می‌رسد. با افزایش بیشتر غلظت قلع به ۰.۱۲٪ و ۰.۱۶٪، زبری سطح مجدداً کاهش یافته و لایه‌ها هموارتر می‌شوند که بیانگر توزیع یکنواخت‌تر ناخالصی و مهار رشد خوشه‌ای در غلظت‌های بالاتر است. به‌طور کلی، ترکیب شیمیایی محلول اسپری نقش تعیین‌کننده‌ای در کنترل زبری و کیفیت سطح لایه‌های نازک NiO:Sn دارد [۶].



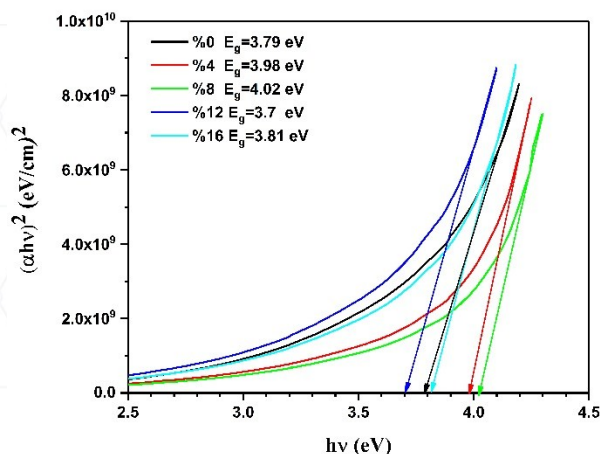
شکل ۳: تصاویر دو بعدی میکروسکوپ AFM نمونه‌های خالص و آلاینش شده با قلع، (الف) خالص، (ب) ناخالصی ۰.۴٪، (ج) ناخالصی ۰.۸٪، (د) ناخالصی ۰.۱۲٪ و (ه) ناخالصی ۰.۱۶٪



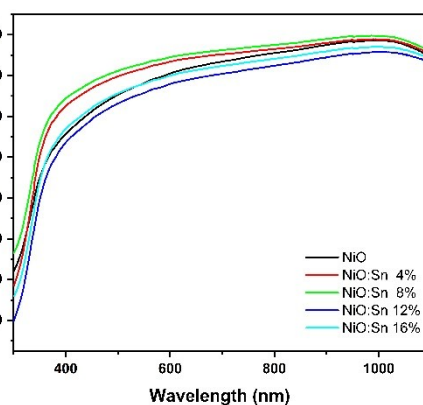
شکل ۴: تصاویر سه بعدی میکروسکوپ AFM نمونه‌های خالص و آلاینش شده با قلع، (الف) خالص، (ب) ناخالصی ۰.۴٪، (ج) ناخالصی ۰.۸٪، (د) ناخالصی ۰.۱۲٪ و (ه) ناخالصی ۰.۱۶٪

طیفهای مقایسه ای عبور اپتیکی نمونه ها در شکلهای (۵-الف) ارایه شده است. مطالعه عبور اپتیکی نمونه ها نشان می دهد که تمامی نمونه ها پس از لبه جذب در ناحیه فرابنفش، شفافیت بالایی در ناحیه مرئی و فروسرخ نزدیک دارند. لایه NiO خالص بیشترین عبور اپتیکی را نشان می دهد، در حالی که با افزایش درصد آرایش قلع، میزان عبور در کل ناحیه مرئی و NIR به تدریج کاهش می یابد. این افت عبور به ایجاد نقص های ساختاری، افزایش پراکندگی نور، و جذب آزاد-حامل ناشی از آرایش Sn نسبت داده می شود. با وجود این کاهش، تمامی لایه ها همچنان شفافیت قابل قبولی را حفظ می کنند [۱].

گاف اپتیکی لایه های نازک اکسید نیکل خالص و آرایش شده با قلع با استفاده از رابط تاوک و با فرض گذار مستقیم محاسبه شد و نمودارهای مقایسه ای آنها در شکل (۵-ب) ارایه شده است. انرژی گاف اپتیکی لایه های نازک NiO خالص و آرایش شده با قلع در بازه حدود ۳/۷ تا ۴/۰۲ الکترون ولت محاسبه شد که نشان دهنده وابستگی غیر یکنواخت گاف انرژی به غلظت آرایش Sn است. در نمونه خالص، وجود نقص های ذاتی و بی نظمی بلوری موجب ایجاد حالت های موضعی نزدیک لبه نوارها و کاهش نسبی گاف انرژی شده است. با افزایش غلظت قلع به ۰.۴٪ و ۰.۸٪، گاف انرژی افزایش می یابد که این رفتار با نتایج XRD و FESEM همخوانی دارد و به بهبود نظم بلوری، کاهش اندازه دانه ها و کاهش حالت های نقص مؤثر اپتیکی نسبت داده می شود. در مقابل، در نمونه با ۱۲٪ قلع، ظهور فاز ثانویه Ni_2O_3 و افزایش ناهمگنی شیمیایی و ساختاری منجر به افزایش نقص ها و کاهش محسوس گاف انرژی می گردد. در آرایش ۱۶٪، گاف انرژی دوباره افزایش می یابد اما به دلیل تداوم بی نظمی و نقص های ساختاری، به مقدار بیشینه نمونه های با آرایش متوسط نمی رسد.



(ب)



(الف)

شکل ۵: (الف) طیفهای مقایسه ای عبور اپتیکی نمونه ها بر حسب طول موج و (ب) نمودارهای گاف اپتیکی نمونه ها

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، لایه‌های نازک اکسید نیکل آلائش‌شده با قلع به روش افشانه گرمایی تهیه و اثر غلظت Sn بر ویژگی ساختاری و اپتیکی آن‌ها بررسی شد. نتایج XRD نشان داد که تمامی نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی NiO بوده و عدم مشاهده فاز ثانویه بیانگر ورود موفق یون‌های قلع به شبکه بلوری است. افزایش غلظت قلع موجب کاهش شدت و افزایش پهنای قله‌ها شده که به کاهش بلورینگی و کاهش اندازه نانوبلورک‌ها تا حدود ۱۰-۸ نانومتر منجر شد. تصاویر FESEM و AFM کاهش اندازه دانه‌ها و تغییر غیرخطی زبری سطح را با افزایش آلائش تأیید کردند. بررسی‌های اپتیکی نشان داد که عبوردهی نوری در ناحیه مرئی با افزایش قلع کاهش یافته و گاف انرژی اپتیکی از حدود ۳/۵۴ به ۳/۴۳ الکترون‌ولت افت می‌کند که ناشی از افزایش عیوب ساختاری و بی‌نظمی شبکه است. این نتایج بیانگر نقش مؤثر آلائش قلع در مهندسی خواص NiO برای کاربردهای حسگری می‌باشد.

مراجع

- 1- Averin S, Luzanov V, Zhitov V, Zakharov L Y, Kotov V, 2025. Optical Properties of Nanometer Epitaxial Nickel Oxide Films on LiNbO₃ Substrates. Transactions in Optics and Photonics 1, 81-92
- 2- Campbell S A, 2008. Fabrication engineering at the micro-and nanoscale. Oxford University Press
- 3- Epstein L I, 1952. The design of optical filters. Journal of the Optical Society of America 42, 806-10
- 4- Lu S, Hu X, Zheng H, Qiu J, Tian R, Quan W, Min X, Ji P, Hu Y, Cheng S, 2019. Highly selective, ppb-level xylene gas detection by Sn²⁺-doped NiO flower-like microspheres prepared by a one-step hydrothermal method. Sensors 19, 2958
- 5- Mokoena T P, Swart H C, Motaung D E, 2019. A review on recent progress of p-type nickel oxide based gas sensors: Future perspectives. Journal of Alloys and Compounds 805, 267-94
- 6- Taeño M, Maestre D, Ramírez-Castellanos J, Li S, Lee P S, Cremades A, 2021. Towards control of the size, composition and surface area of NiO nanostructures by Sn doping. Nanomaterials 11, 444
- 7- Wang Z, Zhou H, Han D, Gu F, 2017. Electron compensation in p-type 3DOM NiO by Sn doping for enhanced formaldehyde sensing performance. Journal of Materials Chemistry C 5. 3254-63

بررسی تکامل ریزساختاری و خواص عملکردی لایه‌های نازک NiO آلاینده‌شده با آلومینیوم

تهیه‌شده به روش افشانه گرمایی

احمد عادل خلف الحلبوسی^۱، محمد رضا فدوی اسلام^{*}

۱- دامغان، دانشگاه دامغان، دانشکده فیزیک

*E-mail: m.r.fadavieslam@du.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، لایه‌های نازک اکسید نیکل خالص و آلاینده‌شده با آلومینیوم به روش اسپری پایرولیز و در شرایط یکسان بر روی زیرلایه شیشه‌ای تهیه شدند و اثر آلاینش بر خواص ساختاری، ریزساختاری و اپتیکی آن‌ها بررسی شد. نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد که تمامی نمونه‌ها دارای ساختار چندبلوری با فاز غالب NiO بوده و با افزایش غلظت آلومینیوم، کاهش بلورینگی، افزایش پهن‌شدگی قله‌ها و ایجاد کرنش شبکه‌ای مشاهده می‌شود. تصاویر FESEM و AFM بیانگر مهار رشد دانه‌ها، کاهش اندازه دانه‌ها و تغییرات محسوس در زبری سطح با افزایش درصد آلاینش هستند. بررسی‌های اپتیکی نشان داد که لایه‌ها از شفافیت مناسب در ناحیه مرئی برخوردار بوده و گاف انرژی اپتیکی در گستره ۳/۷۹ تا ۴/۱۳ الکترون‌ولت به صورت غیرخطی تغییر می‌کند. این نتایج نشان می‌دهد که کنترل میزان آلاینش آلومینیوم نقش مهمی در تنظیم خواص فیزیکی و اپتوالکترونیکی لایه‌های نازک NiO دارد.

کلیدواژه‌ها: اکسید نیکل، آلومینیوم، اسپری پایرولیز

Investigation of the Microstructural Evolution and Functional Properties of Aluminum-Doped NiO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Method

Ahmed Adil Khalaf Al-Halboosi¹, Mohammad Reza Fadavieslam^{1*}

¹ School of physics, Damghan University

E-mail of corresponding author: m.r.fadavieslam@du.ac.ir

Abstract

In this study, pure and aluminum-doped nickel oxide thin films were prepared by the spray pyrolysis method under identical conditions on glass substrates, and the effect of doping on their structural, microstructural, and optical properties was investigated. X-ray diffraction results revealed that all samples exhibit a polycrystalline structure with NiO as the dominant phase. With increasing aluminum concentration, a reduction in crystallinity, peak broadening, and the development of lattice strain were observed. FESEM and AFM images indicate suppression of grain growth, a decrease in grain size, and pronounced changes in surface roughness as the doping level increases. Optical measurements showed that the films possess good transparency in the visible region, while the optical band gap varies nonlinearly in the range of 3.79–4.13 eV. These findings demonstrate that controlling the aluminum doping level plays a significant role in tuning the physical and optoelectronic properties of NiO thin films.

Keywords: Nickel oxide, Aluminum, Spray pyrolysis

۱- مقدمه

اکسیدهای نیم‌رسانا به دلیل ترکیب ویژگی الکترونیکی و شفافیت اپتیکی، مورد توجه گسترده در علوم مواد و فیزیک حالت جامد هستند. این مواد به‌ویژه در ساخت حسگرها، دیودهای نورگسیل، سلول‌های خورشیدی، ادوات حافظه و صفحات نمایشگر کاربرد دارند [۶]. یکی از مهم‌ترین این مواد، اکسید نیکل (NiO) است که به عنوان یک نیمه‌رسانای نوع p با گاف نواری پهن حدود ۳٫۵ تا ۴ الکترون ولت و شفافیت نوری بالا شناخته می‌شود [۴]. رسانایی الکتریکی NiO در حالت ذاتی بسیار پایین است و این امر کاربردهای آن را محدود می‌کند [۱]. یکی از راهکارهای مؤثر برای بهبود خواص عملکردی NiO، آلودگی این ماده با عناصر مناسب از جمله آلومینیوم است [۷]. در این پژوهش لایه نازک اکسید نیکل آلوده شده با آلومینیوم به روش افشانه گرمایی تهیه شدند.

۲- مواد و روش تجربی

در این پژوهش، لایه‌های نازک اکسید نیکل خالص و آلوده شده با آلومینیوم (NiO:Al) به‌منظور بررسی اثر آلودگی بر ویژگی‌های فیزیکی، به روش اسپری پایرولیز تهیه شدند. برای این منظور، محلول پیش‌ماده با حل کردن کلرید نیکل شش‌آبه (NiCl₂·6H₂O) با مولاریته ۰٫۱ مولار در آب دی‌یونیزه آماده شد. سپس کلرید آلومینیوم به‌عنوان ناخالصی به محلول افزوده شد، به‌طوری‌که نسبت مولی آلومینیوم به نیکل در محلول اسپری برابر با ۰، ۴، ۸، ۱۲ و ۱۶ درصد تنظیم گردید.

لایه‌نشانی بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای انجام گرفت. فرآیند اسپری پایرولیز در دمای زیرلایه ۴۶۰ درجه سانتی‌گراد، با فاصله نازل تا بستر ۳۰ سانتی‌متر، فشار گاز حامل هوا ۳ اتمسفر، آهنگ اسپری ۲٫۵ میلی‌لیتر بر دقیقه و سرعت چرخش صفحه داغ ۳۰ دور بر دقیقه انجام شد. تمامی نمونه‌ها تحت شرایط یکسان لایه‌نشانی تهیه شدند تا تنها اثر غلظت ناخالصی آلومینیوم بر ویژگی‌های لایه‌ها مورد بررسی قرار گیرد. این شرایط امکان تشکیل لایه‌های یکنواخت و چسبنده NiO و NiO:Al را برای مطالعات بلورشناسی و کانی‌شناسی فراهم ساخت.

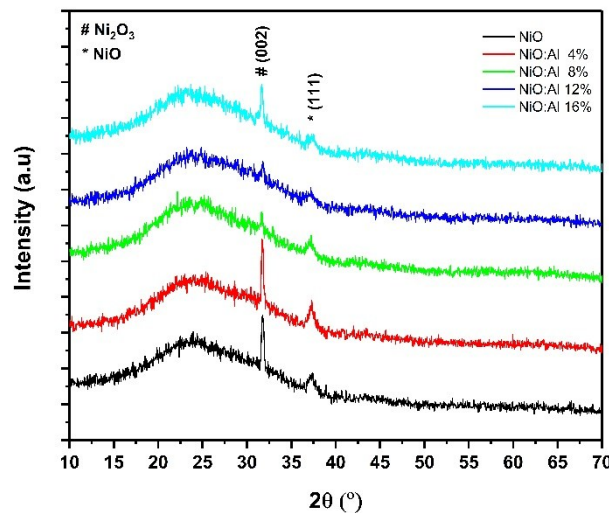
۳- بحث

۳-۱ مشخصه یابی ساختاری

شکل (۱) طیفهای مقایسه ای پراش پرتو ایکس را نشان می‌دهند. نتایج پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که تمامی نمونه‌ها دارای ساختار بکسل بلوری بوده و قله‌های اصلی در زوایای ۲θ حدود ۳۱-۳۲ و ۳۷ درجه به صفحات بلوری (۰۰۲) و (۱۱۱) منتسب هستند که بیانگر حضور فازهای NiO و Ni₂O₃ می‌باشند. مشاهده هم‌زمان این دو فاز نشان‌دهنده هم‌زیستی فازی در لایه‌ها است که به شرایط اکسیداسیون و حضور یون‌های آلومینیوم نسبت داده می‌شود.

با افزایش درصد مولی آلومینیوم از صفر تا ۱۶ درصد، تغییرات محسوسی در شدت و پهنای قله‌های پراش مشاهده می‌شود. کاهش شدت قله‌ها و افزایش پهنای نیمه‌حداکثر (FWHM) نشان‌دهنده کاهش بلورینگی و افزایش میزان نقص‌های ساختاری در شبکه بلوری است. اندازه متوسط نانوبلورک‌ها که با استفاده از رابطه شرر محاسبه شده است، با افزایش میزان آلودگی آلومینیوم روند کاهشی نشان می‌دهد که بیانگر محدود شدن رشد دانه‌ها در اثر جانشینی یون‌های Al³⁺ با شعاع یونی کوچک‌تر نسبت به Ni²⁺ است [۳].

همچنین تغییرات جزئی فاصله بین صفحه‌ای (d) مؤید ایجاد کرنش شبکه‌ای و اعوجاج ساختار بلوری در اثر آلودگی می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهد که آلودگی آلومینیوم نقش مهمی در تنظیم ساختار بلوری لایه‌های نازک NiO ایفا می‌کند.

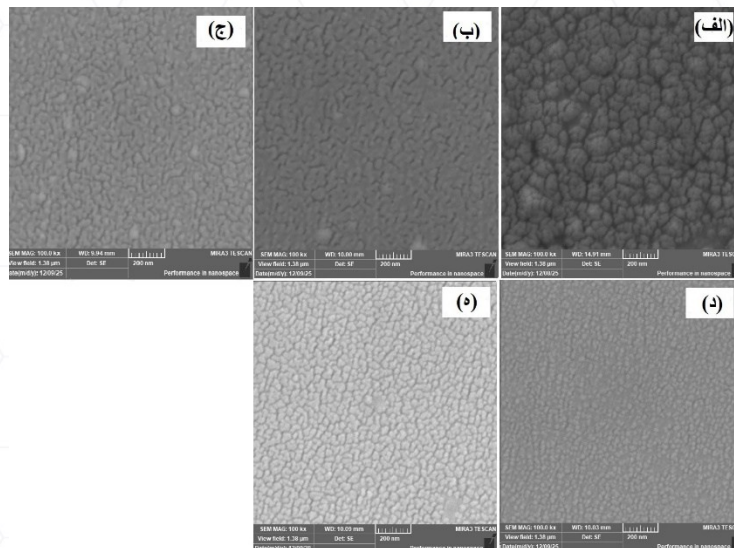


شکل ۱: طیفهای مقایسه‌ای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها

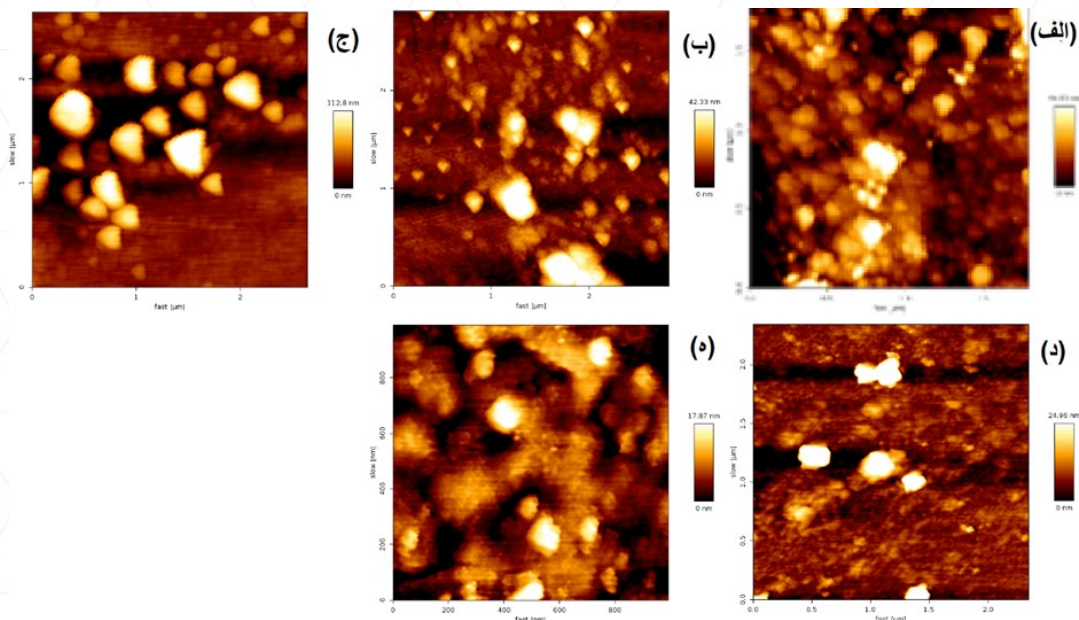
نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه‌ها در شکل (۲) نمایش داده شده است. بررسی این شکل نشان دهنده این است که ریختار سطح لایه‌های نازک اکسید نیکل به‌طور محسوسی تحت تأثیر میزان آلودگی آلومینیوم قرار دارد. تصاویر FESEM نشان می‌دهند که لایه NiO خالص دارای دانه‌هایی نسبتاً درشت با مرزهای مشخص است که بیانگر رشد دانه‌ای آزاد در غیاب ناخالصی می‌باشد. با افزودن آلومینیوم، رشد دانه‌ها به تدریج مهار شده و اندازه متوسط دانه‌ها کاهش می‌یابد، به طوری که در نمونه‌های با آلودگی بالاتر، سطح لایه از دانه‌های ریزتر و متراکم‌تر تشکیل شده است. این رفتار به نقش یون‌های Al^{+3} به عنوان ناخالصی جانشینی و ایجاد کرنش شبکه‌ای نسبت داده می‌شود که مانع رشد ترجیحی دانه‌ها می‌گردد. یکنواخت‌تر شدن توزیع اندازه دانه‌ها با افزایش درصد Al نشان‌دهنده افزایش نرخ جوانه‌زنی و کاهش رشد دانه‌ای است. همچنین تصاویر FESEM حاکی از پیوستگی مناسب تمامی لایه‌ها و عدم وجود ترک‌های ماکروسکوپی است که کیفیت مناسب فرآیند لایه‌نشانی را تأیید می‌کند. افزایش مرزدانه‌ها و تخلخل نانومقیاس در نمونه‌های با آلودگی بالا با کاهش بلورینگی مشاهده شده در نتایج XRD همخوانی دارد. این اصلاح ریزساختار می‌تواند موجب افزایش نسبت سطح به حجم و در نتیجه بهبود خواص الکتریکی و حسگری لایه‌های نازک NiO شود.

تصاویر دو و سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نمونه‌ها به ترتیب در شکل‌های (۳) و (۴) ارائه شده است. مطالعه این شکل نشان می‌دهد که ریختار سطح و زبری لایه‌های نازک اکسید نیکل به‌طور قابل توجهی تحت تأثیر میزان آلودگی آلومینیوم قرار دارد. سطح نمونه خالص نسبتاً یکنواخت بوده، در حالی که با افزایش درصد مولی Al، توزیع دانه‌ها و میزان ناهمواری سطح به‌طور محسوسی تغییر می‌کند. برای نمونه با ۴ درصد مولی آلومینیوم، زبری متوسط سطح برابر با ۶/۱۳۶ نانومتر اندازه‌گیری شده که بیانگر افزایش ناهمواری در اثر تشکیل هسته‌های جدید و رشد نامنظم دانه‌ها است. در غلظت ۸ درصد مولی، زبری سطح به مقدار ۶/۱۶ نانومتر کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده یکنواخت‌تر شدن سطح و بهبود فرآیند رشد لایه است. با افزایش آلودگی به ۱۲ درصد، زبری

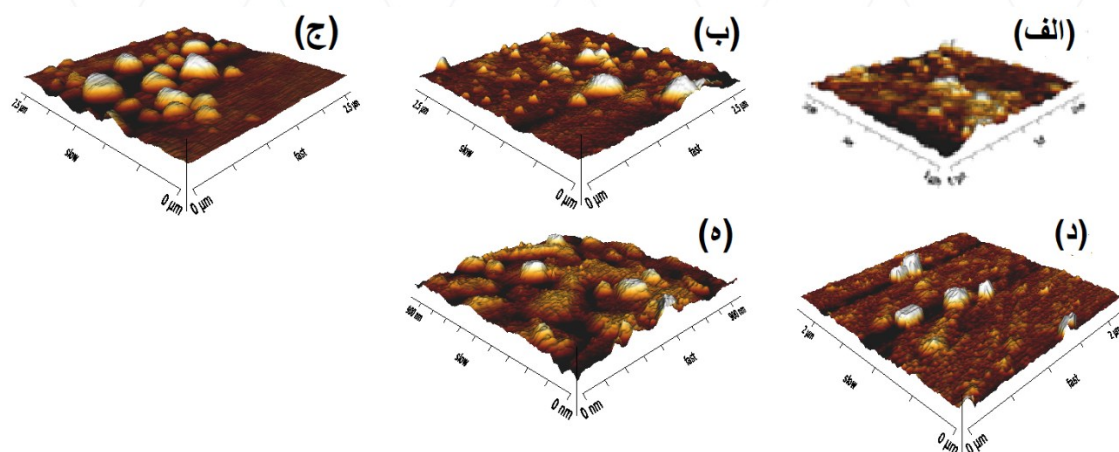
متوسط مجدداً به $3/118$ نانومتر افزایش یافته و ساختارهای خوشه‌ای بر روی سطح مشاهده می‌شود. بیشترین زبری سطح مربوط به نمونه با 16% درصد مولی آلومینیوم و مقدار $3/19$ نانومتر است که به ایجاد تنش‌های شدید شبکه‌ای و افزایش نقص‌های ساختاری نسبت داده می‌شود.



شکل ۲: تصاویر میکروسکپ SEM نمونه‌ها با مقیاس 200 نانومتر برای نمونه‌های خالص و آلیش شده با آلومینیوم، (الف) خالص، (ب) ناخالصی 4% ، (ج) ناخالصی 8% ، (د) ناخالصی 12% و (ه) ناخالصی 16%



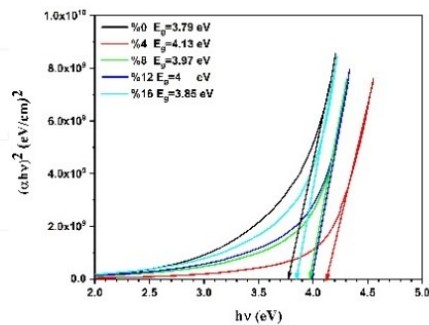
شکل ۳: تصاویر دو بعدی میکروسکپ AFM نمونه‌های خالص و آلیش شده با آلومینیوم، (الف) خالص، (ب) ناخالصی 4% ، (ج) ناخالصی 8% ، (د) ناخالصی 12% و (ه) ناخالصی 16%



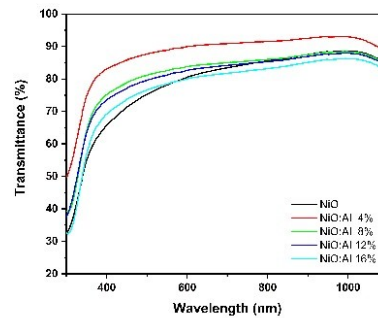
شکل ۴: تصاویر سه بعدی میکروسکپ AFM نمونه های خالص و آلیش شده با آلومینیوم، (الف) خالص، (ب) ناخالصی ۴٪، (ج) ناخالصی ۸٪، (د) ناخالصی ۱۲٪ و (ه) ناخالصی ۱۶٪.

طیفهای مقایسه ای عبور اپتیکی نمونه ها در شکلهای (۵-الف) ارایه شده است. مطالعه عبور اپتیکی نمونه ها نشان می دهد که آنها از شفافیت اپتیکی بالایی در ناحیه مرئی برخوردار هستند. اما مقدار عبور با درصد آلیش تغییر می کند. به طور کلی، نمونه های با آلیش کم (مثلاً ۴۰٪) بیشترین عبور نوری (حدود ۹۰٪ در گستره ۸۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر) را دارند و عبور نمونه خالص NiO در همین ناحیه کمی پایین تر است. با افزایش بیشتر میزان آلیش (۱۲٪ تا ۱۶٪)، عبور نوری به تدریج کاهش می یابد. این تغییر ناشی از چند علت است: اول اینکه آلیش Al باعث کاهش جزئی پهنای باند انرژی NiO می شود که جابجایی لبه جذبی به سوی طول موج های بالاتر را در پی دارد و در نتیجه مقداری از نور مرئی بیشتر جذب می شود [۵]. دوم اینکه افزودن آلاینده ها کانال های جذب جدید (ترازهای میانی) ایجاد می کند که جذب نور را افزایش می دهد؛ به عنوان مثال در مطالعات دیگر نشان داده شده افزایش جذب پس زمینه (نتیجه آلیش) منجر به کاهش عبور اپتیکی NiO می شود [۲]. به طور خلاصه، آلیش اندک باعث حفظ شفافیت بالا می شود، اما آلیش زیاد موجب افزایش جذب و پراکندگی نور و کاهش کلی عبور نوری می گردد.

گاف اپتیکی لایه های نازک اکسید نیکل خالص و آلیش شده با روی با استفاده از رابط تاوک و با فرض گذار مستقیم محاسبه شد و نمودارهای مقایسه ای آنها در شکل (۵-ب) ارایه شده است. نتایج بررسی گاف اپتیکی نشان می دهد که انرژی گاف اپتیکی به طور غیرخطی به میزان آلیش روی وابسته است. گاف انرژی اپتیکی لایه های NiO:Al در گستره ۳/۷۹ تا ۴/۱۳ الکترون ولت تغییر می کند و رفتار غیرخطی آن با تغییرات ساختاری و ریزساختاری هم خوانی دارد. از دیدگاه فیزیکی، آلیش آلومینیوم با افزایش تراکم حفره ها، ایجاد حالت های انرژی جدید نزدیک باند ظرفیت و تغییر لبه جذب نوری، موجب تنظیم گاف اپتیکی می شود. در مجموع، نتایج نشان می دهد که کنترل میزان آلیش آلومینیوم راهکاری مؤثر برای بهینه سازی خواص ساختاری و اپتوالکترونیکی لایه های نازک NiO در کاربردهای مختلف است.



(ب)



(الف)

شکل ۵: (الف) طیفهای مقایسه ای عبور اپتیکی نمونه ها بر حسب طول موج و (ب) نمودارهای گاف اپتیکی نمونه ها

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، لایه‌های نازک اکسید نیکل خالص و آلاش شده با آلومینیوم به روش اسپری پایرولیز تهیه و اثر آلاش بر ویژگی‌های فیزیکی آنها بررسی شد. نتایج XRD نشان داد که با افزایش غلظت آلومینیوم، بلورینگی کاهش یافته و کرنش شبکه‌ای افزایش می‌یابد. تصاویر FESEM و AFM بیانگر مهار رشد دانه‌ها، کاهش اندازه دانه‌ها و تغییرات محسوس در زبری سطح با افزایش درصد آلاش هستند. بررسی‌های اپتیکی نشان داد که لایه‌ها از شفافیت مناسب برخوردار بوده و گاف انرژی اپتیکی در گستره ۳/۷۹ تا ۴/۱۳ الکترون‌ولت تغییر می‌کند. به‌طور کلی، نتایج نشان می‌دهد که کنترل میزان آلاش آلومینیوم می‌تواند به‌عنوان راهکاری مؤثر برای تنظیم خواص فیزیکی و اپتوالکترونیکی لایه‌های نازک NiO مورد استفاده قرار گیرد.

۵- مراجع

- 1- Abbas S F, Ali H M, 2025. Improving the properties of NiO films by doping with copper nanoparticles (vol 3028): IOP Publishing) p 012044
- 2- Ahmed T Y, Saeed S R, Aziz S B, Abdullah O G, 2025. Enhancing electronic and optical properties of NiO using Cu-doping: a DFT approach for band gap reduction. Oxford Open Materials Science 5, 009
- 3- Bayahia D, Shirbeeney W, 2022. Dopant concentration influence on the optical properties of NiO thin films doped by Al and Nb deposited by DC and RF magnetron sputtering. Surface and Interface Analysis 54, 1078-86
- 4- Hoang L N, Le T, 2025. Correction: Structural, electrical, and optical properties of NiO films for surface-enhanced. Raman spectroscopy applications RSC advances 15, 22179-
- 5- Maaoui B, Aoun Y, Benramache S, Nid A, Far R, Touati A, 2020. Synthesis and characterization of physical properties of the NiO thin films by various concentrations. Advances in Materials Science 20, 79-87
- 6- Minami T, 2005. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. Semiconductor science and technology 20, S35
- 7- Tian Y, Gong L, Qi X, Yang Y, Zhao X, 2019. Effect of substrate temperature on the optical and electrical properties of nitrogen-doped NiO thin films. Coatings 9, 634

سنتز هیدروترمال و مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت سلسله‌مراتبی NiO/rGO با ریختار مکعبی

سیده راضیه حسینی^۱، محمدباقر رحمانی^{۲*}

۱- گروه نانوفیزیک، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود.

۲- گروه نانوفیزیک، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود.

*mbrahmani@shahroodut.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، یک نانوکامپوزیت نوین با معماری سلسله‌مراتبی، متشکل از نانومکعب‌های اکسید نیکل (NiO) نشانده شده بر روی صفحات اکسید گرافن کاهیده (rGO)، به روش هیدروترمال آسان و بدون استفاده از هرگونه قالب یا عامل فعال سطحی سنتز گردید. بررسی‌های ریخت‌شناسی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، تشکیل نانومکعب‌هایی با وجوه مشخص و ابعاد زیر میکرون را تایید می‌کند که به‌طور یکنواخت بر روی بستر دوبعدی rGO تثبیت شده‌اند؛ این ساختار سلسله‌مراتبی مانع از تجمع مجدد لایه‌های گرافن شده و دسترسی به تخلخل‌های نانومتری را افزایش می‌دهد. آنالیز نقشه‌برداری عنصری توزیع همگن عناصر Ni، O و C را در کل ساختار کامپوزیت اثبات نمود. همچنین، واکاوی طیف‌سنجی رامان و ظهور باندهای شاخص D و G در کنار نتایج FTIR، گویای حذف موفق گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار و بازیابی شبکه کربنی sp^2 (کاهش موثر اکسید گرافن) و تشکیل پیوندهای فلز-اکسید (Ni-O) است. برهم‌کنش هم‌افزا میان مساحت سطح ویژه بالای rGO و ساختار متخلخل نانومکعب‌های سلسله‌مراتبی، منجر به افزایش قابل‌توجه چگالی سایت‌های فعال شیمیایی شده است. این راهبرد سنتزی، مسیری تکرارپذیر و اقتصادی برای تولید نانوساختارهای پایه NiO فراهم می‌آورد که پتانسیل بالایی برای کاربرد در حسگرهای گازی با حساسیت بالا و ذخیره‌سازهای انرژی پیشرفته دارند.

کلیدواژه‌ها: نانوکامپوزیت NiO/rGO؛ ساختارهای سلسله‌مراتبی؛ سنتز بدون قالب؛ ریخت‌شناسی؛ طیف‌سنجی رامان.

Hydrothermal Synthesis and Characterization of Hierarchical NiO/rGO Nanocomposite with Cubic Morphology

Razieh Hosseini¹; Mohammad Bagher Rahmani^{2*}

¹ Department of Nanophysics, Faculty of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood.

² Department of Nanophysics, Faculty of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood
mbrahmani@shahroodut.ac.ir.

Abstract

In this research, a novel nanocomposite with a hierarchical architecture, consisting of nickel oxide (NiO) nanocubes anchored on reduced graphene oxide (rGO) sheets, was synthesized via a facile, template-free, and surfactant-free hydrothermal method. Morphological investigations by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) confirm the formation of nanocubes with well-defined facets and sub-micron dimensions, which are uniformly stabilized on the two-dimensional rGO substrate. This hierarchical structure prevents the restacking of graphene layers and enhances access to nanometric porosities. Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) mapping analysis proved the homogeneous distribution of Ni, O, and C elements throughout the composite structure. Furthermore, Raman spectroscopy analysis, marked by the appearance of characteristic D and G bands, along with

FTIR results, indicates the successful removal of oxygen-containing functional groups, the restoration of the sp² carbon network (effective reduction of GO), and the formation of metal-oxide (Ni-O) bonds. The synergistic interaction between the high specific surface area of rGO and the porous structure of the hierarchical nanocubes has led to a significant increase in the density of chemically active sites. This synthetic strategy provides a reproducible and cost-effective pathway for producing NiO-based nanostructures with high potential for application in high-sensitivity gas sensors and advanced energy storage devices.

Keywords: rGO/NiO nanocomposite; Hierarchical structures; Template-free synthesis; Morphology; Raman spectroscopy.

۱- مقدمه

در دهه‌های اخیر، اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا (SMOs) به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد الکترونیکی و پایداری شیمیایی، مورد توجه گسترده قرار گرفته‌اند [۱]. در این میان، اکسید نیکل (NiO) به عنوان یک نیمه‌رسانای نوع p با شکاف انرژی پهن (۳.۶-۴.۰ eV)، به دلیل هزینه پایین، پایداری بالا و فراوانی در طبیعت، کاندیدای بسیار مناسبی برای کاربردهای حسگری و ذخیره‌سازی انرژی محسوب می‌شود [۲]. با این حال، عملکرد NiO به تنهایی با چالش‌های جدی نظیر رسانایی الکتریکی پایین و تمایل شدید نانوذرات به تجمع مواجه است که منجر به کاهش مساحت سطح در دسترس و افت عملکرد کاتالیزوری آن می‌گردد. برای غلبه بر این محدودیت‌ها، ترکیب اکسیدهای فلزی با مواد کربنی دوبعدی، به‌ویژه اکسید گرافن کاهیده (rGO)، به عنوان یک راهبرد بسیار موثر مطرح شده است [۳-۵]. GO نه تنها مساحت سطح ویژه بسیار بالایی را برای لایه‌نشانی نانوذرات فراهم می‌کند، بلکه به دلیل بازیابی شبکه کربنی sp² و رسانایی الکتریکی عالی، انتقال بار را در طول ساختار کامپوزیت به‌طور چشمگیری تسریع می‌بخشد [۶]. علاوه بر حضور گرافن، مورفولوژی نانو ساختارهای NiO نیز نقش تعیین‌کننده‌ای در کارایی نهایی ماده دارد. معماری‌های سلسله‌مراتبی (Hierarchical) با فراهم آوردن تخلخل‌های چندگانه و فضاهای خالی نانومتری، نفوذ مولکول‌ها یا یون‌ها را به اعماق ساختار تسهیل کرده و برهم‌کنش هم‌افزایی (Synergy) میان اجزاء را تقویت می‌کنند [۷]. در پژوهش حاضر، یک نانوکامپوزیت سلسله‌مراتبی متشکل از نانومکعب‌های NiO تثبیت شده بر روی صفحات rGO، از طریق یک روش هیدروترمال ساده و بدون استفاده از هرگونه الگو (Template-free) سنتز گردید. استفاده از این راهبرد سنتزی علاوه بر ساده‌سازی فرآیند و حذف مراحل شستشوی شیمیایی جهت حذف قالب، منجر به تولید محصولی با خلوص بالا و از نظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه می‌گردد. هدف اصلی این مطالعه، واکاوی دقیق تأثیر این ساختار سلسله‌مراتبی بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کامپوزیت با بهره‌گیری از آنالیزهای FTIR، FESEM، EDS، Raman است تا بستر مناسبی برای توسعه نسل جدید حسگرهای گازی و ادوات ذخیره‌سازی انرژی فراهم شود.

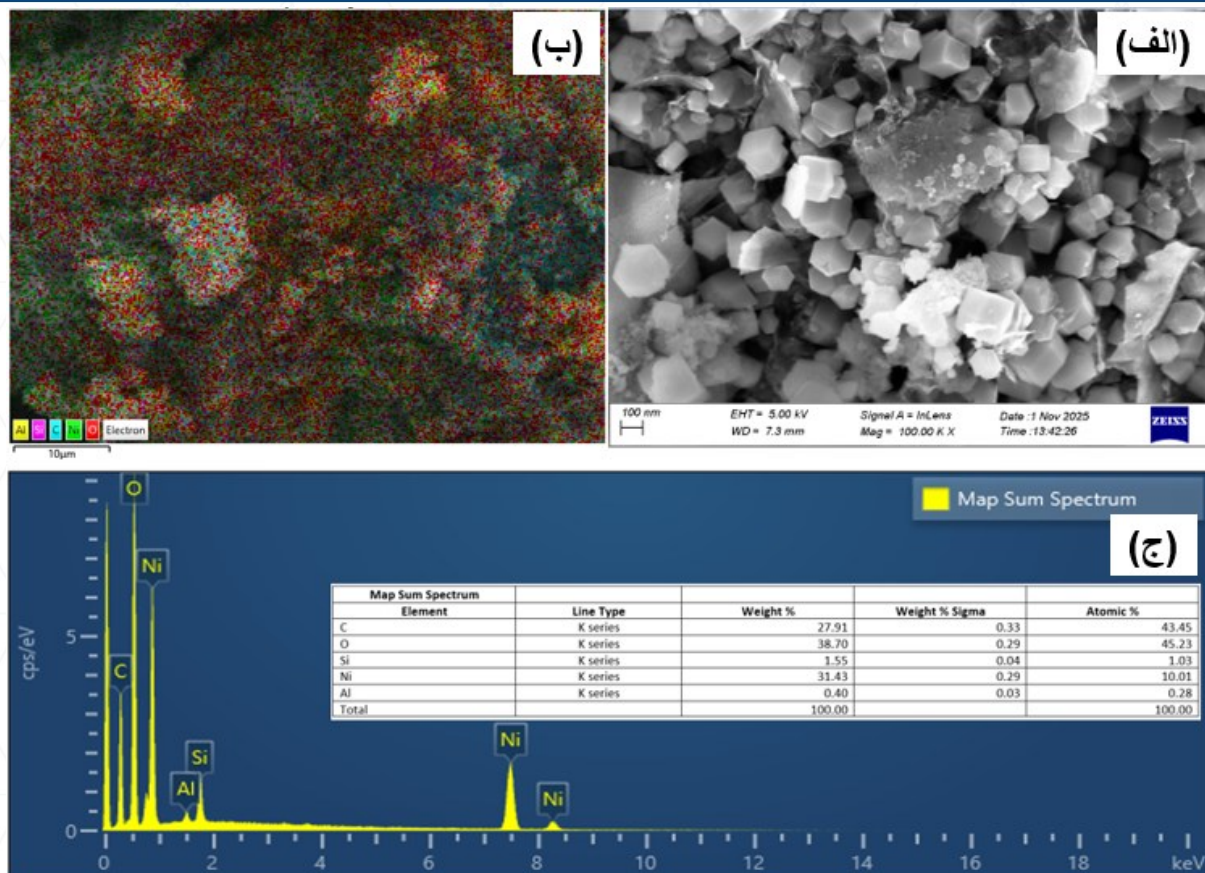
۲- مواد و روش‌ها

در این مطالعه، تمامی مواد شیمیایی به‌کار رفته با درجه خلوص آزمایشگاهی (AR Grade) و بدون خالص‌سازی ثانویه مورد استفاده قرار گرفتند. مواد اولیه شامل اکسید گرافن (GO)، نیکل استات چهارآبه (Ni(Ac)₂·4H₂O, 98%)، اوره ((NH₂)₂CO, 99%) و اتانول مطلق (C₂H₅OH) همگی از شرکت مرک (Merck, Germany) تهیه شدند. همچنین، در تمامی مراحل آماده‌سازی محلول‌ها، سنتز هیدروترمال و فرآیندهای شستشو، از آب دی‌یونیزه استفاده گردید.

نانوساختارهای سلسله‌مراتبی NiO/rGO طی یک فرآیند هیدروترمال و متعاقباً عملیات تکلیس حرارتی سنتز شدند. در یک روند متداول، ابتدا اکسید گرافن (GO) در آب دی‌یونیزه وارد شد. جهت اطمینان از لایه‌برداری کامل و دستیابی به یک سوسپانسیون یکنواخت، مخلوط حاصل تحت عملیات اولتراسونیک با شدت بالا قرار گرفت. پس از آن، مقدار مشخصی از نمک نیکل استات چهارآبه به دیسپرسیون اکسید گرافن افزوده شد و فرآیند هم‌زدن ادامه یافت. به منظور هدایت رشد ساختارهای سلسله‌مراتبی، محلول حاوی اوره به‌صورت قطره‌چکانی به مخلوط اضافه گردید و تا دستیابی به حالت همگن، تحت هم‌زدن شدید قرار گرفت. مخلوط نهایی به یک اتوکلاو فولادی با پوشش داخلی تفلون منتقل گردید و برای مدت زمان مشخصی تحت تنش حرارتی قرار گرفت. پس از خنک شدن سیستم تا دمای محیط، پیش‌ماده جامد توسط سانتریفیوژ جداسازی شده و برای حذف ناخالصی‌ها، چندین مرتبه با آب دی‌یونیزه و اتانول مطلق شستشو داده شد. محصول نهایی نانوکامپوزیت NiO/rGO با قرار دادن پودر حاصل در اتمسفر محافظ نیتروژن (N_2) تحت عملیات حرارتی به‌دست آمد.

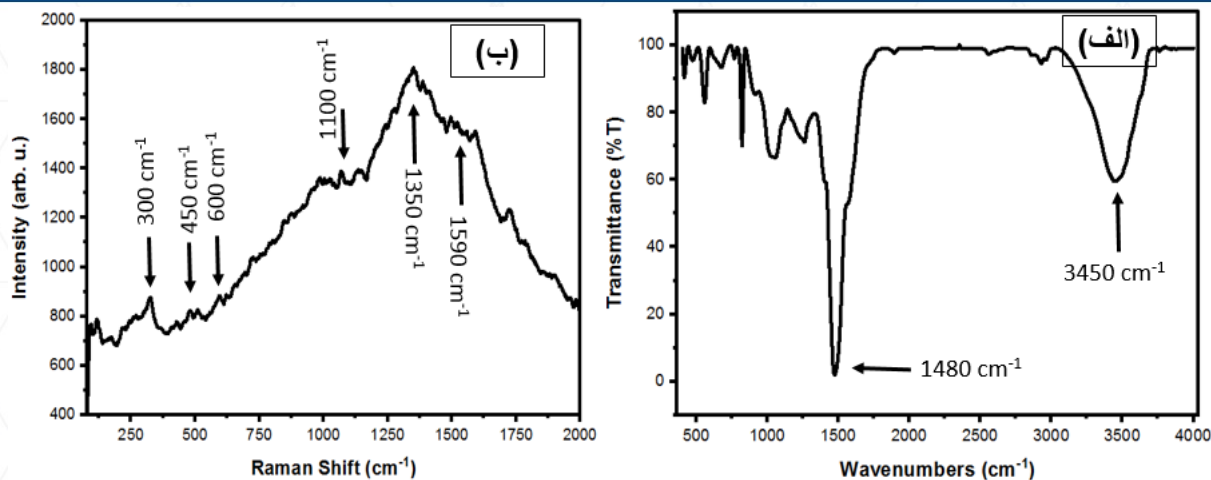
۳- بحث

به منظور بررسی شکل ظاهری و ویژگی‌های ساختاری نانوکامپوزیت سنتز شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده گردید. تصاویر به‌دست‌آمده (شکل ۱الف)، نشان‌دهنده تشکیل موفقیت‌آمیز نانومکعب‌های اکسید نیکل (NiO) با ساختار سلسله‌مراتبی بر روی بستر لایه‌ای اکسید گرافن کاهیده (rGO) است. همان‌طور که در تصاویر مشهود است، نانومکعب‌ها دارای وجوه مشخص و زوایای تندی هستند که حکایت از تبلور بالای فاز اکسید نیکل در شرایط هیدروترمال دارد. توزیع یکنواخت این نانوساختارهای سه‌بعدی بر روی صفحات دوبعدی rGO مانع از تجمع مجدد لایه‌های گرافن شده و مساحت سطح در دسترس را به‌طور چشمگیری افزایش داده است. علاوه بر این، تخلخل‌های موجود در ساختار سلسله‌مراتبی مکعب‌ها، سایت‌های فعال بیشتری را برای واکنش‌های شیمیایی فراهم می‌آورد. برای تایید ماهیت شیمیایی و خلوص نانوکامپوزیت، آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) به همراه نقشه‌برداری عنصری انجام شد. نتایج آنالیز کمی عنصری، حضور قطعی عناصر نیکل (Ni)، اکسیژن (O) و کربن (C) را در ساختار تایید می‌کند. عدم مشاهده پیک‌های مربوط به ناخالصی در طیف EDX، گویای خلوص بالای محصول سنتز شده و موفقیت‌آمیز بودن فرآیند شستشو است (شکل ۱ج). همچنین، نتایج نقشه‌برداری عنصری نشان‌دهنده توزیع کاملاً همگن و یکنواخت نانوذرات اکسید نیکل در سرتاسر شبکه کربنی rGO است (شکل ۱ب) که این امر نقش مهمی در بهبود رسانایی الکتریکی و پایداری ساختاری کامپوزیت ایفا می‌کند.



شکل ۱: (الف) تصاویر SEM، (ب) نقشه‌برداری عنصری (Elemental Mapping) و (ج) آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) نانو کامپوزیت NiO/rGO

طیف FTIR نانو کامپوزیت NiO/rGO (شکل ۲ الف)) تایید‌کننده تشکیل فاز اکسید نیکل و احیای اکسید گرافن است. پیک پهن و قوی در ناحیه 3450 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل (عامل OH) و مولکول‌های آب جذب شده است. حضور پیک شاخص در ناحیه 1480 cm^{-1} می‌تواند به ارتعاشات گروه‌های کربوکسیل باقی‌مانده نسبت داده شود. نکته حائز اهمیت، ظهور پیک‌های تیز در ناحیه زیر 1000 cm^{-1} (به‌ویژه در حدود $450\text{--}550\text{ cm}^{-1}$) است که مستقیماً به ارتعاشات پیوند Ni-O در شبکه بلوری اکسید نیکل مربوط می‌شود و تشکیل موفقیت‌آمیز نانو ساختارهای NiO را تایید می‌کند. در ادامه، جهت بررسی دقیق‌تر ساختار کربنی و عیوب شبکه، طیف‌سنجی Raman مورد استفاده قرار گرفت. در شکل ۲ (ب)، دو باند شاخص گرافن یعنی باند D (در حدود 1350 cm^{-1}) و باند G (در حدود 1590 cm^{-1}) به وضوح مشاهده می‌شوند. باند D نشان‌دهنده وجود عیوب ساختاری و بی‌نظمی در شبکه sp^2 کربن است، در حالی که باند G به ارتعاشات درون‌صفحه‌ای اتم‌های کربن مربوط می‌شود. شدت قابل توجه باند D در مقایسه با باند G بیانگر ایجاد سایت‌های فعال و نقص‌های ساختاری در طول فرآیند احیای اکسید گرافن و برهم‌کنش با نانومکعب‌های NiO است. همچنین، پیک‌های ضعیف‌تر در نواحی پایین‌تر (زیر 600 cm^{-1}) با نتایج FTIR هم‌خوانی داشته و مربوط به حالت‌های ارتعاشی (فونون‌های) شبکه NiO هستند. ترکیب این دو آنالیز ثابت می‌کند که نانومکعب‌های اکسید نیکل به‌خوبی با بستر گرافنی پیوند برقرار کرده و یک ساختار هیبریدی پایدار ایجاد نموده‌اند.



شکل ۲: (الف) طیف FTIR و (ب) طیف Raman نانو کامپوزیت NiO/rGO

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیت سلسله‌مراتبی NiO/rGO با موفقیت از طریق یک روش هیدروترمال تک‌مرحله‌ای و متعاقباً عملیات تکلیس حرارتی سنتز گردید. ارزیابی‌های ساختاری و ریخت‌شناسی توسط FESEM تایید کرد که نانومکعب‌های اکسید نیکل با توزیع یکنواخت بر روی صفحات اکسید گرافن کاهیده (rGO) رشد یافته‌اند، که این امر مانع از تجمع مجدد لایه‌های گرافن و افزایش سایت‌های فعال در دسترس می‌شود. نتایج حاصل از آنالیز EDX و نقشه‌برداری عنصری، خلوص بالای محصول و توزیع همگن عناصر Ni، O و C در کل ساختار تایید نمود. همچنین، تحلیل‌های FTIR و Raman به وضوح تشکیل پیوندهای Ni-O و احیای موثر اکسید گرافن به rGO را در طول فرآیند سنتز اثبات کردند. حضور هم‌زمان تخلخل‌های ساختار سلسله‌مراتبی مکعب‌ها و رسانایی بالای بستر کربنی، این نانوکامپوزیت را به گزینه‌ای بسیار ایده‌آل برای کاربرد در حوزه‌های پیشرفته از جمله ذخیره‌سازهای انرژی، حسگرهای شیمیایی و کاتالیزورها تبدیل می‌کند.

۵- مراجع

1. Tripathi, S.N. and D.K. Shukla, Graphene–Metal Oxide Composites: Structure, Properties and Applications. 2025.
2. Danjumma, S.G., Y. Abubakar, and S. Suleiman, Nickel oxide (NiO) devices and applications: a review. Int. J. Eng. Res. Technol, 2019. 8(4): p. 461-467.
3. Davarimanesh, H. and M.B. Rahmani, Highly sensitive room-temperature α -Fe₂O₃-RGO/n-Si Schottky diode acetone sensor. Microchemical Journal, 2025: p. 114909.
4. Ghaleghafi, E. and M.B. Rahmani, Characterization and room temperature ammonia sensing application of hydrothermally synthesized MoS₂/RGO nanocomposites. Diamond and Related Materials, 2023. 137: p. 110174.
5. Habibi Jetani, G. and M.B. Rahmani, Near-room-temperature operating ammonia sensors fabricated using hydrothermally in situ synthesized WS₂/rGO nanocomposites. The European Physical Journal Plus, 2022. 137(8): p. 901.
6. Zhang, J., et al., Room temperature NO₂ sensing: what advantage does the rGO–NiO nanocomposite have over pristine NiO? Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. 17(22): p. 14903-14911.
7. Zhu, Y., et al., Self-assembled Ni/NiO/RGO heterostructures for high-performance supercapacitors. RSC advances, 2015. 5(95): p. 77958-77964.

مطالعه ریخت‌شناسی در نانو کامپوزیت‌های $\text{GO}/\text{Al}(\text{OH})_3$

شیرین پیری فتح‌آباد^{۱*}، صبا موسیوند^۱

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه لرستان، خرم‌آباد، لرستان، ایران

*نویسنده مسئول: ایمیل Mosivand.S@lu.ac.ir

چکیده

در این مطالعه نانو کامپوزیت اکسید گرافن/هیدروکسید آلومینیوم در یک سلول الکتروشیمیایی حاوی دو ورقه گرافیتی و آلومینیومی به عنوان الکترودهای آند و کاتد و نیز الکترولیت آبی محتوی سولفات آلومینیوم ۰/۱ مولار با موفقیت ساخته شدند. به منظور بررسی اثر ولتاژ بر ریخت‌شناسی نانو کامپوزیت حاصل چندین نمونه با اعمال ولتاژهای مختلف از ۵ ولت تا ۲۰ ولت ساخته شدند. نانو کامپوزیت تولید شده با استفاده از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM و EDX و طیف‌سنج FT-IR مشخصه‌یابی شدند. طیف FT-IR نشان دهنده حضور هیدروکسیدهای آلومینیومی روی ورقه‌های اکسید گرافن است. مطابق تصاویر SEM تجمع ذرات شبه کروی روی این ورقه‌های اکسید گرافن دیده شد و اندازه میانگین آن‌ها به ولتاژ اعمال شده بستگی دارد که ذرات ساخته شده تحت ولتاژ ۲۰ ولت با اندازه میانگین در حدود ۱۱ نانومتر در مقایسه با ذرات سایر نمونه‌ها کوچکترین اندازه را دارند. نتایج EDX نیز وجود عناصر آلومینیوم، اکسیژن، کربن، و هیدروژن را نشان می‌دهد.

کلیدواژه‌ها: نانو کامپوزیت، اکسید گرافن، هیدروکسید آلومینیوم، ولتاژ

The study of morphology in $\text{GO}/\text{Al}(\text{OH})_3$ nanocomposites

Shirin, Piri fath abad ^{1*}; Saba, Mosivand ¹

¹ Department of Physic, Faculty of Basic sciences, Lorestan University, Khorram-Abad, Lorestan, Iran

*Corresponding author E-mail: Mosivand.S@lu.ac.ir

Abstract

In this thesis, Graphene oxide/ aluminum hydroxide in an electrochemical cell containing two sheets of graphite and aluminum as anode and cathode were made in the aqueous solution containing 0.1 M aluminum sulfate. The effect of applied voltage ranging from 5 V to 20 V was investigated on the morphology of the prepared nanocomposite. nanocomposite characterized using XRD, SEM, and FT-IR. FR.IR spectrum confirmed the presence of aluminum hydroxide on sheets of Graphene oxide. SEM images showed the spherical shape of the particles on sheets of Graphene oxide and the mean particle size depend on the applied voltage that the particles synthesized under 20 V with mean particle size of ~11 nm are least. Results of EDX show the presence of aluminum, oxygen, carbon and hydrogen.

Keywords: Nanocomposite, Graphene oxide, aluminum hydroxide , voltage

۱- مقدمه

در دو دهه اخیر، گرافن به دلیل خواص منحصر بفردی که دارد یکی از موضوعات نو و جذاب در پژوهش‌های مرتبط با تکنولوژی نانو محسوب می‌شود. گرافن صفحه‌ای دوبعدی است که در آن به هر اتم کربن، سه اتم کربن دیگر با زوایای 120° درجه متصل است به صورتی که در این ساختار از چهار ظرفیت اتم کربن، یک ظرفیت خالی است و این ظرفیت خالی یک الکترون آزاد است که می‌تواند با دیگر اتم‌ها به صورت خارج از صفحه‌ای پیوند بدهد. ساختار گرافن به صورت شبکه‌ای شش ضلعی منتظم از اتم‌های کربن و یا به عبارتی شبیه به شبکه‌ی لانه زنبوری است. این ماده با وجود ضخامت کم، سخت‌ترین ماده شناخته شده توسط بشر است. تاکنون روش‌های متعددی برای ساختن گرافن و مشتقات آن ارائه شده است. همچنین نانو کامپوزیت‌های بر پایه‌ی گرافن با زمینه‌ی فلزی بسیار مورد استقبال محققان قرار گرفته است. کامپوزیت ترکیب دو یا چند ماده است که دارای خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوت هستند و برای منظور خاص و بهره‌مندی از خصوصیت برگزیده هر تشکیل دهنده تولید می‌شوند. از آنجایی که موضوع اصلی نانو فناوری تولید ماده یا دستگاهی در ابعاد نانو است، اگر کامپوزیت ساخته شده در یک فاز مورفولوژی نانو مقیاس داشته باشد یعنی ابعاد فازها حدود 1 تا 100 نانومتر باشد، به آن نانو کامپوزیت گفته می‌شود که به واسطه‌ی افزایش سطح نسبت به حجم، ویژگی‌های منحصر بفردی از خود بروز می‌دهند. با توجه به ویژگی‌های جذاب گرافن، این ماده برای ساخت نانو کامپوزیت‌ها مورد مناسبی است [۱-۴].

در پژوهش حاضر تلاش می‌شود تحت شرایط مختلف آزمایشگاهی، نانو کامپوزیت اکسید گرافن/هیدروکسید آلومینیوم به روش الکترواکسیداسیون تولید شود و سپس ریخت‌شناسی و مورفولوژی آن مورد ارزیابی قرار گیرد. از میان روش‌های متعدد ارائه شده برای ساخت نانو کامپوزیت‌ها، روش الکترواکسیداسیون یک روش مناسب به شمار می‌رود و مزایای آن می‌توان انعطاف‌پذیری بالا در شرایط متعارفی، تمیزی سازوکار، سرعت بالای ساخت و کنترل مناسب اندازه ذرات با تنظیم عوامل موثر بر سیستم آزمایشگاهی به شمار آورد که آن را به روشی مناسب، کاملاً ساده و ارزان و مقرون به صرفه برای تولیدات صنعتی تبدیل می‌کند [۵].

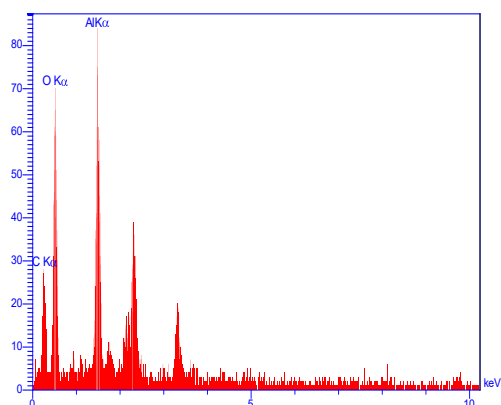
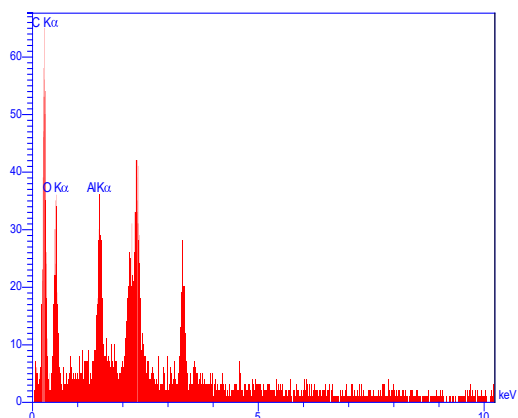
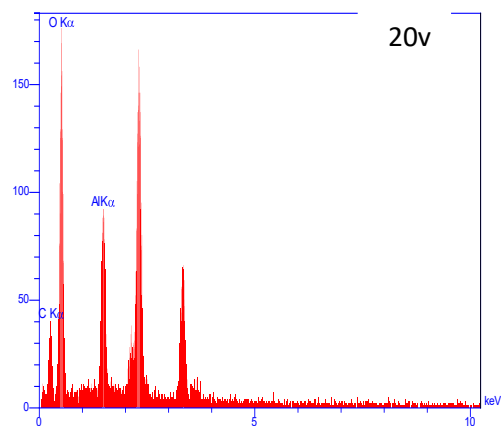
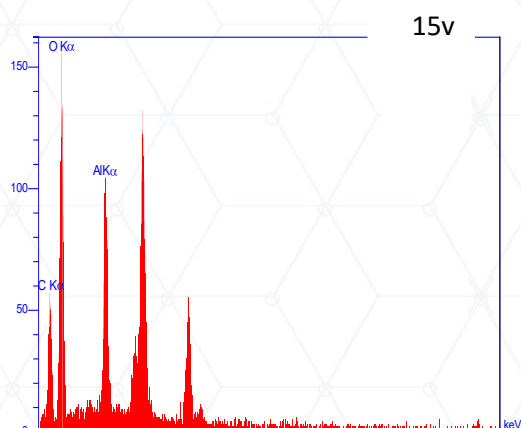
۲- مواد و روش‌ها

در تحقیق حاضر، نانو کامپوزیت‌های اکسید گرافن/هیدروکسید آلومینیوم به روش الکتروکریستالیزاسیون سنتز شدند. از دو الکترود گرافیتی و آلومینیومی با خلوص بالا با ابعاد تقریبی 10 سانتیمتر مربع به عنوان آند و کاتد استفاده شد. محلول الکترولیت با سولفات آلومینیوم با غلظت 0.1 مولار ساخته شد. پس از اعمال ولتاژ مناسب به سلول، در سطح آند واکنش‌های اکسیدی انجام می‌شود و گرافیت لایه لایه شده و در محلول الکترولیت پخش می‌شوند. همزمان با این فرآیند در سطح کاتد فرآیند احیاء آب و تولید یون‌های هیدروکسید رخ می‌دهد. یون‌ها در محلول الکترولیت با هم وارد واکنش شده و نانو کامپوزیت اکسید گرافن/هیدروکسید آلومینیوم شکل می‌گیرند. به منظور بررسی اثر ولتاژ بر اندازه و مورفولوژی ماده سنتز شده، چندین نمونه با اعمال ولتاژهای متفاوت در بازه 5 ولت تا 20 ولت در شرایط مشابه آزمایشگاهی رشد داده شد. در تمامی این نمونه‌ها بعد از گذشت مدت زمان 30 دقیقه از آغاز فرآیند، جریان الکتریکی قطع و رسوب تشکیل شده جمع‌آوری شد و پس از آن خشک گردید. در نهایت مطالعه و مشخصه‌یابی نانو کامپوزیت حاصل توسط دستگاه‌های SEM، EDX و طیف‌سنج FT-IR نیز صورت گرفت.

۳- بحث

۳-۱: نتایج حاصل از آنالیز EDX

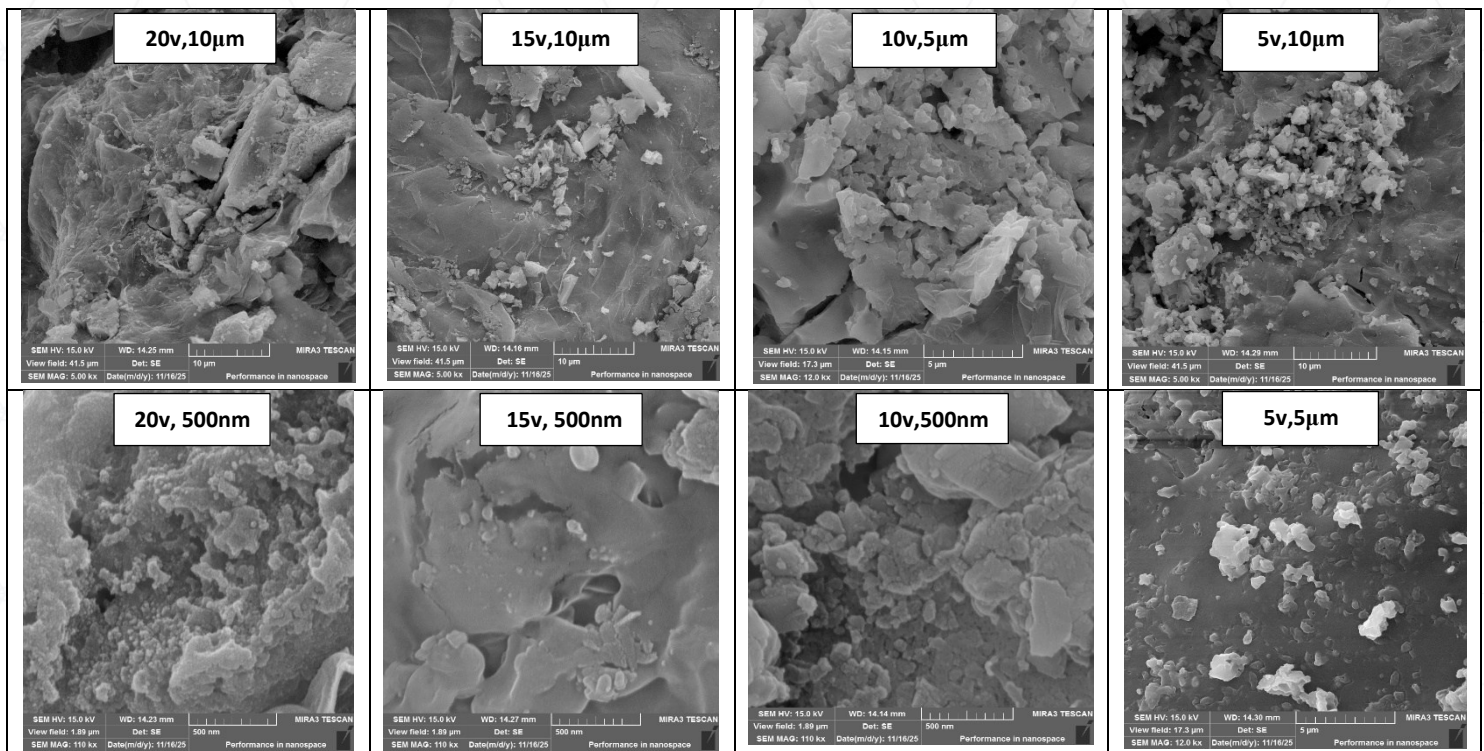
عناصر موجود در نمونه‌ها با آزمون تجزیه عنصری شناسایی و معین شد. نتایج حاصل از آنالیز EDX نمونه‌ها وجود عناصر آلومینیوم، اکسیژن، کربن و هیدروژن را نشان می‌دهد. طبق نتایج در ولتاژ ۵ ولت آلومینیوم به مقدار خیلی کم وجود دارد که درصد وزنی آن ۵/۱۳ است یعنی وجود آلومینیوم تایید می‌شود اما نسبت آن خیلی پایین است. در ولتاژ ۱۰ ولت هم حضور اکسیژن و کربن را قویاً نشان می‌دهد و نسبت آلومینیوم در این ولتاژ نیز کم است (نسبت وزنی ۶/۶۸) که البته نسبت آلومینیوم در مقایسه با ولتاژ ۵ ولت کمی بیشتر است ولی نه به اندازه‌ای که بتوان گفت فاز فلزی یا فاز بلوری آلومینیوم تشکیل شده است. با توجه به شدت قله‌های اکسیژن و نسبت آن به آلومینیوم، شکل شیمیایی آلومینیوم به صورت هیدروکسیدی است نه فلزی. با افزایش ولتاژ به ۱۵ ولت پیک‌های اکسیژن خیلی قوی، آلومینیوم به صورت واضح و کربن کمتر است. یعنی ماده غالب آلومینیوم بعلاوه اکسیژن است. پیک‌های قوی $k\alpha$ و $L\alpha$ نشان می‌دهد عنصرهای سنگین مانند آلومینیوم غالب هستند.



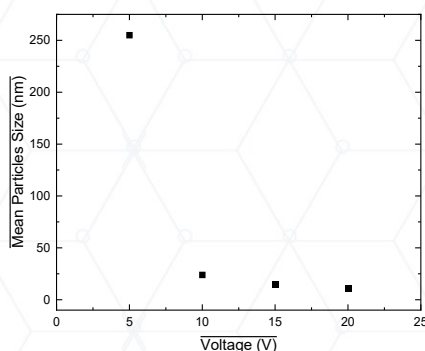
شکل ۱. طیف EDX مربوط به نمونه‌های ساخته شده تحت ولتاژهای مختلف.

۲-۳: نتایج SEM

به منظور بررسی مورفولوژی و اندازه‌ی میانگین نانوذرات هیدروکسید آلومینیوم در نانوکامپوزیت سنتز شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی SEM استفاده شد. در شکل ۲ تصاویر مربوط به نمونه‌های ساخته شده تحت ولتاژهای ۵ ولت تا ۲۰ ولت آورده شده است. تصویر مربوط به ولتاژ ۵ ولت ساختار ورقه‌ای مشخص GO را نشان می‌دهد که ذرات درشت یا آگلومره و از نظر شکل و اندازه شبیه ذرات هیدروکسیدی هستند. ساختار ورقه‌ای GO در ولتاژ ۱۰ ولت نیز واضح است که روی آن‌ها تجمع ذرات به صورت خوشه‌ای است. اما در ولتاژهای بالاتر تصاویر نشان می‌دهد که شکل ذرات کاملاً کروی و شبیه به رسوب الکتروشیمیایی هیدروکسید آلومینیوم $Al(OH)_3$ است. همچنین در این ولتاژها ساختار لایه لایه GO هنوز در بک گراند دیده می‌شود. اندازه میانگین ذرات با نرم‌افزار Microstructure Measurement برآورد شد و نمودار اندازه میانگین ذرات بر حسب ولتاژ اعمال شده ترسیم شد (شکل ۳). مشاهده می‌شود که با افزایش ولتاژ اندازه میانگین نانوذرات سیر نزولی دارد و در ولتاژ ۲۰ ولت به کمترین مقدار خود یعنی در حدود ۱۱ nm می‌رسد.



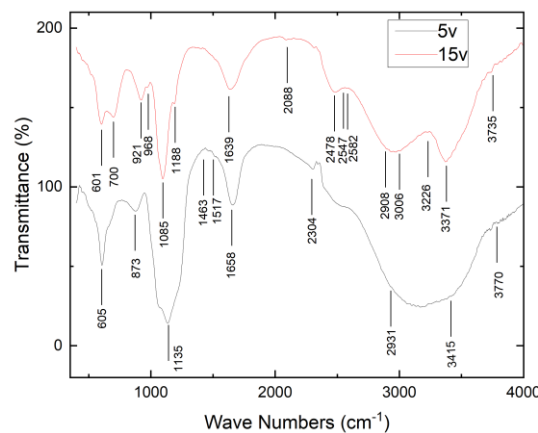
شکل ۲. تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های ساخته شده تحت ولتاژهای مختلف در دو مقیاس متفاوت.



شکل ۳: نمودار اندازه میانگین نانوذرات تولیدی بر حسب ولتاژ اعمال شده.

۳-۳: نتایج حاصل از آنالیز FT-IR

نمودار زیر (شکل ۴) طیف الگوهای FT-IR در محدوده طول موج‌های 500 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} را برای نمونه‌های نوعی ساخته شده در ولتاژ ۵ و ۱۵ ولت نشان می‌دهد. مطابق نتایج در نمونه مربوط به ولتاژ ۵ ولت پیک پهن و بزرگ محدوده طول موج‌های 3415 cm^{-1} و 3770 cm^{-1} مشخص می‌کند که سطح کاملاً پر از گروه‌های اکسیژنی است که این حالت معمول اکسید گرافن کاملاً اکسید شده است پس در این نمونه اکسیژن سطحی زیاد است و لایه‌ها جدا و توری هستند. در محدوده طول موج 1658 cm^{-1} پیک خوب دیده می‌شود یعنی گروه‌های کربوکسیلی/کربونیلی زیاد هستند. به عبارتی نشان‌دهنده حضور گروه‌های کربونیل/کربن دوگانه در شبکه گرافنی است. پیک‌های متعدد اطراف طول موج‌های 1025 cm^{-1} و 1090 cm^{-1} و 1230 cm^{-1} شاخص حضور اپوکسی، الکل و اتر سطحی هستند پس در اینجا شاهد وجود مقادیر زیاد گروه‌های C-O هستیم. بنابراین لایه‌ها نفوذپذیر و باز هستند و بطور کلی می‌توان گفت در نمونه ولتاژ ۵ ولت اکسید گرافن کاملاً اکسید، لایه‌ها باز و سطح فعال زیاد است. در نواحی پایین‌تر یعنی پیک‌های واضح در محدوده طول موج‌های 605 cm^{-1} و 873 cm^{-1} نشان‌دهنده فاز هیدروکسید آلومینیوم است. بر اساس نتایج با بالا رفتن ولتاژ، افزایش تشکیل هیدروکسیدهای آلومینیومی را داریم. پهنه O-H در محدوده طول موج‌های 3226 cm^{-1} و 3771 cm^{-1} ضعیف‌تر از ولتاژ ۵ ولت به این معنا است که سطح همچنان دارای گروه‌های هیدروکسیل است اما کمتر اکسید شده و بخش زیادی از گروه‌های اکسیژنی گرافن از دست رفته‌اند. پیک در حدود طول موج 1640 cm^{-1} که مربوط به ناحیه کربونیل است اما شدت آن در مقایسه با ولتاژ ۵ ولت کمتر است، نشان می‌دهد هنوز گروه‌های اکسیدی روی GO باقی‌ست. وجود پیک‌های در محدوده طول موج‌های 1095 cm^{-1} و 1188 cm^{-1} نیز مربوط به ناحیه C-O است. در ناحیه پایین یعنی محدوده طول موج‌های 500 cm^{-1} تا 1000 cm^{-1} مهمترین ناحیه برای آلومینیوم است. پیک‌های واضح در این ناحیه نشان می‌دهد که فازهای هیدروکسید آلومینیوم تشکیل شده‌اند. شدت این باندها در ولتاژ ۱۵ ولت قوی‌تر از ۵ ولت است و این یعنی هیدروکسید آلومینیوم نانویی شروع به ساختاردهی کرده است که این نتایج یا نتایج حاصل از EDX و SEM در تطابق کامل است [۶].



شکل ۴: طیف عبوری FT-IR نمونه‌های تهیه شده در ولتاژهای ۵ V و ۱۵V.

۴- نتیجه‌گیری

نانوکامپوزیت اکسید گرافن/هیدروکسید آلومینیوم بصورت تک‌مرحله‌ای با روش الکترواکسیداسیون سنتز شدند و اثر ولتاژ بر ریخت‌شناسی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آنالیز EDX نمونه‌ها وجود عناصر آلومینیوم، اکسیژن، کربن و هیدروژن را نشان داد. نتایج FT-IR نشان داد که فازهای هیدروکسید آلومینیوم تشکیل شده‌اند. و در ولتاژهای بالا هیدروکسید آلومینیوم نانویی شروع به ساختاردهی کرده است. نتایج حاصل SEM در تطابق با سایر نتایج نشان داد اندازه میانگین ذرات به ولتاژ اعمال شده بستگی دارد و ذرات ساخته شده تحت ولتاژ ۲۰ ولت با اندازه میانگین در حدود ۱۱ نانومتر در مقایسه با ذرات سایر نمونه‌ها کوچکترین اندازه را دارند.

۵- مراجع

- [1] K. Mikhail I, "Graphene : carbon in Carbon is one of the most intriguing elements in the Periodic Table .," Materialstoday, vol. 10, no. 1, pp. 20–27, 2007.
- [2] Iqbal, A. A., Sakib, N., Iqbal, A. P., & Nuruzzaman, D. M. (2020). Graphene-based nanocomposites and their fabrication, mechanical properties and applications. Materialia, 12, 100815.
- [3] Chang HaiXin, C. H., & Wu HongKai, W. H. (2013). Graphene-based nanocomposites: preparation, functionalization, and energy and environmental applications.
- [4] Madni, A., Noreen, S., Maqbool, I., Rehman, F., Batool, A., Kashif, P. M., ... & Khan, M. I. (2018). Graphene-based nanocomposites: synthesis and their theranostic applications. Journal of Drug Targeting, 26(10), 858-883.
- [5] S. Mosivand and L. M. A. Monzon and K. Ackland and I. Kazeminezhad and J. M. D. Coey; "The effect of organics on the structure and magnetization of electro-synthesised magnetite nanoparticle"; J Nano Res 15, (2013) 1-11.
- [6] M. Barathi, A. Santhana krishna kumar, chinta uday kumar, N. Ranjesh,. (2014), Graphene oxide–aluminium oxyhydroxide interaction and its application for the effective adsorption of fluoride, Royal society of chemistry, 4, 53711-53721.

بلورینگی کنترل شده با ولتاژ در نانوکامپوزیت‌های اکسید گرافن/هیدروکسید آلومینیوم

شیرین پیری فتح‌آباد^۱، صبا موسیوند^۱

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه لرستان، خرم‌آباد، لرستان، ایران

*نویسنده مسئول: ایمیل Mosivand.S@lu.ac.ir

چکیده

نانوکامپوزیت اکسید گرافن تقویت شده با ساختارهای آلومینیومی با استفاده از دو الکترود در محلولی آبی محتوی سولفات آلومینیوم در یک سلول الکترواکسیداسیون ساخته شد. اثر تغییرات ولتاژ اعمال شده از ۵ ولت تا ۲۰ ولت بر خواص ساختاری نانوکامپوزیت بررسی شد. مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت تولیدشده با دستگاه پراش پرتوایکس (XRD) و طیف‌سنج FT-IR انجام شد. الگوهای XRD تشکیل اکسید گرافن و همچنین فازهای هیدروکسید آلومینیوم را بخوبی مورد تایید قرار داد. افزایش محسوس در بلورینگی و نظم ساختاری فاز $Al(OH)_3$ در نانوکامپوزیت‌های سنتز شده به روش الکترواکسیداسیون در ولتاژهای ۱۵ ولت و ۲۰ ولت مشاهده شد، که توسط پیک‌های پراش تیزتر و شدیدتر در طیف‌های XRD آن‌ها تأیید می‌گردد. بنابراین بهبود ساختار بلوری نمونه‌ها با افزایش ولتاژ اعمال شده امکان پذیر است. طیف FT-IR نیز به خوبی نشان دهنده حضور هیدروکسیدهای آلومینیومی روی ورقه‌های اکسید گرافن است.

کلیدواژه‌ها: نانوکامپوزیت، اکسید گرافن، الکترواکسیداسیون، ولتاژ

Voltage-controlled crystallinity in Graphene oxide/ aluminum hydroxide nanocomposites

SHirin, Piri fath abad ¹; Saba, Mosivand ¹

¹ Department of Physic, Faculty of Basic sciences, Lorestan University, Khorram-Abad, Lorestan, Iran

*Corresponding author E-mail: Mosivand.S@lu.ac.ir

Abstract

Graphene oxide nanocomposite reinforced with aluminum structures were prepared using two electrodes in aqueous solution containing aluminum sulfate in an electro-oxidation cell. The effect of applied voltage ranging from 5 V to 20 V was investigated on the structural properties of the prepared nanocomposite. The nanocomposite were characterized by X-ray diffraction (XRD) and FR.IR spectrum. XRD patterns confirmed the formation of a graphene oxide and aluminum hydroxide phase. A notable increase in the crystallinity and structural ordering of the $Al(OH)_3$ phase was observed in the nanocomposite electro-synthesized at 15V and 20V, as evidenced by the sharper and more intense diffraction peaks in their XRD patterns. So it is possible to improve the crystal structure of samples by increasing the applied voltage. As also FR.IR spectrum confirmed the presence of aluminum hydroxide on sheets of Graphene oxide.

Keywords: Nanocomposite, Graphene oxide, electro-oxidation, voltage

۱- مقدمه

نانو کامپوزیت ترکیباتی دو فازی هستند که یک فاز با ساختار بلوری، پایه یا ماتریس نانو کامپوزیت محسوب می‌شود و فاز دیگر ذراتی نانو مقیاس هستند که به آن‌ها تقویت‌کننده می‌گویند. امروزه نانو مواد کربنی مانند گرافن به عنوان یک فاز مورد استفاده و موثر برای ساخت مواد کامپوزیتی معرفی شده است. گرافن با ساختاری شبیه شبکه لانه‌زنبوری (هگزagonal) یک ساختار کربنی دو بعدی با ضخامت یک اتم است. اتم کربن چهار ظرفیتی است و ترتیب پر شدن اوربیتال‌های آن به صورت $1s^2 2s^2 2p^2$ می‌باشد. یکی از این چهار الکترون در اوربیتال s و سه الکترون دیگر در اوربیتال p قرار دارند. در گرافن الکترونی که در اوربیتال s قرار دارد با دو الکترون موجود در اوربیتال‌های p_x و p_y هیبرید شده و به این ترتیب سه اوربیتال هیبرید sp^2 را تشکیل می‌دهند؛ که با اتم‌های همسایه در پیوند قوی σ شرکت می‌کنند. آخرین الکترون که در اوربیتال p_z باقی مانده است، بر صفحه گرافن عمود می‌باشد و در هیبریداسیون شرکت ندارد. این الکترون به صورت الکترون آزاد نقش اصلی را در تراورد به عهده دارد. گرافن اولین بار در سال ۲۰۰۴ توسط آندره گایم و کاستیا نووسلف کشف و سنتز شد و به دلیل خواص خارق‌العاده آن از جمله مدول یانگ بسیار بالا (حدوداً ۱TPa) [۱]، هدایت حرارتی فوق‌العاده خوب ($7500 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)، که نسبت به مس ۱۰ برابر بیشتر است [۲]، تحرک پذیری حاملان بار ($10000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ در دمای اتاق) [۳]، شفافیت نوری عالی (حدوداً ۹۷/۷ درصد)، مساحت سطحی زیاد ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)، استحکام ذاتی (۱۳۰GPa)، این ماده با چگالی $1/0.8 \text{ g/cm}^3$ موثرترین ماده برای ساخت کامپوزیت‌های زمینه‌ی فلزی محسوب می‌شود. هرچند که خواص منحصر به فرد و کاربردهای بالقوه‌ای که گرافن در زمینه‌های مختلف دارد، باعث شده توجهات علمی زیادی به آن جلب شود، اما داشتن گاف نواری صفر و برهم کنش اسپین مدار ضعیف یک مشکل اساسی و ضعف برای استفاده از آن در ترانزیستورها است؛ چرا که ایجاد گاف نواری به وسیله‌ی اعمال میدان خارجی بسی سخت و پرهزینه می‌باشد. از آنجایی که روش ساخت نقش مهمی در تعیین مورفولوژی و خواص فیزیکی ایفا می‌کند و می‌تواند کاربردهای تکنولوژیکی را به شدت تحت تاثیر قرار دهد، یافتن یک روش آسان و مقرون به صرفه برای تولید نانو کامپوزیت‌های بر پایه اکسید گرافن با خواص عالی بسیار مهم است [۴-۷].

در این پژوهش سعی شده که تحت شرایط مختلف آزمایشگاهی، امکان رسوب‌گذاری نانو ذرات هیدروکسید آلومینیوم را به عنوان تقویت‌کننده روی صفحات اکسید گرافن به صورت تک مرحله‌ای و با روش الکترواکسیداسیون بررسی و مطالعه کنیم. علت انتخاب این روش سنتز، به مزایای متعدد آن برمی‌گردد که از آن جمله می‌توان به سادگی و تمیزی ساز و کار، مقرون به صرفه بودن، سرعت بالای تولید، انعطاف‌پذیری، عدم نیاز به تجهیزات پیچیده و یا سیستم خلاء، کارآمد و سازگار بودن با محیط زیست اشاره کرد [۸].

۲- مواد و روش‌ها

نانوکامپوزیت‌های اکسید گرافن/هیدروکسید آلومینیوم با روش الکترواکسیداسیون و به صورت تک مرحله‌ای در یک سلول الکتروشیمیایی ساخته شدند. کاتد و آند مورد استفاده در این فرایند به ترتیب از جنس آلومینیوم و گرافیت با خلوص بالا و سطح فعال ۸ سانتی‌متر مربع تهیه شدند. الکترودها ابتدا با سونش مکانیکی و سپس در حمام اولتراسونیک مدل PARSONIC 2600S تمیز شدند و این امر به منظور بهبود کیفیت محصولات تولیدی انجام شد. پس از آن، دو الکترودها سونش داده شده با فاصله ۲ سانتی‌متر از یکدیگر در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری که حاوی محلول آبی ۰/۱ مولار سولفات آلومینیوم هفت آبه قرار گرفتند. اختلاف پتانسیل اعمال شده با استفاده از منبع تغذیه جریان مستقیم مدل [PHYWE 11709.93] در مدت زمان ۳۰ دقیقه برای رشد محصولات به سلول الکترواکسیداسیون اعمال شد. در ابتدای آزمایش، محلول بی‌رنگ بود. پس از انجام واکنش‌ها، آند گرافیتی اکسید می‌شود و آب در کاتد به هیدروژن و هیدروکسید تبدیل می‌شود. در محلول، گونه‌های یونی به هم می‌رسند تا نانوکامپوزیت اکسید گرافن/هیدروکسید آلومینیوم را تشکیل دهند. با اعمال ولتاژ رنگ محلول رفته رفته تغییر

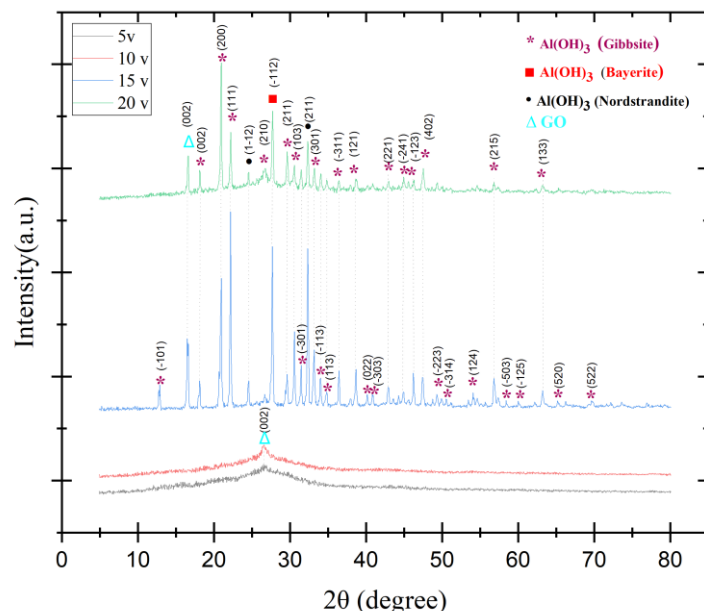
می‌کند و پس از ۳۰ دقیقه محلول کاملاً سیاه رنگ می‌شود. به منظور یافتن شرایط رشد بهتر، نمونه‌های مختلف با تغییر ولتاژ اعمالی از ۵ ولت تا ۲۰ ولت تولید شدند. در نهایت رسوبات به دست آمده از محیط واکنش جدا و سپس خشک شدند. ساختار کریستالی نمونه‌ها با استفاده از پراش سنج پرتو ایکس (X'Pert PRO (XRD) مورد مطالعه قرار گرفت.

۳- نتایج

۱-۳. نتایج XRD

شکل ۱ الگوی XRD نمونه‌های تولید شده در این تحقیق با تغییر ولتاژ اعمال شده را نشان می‌دهد. با مقایسه الگوهای XRD با کارتهای مرجع به شماره‌های (JCPDS 01-074-1775)، (JCPDS 01-083-2256)، (JCPDS 01-085-1049) مشخص شد که ساختار Monoclinic گیبسیت، ساختار Monoclinic بایریت و ساختار Anorthic نوردسترندیت در نمونه‌های سنتز شده بسته به شرایط آزمایشی تشکیل می‌شوند. به عبارتی نمونه‌ها ترکیبی از فازهای هیدروکسید آلومینیوم با فرمول شیمیایی $Al(OH)_3$ در حالت نانویی و با کریستالیت کم است که البته از میان این فازها، فاز گیبسیت غالب است. گزارش‌های پیشین [۹-۱۰] نشان می‌دهند که پیک‌های پراش متمایز برای گرافیت در $2\theta \approx 26/38^\circ$ و $54/54^\circ$ مربوط به صفحات (۰۰۲) و (۰۰۴) مطابق با JCPDS 00-041-1487 وجود دارد. از شکل ۱ می‌توان دریافت که در ولتاژهای ۵ ولت و ۱۰ ولت پیک پراش مربوط به صفحه (۰۰۲) قابل مشاهده است و سایر پیک‌های پراش که از ویژگی‌های گرافیت هستند، مشاهده نشدند و این نشان دهنده وجود گروه‌های عاملی در اکسید گرافن در طول لایه‌برداری است. اما برای ولتاژهای بالاتر می‌توان این گونه توضیح داد که اگر یون‌ها یا خوشه‌های ساختار آلومینیومی بین لایه‌های اکسید گرافن نفوذ کرده باشند، فاصله بین صفحه‌های کاهش یا افزایش می‌یابد. اکسید گرافن یک پیک شناخته شده و مشخص در حوالی $10-12^\circ$ دارد اما وقتی ورقه‌ها آبدار می‌شوند، یا بین لایه‌ها با یون‌های هیدروکسید آلومینیوم پر می‌شوند و در نتیجه لایه‌ها دچار تورم بین لایه‌ای می‌شوند یا اصطلاحاً دچار اختلال لایه‌ای می‌شوند، این پیک جابجا شده و در حدود $16-17^\circ$ دیده می‌شود. بنابراین پیک حدود $16/5^\circ$ کاملاً می‌تواند مربوط به ورقه‌های اکسید گرافن نیمه تورم یافته با ساختار آلومینیومی باشد. از آنجا که در ولتاژهای بالاتر رشد فاز هیدروکسیدی روی اکسید گرافن قوی‌تر است، این ورقه‌ها بیشتر لایه لایه شده و متورم می‌شوند. اما در ولتاژهای کم مقدار فاز آلومینیومی کمتر است و بنابراین ظاهر شدن پیک حدود $16/5^\circ$ تنها در این دو نمونه (ولتاژهای ۱۵ ولت و ۲۰ ولت) یک نشانه مثبت از تشکیل کامپوزیت است. در مورد پیک حدود $26/5^\circ$ دو نظر وجود دارد. همان‌طور که در ابتدا گفته شد پیک حدود $26/5^\circ$ در ولتاژهای ۵ ولت و ۱۰ ولت را با می‌توان به صفحه تراز دوبعدی کربن بلوری (یعنی بازتاب ۰۰۲ گرافیت/گرافن کاهش یافته) نسبت داد. در عمل این پیک نشانه تراکم یا بسته شدن لایه‌های اکسید گرافن به حالتی نزدیک‌تر به گرافیت است و یا این که میتوان گفت در ولتاژهای پایین‌تر که بار آلومینیوم کم است و پوشش ضخیمی تشکیل نشده، ورقه‌های اکسید گرافن می‌توانند دوباره بسته یا رفرم شوند و پیک اکسید گرافن اولیه به سمت $24-26^\circ$ جابجا شود یعنی بخشی از اکسید گرافن کاهش یافته یا لایه‌ها مجدداً روی هم فشرده شده‌اند. یعنی در ولتاژهای کم صفحات اکسید گرافن روی نانوساختارهای هیدروکسید آلومینیوم لنگر انداخته بطوری که اتصال داخلی بین آن‌ها برقرار شده و باتوجه به بار کم آلومینیوم، شدت پراش آن در مقایسه با اکسید گرافن کمتر شده و همین باعث ناپدید شدن پیک‌های مربوط به هیدروکسید آلومینیوم شده است. [۱۱-۱۲]. پهنای پیک در این دو ولتاژ بسیار مهم است. چرا که اگر پیک پهن باشد نشان دهنده ساختار نیمه بلوری/نانویی است و اگر پیک تیز باشد نشان دهنده بلورینگی بهتر است. بصورت کلی می‌توان گفت در ولتاژهای پایین بیشتر با اکسید گرافن با اکسایش بالا مواجه هستیم و به مرور با افزایش ولتاژ

ضمن شروع کاهش سطح و بسته شدن لایه‌ها، نانوساختارهای هیدروکسید آلومینیومی بصورت قوی تشکیل شده و این دقیقاً همان چیزی است که یک نانوکامپوزیت دویخشی باید داشته باشد.



شکل ۱: الگوی XRD نمونه‌های تولید شده با تغییر ولتاژ اعمال شده.

برای محاسبه اندازه متوسط کریستالیت‌ها بر اساس داده‌های نمودار طیف پراش پرتو ایکس از رابطه دبی-شرر با فرمول $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$ استفاده شد که در آن D اندازه متوسط بلورک‌ها بر حسب نانومتر، k ضریب شکل بلور، λ طول موج تیوب تولید کننده پرتو ایکس (اگر از تشعشع $K\alpha$ مس استفاده شده باشد، مقدار 0.154 دارد)، β پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) و θ زاویه پراش بر حسب درجه می‌باشد. بر این اساس اندازه نانوبلورک هیدروکسید آلومینیوم (فاز گیبسیت) برای ولتاژ ۱۵ ولت برابر با $45/83$ نانومتر و برای ولتاژ ۲۰ ولت برابر با $50/66$ نانومتر می‌باشد.

۲-۳. نتایج FT-IR

به منظور بررسی پیوندهای موجود در نانوکامپوزیت تولید شده از طیف عبوری مادون قرمز تبدیل فوری (FT-IR) استفاده شد. در شکل ۲ طیف عبوری مربوط به نمونه‌ی تهیه شده با ولتاژ ۱۰ ولت و ۲۰ ولت مشاهده می‌شود. از مقایسه نمودارها کاملاً مشخص است که پس از حرارت‌دهی برخی از دره‌ها از بین رفته‌اند و یا اینکه تعدیل شده‌اند. معمولاً پیک‌های پهن در محدوده طول موج‌های 3200 cm^{-1} تا 3500 cm^{-1} بیانگر وجود پیوند کششی O-H (هیدروکسیل و آب سطحی) است که اگر شدت آن زیاد باشد یعنی اکسیژن سطحی بالاست و اگر کم باشد به معنی کاهش یافتن یا از بین رفتن گروه‌های هیدروکسیل است. در نمونه ۱۰ ولت می‌بینیم این دره پهن در طول موج حدود 3218 cm^{-1} با شدت بالاست که موید آن است که سطح دارای گروه‌های اکسیژنی زیادی است در حالی که در ۲۰ ولت پیک‌های در محدوده طول موج‌های 3369 و 3253 cm^{-1} بیانگر این هستند که پیوندهای هیدروژنی همچنان وجود دارند اما نسبت به ۱۰ ولت ضعیف‌تر شده‌اند.

FTIR spectra of poly(2-vinylpyridine) (P2VP) in the wavenumber range of 4000 to 500 cm^{-1} . The plot shows Transmittance (%) on the y-axis (0 to 200) versus Wave Numbers (cm^{-1}) on the x-axis. Two spectra are overlaid: 10v (grey line) and 20v (red line). The 10v spectrum shows characteristic peaks at 1112, 1122, 1290, 1452, 1601, and 3060 cm^{-1} . The 20v spectrum shows characteristic peaks at 1485, 1658, and 3060 cm^{-1} . A legend in the top right corner identifies the two spectra.

۴- نتیجه گیری

۶۰۸

مختلف، گیبسیت فاز غالب است و این یعنی ساختارهای لایه‌ای آلومینیومی تشکیل شده‌اند. علاوه بر این به نظر می‌رسد بخش اصلی ماده سنتز شده در ولتاژهای ۵ ولت و ۱۰ ولت عمدتاً اکسید گرافن است که روی آن مقدار کمی رسوب هیدروکسید آلومینیوم نشسته باشد. در نمونه ولتاژ ۱۵ ولت و ۲۰ ولت پیک‌های تیز، زیاد و با شدت بالا دیده می‌شود یعنی ماده کاملاً کریستالی است، چندین فاز مختلف حضور دارند و پیک پهن اکسید گرافن که در ولتاژهای قبلی واضح بود اینجا دیده نمی‌شود و به معنی این است که زیر محصولات پوشانده شده است. نتایج FT-IR نیز در تطابق با نتایج XRD نشان داد در همه ولتاژها هیدروکسید آلومینیوم روی بستر اکسید گرافن تشکیل شده است و با افزایش ولتاژ مقدار و شدت ساختارهای آلومینیومی روی ورقه‌های اکسید گرافن بیشتر شده است.

۵- مراجع

- [1] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, 321(5887), 385-388.
- [2] Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., & Lau, C. N. (2008). Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, 8(3), 902-907.
- [3] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D. E., Zhang, Y., Dubonos, S. V., ... & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696), 666-669.
- [4] Du, W., Jiang, X., & Zhu, L. (2013). From graphite to graphene: direct liquid-phase exfoliation of graphite to produce single-and few-layered pristine graphene. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(36), 10592-10606.
- [5] Wang, Y., Li, Z., Wang, J., Li, J., & Lin, Y. (2011). Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology. *Trends in biotechnology*, 29(5), 205-212.
- [6] Lee, C., Wei, X., Li, Q., Carpick, R., Kysar, J. W., & Hone, J. (2009). Elastic and frictional properties of graphene. *physica status solidi (b)*, 246(11-12), 2562-2567.
- [7] Rafiee, M. A., Rafiee, J., Wang, Z., Song, H., Yu, Z. Z., & Koratkar, N. (2009). Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content. *ACS nano*, 3(12), 3884-3890.
- [۸] پیری فتح آباد، ش.، ۱۳۹۶. ساخت و مشخصه‌یابی نانو ذرات اکسید آلومینیوم تهیه شده به روش الکترواکسیداسیون و بررسی کاربرد آن‌ها در حذف کبالت و کادمیوم از آب آلوده، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه لرستان، ۱۶۱ صفحه.
- [۹] G. Sun, X. Li, Y. Qu, X. Wang, H. Yan and Y. Zhang, *Mater. Lett.*, 2008, 62, 703–706.
- [۱۰] Z. Q. Li, C. J. Lu, Z. P. Xia, Y. Zhou and Z. Luo, *Carbon*, 2007, 45, 1686–1695.
- [۱۱] M. Barathi, A. Santhana krishna kumar, chinta uday kumar, N. Ranjesh., (2014), Graphene oxide–aluminium oxyhydroxide interaction and its application for the effective adsorption of fluoride, *Royal society of chemistry*, 4, 53711-53721.
- [۱۲] N. Singh, P. Siwatch, J. Kaushal, J. Sharma, S. K. Tripathi. (2020), One-step green synthesis of reduced graphene oxide by electrochemical etching of carbon rods and effect of different bias voltages on the quality, *Journal of Solid State Chemistry*, 291, 121537-121542.

رشد بلور غیرخطی دی هیدروژن پتاسیم فسفات به همراه افزودنی سریم

ابراهیم حاجی علی^{۱*}، محمدرضا زرغامی^۲

۱- گروه فوتونیک، دانشکده علوم پایه شهید فخری زاده، دانشگاه جامع امام حسین(ع) ehajiali@ihu.ac.ir

ebhajiali@gmail.com

۲- گروه فوتونیک، دانشکده علوم پایه شهید فخری زاده، دانشگاه جامع امام حسین(ع)

چکیده

رشد بلور به روش رشد از محلول یکی از مهمترین و موثرترین روشهای رشد بلور به حساب می آید. به این روش می توان بلورهای زیادی را رشد داد. اساس کار در این روش استفاده از محلول اشباع می باشد. به این روش می توان برخی از بلورهای هالید قلیایی را به نحوی رشد داد که تک کریستال بدست آید. این روش برای رشد بلورهای غیرخطی بسیار استفاده می شود. مهمترین بلور غیرخطی که به این روش رشد داده می شود عبارت است از بلور دی هیدروژن پتاسیم فسفات. اندازه بلور با توجه به زمان رشد و میزان محلول اشباع و دمای اعمال شده می تواند متغیر باشد. به این روش چند نمونه بلور دی هیدروژن فسفات به همراه افزودنی سریم رشد داده شد. نمونه های رشد داده شده به لحاظ ساختاری و اپتیکی مورد بررسی قرار گرفتند. بلورهای رشد داده شده شفاف بودند. همچنین طیف هارمونیک دوم لیزر نئودیموم یاق را در ۵۳۲ نانومتر بخوبی نشان میدهد.

کلیدواژه‌ها: رشد از محلول، رشد بلور، بلور غیرخطی، دی هیدروژن پتاسیم فسفات

Nonlinear crystal growth of potassium dihydrogen phosphate with cerium addition

Ebrahim, Hajiali¹; Mohammad Reza, Zarghami²

^{1 2} Photonics Department, Shahid Fakhrizadeh Faculty, Imam Hussein University
ehajiali@ihu.ac.ir

Abstract

Crystal growth by solution growth is considered one of the most important and effective crystal growth methods. This method can grow many crystals. The basis of this method is the use of saturated solution. This method can grow some alkali halide crystals in such a way that a single crystal is obtained. This method is widely used for the growth of nonlinear crystals. The most important nonlinear crystal grown by this method is the potassium dihydrogen phosphate crystal. The crystal size can vary depending on the growth time, the amount of saturated solution, and the temperature applied. Several samples of dihydrogen phosphate crystals were grown with a cerium additive using this method. The grown samples were examined structurally and optically.

Keywords: Solution growth, crystal growth, nonlinear crystal, potassium dihydrogen phosphate

۱- مقدمه

رشد از محلول یکی از متداولترین روش های رشد بلور می باشد. بلورهای زیادی را می توان به این روش رشد داد. بلورهایی که تک کریستال هستند و قابلیت و کارایی و خاصیت اپتیکی و آشکارسازی دارند. بلور کلرید پتاسیم و نیز بلور غیرخطی دی هیدروژن پتاسیم فسفات را می توان از محلول اشباع به روش رشد از محلول رشد داد. بلور دی هیدروژن پتاسیم فسفات یک بلور تتراگونال است و از معروف ترین بلورهای غیرخطی نوری به شمار می آید [1]. این بلور شفافیت بالایی در ناحیه مرئی و فروسرخ نزدیک دارد. از جمله کاربردهای خاص این بلور آن است که قابلیت دوبرابر کننده فرکانس را داراست و بعنوان یک مدولاتور الکترواپتیکی مورد استفاده قرار می گیرد [2]. همچنین این بلور دارای خاصیت پیزوالکتریکی و فروالکتریکی دارد [3]. با استفاده از روش رشد محلولی در دمای کنترل شده می توان بلوری با کیفیت اپتیکی و کاربرد در لیزر را رشد داد [1]. از این بلور در تحقیقات همجوشی نیز به طور خاص استفاده می شود. همچنین برای کنترل قطبش و مدولاسیون لیزر از بلور غیرخطی دی هیدروژن پتاسیم فسفات می توان بهره برد. به این بلور می توان افزودنی های مختلفی را اضافه کرد. در این تحقیق بر اساس محاسبات انجام شده، یون سریم را به محلول اشباع اضافه کرده و چند نمونه بلور رشد داده و خواص اپتیکی و لومینسانسی و شفافیت آن ها را مورد ارزیابی قرار دادیم.

۲- مواد و روش ها

پودر دی هیدروژن پتاسیم فسفات تهیه شده از شرکت مرک بعنوان ماده اصلی جهت انجام رشد بلور در نظر گرفته شد. همچنین پودر سریم به منظور افزودنی به محلول اشباع ماده اصلی تهیه گردید. به منظور تعیین دقیق میزان ماده اصلی و نیز ماده افزودنی از ترازوی دو صفر استفاده شد.

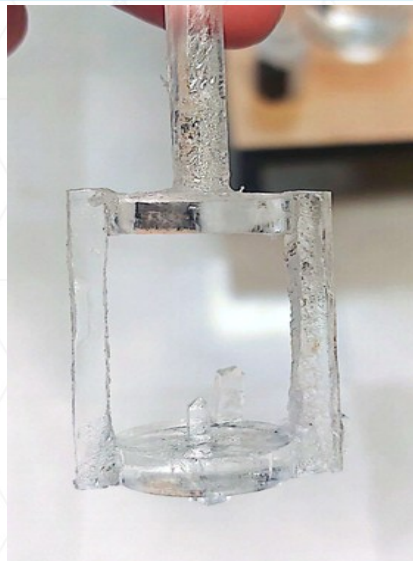
برای تهیه محلول فوق اشباع اولیه، 79gr $(\text{KH}_2\text{PO}_4)\text{KDP}$ در یک بشر پیرکس 500mlit در 200gr آب دی یونیزه حل شده است. بشر 500mlit که به عنوان محفظه رشد است، داخل بشر 2000mlit که به آن حمام آب می گویند، قرار می گیرد. برای این منظور پودر و آب به وسیله یک همزن مغناطیسی به مدت 2 ساعت روی هیتر مغناطیسی، همگن شده است. در این مدت دمای محلول توسط دماسنج، 48-50°C گزارش شده است. این مدت طولانی به منظور همگن شدن محلول فوق اشباع است. 0.05 گرم سریم به محلول فوق اشباع اضافه کردیم. بشر حاوی محلول را به مدت یک روز درون حمام آبی در دمای 55°C، overheat می شود. در تمام این مدت، یک همزن مغناطیسی هم محلول فوق اشباع و هم حمام آب را هم میزند. این کار باعث یکنواختی دمایی نمونه و حمام آبی می شود. برای شروع فرایند رشد، سه قطعه seed با ابعاد متفاوت را توسط چسب کلروفرم به گهواره چسبانده می شود. دو تا روی صفحه گهواره، یکی در کف رو به پایین گهواره. ابعاد Seed قبل از رشد:

کف $10\text{mm} \times 3\text{mm} \times 3.5\text{mm}$

ایستاده در کف $6.7\text{mm} \times 4.6\text{mm} \times 2.6\text{mm}$

زیر $5.4\text{mm} \times 4.8\text{mm} \times 3.5\text{mm}$

پایه $7\text{mm} \times 2\text{mm} \times 2\text{mm}$



شکل ۱: نطفه دی هیدروژن پتاسیم فسفات

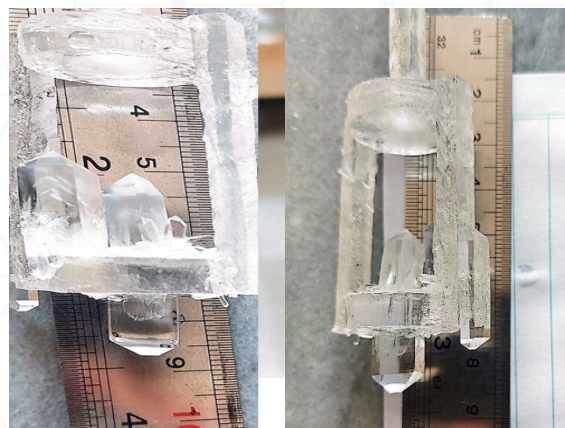
برای جلوگیری از تبخیر محلول فوق اشباع و آب دیونیزه موجود در حمام آب، از یک درپوش از جنس پلکسی استفاده کردیم. برای چرخاندن گهواره، نیاز به یک موتور DC و یک منبع تغذیه داریم. گهواره با سرعت 30rpm و بصورت راستگرد در داخل محفظه رشد می چرخد. همزن مغناطیسی نیز، محلول فوق اشباع و حمام را با سرعت 100rpm و بصورت چپگرد می چرخاند. بعد از گذشت حدود 2 روز و در بازده دمایی $49-52^{\circ}\text{C}$ ، بلور دی هیدروژن پتاسیم فسفات رشد کرد. ابعاد بلور رشد یافته:

کف $\leftarrow 18.8\text{mm} \times 7.8\text{mm} \times 7.2\text{mm}$

ایستاده در کف $\leftarrow 15\text{mm} \times 6.9\text{mm} \times 5.5\text{mm}$

زیر $\leftarrow 12\text{mm} \times 9\text{mm} \times 6.8\text{mm}$

پایه $\leftarrow 22.3\text{mm} \times 5.25\text{mm} \times 3.7\text{mm}$

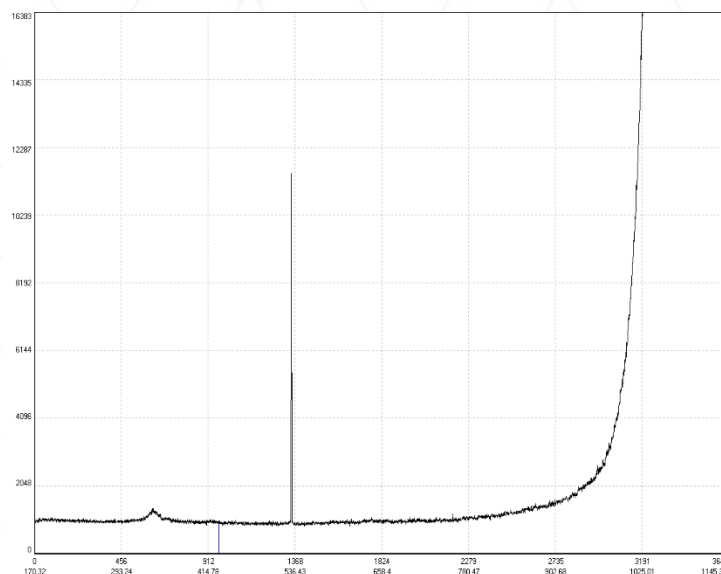


شکل ۲: رشد بلور دی هیدروژن پتاسیم فسفات همراه با ناخالصی سریم

هارمونیک دوم

یکی از مهم‌ترین آزمون‌ها جهت بررسی خواص نوری غیرخطی بلورها، آزمایش تولید هارمونیک دوم (Second Harmonic Generation) می‌باشد که برای ارزیابی کیفیت نوری و غیرخطی بلورهای رشد یافته به کار گرفته شده است. [4] فرایند تولید هماهنگ دوم، در تشخیص دقیق ویژگیهای سطحی قطعات اپتیکی کاربرد بسیار دارد. هماهنگ دوم میتواند در سطح ماده با هر نوع تقارنی، تولید شود. [5] شدت و توزیع زاویه های تولید هماهنگ سطحی، به شدت به ریخت شناسی سطح و حضور ناخالصی روی آن، بستگی دارد. همچنین از تولید هماهنگها، برای افزایش قدرت تفکیک عرضی و طولی در میکروسکوپی استفاده می شود. به این ترتیب، می توان نور با طول موج بلند به قدری که به مواد زیستی آسیب نرساند را، به جای طول موج بسیار کوتاهتر به کار برد [6].

آزمایش تولید هارمونیک دوم بر روی بلور تک کریستال KDP رشد داده شده در حضور ناخالصی انجام شد. نمونه بلوری پس از آماده سازی، به طور ثابت بر روی گیره مخصوص قرار داده شد تا از هرگونه جابجایی در حین آزمایش جلوگیری شود. در این آزمایش از لیزر Nd:YAG با طول موج 1064 نانومتر به عنوان منبع تحریک استفاده گردید. پرتو لیزر به نمونه بلوری تابانده شد و نور تولید شده با طول موج 532 نانومتر توسط آشکارساز ثبت گردید. شدت سیگنال خروجی به عنوان معیاری برای مقایسه خواص غیرخطی بلورها مورد استفاده قرار گرفت. جهت گیری بلور نسبت به پرتو تابشی به منظور دستیابی به بیشینه شدت هارمونیک دوم تنظیم گردید. در طی آزمایش، سیگنال هارمونیک دوم با شدت قابل توجهی از بلورهای KDP رشد یافته در حضور ناخالصی Ce مشاهده شد که نشان دهنده خاصیت غیرخطی مرتبه دوم مناسب این بلورها می باشد.



شکل ۳: طیف هارمونیک دوم بلور KDP: Ce.

بحث

روشهای متعددی برای افزایش بازدهی فرایند تولید هماهنگ وجود دارد. کاهش دما در بلور و در نتیجه یکنواخت شدن توزیع های دمایی، توان و بازده خروجی هماهنگ دوم تولید شده با بلور KDP را افزایش می دهد.

در این پژوهش، بلور KDP آلائیده شده با یون سریم (KDP:Ce) با موفقیت رشد داده شد و قابلیت آن در تولید هارمونیک دوم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بلور رشد یافته توانایی مناسبی در تبدیل فرکانس و تولید سیگنال هارمونیک دوم دارد که بیانگر کیفیت ساختاری قابل قبول بلور است.

آلایش KDP با یون Ce^{3+} می‌تواند بر خواص نوری و غیرخطی بلور تأثیرگذار باشد. حضور یون‌های سریم در شبکه بلوری احتمالاً منجر به ایجاد مراکز فعال نوری و تغییر در قطبش‌پذیری غیرخطی بلور می‌شود که این امر می‌تواند افزایش یا بهبود بازده تولید هارمونیک دوم را توجیه کند. مشاهده سیگنال SHG بیانگر آن است که آلایش انجام‌شده، ساختار غیرمرکزی بلور KDP را حفظ کرده و اختلال مخربی در نظم بلوری ایجاد نکرده است. با این حال، میزان تأثیر آلایش به عواملی نظیر غلظت یون Ce ، یکنواختی توزیع ناخالصی در بلور و شرایط رشد وابسته است. هرگونه افزایش بیش از حد ناخالصی می‌تواند منجر به ایجاد نقص‌های شبکه‌ای و کاهش شفافیت نوری شود که در نتیجه بازده SHG کاهش می‌یابد.

از سوی دیگر، کیفیت رشد بلور نقش مهمی در تولید هارمونیک دوم دارد. نبود ترک‌های ماکروسکوپی و شفافیت مناسب نمونه‌ها نشان می‌دهد که شرایط رشد انتخاب‌شده برای تهیه بلور KDP:Ce مناسب بوده است. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که بلور KDP:Ce می‌تواند به‌عنوان یک ماده غیرخطی بالقوه برای کاربردهای اپتیکی مانند تبدیل فرکانس و لیزرهای حالت جامد مورد توجه قرار گیرد.

۳- نتیجه‌گیری

بلور KDP:Ce به روش کاهش تدریجی دما رشد یافت. نمونه‌های خارج شده از حمام آبی دارای هر دو قسمت هرمی و منشوری هستند. این نمونه‌ها را می‌توان در تولید هارمونیک دوم لیزرهای حالت جامد و نمونه آلائیده را به دلیل بهبود خواص دی الکتریک می‌توان در کاربردهای الکترو-اپتیک نیز به کار گرفت. با توجه به مدت زمان کوتاه فرایند رشد، با افزایش زمان رشد و کنترل دقیق تر شرایط رشد می‌توان بلورهایی با همین درجه شفافیت و با ابعاد بزرگتر دست یافت.

۴- مراجع

- [1] C. Zaitseva, "Rapid growth of KDP-type crystals Rapid Growth of KDP-type Crystals," vol. 8974, no. May, 2001, doi: 10.1016/S0960-8974(01)00004-3.
- [2] C. Kittel, Infroduction to Solid State Physics. 2005.
- [3] S. Balamurugan and P. Ramasamy, "Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy Growth and characterization of unidirectional 1 0 0 KDP single crystal by Sankaranarayanan – Ramasamy (SR) method," vol. 71, pp. 1979–1983, 2009, doi: 10.1016/j.saa.2008.07.047.
- [4] R. W. Boyd and U. States, Nonlinear optics. 2020.
- [5] P. L. Knight, "The Principles of Nonlinear Optics," 1985. doi: 10.1080/713821646.
- [6] P. J. Campagnola and L. M. Loew, "Second-harmonic imaging microscopy for visualizing biomolecular arrays in cells , tissues and organisms," vol. 21, no. 11, pp. 1356–1360, 2003, doi: 10.1038/nbt894.

طراحی سیستم رشد بلور از محلول و رشد بلور دی هیدروژن پتاسیم فسفات همراه با افزودنی

تالیم

ابراهیم حاجی علی^{۱*}، محمدرضا ضرغامی^۲

۱- گروه فوتونیک، دانشکده علوم پایه شهید فخری زاده، دانشگاه جامع امام حسین(ع) ehajiali@ihu.ac.ir

ebhajiali@gmail.com

۲- گروه فوتونیک، دانشکده علوم پایه شهید فخری زاده، دانشگاه جامع امام حسین(ع)

چکیده

رشد کریستال به فرآیند چیدمان اتم‌ها، یون‌ها یا مولکول‌ها در یک ساختار کریستالی منظم اشاره دارد. این فرآیند زمانی آغاز می‌شود که یک ماده از حالت مایع یا گازی به جامد کریستالی گذار فازی را تجربه می‌کند. یکی از مهم‌ترین روش‌های رشد کریستال، رشد از محلول است. رشد کریستال‌های با کیفیت بالا نقش مهمی در توسعه مواد نوری و الکترونیکی پیشرفته ایفا می‌کند. کریستال پتاسیم دی هیدروژن فسفات (KDP) به دلیل خواص نوری غیرخطی، پایداری شیمیایی و کاربردهای گسترده در سیستم‌های لیزری و الکترواپتیکی، توجه قابل توجهی را در تحقیقات علمی و صنعتی به خود جلب کرده است. در این پژوهش، طراحی و پیکربندی دستگاه رشد کریستال محلول بر اساس روش کاهش دمای کنترل‌شده ارائه شده و فرآیند رشد کریستال‌های KDP آلاییده شده با تالیم بررسی شده است. کنترل دقیق دما، سرعت تبخیر و شرایط اسیدی بودن محلول، رشد کریستال‌های شفاف و یکپارچه را امکان‌پذیر می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که یک دستگاه رشد با طراحی مناسب، نقش کلیدی در بهبود کیفیت کریستال‌های KDP آلاییده شده با تالیم ایفا می‌کند و می‌تواند پایه‌ای برای بهینه‌سازی خواص فیزیکی آنها برای کاربردهای آشکارسازی را فراهم کند.

کلیدواژه‌ها: رشد از محلول، تالیم، بلور غیرخطی، دی هیدروژن پتاسیم فسفات

Design of a crystal growth system from solution and crystal growth of potassium dihydrogen phosphate with thallium additive

Ebrahim, Hajiali¹; Mohammad Reza, Zarghami²

^{1 2} Photonics Department, Shahid Fakhrizadeh Faculty, Imam Hussein University
ehajiali@ihu.ac.ir

² Photonics Department, Shahid Fakhrizadeh Faculty, Imam Hussein University

Abstract

Crystal growth refers to the process of arranging atoms, ions, or molecules into an ordered crystal structure. This process begins when a material undergoes a phase transition from a liquid or gaseous state to a crystalline solid. One of the most important crystal growth methods is growth from solution. The growth of high-quality crystals plays an important role in the development of advanced optical and electronic materials. Potassium dihydrogen phosphate (KDP) crystals have attracted considerable attention in scientific and industrial research due to their nonlinear optical properties, chemical stability, and extensive applications in laser and electro-optical systems. In this study, the design and configuration of a solution crystal growth device based on the controlled temperature reduction method is presented and the growth process of thallium-doped KDP crystals is investigated. Precise control of temperature, evaporation rate, and solution acidity conditions enables the growth of transparent and uniform crystals. The results show that a properly designed growth device plays a key role in improving the quality of thallium-doped KDP crystals and can provide a basis for optimizing their physical properties for detection applications.

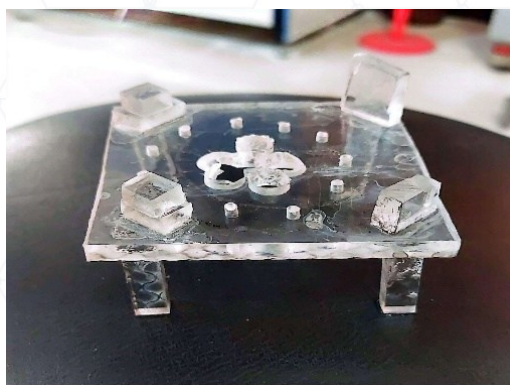
Keywords: Solution growth, crystal growth, nonlinear crystal, potassium dihydrogen phosphate

۱- مقدمه

رشد بلور از محلول فرآیندی است که در آن یون‌ها، مولکول‌ها یا واحدهای ساختمانی از یک محلول فوق اشباع به ساختار بلوری تبدیل می‌شوند. رشد بلور از محلول، به عنوان یک تکنیک جداسازی و خالص‌سازی نسبتاً آسان و مقرون به صرفه است و همچنین یکی از مهم ترین روش های رشد بلور می باشد. [1] بلورهای زیادی را می توان به این روش رشد داد. بلورهایی که تک کریستال هستند و قابلیت و کارایی و خاصیت اپتیکی و آشکارسازی دارند. بلور کلرید پتاسیم و نیز بلور غیرخطی دی هیدروژن پتاسیم فسفات را می توان از محلول اشباع به روش رشد از محلول رشد داد. دی هیدروژن پتاسیم فسفات، معروف ترین ماده دی الکتریک شفاف است، که از ویژگی های مهم این بلور می توان خاصیت پیزوالکتریک و اپتیک غیر خطی اشاره کرد. [2] این بلور بدلیل کیفیت نور بالا و عملکرد در فلورانس بالا، در برابر آسیب اشعه لیزر بسیار مقاوم است. به این بلور می توان افزودنی های مختلفی را اضافه کرد. [3] در این تحقیق بر اساس محاسبات انجام شده، یون تالیم را به محلول اشباع اضافه کرده و چند نمونه بلور رشد داده شده است.

۲- مواد و روش ها

برای چیدمان دستگاه رشد بلور از محلول ، از یک بشر 500mlit برای محفظه رشد و یک بشر 2000mlit برای حمام آب استفاده کردیم. محفظه رشد وقتی داخل حمام آب قرار می گیرد ، باید لبه های آن همسان با حمام باشد به همین منظور باید پایه ای درست کنیم که هم از جنس پلکسی باشد و هم محفظه تکان و لرزش نداشته باشد . با استفاده از ورق پلکسی ، مربعی به ابعاد 8cm برش میزنیم . برروی پلکسی با استفاده از مته ، روزنه هایی برای تبادل دما بین آب داخل حمام و کف بشر محفظه رشد تعبیه شد. در چهار طرف این مربع پایه هایی به طول 3.5cm میچسبانیم . برروی پایه به ابعاد قطر محفظه ، قطعه های پلکسی به منظور محکم نگه داشتن محفظه بااستفاده از چسب کلروفرم میچسبانیم .



شکل ۱ : پایه

برای جلوگیری از تبخیر آب دیونیزه داخل حمام و محفظه ، از درپوش استفاده می کنیم. برروی درپوش چهار روزنه ایجاد می کنیم (شکل ۳-۳) . روزنه وسطی به قطر ۲ سانتی متری برای قرار گیری گهواره و دوروزنه به قطر ۱ سانتی متری برای ورود دما سنج است . یک دماسنج برای اندازه گیری دما محفظه و دیگری برای حمام است. روزنه ۰.۵ سانتی متری روی درپوش برای تعادل دما تعبیه می کنیم. برروی درپوش دو دستگیره به ابعاد ۴×۲ تعبیه می کنیم.



شکل ۲: درپوش حمام آب و محفظه

برای قرار دادن Seed در داخل محلول فوق اشباع ، باید Seed را بوسیله چسب به گهواره بچسبانیم. گهواره از دسته بلند به طول ۱۴ سانتی متر و دو پایه هم اندازه به طول ۵ سانتی متر و دو دایره یکسان ، تشکیل شده است . برای ساختن گهواره از چسب کلروفرم استفاده شد. جنس گهواره نیز از پلکسی است.



شکل ۳: گهواره

پودر دی هیدروژن پتاسیم فسفات تهیه شده از شرکت مرک بعنوان ماده اصلی جهت انجام رشد بلور در نظر گرفته شد. همچنین پودرتالیم به منظور افزودنی به محلول اشباع ماده اصلی تهیه گردید. به منظور تعیین دقیق میزان ماده اصلی و نیز ماده افزودنی از ترازوی دو صفر استفاده شد.

برای ساخت محلول فوق اشباع ، 200g آب دیونیزه داخل محفظه رشد و همچنین 1000g آب دیونیزه در داخل حمام ریختیم . بوسیله هیتر مغناطیسی ، آب دیونیزه داخل محفظه رشد را به دما 50°C رساندیم . 79g پودر دی هیدروژن پتاسیم فسفات را داخل آب دیونیزه حل کردیم. از قطعه مغناطیسی، برای هم زدن محلول استفاده کردیم. به مدت دوساعت این همزدن را ادامه دادیم . در این مدت دمای محلول توسط دماسنج، 48-50 °C گزارش شده است. این مدت طولانی به منظور همگن شدن محلول فوق اشباع است.



شکل ۴: چیدمان دستگاه رشد بلور از محلول

0.05g تالیم نیترات به محلول اضافه کردیم. بشر حاوی محلول را به مدت یک روز در دمای 55°C ، overheat می شود. در تمام این مدت، یک همزن مغناطیسی هم محلول فوق‌اشباع و هم حمام آب را هم میزند. این کار باعث یکنواختی دمایی نمونه و حمام آبی می شود. برای شروع فرایند رشد، سه قطعه seed با ابعاد متفاوت را توسط چسب کلروفرم به گهواره چسبانده می شود. دو تا روی صفحه گهواره ، یکی در کف رو به پایین گهواره. ابعاد Seed قبل از رشد :

ایستاده در وسط: $14.7 \times 6.5 \text{ mm}$

ایستاده در کنار: $7.1 \times 5 \text{ mm}$

زیر : $9.7 \times 8.3 \text{ mm}$



شکل ۵: نطفه اولیه

بعد از گذشت حدود 5 روز و در بازده دمایی $49-52^{\circ}\text{C}$ ، بلور دی هیدروژن پتاسیم فسفات همراه با ناخالصی تالیم رشد کرد.



شکل ۶: بلور دی هیدروژن پتاسیم فسفات همراه با ناخالصی تالیم

۳- بحث

افزودن مقادیر مشخصی از تالیم به محلول رشد KDP تأثیر قابل توجهی بر فرآیند رشد بلور داشت. حضور یون‌های تالیم در محلول منجر به تغییر در نرخ رشد سطوح مختلف بلور شده. لازم به ذکر است که عملکرد مناسب افزودنی تالیم تا حد زیادی به طراحی بهینه دستگاه رشد وابسته بوده است. کنترل دقیق شرایط محیطی، به‌ویژه دما و غلظت محلول، موجب شد اثر افزودنی به‌صورت یکنواخت در کل فرآیند رشد اعمال شود و از ایجاد ناپیوستگی در ساختار بلور جلوگیری گردد. پیشنهاد می‌شود در مطالعات آینده، تأثیر غلظت‌های مختلف افزودنی و همچنین بررسی خواص نوری و الکتریکی بلورهای رشد یافته مورد توجه قرار گیرد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، طراحی و چیدمان یک دستگاه رشد بلور از محلول برای رشد بلور دی‌هیدروژن پتاسیم فسفات (KDP) مورد بررسی قرار گرفت. دستگاه طراحی شده امکان کنترل مناسب شرایط رشد از جمله دما و پایداری محلول را فراهم کرده و محیطی یکنواخت برای رشد بلور ایجاد نمود. نتایج حاصل از رشد بلور KDP در حضور افزودنی تالیم نشان داد که این افزودنی تأثیر قابل توجهی بر فرآیند رشد و کیفیت بلور دارد. افزودن تالیم منجر به بهبود مورفولوژی بلور، افزایش یکنواختی رشد و کاهش نقص‌های ساختاری نسبت به نمونه‌های بدون افزودنی گردید. این امر بیانگر نقش مؤثر یون‌های تالیم در تعدیل سطوح رشد بلور است. به طور کلی، ترکیب طراحی بهینه دستگاه رشد و استفاده از افزودنی تالیم روشی کارآمد برای بهبود کیفیت بلورهای KDP محسوب می‌شود و می‌تواند در رشد بلورهای با کاربردهای نوری و اپتوالکترونیکی مورد استفاده قرار گیرد. نتایج این پژوهش می‌تواند مبنایی برای مطالعات آینده در زمینه بررسی سایر افزودنی‌ها و بهینه‌سازی بیشتر شرایط رشد بلور باشد.

۵- مراجع

- [1] H. L. Bhat, *Crystal growth*. 2015.
- [2] R. Raja, D. Vedhavalli, P. K. Nathan, and R. Kanimozhi, "Growth and Characterization of KDP doped single crystal," vol. 12, no. 2, pp. 273–281, 2017.
- [3] V. . SALO, "Growing of tallium-doped KDP and ADP Crystal," 2005.

اثر اختلاف پتانسیل بر نانوبلورهای سولفید آلومینیوم تهیه شده در سلول الکتروشیمیایی

فاطمه سپهوندیان، صبا موسیوند^{*}، رمضانعلی دالوند

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه لرستان، خرم آباد، لرستان، ایران

^{*}corresponding author's E-mail, Mosivand.S@lu.ac.ir

چکیده

نانوساختارهای سولفید آلومینیوم با استفاده از تکنیک سریع، آسان، اقتصادی و سازگار با محیط زیست در یک سلول الکتروشیمیایی حاوی دو الکترود آلومینیومی به عنوان کاتد و آند فداشونده در محلول آبی سولفید سدیم تهیه شدند. در این مطالعه، تأثیر ولتاژ اعمالی از ۱۵ ولت تا ۲۵ ولت بر خواص ساختاری محصولات بررسی شد. نمونه‌ها با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تجزیه و تحلیل شدند. الگوهای XRD تشکیل سولفید آلومینیوم، Al_2S_3 ، را تأیید کرد. طیف‌های FT-IR برخی از بازتاب‌های مربوط به سولفید آلومینیوم ($Al=S$) را نشان می‌دهند. بر اساس تصاویر SEM، اندازه ذرات تحت تأثیر ولتاژ قرار دارد و نمونه‌ها مورفولوژی و بافت سطحی متفاوتی را نشان می‌دهند.

کلیدواژه‌ها: سولفید آلومینیوم، اختلاف پتانسیل، میکروسکوپ الکترونی، روش اشعه ایکس.

Effect of potential difference on sulfide nanocrystals prepared in an electrochemical cell

Fatemeh, Sepahvandian; Saba, Mosivand^{*}; Ramazanali, Dalvand

Physics Department, Faculty of Basic Sciences, Lorestan University, Khorram-Abad, Lorestan, Iran

^{*}Corresponding author e-mail: Mosivand.S@lu.ac.ir

Abstract

Aluminum sulfide nanostructures were prepared using a rapid, facile, economical and environmentally friendly technique in an electrolytic cell containing two aluminum electrodes as the cathode and sacrificial anode in an aqueous sodium sulfide solution. In this study, the effect of applied voltage from 15 V to 25 V on the structural properties of the products was investigated. The samples were analyzed using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). The XRD patterns confirmed the formation of aluminum sulfide, Al_2S_3 . The FT-IR spectra show some reflections related to aluminum sulfide ($Al=S$). Based on the SEM images, the particle size is affected by voltage and the samples show different morphologies and surface textures.

Keywords: Aluminum sulfide, Potential difference, Electron microscopy, X-ray method

۱- مقدمه

اخیراً، نانومواد سولفید فلزی (M_xS_y) به دلیل خواص جدید و کاربردهای گسترده صنعتی و بیولوژیکی وابسته به ساختارشان، توجه عده زیادی از محققین را به خود جلب کرده‌اند (بالاکریشان و همکاران ۲۰۲۱، گویدی و همکاران ۲۰۱۵). افزایش علاقه به این نانوذرات عمدتاً به این دلیل است که نانوذرات سولفید فلزی علاوه بر خواص نانومقیاس خود، خواص الکتروشیمیایی و نوری مطلوبی مانند تبدیل نور، کاتالیز فنتون، فعال‌سازی سیستم ایمنی و افزایش تابش را نیز از خود نشان می‌دهند و می‌توانند با نانوذرات اکسید فلزی رقابت کنند. به دلیل الکترون‌گاتیوی پایین‌تر گوگرد در مقایسه با اکسیژن، نانوذرات سولفید فلزی در مقایسه با اکسیدهای فلزی بسیار مورد توجه هستند (شتی و همکاران ۲۰۲۳).

خواص نانومواد تحت تأثیر روش سنتز آنها قرار دارد. یافتن روشی سریع، آسان، ارزان، تمیز و کم‌سمیت برای تهیه نانومواد با خواص مطلوب از اهمیت بالایی برخوردار است. روش‌های مختلفی برای سنتز نانوذرات سولفیدهای فلزی مانند آسیاب گلوله‌ای، روش مکانو-ترمال و مکانو-شیمیایی، رسوب بخار شیمیایی، هیدروترمال، روش شیمیایی مرطوب و روش سل-ژل معرفی شده است. با وجود پیشرفت‌های حاصل شده در تولید نانوساختارهای سولفید فلزی، تولید آنها هنوز یک چالش است، زیرا فازهای مختلف سولفید فلزی با تغییر کمی در محتوای گوگرد تشکیل می‌شوند. اگرچه هر یک از روش‌های فوق مزایایی دارند، اما محدودیت‌هایی نیز مانند زمان تولید طولانی، نیاز به دستگاه‌ها و تجهیزات پیچیده و گران‌قیمت، سمیت مواد مورد استفاده و آلودگی، مصرف انرژی بالا و نیاز به دمای بسیار بالا در طول ساخت وجود دارد. وجه مشترک همه تکنیک‌ها این است که به منبع گوگرد نیاز دارند (نیگام و همکاران ۲۰۲۲، دوان و همکاران ۲۰۲۳).

در مطالعه حاضر، نانوساختارهای سولفید آلومینیوم برای اولین بار با استفاده از روش تمیز، ساده، کارآمد، سریع و سازگار با محیط زیست ما در یک سلول الکترولیتی حاوی دو الکتروود آلومینیومی در حضور سولفید سدیم با موفقیت سنتز شدند. از جمله مزایای این روش در مقایسه با سایر تکنیک‌ها، می‌توان به ارزان بودن، سرعت ساخت بالا، سمیت کم، هزینه کم، سهولت و عدم نیاز به تجهیزات پیچیده و گران‌قیمت اشاره کرد. این روش بر مشکلات و محدودیت‌های سایر روش‌های مورد استفاده در تولید نانوساختارهای سولفید فلزی غلبه می‌کند و امکان کنترل خواص محصول را با تنظیم پارامترهای رشد فراهم می‌کند. علاوه بر این، این روش اقتصادی می‌تواند سولفید آلومینیوم را بدون استفاده از مواد شیمیایی خطرناک و بسیار سمی و بدون نیاز به کار در جو خنثی برای جلوگیری از واکنش‌های شیمیایی غیرمنتظره تولید کند.

در این مقاله، به طور خاص به ارزیابی سیستماتیک اثرات ولتاژ اعمالی بر رشد، خواص ساختاری و شکل و مورفولوژی نانوساختارهای سولفید آلومینیوم پرداخته می‌شود.

۲- مواد و روش‌ها

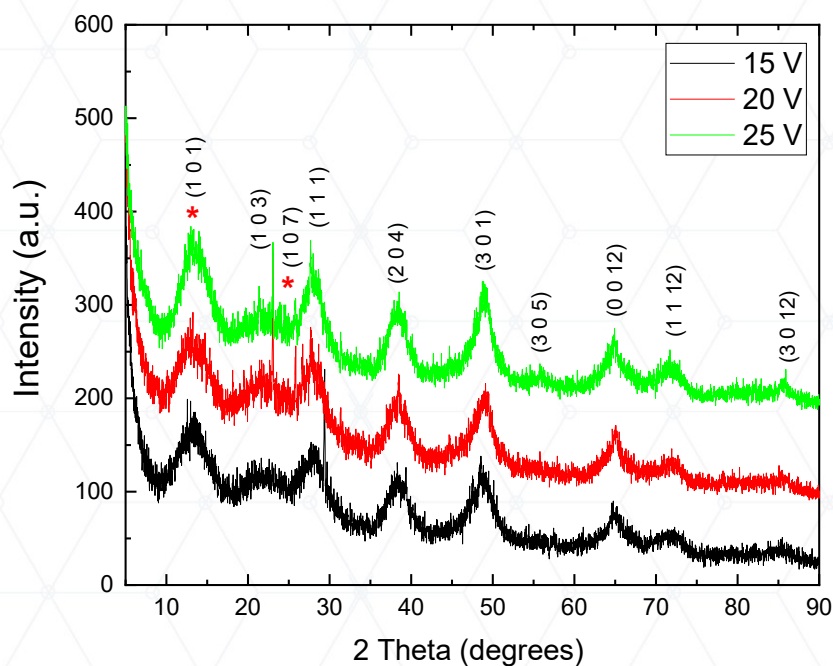
نانوساختارهای سولفید آلومینیوم به روش الکتروشیمیایی با استفاده از تکنیک کروئوآمپرومتری سنتز شدند. دو ورق آلومینیومی با خلوص بالا و مساحت سطح ۳ سانتی‌متر مربع و ۶ سانتی‌متر مربع به ترتیب به عنوان کاتد و آند فداشونده تهیه شدند. به منظور حذف ناخالصی‌ها از سطح الکترودها و بهبود کیفیت محصلات، ابتدا هر دو الکتروود به صورت مکانیکی با کاغذ سنباده ریزدانه صیقل داده شدند و سپس با استفاده از حمام اولتراسونیک به صورت اولتراسونیک تمیز شدند. الکترودها با فاصله ۲ سانتی‌متر از یکدیگر در یک سلول الکترولیتی ۲۵۰ میلی‌لیتری حاوی محلول الکترولیت ۰/۰۵ مولار سولفید سدیم تهیه شده با آب دیونیزه قرار داده شدند. محصلات پس از اعمال اختلاف پتانسیل مناسب با استفاده از یک منبع تغذیه جریان مستقیم (DC) مدل [PHYWE 11709.93] با ولتاژ خروجی ۰ تا ۳۰ ولت، به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد رشد داده شدند. دمای الکترولیت در طول آزمایش با استفاده از یک حمام ترموستاتیک کنترل شد. هنگامی که واکنش‌های الکتروشیمیایی رخ می‌دهند، آند اکسید می‌شود و در سطح کاتد، آنیون‌های HS^- در محلول الکترولیت تولید می‌شوند. بنابراین، کاتیون‌های آلومینیوم و HS^- در الکترولیت واکنش می‌دهند و رسوب سولفید آلومینیوم خاکستری مایل به سبز تشکیل می‌دهند. محصلات

از محیط واکنش جدا شده، با آب دیونیزه شسته شده و در دمای اتاق خشک شدند. با توجه به نقش مهم پارامترهای رشد بر خواص محصولات، نمونه‌های مختلف با اعمال ولتاژهای مختلف ۱۵ ولت، ۲۰ ولت و ۲۵ ولت سنتز شدند و سایر شرایط آزمایش همانطور که در بالا ذکر شد ثابت نگه داشته شدند.

ساختار کریستالی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس (XRD) مدل Panalytical X'Pert PRO STADI P مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی TESCAN MIRA3-LMU/آنالیز پرتو ایکس با پراکندگی انرژی (FESEM/EDX) و SEM VEGA3 برای مطالعه مورفولوژی و نانوساختار محصولات استفاده شد. طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوری (FT-IR) نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر Perkin elmer مدل Spectrum S8400 ثبت شدند.

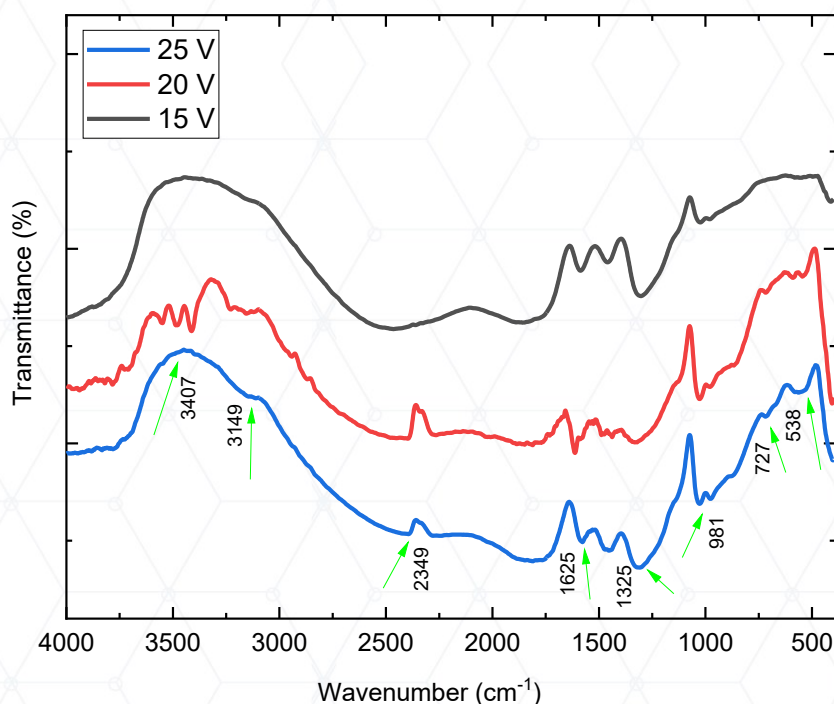
۳- بحث

شکل ۱ الگوهای XRD نمونه‌های ساخته شده با اعمال ولتاژهای مختلف را نشان می‌دهند. تمام الگوهای XRD با استفاده از نرم‌افزار X-pert plus تجزیه و تحلیل شدند. الگوهای XRD نشان می‌دهند که تغییرات ولتاژ اعمال شده بر ساختار نمونه تأثیر می‌گذارد. با مقایسه الگوهای XRD نمونه‌های ارائه شده در شکل ۱ با کد کارت مرجع: ۰۱-۰۸۱-۱۸۱۰، متوجه می‌شویم که ساختار نمونه‌ها با ساختار شش ضلعی سولفید آلومینیوم، Al_2S_3 با گروه فضایی P61 مطابقت دارد. الگوی XRD نمونه تهیه شده با اعمال ۲۵ ولت، دو پیک با ستاره‌های قرمز در حدود $12/9^\circ$ و $24/3^\circ$ را نشان می‌دهد که با ساختار چهار ضلعی Al_2S_3 با گروه فضایی $amd/141$ مطابقت دارند.



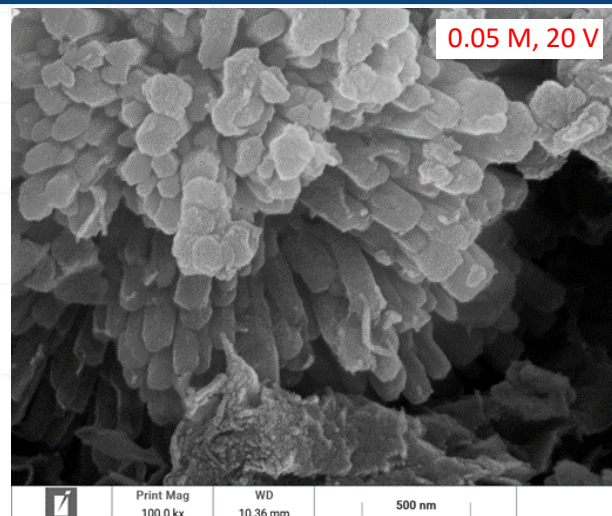
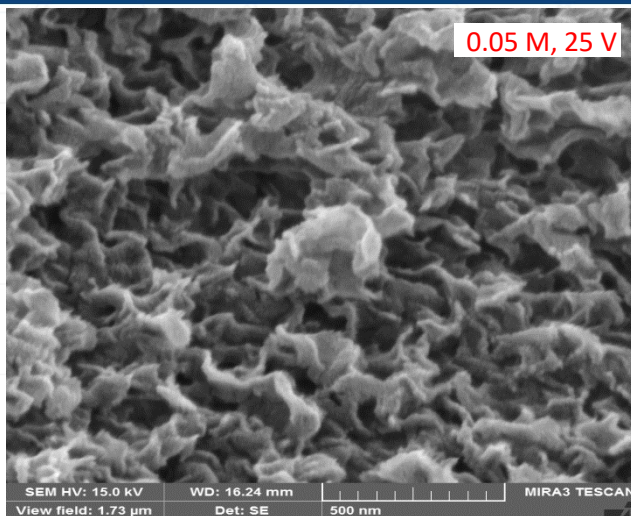
شکل ۱. الگوهای XRD نمونه‌های ساخته شده با اعمال ولتاژهای مختلف.

اطلاعات بیشتر در مورد ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها، با استفاده از طیف‌سنجی FT-IR به دست آمده است. شکل ۲ طیف‌های FTIR را بر حسب طول موج در محدوده 500 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} برای نمونه‌های سنتز شده با اعمال ولتاژهای مختلف از ۱۵ ولت تا ۲۵ ولت نشان می‌دهد. پیک پهن واقع در $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ و همچنین پیک‌های مشاهده شده در حدود 1300 cm^{-1} تا 1700 cm^{-1} ، وجود خمیدگی H_2O و کشش OH^- را نشان می‌دهند که نشان‌دهنده وجود گروه‌های هیدروکسیل یا جذب رطوبت از محیط است [۲۷، ۲۸]. بازتاب‌هایی که در محدوده‌ی حدود 400 cm^{-1} تا 1150 cm^{-1} قرار دارند، مربوط به سولفید آلومینیوم ($\text{Al}=\text{S}$) هستند که کشیدگی S-S و Al-S نشان‌دهنده‌ی ساختار معدنی نمونه‌ها است [۲۷، ۳۳]. پیک کوچک مشاهده شده در حدود 2335 cm^{-1} ، ناشی از طیف‌سنج FT-IR است.



شکل ۲. طیف FT-IR نمونه‌های ساخته شده با اعمال ولتاژهای مختلف.

مورفولوژی، شکل و اندازه محصولات با استفاده از SEM مورد مطالعه قرار گرفت. در شکل ۳ تصاویر نوعی نمونه‌های ساخته شده با اعمال ولتاژهای مختلف دیده می‌شود. مورفولوژی ذرات تحت تأثیر ولتاژ به سمت افزایش تجمع و پیوند بین ذرات تمایل دارد و بافت سطحی متفاوتی را ارائه می‌دهد. نمونه سنتز شده با اعمال ولتاژ ۲۵ ولت ساختارهای درهم تنیده‌ای را به شکل ذراتی با خوشه‌های نامنظم و ریز نشان می‌دهد که بافت سطحی خشن و زبری قابل توجهی دارند. بافت سطحی نمونه تهیه شده تحت ولتاژ ۲۰ ولت شامل ذرات ریز تا توده‌های بزرگ است که اندازه آنها از چند صد نانومتر تا تقریباً میکرومتر متغیر است. بافت سطح بسیار ناهمگن است و از مناطقی با چگالی‌های مختلف از توده‌های بزرگتر در کنار ذرات ریزتر تشکیل شده است که نشان‌دهنده تجمع ذرات است. در این نمونه، ساختارها عمدتاً به شکل کشیده و میله‌ای شکل رشد کرده‌اند.



شکل ۳. تصاویر SEM نمونه‌های ساخته شده با اعمال ولتاژهای مختلف.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، نانوساختارهای سولفید آلومینیوم با موفقیت به روش الکتروشیمیایی و با استفاده از تکنیک کروئوآمپرومتری سنتز شدند. دو ورق آلومینیومی، با مساحت سطح ۳ سانتی‌متر مربع و ۶ سانتی‌متر مربع به ترتیب به عنوان کاتد و آند فداشونده تهیه شدند. محلول الکترولیت، سولفید سدیم در آب دیونیزه بود. یک گروه از نمونه‌ها با اعمال ولتاژهای ۱۵ ولت، ۲۰ ولت و ۲۵ ولت در مدت ۳۰ دقیقه سنتز شدند. الگوهای XRD تشکیل ساختار شش ضلعی سولفید آلومینیوم، Al_2S_3 با گروه فضایی P61 را تأیید کرد. الگوی XRD نمونه تهیه شده با اعمال ۲۵ ولت، برخی از بازتاب‌های ساختار تتراگونال Al_2S_3 با گروه فضایی $amd/141$ را نشان می‌دهد. تصاویر SEM نشان می‌دهند که مورفولوژی، شکل و اندازه محصولات به ولتاژ اعمالی و غلظت الکترولیت بستگی دارد. به عنوان مثال، نمونه سنتز شده تحت ولتاژ ۲۵ ولت در سلول با غلظت الکترولیت ۰/۰۵ مولار، ساختارهای درهم تنیده‌ای به شکل ذرات با خوشه‌های نامنظم و ریز را نشان می‌دهد که دارای بافت سطحی ناهموار و زبری قابل توجهی هستند. سطح نمونه تهیه شده تحت ولتاژ ۲۰ ولت با غلظت الکترولیت ۰/۰۵ مولار از ذرات ریز تا توده‌های بزرگ تشکیل شده است که اندازه آنها از چند صد نانومتر تا تقریباً میکرومتر متغیر است.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های دانشگاه لرستان قدردانی می‌نمایند.

۴- مراجع

- Balakrishnan, A., Groeneveld, J. D., Pokhrel, S., Mädler, L., 2021. Metal Sulfide Nanoparticles: Precursor Chemistry. Chem. Eur. J. 27, 6390. doi.org/10.1002/chem.202004952.
- Duan, Y., Sun, J., 2023. Preparation of iron-based Sulfides and their applications in biomedical fields, Biomimetics 8, 177. https://doi.org/10.3390/biomimetics8020177.
- Guidi, V., Fabbri, B., Gaiardo, A., Gherardi, S., Giberti, A., Malagù, C., Zonta, G., Bellutti, P., 2015. Metal sulfides as a new class of sensing materials. Procedia Eng. 120, 138. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.08.586.

Nigam, A., Kala, S., 2022. Structural and bioactive properties of iron sulfide nanoparticles synthesized by Green-route. Mater. Today: Proc. 66, 2144. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.06.021>.

Shetty, A., Lang, H., Chandra, S., 2023. Metal Sulfide Nanoparticles for Imaging and Phototherapeutic Applications. Molecules 28, 2553. <https://doi.org/10.3390/molecules28062553>.

بررسی نقش غلظت الکترولیت بر نانوساختارهای سولفید آلومینیوم

فاطمه سپهوندیان، صبا موسیوند^{*}، رمضانعلی دالوند

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه لرستان، خرم آباد، لرستان، ایران

^{*}corresponding author's E-mail, Mosivand.S@lu.ac.ir

چکیده

نانوبلورهای سولفید آلومینیوم در یک سلول الکترولیتی حاوی دو الکترود آلومینیومی به عنوان کاتد و آند فداشونده در محلول آبی سولفید سدیم با غلظت‌های مختلف تهیه شدند. این روش تمیز، ارزان و آسان، با تنظیم پارامترهای تجربی، به کنترل اندازه و ساختار محصولات در طول سنتز کمک می‌کند. در این مطالعه، غلظت محلول الکترولیت از ۰/۰۱ مولار تا ۰/۰۵ مولار بر خواص ساختاری محصولات مطالعه شد. نمونه‌ها با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تجزیه و تحلیل شدند. الگوهای XRD بر تشکیل سولفید آلومینیوم، Al_2S_3 ، دلالت دارند. بر اساس تصاویر SEM، نمونه تولید شده در حضور الکترولیت ۰/۰۱ مولار با اعمال ۲۰ ولت، بافت سطحی متراکم و نامنظمی متشکل از ذرات ریز و نسبتاً بزرگ و ظاهری خشن در سطح دارد. برخی از ذرات ریز شبه کروی و برخی دیگر دارای شکستگی‌های سطحی هستند.

کلیدواژه‌ها: سولفید آلومینیوم، غلظت الکترولیت، ساختار، شکل و مورفولوژی

Investigating the role of electrolyte concentration on aluminum sulfide nanostructures

Fatemeh, Sepahvandian; Saba, Mosivand^{*}; Ramazanali, Dalvand

Physics Department, Faculty of Basic Sciences, Lorestan University, Khorram-Abad, Lorestan, Iran

^{*}Corresponding author e-mail: Mosivand.S@lu.ac.ir

Abstract

Aluminum sulfide nanocrystals were prepared in an electrolytic cell containing two aluminum electrodes as the cathode and sacrificial anode in aqueous sodium sulfide solution with different concentrations. This clean, cheap and easy method, by adjusting the experimental parameters, helps to control the size and structure of the products during the synthesis. In this study, the concentration of the electrolyte solution from 0.01 M to 0.05 M was studied on the structural properties of the products. The samples were analyzed using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The XRD patterns indicate the formation of aluminum sulfide, Al_2S_3 . According to the SEM images, the sample produced in the presence of 0.01 M electrolyte with the application of 20 V has a dense and irregular surface texture consisting of fine and relatively large particles and a rough appearance on the surface. Some of the fine particles are quasi-spherical and some have surface fractures.

Keywords: Aluminum sulfide, Electrolyte concentration, Structure, Shape and morphology

۱- مقدمه

نانوساختارهای سولفید فلزی به دلیل خواص منحصر بفرد الکتروشیمیایی و نوری بسیار مورد توجه هستند (فرزین و موسیوند ۲۰۲۴، گویدی و همکاران ۲۰۱۵). نانوذرات سولفید فلزی می‌توانند بدون نیاز به افزودن مواد دیگر، عملکردهای متعددی را به عنوان سیستم‌های "مستقل" ارائه دهند. نانوذرات سولفید فلزی را می‌توان با موفقیت برای طیف گسترده‌ای از کاربردهای صنعتی و بیولوژیکی، از جمله ذخیره‌سازی هیدروژن، ذخیره‌سازی و تبدیل انرژی، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی، توموگرافی کامپیوتری، تصویربرداری فوتوآکوستیک، فوتوترایی و ایمونوترایی استفاده کرد (شتی و همکاران ۲۰۲۳).

تاکنون روش‌های مختلفی برای تولید نانوذرات سولفید فلزی پیشنهاد شده است مانند آسیاب گلوله‌ای، سل-ژل، رسوب بخار شیمیایی، روش هیدروترمال و روش شیمیایی مرطوب. هر یک از روش‌های فوق در کنار مزایای خود، محدودیت‌هایی نیز مانند زمان تولید طولانی، نیاز به دستگاه‌ها و تجهیزات پیچیده و گران‌قیمت، سمیت مواد مورد استفاده و آلودگی، مصرف انرژی بالا و نیاز به دمای بسیار بالا در طول ساخت دارند. (دوان و همکاران ۲۰۲۳ و نیگام و همکاران ۲۰۲۲).

ساده‌ترین روش برای تولید نانوذرات سولفید فلزی، آسیاب گلوله‌ای است که در آن محصولات با حرکت سنگ‌زنی در یک محفظه استوانه‌ای که حول محور خود می‌چرخد، تولید می‌شوند و هیچ عملیات شیمیایی یا حرارتی اضافی مورد نیاز نیست. پاتاک و همکارانش نقاط کوانتومی سولفید روی با قطر حدود ۲ نانومتر را با استفاده از آسیاب گلوله‌ای تولید کردند (پاتاک و همکاران ۲۰۱۳). لی و همکارانش در سال ۲۰۱۶ همچنین با استفاده از همین روش موفق به تولید ساختارهای سولفید مس شش ضلعی شدند. نتایج نشان می‌دهد که زمان تولید نانوذرات با افزایش سرعت آسیاب کاهش می‌یابد. از روش‌های شیمیایی مرطوب نیز برای سنتز نانوذرات سولفید فلزی استفاده شده است. تجزیه حرارتی اولیات‌های فلزی به عنوان یک روش تولید مقیاس پذیر برای تولید نانوذرات سولفید مس، روی، کادمیوم، منگنز و سرب استفاده شده است. یکی از معایب این روش این است که سنتز اولیات‌های فلزی پیچیده است، زیرا کمپلکس‌های اولیات فلزی ابتدا از نمک‌های کلرید/نیترات فلزی سنتز می‌شوند و سپس در محلولی حاوی دودکانتیول و اولئیل آمین حل شده و در نهایت در دماهای بالا تیمار می‌شوند (چوی و همکاران ۲۰۰۹). سولفیدهای فلزی دوتایی و سه‌تایی را می‌توان با ترکیب یک منبع گوگرد با چندین منبع فلزی از طریق شیمی تر تولید کرد. دان و همکارانش در سال ۲۰۱۶ راکتور هیدروترمال جریان پیوسته برای سنتز نانوذرات سولفید فلزی در دماهای بالا استفاده کردند. آنها در مورد چگونگی واکنش پیش‌سازهای فلزی مختلف با تیواوره در دماهای مختلف گزارش دادند و نشان دادند که این برهمکنش از فلزی به فلز دیگر به طور قابل توجهی متفاوت است. عیب اصلی این روش این است که نمک‌های مورد استفاده ممکن است در داخل لوله‌ها رسوب کنند. علاوه بر این، هزینه‌های بالای نگهداری و انرژی مرتبط با این روش، تجهیزات پیچیده مورد نیاز و دمای بالای تولید، افزایش مقیاس آن را محدود می‌کند. تاکنون ساختارهای هشت‌وجهی FeS_2 و Fe_3S_4 مغناطیسی با روش سولوترومال سنتز شده‌اند (لیو و همکاران ۲۰۱۹). مهم‌ترین تفاوت این روش با روش هیدروترمال این است که در روش سولوترومال از حلال‌های آلی استفاده می‌شود. علاوه بر این، فرآیندهای هسته‌زایی و تبلور مجدد در دما و فشار بالا رخ می‌دهد و می‌توان با تنظیم عوامل مؤثر بر رشد کریستال مانند حلال، دما، اتمسفر گاز، فشار و زمان، ساختار و نقص‌های شیمیایی کریستال‌ها را بهبود بخشید و ساختار آنها را کنترل کرد (هو و همکاران ۲۰۲۳). یکی از معایب روش سولوترومال این است که یک روش سبز نیست و قبل از کاربرد، مراحل اصلاح لازم است. با توجه به اهمیت نانومواد سولفیدی، دانشمندان تحقیقات خود را برای یافتن بهترین راه برای سنتز این مواد ادامه می‌دهند.

در مطالعه حاضر، نانوساختارهای سولفید آلومینیوم برای اولین بار با استفاده از روش کارآمد، ساده، سریع و سازگار با محیط زیست ما در یک سلول الکتروشیمیایی حاوی دو الکتروالکترود آلومینیومی در حضور سولفید سدیم به عنوان الکترولیت با موفقیت تهیه شدند. از جمله مزایای این روش در مقایسه با سایر تکنیک‌ها، می‌توان به ارزان بودن، سمیت کم، ارزانی، سهولت و عدم نیاز به تجهیزات پیچیده و گران‌قیمت اشاره کرد. این روش امکان کنترل خواص محصول را با تنظیم شرایط آزمایشگاهی فراهم می‌کند. علاوه بر این، با کمک این روش توانمند می‌توان سولفید آلومینیوم را بدون استفاده از مواد شیمیایی خطرناک و در

شرایط متعارفی تولید کرد. در این مقاله، نقش غلظت محلول الکترولیت بر خواص ساختاری و شکل و نانوبلورهای سولفید آلومینیوم بررسی می‌شود.

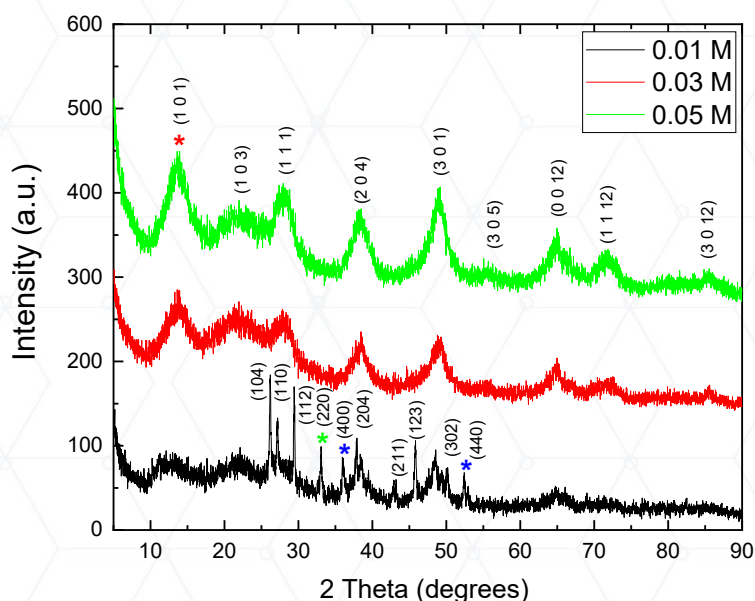
۲- مواد و روش‌ها

نانوساختارهای سولفید آلومینیوم به روش الکتروشیمیایی با استفاده از تکنیک کروئوآمپرومتری سنتز شدند. دو الکتروالومینیومی با خلوص بالا و مساحت سطح ۳ سانتی‌متر مربع و ۶ سانتی‌متر مربع به ترتیب به عنوان کاتد و آند فداشونده تهیه شدند. به منظور حذف ناخالصی‌ها از سطح الکترودها و بهبود کیفیت محصولات، ابتدا هر دو الکترودها به صورت مکانیکی با کاغذ سنباده ریزدانه صیقل داده شدند و سپس با استفاده از حمام اولتراسونیک به صورت اولتراسونیک تمیز شدند. الکترودها با فاصله ۲ سانتی‌متر از یکدیگر در یک سلول الکترولیتی ۲۵۰ میلی‌لیتری قرار گرفتند. چند نمونه متفاوت در محلول الکترولیت حاوی سولفید سدیم حل شده در آب دیونیزه با غلظت‌های متفاوت از ۰/۰۱ مولار تا ۰/۰۵ مولار با اعمال ولتاژ ۲۰ ولت تهیه شدند. محصولات پس از اعمال اختلاف پتانسیل مناسب با استفاده از یک منبع تغذیه جریان مستقیم (DC) مدل [PHYWE-11709.93]، به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد رشد داده شدند. دمای الکترولیت در طول آزمایش با استفاده از یک حمام ترموستاتیک کنترل شد. هنگامی که واکنش‌های الکتروشیمیایی رخ می‌دهند، آند اکسید می‌شود و در سطح کاتد، آنیون‌های HS^- در محلول الکترولیت تولید می‌شوند. بنابراین، کاتیون‌های آلومینیوم و HS^- در الکترولیت واکنش می‌دهند و رسوب سولفید آلومینیوم خاکستری مایل به سبز تشکیل می‌دهند. محصولات از محیط واکنش جدا شده، با آب دیونیزه شسته شده و در دمای اتاق خشک شدند.

ساختار کریستالی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش سنخ پرتو ایکس (XRD) مدل Panalytical X'Pert PRO STADI مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی TESCAN MIRA3-LMU/آنالیز پرتو ایکس با پراکندگی انرژی (FESEM/EDX) و SEM VEGA3 برای مطالعه مورفولوژی و نانوساختار محصولات استفاده شد. طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوری (FT-IR) نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر Perkin elmer مدل Spectrum S8400 ثبت شدند.

۳- بحث

شکل ۱ الگوهای XRD نمونه‌های تهیه شده در غلظت‌های مختلف محلول الکترولیت را نشان می‌دهد. تمام الگوهای XRD با استفاده از نرم‌افزار X-pert plus تجزیه و تحلیل شدند. الگوهای XRD نشان می‌دهند که تغییرات غلظت محلول الکترولیت بر ساختار نمونه تأثیر می‌گذارد. در شکل ۱ تمام پیک‌های اندیس‌گذاری شده که بدون ستاره هستند، متعلق به ساختار شش‌ضلعی Al_2S_3 هستند (کدهای کارت‌های استاندارد مرجع JCPDS: ۰۱-۰۸۱-۰۸۱۱ و ۰۱-۰۸۱-۱۸۱۱). همانطور که به وضوح مشاهده می‌شود، نمونه تولید شده در سلول الکتروشیمیایی با غلظت محلول الکترولیت ۰/۰۱ مولار، تغییرات بسیار قابل توجهی را در مقایسه با دو نمونه دیگر نشان می‌دهد. در این نمونه، دو پیک مشخص شده با ستاره‌های آبی متعلق به ساختار مکعبی سولفید آلومینیوم هستند که با کد کارت مرجع: ۰۰-۰۲۶-۰۰۳۷ مطابقت دارند. پیکی در حدود ۳۰ درجه که با ستاره سبز مشخص شده است، وجود ساختار رومبوهدرال گوگرد را در نمونه تأیید می‌کند (کدهای استاندارد مرجع: ۰۱-۰۱۳-۰۱۴۴).



شکل ۱. الگوهای XRD نمونه‌های ساخته شده با غلظت‌های مختلف محلول الکترولیت.

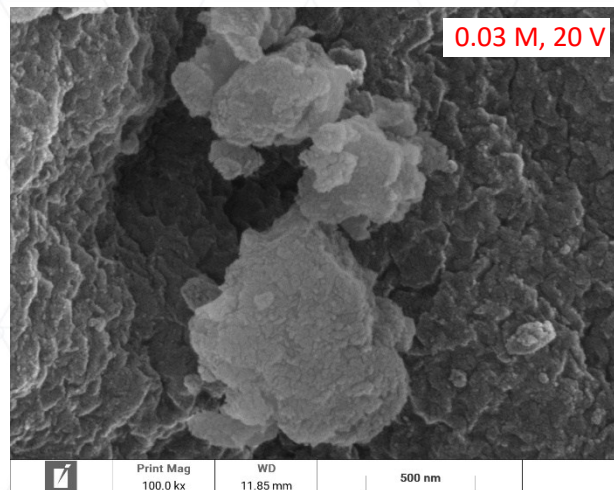
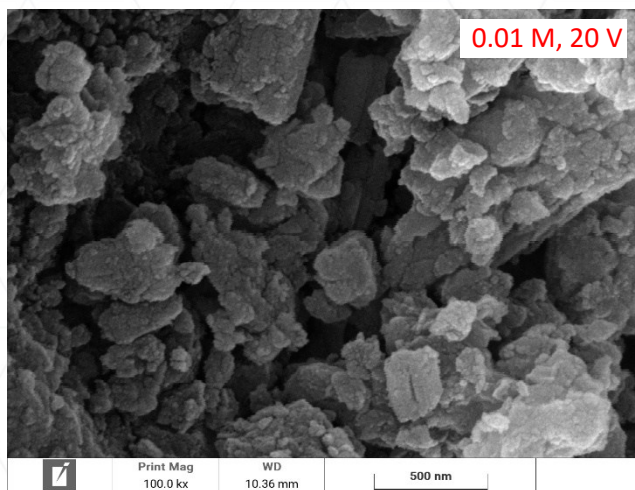
مورفولوژی، شکل و اندازه محصولات با استفاده از SEM مورد مطالعه قرار گرفت. در شکل ۳ تصاویر نوعی نمونه‌های ساخته شده با غلظت‌های مختلف الکترولیت دیده می‌شود. بافت سطحی نمونه تهیه شده تحت ولتاژ ۲۰ ولت با غلظت الکترولیت ۰/۰۵ مولار شامل ذرات ریز تا توده‌های بزرگ است که اندازه آنها از چند صد نانومتر تا تقریباً میکرومتر متغیر است. بافت سطح بسیار ناهمگن است و از مناطقی با چگالی‌های مختلف از توده‌های بزرگتر در کنار ذرات ریزتر تشکیل شده است که نشان دهنده تجمع ذرات است. در این نمونه، ساختارها عمدتاً به شکل کشیده و میله‌ای شکل رشد کرده‌اند. نمونه تولید شده در حضور الکترولیت ۰/۰۱ مولار با اعمال ۲۰ ولت، بافت سطحی متراکم و نامنظمی متشکل از ذرات ریز و نسبتاً بزرگ دارد و ظاهر سطح آن ناهموار است. برخی از ذرات ریز شبه کروی و برخی دیگر دارای شکستگی‌های سطحی هستند. نمونه تهیه شده تحت ۲۰ ولت با غلظت ۰/۰۳ مولار الکترولیت، مخلوطی از تجمعات بزرگ و کوچک ذرات را نشان می‌دهد که به طور نامنظم در کنار هم قرار گرفته‌اند. سطح نمونه ناهمگن است و نواحی وسیعی با چگالی بالا از ذرات ریز مشاهده می‌شود.

پارامترهای تجربی مؤثر بر رشد ذرات، مانند غلظت الکترولیت، منجر به تغییراتی در سرعت هسته‌زایی و سرعت رشد ذرات می‌شوند و در نتیجه بر شکل، مورفولوژی و ساختار ذرات تأثیر می‌گذارند. تعادل بین این دو اثر بسیار ظریف و مهم است و نتیجه نهایی می‌تواند خواص نمونه‌ها، از جمله خواص ساختاری را تغییر دهد. اخیراً ساختارهای سولفید آهن را با اندازه‌های مختلف از ۵۰ نانومتر تا ۱ میکرومتر، در اشکال مختلف، مانند شبه کروی، پر، ورق و ساختارهای گل‌مانند، با استفاده از روش الکترواکسیداسیون با تغییر ولتاژ اعمال شده و دمای بازپخت تولید شده‌اند (فرزین و موسیوند ۲۰۲۴).

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوبلورهای سولفید آلومینیوم به روش الکتروشیمیایی تولید شدند. دو الکتروکاتد آلومینیومی، با مساحت سطح ۳ سانتی‌متر مربع و ۶ سانتی‌متر مربع به ترتیب به عنوان کاتد و آند فداشونده آماده شدند و در محلول الکترولیت حاوی سولفید سدیم در آب دیونیزه قرار گرفتند. چند نمونه با غلظت‌های مختلف الکترولیت از ۰/۰۱ مولار تا ۰/۰۵ مولار در مدت ۳۰ دقیقه سنتز شدند. الگوهای XRD تشکیل ساختار شش ضلعی سولفید آلومینیوم، Al_2S_3 با گروه فضایی P61 را تأیید کرد. نمونه

تولید شده در حضور محلول الکترولیت ۰/۰۱ مولار، تغییرات بسیار قابل توجهی را در مقایسه با سایر نمونه‌ها نشان می‌دهد. بر اساس نتایج XRD، این نمونه عمدتاً حاوی ساختار مکعبی سولفید آلومینیوم است. تصاویر SEM نشان می‌دهند که مورفولوژی، شکل و اندازه محصولات به غلظت الکترولیت بستگی دارد. سطح نمونه تهیه شده تحت ولتاژ ۲۰ ولت با غلظت الکترولیت ۰/۰۵ مولار از ذرات ریز تا توده‌های بزرگ چند صد نانومتری تشکیل شده است. همچنین، نمونه سنتز شده با اعمال ولتاژ ۲۰ ولت با غلظت الکترولیت ۰/۰۳ مولار، مخلوطی از توده‌های بزرگ و کوچک ذرات را نشان می‌دهد که به طور نامنظم در کنار هم قرار گرفته‌اند.



شکل ۳. تصاویر SEM نمونه‌های ساخته شده با غلظت‌های مختلف محلول الکترولیت.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های دانشگاه لرستان قدردانی می‌نمایند.

۴- مراجع

- Balakrishnan, A., Groeneveld, J. D., Pokhrel, S., Mädler, L., 2021. Metal Sulfide Nanoparticles: Precursor Chemistry. *Chem. Eur. J.* 27, 6390. doi.org/10.1002/chem.202004952.
- Duan, Y., Sun, J., 2023. Preparation of iron-based Sulfides and their applications in biomedical fields, *Biomimetics* 8, 177. https://doi.org/10.3390/biomimetics8020177.
- Farzin Sadr, S., Mosivand, S., 2024. Shape-controlled electro-synthesis of pyrrhotite, *Ceramics International*. 50, 33123–33130. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.06.122.
- Guidi, V., Fabbri, B., Gaiardo, A., Gherardi, S., Giberti, A., Malagù, C., Zonta, G., Bellutti, P., 2015. Metal sulfides as a new class of sensing materials. *Procedia Eng.* 120, 138. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.08.586.
- Huo, Y., Xiu, S.J., Meng, L.Y., Quan, B., 2023. Solvothermal synthesis and applications of micro/nano carbons: A review. *Chem. Eng. J.* 451, 138572. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138572.
- Liu, W., Jin, L., Xu, J., Liu, J., Li, Y., Zhou, P., Wang, C., Dahlgren, R.A., Wang, X., 2019. Insight into pH dependent Cr(VI) removal with magnetic Fe₃S. *Chem. Eng. J.* 359, 564. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.192.
- Nigam, A., Kala, S., 2022. Structural and bioactive properties of iron sulfide nanoparticles synthesized by Green-route. *Mater. Today: Proc.* 66, 2144. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.06.021.
- Shetty, A., Lang, H., Chandra, S., 2023. Metal Sulfide Nanoparticles for Imaging and Phototherapeutic Applications. *Molecules* 28, 2553. <https://doi.org/10.3390/molecules28062553>.

بررسی ساختار الکترونی، ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی فریت روی با استفاده از محاسبات اصول اولیه

محمد داود محمد دوست^{۱*}، سیدمجتبی علوی صدر^۲، رضا سرحدی^۱

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند، بیرجند

۲- گروه علوم پایه، دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند

* mohamaddawood.mohamaddoost@birjand.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی فریت روی در حالت اسپینل نرمال، با استفاده از روش موج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) مبتنی بر نظریه تابعی چگالی (DFT) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بهینه‌سازی ساختاری نشان می‌دهد که حالت پایه ترکیب، دارای نظم آنتی‌فرومغناطیس (AFM) با پارامتر شبکه تعادلی ۸/۴۸ آنگستروم است. محاسبات ساختار الکترونی با استفاده از تقریب گرادیان تعمیم‌یافته، نشان‌دهنده هم‌پوشانی نوارهای انرژی در تراز فرمی و بروز خصلت فلزی است. گشتاور مغناطیسی کل ترکیب، برابر صفر بدست آمد که تأییدی بر رفتار آنتی‌فرومغناطیس می‌باشد، در حالی که گشتاورهای مغناطیسی موضعی عمدتاً متعلق به اتم‌های آهن هستند.

کلیدواژه‌ها: فریت اسپینل نرمال، نظریه تابعی چگالی، ساختار الکترونی، آنتی‌فرومغناطیس

Investigation of the electronic structure, structural and magnetic properties of zinc ferrite using the first-principles calculations

Mohamad dawood, Mohamaddoost¹; Seyyed Mojtaba, Alavi Sadr²; Reza, Sarhaddi¹

¹ Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Birjand, Birjand

² Department of Basic Sciences, Birjand University of Technology, Birjand

Abstract

In this research, the structural, electronic, and magnetic properties of the zinc ferrite in normal spinel phase were investigated using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method based on density functional theory (DFT). Structural optimization results indicate that the ground state of the compound possesses antiferromagnetic (AFM) ordering with an equilibrium lattice parameter of 8.48 Å. Electronic structure calculations using the generalized gradient approximation reveal an overlap of energy bands at the Fermi level, indicating a metallic character. The total magnetic moment of the compound was zero, confirming the antiferromagnetic behavior, whereas the localized magnetic moments mainly originate from iron atoms.

Keywords: Normal spinel ferrite, Density functional theory, Electronic structure, Antiferromagnetism

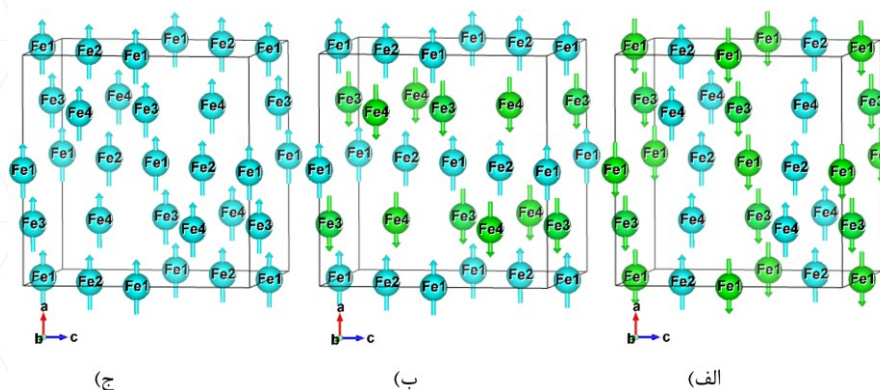
۱- مقدمه

فریت‌های اسپینل با فرمول عمومی MFe_2O_4 (که M یک یون واسطه است)، به دلیل پایداری شیمیایی بالا، خواص مغناطیسی منحصربه‌فرد و کاربردهای گسترده در صنایع الکترونیک، ذخیره‌سازی اطلاعات و حسگرها، از اهمیت فناورانه بالایی برخوردارند [۱]. در میان این خانواده، فریت روی به دلیل خواص فیزیکی و مغناطیسی جذاب، توجه بسیاری از پژوهشگران را در حوزه‌های مختلف نظیر فوتوکاتالیست‌ها، جذب امواج میکروویو و تصویربرداری تشدید مغناطیسی (MRI) به خود جلب کرده است [۲]. این ترکیب در حالت توده‌ای، معمولاً در ساختار بلوری مکعبی با گروه فضایی $Fd3m$ و در حالت ساختار اسپینل نرمال متبلور

می‌شود. در ساختار اسپینل نرمال، یون‌های غیرمغناطیسی Zn^{2+} در جایگاه‌های چهاروجهی (A) و یون‌های مغناطیسی Fe^{3+} در جایگاه‌های هشت‌وجهی (B) قرار می‌گیرند. این توزیع کاتیونی خاص، منجر به بروز رفتارهای مغناطیسی پیچیده‌ای می‌شود؛ به‌طوری که برخلاف اکثر فریت‌های اسپینل که فرومغناطیس یا فری‌مغناطیس هستند، فریت روی توده‌ای در دماهای پایین، تمایل به رفتار آنتی‌فرومغناطیس (AFM) دارد [۳]. با وجود مطالعات تجربی گسترده، درک دقیق منشأ خواص الکترونی و تعیین حالت پایه مغناطیسی این ماده در سطح اتمی، نیازمند بررسی‌های نظری دقیق است. نظریه تابعی چگالی به عنوان ابزاری قدرتمند برای پیش‌بینی خواص مواد، امکان مطالعه دقیق ساختار نواری و برهم‌کنش‌های مغناطیسی مواد را فراهم می‌کند. در این پژوهش، خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی فریت روی با استفاده از روش موج تخت تقویت‌شده خطی با پتانسیل کامل و در چارچوب تقریب گرادیان تعمیم‌یافته، مورد بررسی قرار گرفته است تا ضمن تعیین دقیق پارامترهای ساختاری، پایداری فازهای مختلف مغناطیسی و ماهیت رفتار الکترونی این ترکیب ارزیابی گردد.

۲- جزئیات روش محاسبات

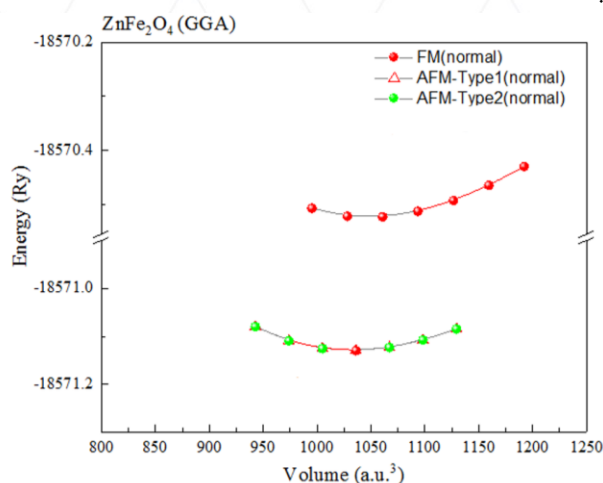
در این پژوهش، محاسبات اصول اولیه برای فریت روی ($ZnFe_2O_4$)، با استفاده از روش موج تخت تقویت‌شده خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) مبتنی بر نظریه تابعی چگالی (DFT) و با استفاده از کد WIEN2k انجام شده است. روش FP-LAPW، یکی از روش‌های دقیق برای محاسبه ساختار الکترونی جامدات است [۴]. از پتانسیل همبستگی-تبادلی با استفاده از تقریب گرادیان تعمیم‌یافته (GGA) برای محاسبه خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی، استفاده شد. محاسبات با رویکرد نسبیتی اسکالر انجام شدند. مقدار $R_{MT} \times K_{max}$ برابر با ۸ تنظیم شد که در آن R_{MT} به کوچکترین شعاع کره‌های مافین-تین در سلول واحد اشاره دارد و K_{max} بیشترین مقدار بردار موج است. شعاع‌های کره‌های مافین-تین (R_{MT}) اتمی، با فرض عدم همپوشانی با یکدیگر، برای Zn، Fe و O به ترتیب برابر با ۱/۹۴، ۲/۱۰ و ۱/۶۷ بوهر انتخاب شدند. در بسط فوری چگالی بار، بزرگترین برداری که با G_{max} مشخص شده است، برابر مقدار ۱۴ تنظیم شد. تعداد نقاط k به کار رفته در محاسبات انرژی کل، بهینه‌سازی ساختاری و محاسبات چگالی حالت‌های الکترونی برابر ۵۰۰ در نظر گرفته شد. فریت روی توده‌ای در فاز مکعبی با گروه فضایی $Fd-3m$ متبلور می‌شود، جایی که اتم‌های Zn در موقعیت‌های چهاروجهی ($1/8, 1/8, 1/8, 8a$)، اتم‌های Fe در موقعیت‌های هشت‌وجهی ($1/2, 1/2, 1/2, 1/2$) و اتم‌های O در موقعیت‌های $32e$ (u, u, u) ساختار مکعبی با وجوه مرکزپر قرار دارند [۵]. در شکل ۱، جهت‌گیری‌های مختلف گشتاورهای مغناطیسی اتم‌های آهن در ساختار اسپینل نرمال فریت روی شامل سه حالت فرومغناطیس (FM)، آنتی‌فرومغناطیس نوع ۱ (AFM-Type1) و آنتی‌فرومغناطیس نوع ۲ (AFM-Type2)، نشان داده شده است.



شکل ۲: جهت‌گیری اسپینی اتم‌های آهن در سلول قراردادی اسپینل نرمال فریت روی: (الف) AFM-Type2 (ب) AFM-Type1 و (ج) FM

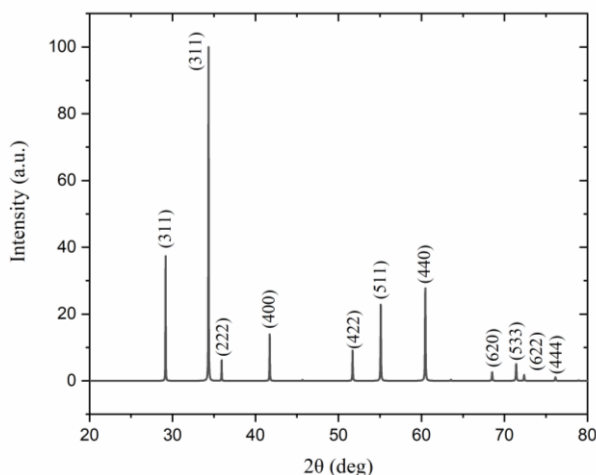
۳- نتایج و بحث

در ابتدا برای مشخص شدن حالت پایه این ترکیب، مقادیر انرژی کل بر حسب حجم سلول واحد با آرایش‌های مغناطیسی مختلف محاسبه شدند. نتایج بهینه‌سازی ساختاری این ترکیب که در شکل ۲ نشان داده شده است، کمترین مقدار انرژی کل (برابر ۱۸۵۷۱/۱۳- ری‌دبرگ) را برای آرایش آنتی‌فرومغناطیس نوع دوم نشان می‌دهد. از این رو، حالت پایه این ترکیب متناظر با آرایش مغناطیسی AFM-Type2 است که با تجربه نیز در توافق است [۳،۶]. پس از برازش نتایج بهینه‌سازی ساختاری $ZnFe_2O_4$ با آرایش آنتی‌فرومغناطیس نوع دوم (حالت پایه) با معادله حالت مورناگون، ثابت شبکه برابر $a = ۸/۴۸۸۲$ آنگستروم، پارامتر اکسیژن $u = ۰/۲۵۶$ و مدول حجمی برابر $B = ۱۶۴$ گیگاپاسکال به دست آمد که در توافق خوبی با داده‌های تجربی و محاسباتی گزارش شده [۷] می‌باشند.



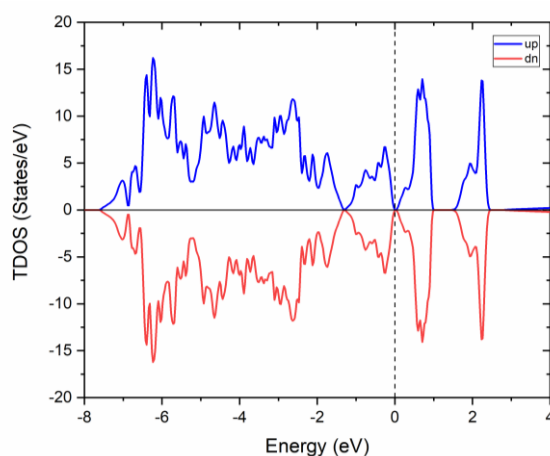
شکل ۳: تغییرات انرژی کل بر حسب حجم سلول واحد با آرایش‌های مغناطیسی مختلف.

الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) حالت پایه ترکیب $ZnFe_2O_4$ که با استفاده از نرم‌افزار VESTA و با فرض طول موج اشعه ایکس برابر $۱/۵۴۰۶$ آنگستروم محاسبه شده است، در شکل ۳ نشان داده شده است. برجسته‌ترین ویژگی این الگو، قله با بیشترین شدت در زاویه $۳۴/۳۳۸$ درجه است که به صفحه بلوری (۳۱۱) نسبت داده می‌شود. الگوی XRD این ترکیب، با نتایج تجربی XRD [۸] و کارت استاندارد COD با شماره ۰۶۱۶-۲۳۰-۹۶ همخوانی بسیار خوبی دارد.

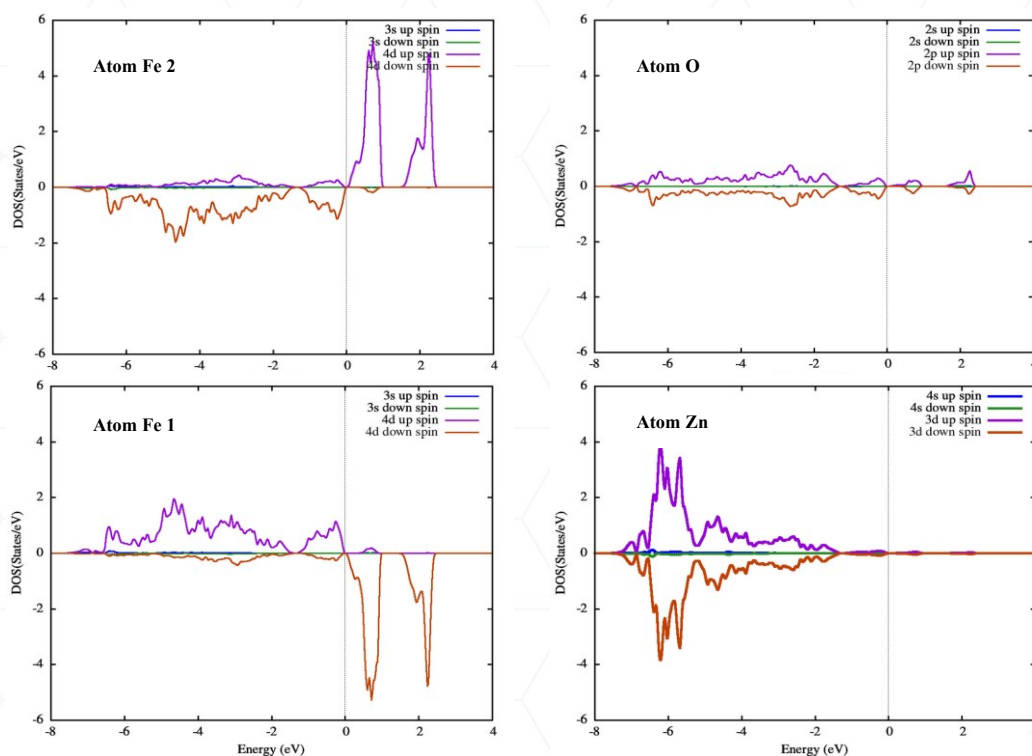


شکل ۴: الگوی XRD محاسباتی حالت پایه فریت روی.

شکل ۴، نمودار چگالی حالات الکترونی کل فریت روی در حالت پایه را نشان می‌دهد. در این نمودار که تراز فرمی آن در انرژی صفر تنظیم شده است، هیچ شکاف انرژی در محل تراز فرمی دیده نمی‌شود. ضمناً تقارن آینه‌ای در نمودار چگالی حالات الکترونی کل نشان می‌دهد تعداد الکترون‌ها در کانال اسپینی بالا و پایین با همدیگر برابرند. این امر، سبب صفر شدن گشتاور اسپینی کل ترکیب شده و رفتار آنتی فرومغناطیس را نتیجه می‌دهد. منحنی چگالی حالات الکترونی جزئی اتم‌های تشکیل دهنده ترکیب که در شکل ۵، نمایش داده شده است، نشان می‌دهد که اتم اکسیژن در بازه ۶- تا ۲- الکترون ولت، نقش بسیار کمی در توزیع چگالی کل حالات الکترونی ترکیب دارند، برخلاف اتم‌های روی و آهن که بیشترین تاثیر را داشته‌اند. اتم روی، در بازه ۷- تا ۵- الکترون ولت، نقش سازنده‌ای در توزیع چگالی کل حالات الکترونی دارند [۹]. در بازه ۰ تا ۳ الکترون ولت نیز دو نوع اتم آهن با اسپین‌های مخالف، بصورت آینه‌ای بر رفتار چگالی حالات کل ترکیب، موثر هستند.

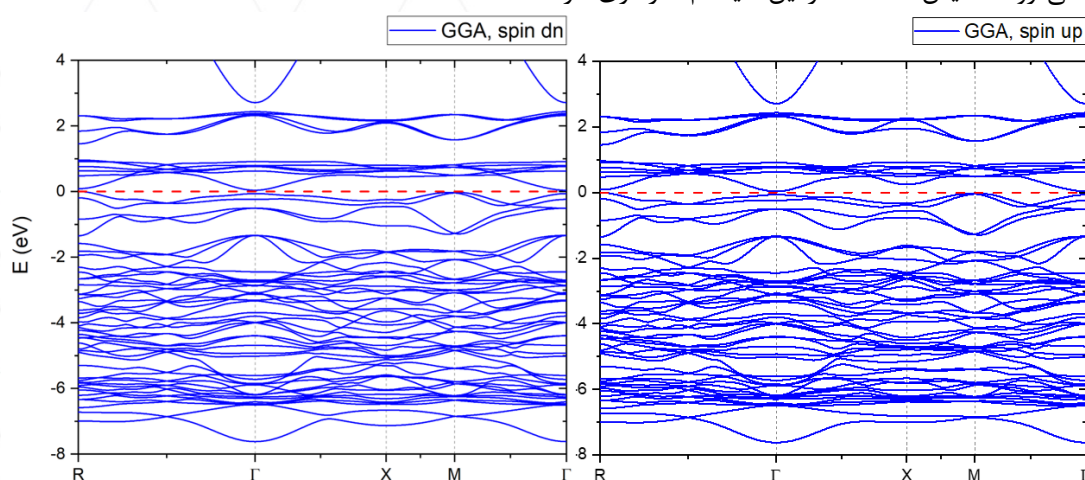


شکل ۵: منحنی چگالی حالات الکترونی کل حالت پایه فریت روی.



شکل ۶: منحنی‌های چگالی حالات‌های الکترونی جزئی حالت پایه فریت روی.

ساختار نواری فریت روی در حالت پایه به ازای مسیرهای با تقارن بالا در منطقه اول بریلوئن، در شکل ۶ نمایش داده شده است. در این نمودار، تراز فرمی به عنوان مرجع انرژی در صفر تنظیم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نوارهای انرژی در نزدیکی تراز فرمی هم‌پوشانی دارند و عبور نوارها از تراز فرمی در هر دو کانال اسپین بالا و پایین مشهود است. به طور مشخص، حداکثر نوار ظرفیت و حداقل نوار رسانش در نقطه تقارنی گاما، هیچ شکاف انرژی را نشان نمی‌دهند. این رفتار، بیانگر ماهیت فلزی ترکیب $ZnFe_2O_4$ در چارچوب تقریب GGA است. همچنین، تراکم بالای نوارهای انرژی در نزدیکی تراز فرمی و انحنای نسبتاً کم (تخت بودن) برخی از این نوارها، بیانگر چگالی حالات الکترونی بالا در سطح فرمی است. این ویژگی معمولاً ناشی از حضور اوربیتال‌های جایگزیده d یون آهن (شکل ۵) در تراز فرمی می‌باشد که منجر به جرم مؤثر بالا برای حامل‌های بار می‌گردد. علاوه بر این، تقارن مشهود در ساختار نواری کانال‌های اسپینی چپ و راست، بیانگر ممان مغناطیسی کل صفر است که با حالت پایدار آنتی‌فرومغناطیس (AFM) در این سیستم سازگاری دارد.



شکل ۷: ساختار نواری اسپین بالا و پایین حالت پایه فریت روی.

گشتاور مغناطیسی کل و جزئی اتم‌های فریت روی در حالت پایه در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، گشتاور مغناطیسی کل سلول واحد M_{tot} برابر صفر بدست آمده است [۶]. صفر بودن گشتاور مغناطیسی کل، پیش‌بینی‌های قبلی مبنی بر حالت پایه آرایش آنتی‌فرومغناطیس (AFM) این ترکیب را تایید کرده و با نتایج DOS شکل ۴ نیز در توافق است. بررسی سهم اتم‌های مختلف نشان می‌دهد که اتم‌های آهن با گشتاور مغناطیسی به بزرگی ۳/۸۴ مگنتون بور، منشأ اصلی مغناطیس در این ماده است [۱۰]، به طوریکه گشتاورهای مغناطیسی زیرشبکه‌های آهن با جهت‌گیری مخالف، یکدیگر را خنثی می‌کنند. گشتاورهای مغناطیسی منفی برای اتم‌های Fe۱ و Fe۳، در کنار گشتاورهای مغناطیسی مثبت برای اتم‌های Fe۲ و Fe۴ نشان‌دهنده آرایش اسپینی مخالف این اتم‌ها در شبکه بلوری است که بیشتر در شکل ۱ نشان داده شده بود. همچنین، اتم‌های اکسیژن (O) به دلیل هیبریداسیون قوی با اوربیتال‌های مغناطیسی ۳d آهن در ساختار بلوری، دارای گشتاور القایی کوچکی در حدود ۰/۱۰ مگنتون بوهر هستند، در حالی که سهم اتم روی (Zn) بسیار ناچیز (نزدیک به صفر) می‌باشد.

جدول ۱: گشتاورهای مغناطیسی اسپینی کل و جزئی حالت پایه فریت روی (بر حسب مگنتون بوهر).

M_{tot}	M_{Fe1}, M_{Fe3}	M_{Fe2}, M_{Fe4}	M_{O1}	M_{O2}	M_{Zn}
۰/۰۰۰	-۳/۸۴۰۵	+۳/۸۴۰۵	+۰/۱۰۲۱	-۰/۱۰۲۱	۰/۰۰۰

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی فریت اسپینل نرمال $ZnFe_2O_4$ در حالت توده‌ای با استفاده از روش اصول اولیه موج تخت تقویت‌شده خطی با پتانسیل کامل در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با تقریب گرادیان تعمیم‌یافته مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل از بهینه‌سازی ساختاری و محاسبه انرژی کل در آرایش‌های مختلف مغناطیسی نشان داد که حالت پایه این ترکیب دارای نظم آنتی‌فرومغناطیس است و پارامتر شبکه تعادلی محاسبه شده ($8/48$ آنگستروم)، توافق خوبی با مقادیر تجربی دارد. بررسی ساختار الکترونی نشان داد که تقریب گرادیان تعمیم‌یافته، علیرغم پیش‌بینی صحیح خواص ساختاری، در توصیف شکاف انرژی این ماده با محدودیت مواجه است؛ به‌طوری که هم‌پوشانی نوارهای ظرفیت و رسانش در تراز فرمی منجر به بروز رفتار فلزی شده است. این پدیده ناشی از نادیده گرفتن اثرات همبستگی قوی الکترون‌های $3d$ اتم آهن در این تقریب می‌باشد. همچنین، محاسبات مغناطیسی نشان داد که گشتاور مغناطیسی کل ترکیب مقدار نزدیک به صفر دارد که مهر تأییدی بر طبیعت آنتی‌فرومغناطیسی ماده است. تحلیل گشتاورهای مغناطیسی جزئی بیانگر آن است که اتم‌های آهن با ممان حدود $3/84$ مگنتون بوهر، عامل اصلی رفتار آنتی‌فرومغناطیس هستند و اتم‌های غیرمغناطیسی اکسیژن نیز به دلیل پدیده هیبریداسیون مداری، دارای گشتاورهای مغناطیسی القایی ناچیزی می‌باشند.

۵- مراجع

- [1] Tatarchuk, T., Bououdina, M., Vijaya, J.J., Kennedy, L.J., 2017. Spinel ferrite nanoparticles: Synthesis, crystal structure, properties, and perspective applications. *Nanoscale Research Letters* 12, 1–26.
- [2] Manikandan, A., Kennedy, L.J., Bououdina, M., Vijaya, J.J., 2014. Structural, optical and magnetic properties of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles prepared by microwave combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 349, 249–258.
- [3] Melo Quintero, J.J., Rodríguez Torres, C.E., Errico, L.A., 2018. Ab initio calculation of structural, electronic and magnetic properties and hyperfine parameters at the Fe sites of pristine $ZnFe_2O_4$. *Journal of Alloys and Compounds* 741, 746–755.
- [4] Hohenberg, P., Kohn, W., 1964. Inhomogeneous Electron gas. *Physical Review* 136, B864.
- [5] Alrashdi, A.O., Munir, H.B., Ahmad, R.A., Fadhali, M.M., Afaq, A., Bakar, A., Abdallah, S.A.O., 2023. First-principles calculations to investigate structural, electronic and magnetic anisotropy energy of $ZnFe_2O_4$ spinel ferrite for spintronics applications. *Chemical Physics* 575, 112024.
- [6] Soliman, S., Elfalaky, A., Fecher, G.H., Felser, C., 2011. Electronic structure calculations for $ZnFe_2O_4$. *Physical Review B* 83, 085205.
- [7] Fritsch, D., 2018. Electronic and optical properties of spinel zinc ferrite: ab initio hybrid functional calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter* 30, 095502.
- [8] Jasso-Terán, R.A., Cortés-Hernández, D.A., Sánchez-Fuentes, H.J., Reyes-Rodríguez, P.Y., de-León-Prado, L.E., Gil-Mata, L.J., 2017. Synthesis, characterization and hemolysis studies of $Zn_{(1-x)}Ca_xFe_2O_4$ ferrites synthesized by sol-gel for hyperthermia treatment applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 427, 241–244.
- [9] Idrissi, L., Tahiri, N., El Bounagui, O., Ez-Zahraouy, H., 2021. Theoretical investigation of physical properties of the spinel $ZnFe_2O_4$ compound: Ab-initio calculation. *Phase Transitions* 94, 134–146.
- [10] Cheng, C., 2008. Long-range antiferromagnetic interactions in $ZnFe_2O_4$ and $CdFe_2O_4$: density functional theory calculations. *Physical Review B* 78, 132403.

ساخت نانوکامپوزیت اکسیدگرافن/نیکل به روش الکترواکسیداسیون و بررسی اثر غلظت

بر خواص ساختاری و مغناطیسی آن

زینب اسکندری مقدم، صبا موسیوند*

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه لرستان، خرم آباد، لرستان، ایران

*corresponding author's E-mail, Mosivand.S@lu.ac.ir

چکیده

با پیشرفت فناوری، تولید مواد نوین با خواص فیزیکی و شیمیایی بهبود یافته، به‌ویژه موادی با استحکام بالا و وزن کم، مورد توجه قرار گرفته است. در این میان، نانوکامپوزیت‌ها به دلیل داشتن تقویت‌کننده‌هایی در ابعاد نانو، از سطح تماس بالا و خواص متمایزی نسبت به میکروکامپوزیت‌ها برخوردارند. گرافن به عنوان یک ساختار دوبعدی با رسانایی بالا و نانوذرات نیکل با ویژگی‌های مغناطیسی، ترکیبی مؤثر برای تولید نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی فراهم می‌آورند. روش الکترواکسیداسیون، به دلیل سادگی، هزینه پایین و قابلیت کنترل شرایط، روشی مناسب برای سنتز این ترکیبات محسوب می‌شود. هدف از این پژوهش، بررسی تأثیر پارامتر غلظت محلول بر خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت اکسیدگرافن/نیکل می‌باشد. در این مطالعه، نانوکامپوزیت‌های اکسیدگرافن/نیکل با استفاده از روش الکترواکسیداسیون و در غلظت‌های متفاوت محلول الکترولیت (۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۷۵ مولار) سنتز شدند. به منظور بررسی ساختار و خواص فیزیکی و مغناطیسی نمونه‌ها، آزمون‌های XRD، SEM، AAS، FTIR و VSM مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که تغییرات غلظت محلول الکترولیت، تأثیر مستقیمی بر خواص ساختاری، مغناطیسی نانوکامپوزیت اکسیدگرافن/نیکل (GO/Ni) دارند. آنالیز XRD بیانگر افزایش میزان بلورینگی، ظهور فازهای جدید نیکل و تشکیل فاز نیکل اگزالات در غلظت‌های مختلف بود. طیف‌سنجی FT-IR و تصاویر SEM/EDX نیز افزایش تشکیل پیوندهای نیکل-اکسیژن، رشد بلورهای نیکل، افزایش زبری سطح و ایجاد ساختارهای متراکم‌تر و ناهمگن‌تر را با تغییر غلظت الکترولیت تأیید کردند. آزمون مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی (VSM) نشان داد که رابطه‌ای غیرخطی میان غلظت نیکل و ویژگی‌های مغناطیسی برقرار است که خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت قابل تنظیم و بهینه‌سازی است. این پژوهش نشان داد که با استفاده از روش الکترواکسیداسیون و با تنظیم غلظت محلول، می‌توان خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت اکسیدگرافن/نیکل را به‌طور مؤثری کنترل کرد و تغییرات غلظت نقش کلیدی در کنترل ساختار بلوری، مورفولوژی سطح و خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت‌های GO/Ni داشته است.

کلیدواژه‌ها: روش الکترواکسیداسیون، نانوکامپوزیت اکسیدگرافن/نیکل، خواص مغناطیسی، ساختار بلوری

Fabrication of graphene oxide/nickel nanocomposite by electrooxidation method and investigation of concentration on its structural and magnetic properties

zeinab , Eskandari Moghadam ; Saba, Mosivand*

Physics Department, Faculty of Basic Sciences, Lorestan University, Khorram-Abad, Lorestan, Iran

*Corresponding author e-mail: Mosivand.S@lu.ac.ir

Abstract

With the advancement of technology, the development of novel materials with enhanced physical and chemical properties—especially those with high strength and low weight—has attracted significant attention. Among these, nanocomposites have emerged as promising candidates due to the presence of nanoscale reinforcements, which offer a high surface area and distinct properties compared to microcomposites. Graphene, as a two-dimensional structure with excellent conductivity, combined with nickel nanoparticles exhibiting magnetic properties, provides an effective combination for the fabrication of magnetic nanocomposites. Among various synthesis techniques,

electrooxidation is considered a suitable method due to its simplicity, low cost, and controllability. The aim of this study is to investigate the effect of synthesis parameters, including applied electrolyte concentration, on the magnetic properties of graphene oxide/nickel nanocomposites. In this study, graphene oxide/nickel nanocomposites were synthesized using the electrooxidation method at various applied electrolyte concentrations (0.05, 0.1, and 0.75 M). To investigate the structural, physical, and magnetic properties of the samples, various characterization techniques including X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and vibrating sample magnetometry (VSM) were employed. XRD analysis indicated an increase in crystallinity, the appearance of new nickel phases, and the formation of nickel oxalate phases at different concentrations. FT-IR spectroscopy and SEM/EDX images also confirmed the increase in nickel-oxygen bond formation, nickel crystal growth, increased surface roughness and the creation of denser and more heterogeneous structures with increasing electrolyte concentration. Vibrating sample magnetometry (VSM) test showed There is a nonlinear relationship between nickel concentration and magnetic properties. This research showed that using the electrooxidation method and by adjusting the solution concentration, the magnetic properties of graphene oxide/nickel nanocomposites can be effectively controlled, and concentration changes played a key role in controlling the crystal structure, surface morphology, and magnetic properties of GO/Ni nanocomposites.

Keywords: Electrooxidation method, graphene/nickel oxide nanocomposite, magnetic properties, crystal structure

۱- مقدمه

مواد نانوکامپوزیتی خصوصیات منحصر به فردی را ارائه می‌دهند که به‌طور منطقی از اندازه کوچک، سطح وسیع و البته از تعامل سطحی بین فازها ناشی می‌شود. از پتانسیل فوق‌العاده معمول آن‌ها به منظور افزایش پتانسیل بیولوژیکی بسیاری از داروها، مواد بیولوژیکی و کاتالیزورها استفاده شده است [۱]. گرافن به خاطر ویژگی‌های برجسته مکانیکی، الکتریکی و حرارتی‌اش، به عنوان یک ماده امیدوارکننده برای نانوکامپوزیت‌ها شناخته می‌شود [۲]. از سوی دیگر، نیکل (Ni) به عنوان یک فلز فرومغناطیس با خواص مغناطیسی قابل تنظیم و پایداری شیمیایی مطلوب، گزینه‌ای مناسب برای توسعه نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی مبتنی بر GO محسوب می‌شود [۳]. در میان روش‌های مختلف سنتز، الکترواکسیداسیون به عنوان روشی ساده، کم‌هزینه و قابل کنترل، امکان رسوب مستقیم نانوذرات نیکل بر روی زیرلایه‌های رسانا را فراهم می‌سازد. یکی از پارامترهای مؤثر در این فرآیند، غلظت الکترولیت است که نقش اساسی در کنترل نرخ رشد، بلورینگی، مورفولوژی سطح و در نهایت خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت‌های حاصل ایفا می‌کند. تغییر غلظت می‌تواند منجر به اصلاح ریزساختار، بهبود پراکندگی نانوذرات و افزایش برهم‌کنش بین فاز نیکل و بستر اکسید گرافن شود. در این مطالعه نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی GO/Ni به روش الکترواکسیداسیون سنتز شده و تأثیر غلظت بر ساختار بلوری، مورفولوژی سطح و رفتار مغناطیسی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج این پژوهش می‌تواند دیدگاه مناسبی برای طراحی و بهینه‌سازی نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی با خواص قابل تنظیم از طریق کنترل پارامترهای الکتروشیمیایی فراهم کند [۴].

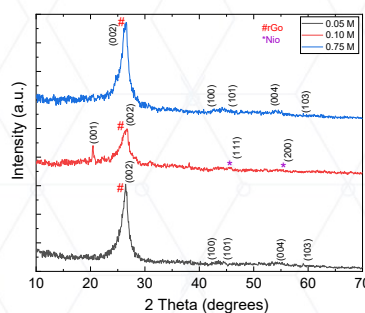
۲- مواد و روش‌ها

در این تحقیق، با استفاده از روش الکترو اکسیداسیون که در آن دو صفحه یکی از جنس آهن به عنوان کاتد و دیگری گرافن به عنوان آنود مورد استفاده قرار گرفته، نانو کامپوزیت اکسید گرافن/ نیکل تولید شد. سولفات نیکل هفت‌آبه ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) در آب دیونیزه به حجم ۲۰۰ ml به کار رفت و فرآیند الکترواکسیداسیون در غلظت‌های ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۷۵ و به مدت ۳۵ دقیقه با اعمال ولتاژ ثابت ۲۰ v در شرایط محیطی انجام شد. پس از تولید، نمونه‌ها چندین بار با آب دیونیزه شسته و در دمای اتاق خشک شدند. نمونه‌ها برای بررسی ویژگی‌های ساختاری، مورفولوژیکی و مغناطیسی آماده شدند. ساختار بلوری و فازها با پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شد، گروه‌های عاملی و پیوندهای شیمیایی با (FTIR) تحلیل گردید.

مورفولوژی و توزیع عنصری با میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به EDS مطالعه شد و خواص مغناطیسی نمونه‌ها با (VSM) اندازه‌گیری گردید.

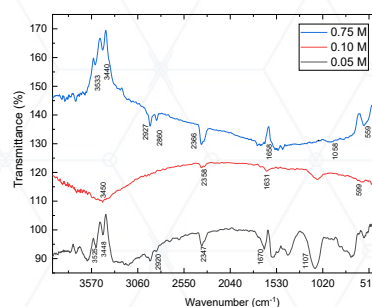
۳- بحث

۳-۱- تحلیل XRD: پیک کربن در شکل ۱ پیک پهن در حوالی زاویه $2\theta \approx 26^\circ$ که مربوط به صفحه‌ی (۰۰۲) گرافیت با شماره استاندارد (JCPD 00-008-0415) است، در تمامی نمونه‌ها مشاهده می‌شود و نشان‌دهنده حضور اکسید گرافن کاهش‌یافته (rGO) در ساختار نهایی است [۵].



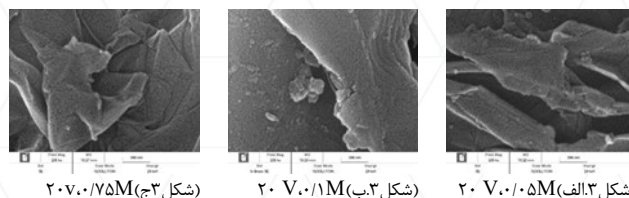
(شکل ۱). نمودار XRD برای غلظت‌های ۰/۷۵، ۰/۱۰، ۰/۰۵ M

۳-۲- تحلیل FT-IR: آنالیز FTIR نانوکامپوزیت GO/Ni در بازه $4000-400\text{ cm}^{-1}$ حضور هم‌زمان گروه‌های عاملی گرافن اکسید و ترکیبات نیکل را تأیید می‌کند. باند پهن حدود 3400 cm^{-1} به گروه‌های -OH، [۶] باند $1740-1720\text{ cm}^{-1}$ به گروه کربونیل (C=O) [۷] و باندهای $1640-1620\text{ cm}^{-1}$ ، $1350-1230$ و $1080-1020$ به ارتعاشات -OH/C=C، اپوکسی (C-O-C) و آلکسی (C-O) مربوط بوده و حفظ ساختار GO را نشان می‌دهند. در ناحیه پایین‌تر از 700 cm^{-1} ، باندهایی مشاهده می‌شوند که مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Ni-O هستند. این باندها حضور نانوذرات نیکل یا نیکل اکسید در کامپوزیت را تأیید می‌کنند. مکان قرارگیری این باندها معمولاً در حدود $600-500\text{ cm}^{-1}$ است و با ساختار بلوری NiO تطابق دارد [۸]. در برخی نمونه‌ها، باندهای اضافی در ناحیه حدود $450-420\text{ cm}^{-1}$ نیز ظاهر شده‌اند که می‌تواند به حضور فازهای هیدراته نیکل مانند $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ اشاره داشته باشد [۹]. جابه‌جایی و کاهش شدت برخی باندهای GO نیز بیانگر برهم‌کنش یون‌های Ni^{2+} با گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار سطح گرافن است که تشکیل موفق نانوکامپوزیت GO/Ni را تأیید می‌کند (شکل ۲).

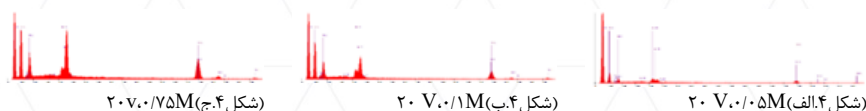


(شکل ۲). نمودار FT-IR برای غلظت‌های ۰/۷۵، ۰/۱۰، ۰/۰۵ M

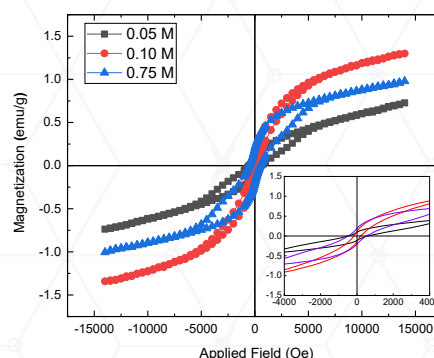
۳-۳- تحلیل SEM: باتوجه به شکل ۳ در غلظت‌های (۰/۵ و ۰/۷۵) مولار در ۲۰ ولت، سطح دچار زبری و ناهمواری‌های بیشتری شده و تجمعات بلوری به صورت آشکارتر ظاهر شده‌اند این رفتار را می‌توان به افزایش یون‌های فعال در محلول و افزایش سرعت واکنش نسبت داد که منجر به رشد ناهمگون ساختارها شده است. این ناهمواری احتمالاً ناشی از توزیع یکنواخت نانوذرات NiO بر سطح GO است که موجب افزایش فعالیت سطحی می‌گردد [۱۰].



در تمامی نمونه‌ها، پیک‌های مشخصی مربوط به عناصر اصلی C، O، Ni مشاهده می‌شود. طیف‌های EDX در تمامی نمونه‌ها حضور عنصر نیکل (Ni) را به عنوان عنصر اصلی تأیید می‌کند. همچنین پیک‌های مربوط به اکسیژن (O) در برخی نمونه‌ها نشان‌دهنده احتمال تشکیل لایه‌های نیکل اکسید NiO یا Ni(OH)_2 در کنار فلز نیکل است (شکل ۴).



۳-۴- تحلیل VSM: مقایسه مستقیم منحنی‌ها در شکل ۵ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت از ۰/۰۵M به ۰/۱M، روند صعودی آشکاری در مقدار مغناطش اشباع وجود دارد؛ اما افزایش بیشتر غلظت تا ۰/۷۵M نه تنها بهبود بیشتری ایجاد نکرده بلکه کاهش محسوسی را سبب شده است. این موضوع نشان می‌دهد که رابطه‌ای غیرخطی میان غلظت نیکل و ویژگی‌های مغناطیسی برقرار است و تنها در یک بازه مشخص می‌توان به شرایط بهینه دست یافت. به طور کلی، نتایج حاکی از آن است که غلظت ۰/۱M شرایط ایده‌آلی برای دستیابی به بیشترین مقدار مغناطش در نانوکامپوزیت اکسید گرافن/نیکل تحت ولتاژ ۲۰ ولت فراهم می‌آورد و این غلظت می‌تواند به عنوان نقطه بهینه برای سنتز در نظر گرفته شود.



(شکل ۵) VSM برای غلظت‌های ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۷۵ مولار

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیت اکسید گرافن/نیکل با موفقیت به روش الکترواکسیداسیون سنتز شد و نتایج نشان داد که غلظت الکترولیت نقش مهمی در ساختار، مورفولوژی و خواص مغناطیسی آن دارند. آنالیزهای XRD و FT-IR تشکیل فازهای بلوری نیکل، حضور گروه‌های عاملی GO و پیوندهای Ni-O را تأیید کرده و برهم‌کنش مؤثر میان نیکل و بستر گرافن اکسید را نشان دادند. تصاویر SEM و آنالیز EDX

نیز تغییر مورفولوژی و رشد نانوذرات نیکل با تغییر پارامترهای فرآیند را آشکار ساختند. بررسی‌های مغناطیسی (VSM) نشان می‌دهد غلظت محلول تأثیر قوی بر افزایش مغناطش اشباع دارد و تایید کننده رفتار مغناطیسی نرم در غلظت‌های بالا است. در مجموع، این مطالعه نشان می‌دهد که کنترل شرایط الکترواکسیداسیون روشی مؤثر برای تنظیم خواص ساختاری و مغناطیسی نانوکامپوزیت GO/Ni است.

۵- تقدیر و تشکر

از تمامی کسانی که در این پژوهش مرا یاری نمودن به ویژه از دانشگاه لرستان بخاطر تجهیزات و حمایت مالی سپاس گذارم.

۶- مراجع

- [۱] ایرانشاهی، س.، ۱۴۰۰. ساخت نانوکامپوزیت اکسیدگرافن/کبالت به روش الکترواکسیداسیون و بررسی اثر ولتاژ بر خواص ساختاری و مغناطیسی آن، دانشگاه لرستان، ۱۵۴ صفحه.
- [2] Asif Iqbal, Md.; Sakib, N.; Lqbal, P.; Nuruzzaman, D.; "Graphene-based nanocomposites and their fabrication, mechanical properties and applications", Materialia, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100815>.
- [3] Inkson, B.J.; "Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods", woodhead publishing, p.p.17-43, 2016 .
- [۴] اسکندری مقدم، ز.، ۱۴۰۴. ساخت نانوکامپوزیت اکسیدگرافن/نیکل به روش الکترواکسیداسیون و بررسی اثر ولتاژ بر خواص ساختاری و مغناطیسی آن، دانشگاه لرستان، ۱۳۰ صفحه.
- [5] International Centre for Diffraction Data. (2001). Graphene Oxide (GO), JCPDS Card No. 00-041-1487. Powder Diffraction File.
- [6] Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. (2005). Spectrometric identification of organic compounds (7th ed.). Wiley.
- [7] Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. Chemical Society Reviews, 39(1), 228–240. <https://doi.org/10.1039/B917103G>
- [8] Biesinger, M. C., Payne, B. P., Grosvenor, A. P., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., & Smart, R. S. C. (2009). Surface analysis of Ni and NiO using XPS and FTIR. Surface and Interface Analysis, 41(4), 324–332. <https://doi.org/10.1002/sia.3026>.
- [9] Socrates, G. (2001). Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts (3rd ed.). Wiley.
- [10] Manikandan, V., Elancheran, R., Revathi, P., Vanitha, U., Suganya, P., & Krishnasamy, K. (2021). Synthesis, characterization, photocatalytic and electrochemical studies of reduced graphene oxide doped nickel oxide nanocomposites. Asian Journal of Chemistry, 33(2), 411-422.

مطالعه اصول اولیه خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی فریت اسپینلی منیزیم

سید مجتبی علوی‌صدر*

*گروه علوم پایه، دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند

smojtaba.alavisadr@birjandut.ac.ir

چکیده

خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی فریت اسپینلی منیزیم تحت نظریه تابعی چگالی با تقریب GGA بررسی شدند. نتایج نشان می‌دهند که از بین پیکربندی‌های مغناطیسی متفاوت شامل فرومغناطیس، آنتی فرومغناطیس و غیرمغناطیس، حالت پایه فریت منیزیم دارای نظم فرومغناطیس با ثابت شبکه تعادلی ۸/۱۶۲۶ آنگستروم است. نتایج چگالی حالت‌های الکترونی و ساختار نواری نشان می‌دهند که ماده دارای طبیعت نیمه-فلزی با داشتن خاصیت مغناطیسی است و در نوار اسپین بالا شکاف انرژی از مرتبه ۱/۲۵ الکترون ولت، اطراف تراز فرمی مشاهده می‌شود. نتایج به دست آمده در توافق بسیار خوبی با مقدار تجربی گزارش شده برای این ترکیب دارد. تحلیل چگالی بار الکترونی نشان می‌دهد بین اتم‌های Fe و O که تشکیل خوشه‌های ۸ وجهی می‌دهند، پیوند کووالانسی مشهود است. نتایج در مجموع نشان می‌دهد که این ترکیب می‌تواند مناسب استفاده در قطعات اسپینترونیک باشد.

کلیدواژه‌ها: نظریه تابعی چگالی، فریت اسپینلی، ساختار الکترونی، مغناطیس

First-Principles Study of the Structural, Electronic and Magnetic Properties of Magnesium Spinel Ferrite

Seyyed Mojtaba Alavisadr*

* Department of Basic Sciences, Birjand University of Technology, Birjand

smojtaba.alavisadr@birjandut.ac.ir

Abstract

The structural, electronic and magnetic properties of magnesium spinel ferrite were investigated under density functional theory with GGA approximation. The results show that among the different magnetic configurations including ferromagnetism, antiferromagnetism and non-magnetism, the ground state of magnesium ferrite has ferromagnetic order with an equilibrium lattice constant of 8.1626 Å. The results of the electronic density of states and band structure show that the material has a half-metallic nature with magnetic properties and in the high spin band an energy gap of the order of 1.25 eV is observed around the Fermi level. The obtained results are in very good agreement with the experimental value reported for this compound. The electron charge density analysis shows that the covalent bonding is evident between the Fe and O atoms that form octahedral clusters. The results overall indicate that this compound can be suitable for use in spintronic devices.

Keywords: Density functional theory (DFT), Spinel Ferrite, Electronic structure, Magnetism

۱- مقدمه

فریت منیزیم ($MgFe_2O_4$) یکی از مهمترین مواد با ساختار اسپینل است که می‌توان آن را به عنوان نیمه‌هادی طبقه‌بندی کرد که می‌تواند در زمینه‌های مختلفی مانند هایپرترمیا، مواد آند، حسگر، فوتوکاتالیست و حذف یون فلزی مورد استفاده قرار داد. علاوه بر سهولت تهیه و هزینه کم، این ماده مقاومت بالایی دارد، تلفات دی‌الکتریک و مغناطیسی کمی از خود نشان می‌دهد. یون منیزیم Mg^{+2} دیامغناطیس است و فلز منیزیم هزینه کم و پایداری بالایی دارد [۱، ۲]. فریت های اسپینلی با فرمول کلی AB_2O_4 در ساختار بلوری مکعبی با گروه فضایی $Fd3-m$ متبلور می‌شوند. اسپینل‌ها را می‌توان بر اساس اشغال یون‌های فلزی در مکان‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی به اسپینل معمولی و اسپینل معکوس طبقه‌بندی کرد. در اسپینل معمولی، ۸ کاتیون دو ظرفیتی مکان‌های چهاروجهی و هر شانزده کاتیون سه ظرفیتی مکان‌های هشت‌وجهی را اشغال می‌کنند [۳، ۴]. در اسپینل معکوس، ۱۶ مکان هشت‌وجهی به طور مساوی بین ۸ کاتیون دو ظرفیتی و ۸ کاتیون سه ظرفیتی تقسیم شده‌اند، در حالی که ۸ کاتیون سه ظرفیتی باقی‌مانده مکان‌های چهاروجهی را اشغال کرده‌اند. اکثر مطالعات روی $MgFe_2O_4$ بر بخش تجربی متمرکز شده‌اند، در حالی که تعداد کمی از آنها به بخش نظری علاقه‌مند هستند [۵]. Hassan و همکارانش [۶] گزارش داده‌اند که $MgFe_2O_4$ دارای ساختار مکعبی از نوع اسپینل معمولی است و یک ماده نیمه‌رسانای مغناطیسی نرم از نوع n است. با این حال در مطالعه نظری آن‌ها، ثابت شبکه به دست آمده تفاوت بسیار زیادی با مقدار تجربی دارد و مقایسه‌ای بین نتایج خود با سایر مطالعات انجام شده بر روی این ترکیب انجام نداده است. در جدیدترین پژوهش نظری انجام شده [۱] که با روش شبه پتانسیل صورت گرفته است، مشخص شد که فریت منیزیم می‌تواند یک نامزد بالقوه برای حوزه مواد فوتوکاتالیستی نیز باشد. با این حال مطالعه آن‌ها، تحلیل چگالی بار الکترونی را که ابزار مهمی برای توصیف پیوند شیمیایی بین اتم‌ها است، ارائه نکرد. بر این اساس، در این مطالعه خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی ترکیب $MgFe_2O_4$ با استفاده از نظریه تابعی چگالی بررسی شده است.

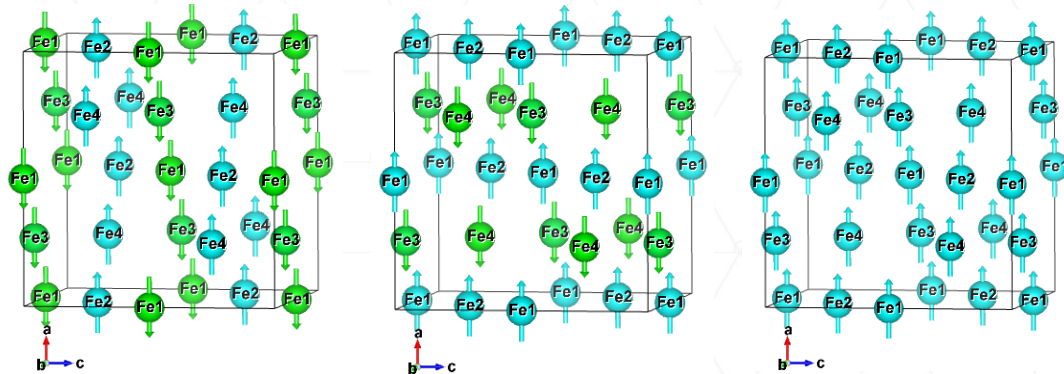
۲- روش محاسباتی

محاسبات نظریه تابعی چگالی (DFT) برای بررسی ترکیب $MgFe_2O_4$ ، بر مبنای روش امواج تخت بهبود یافته خطی شده پتانسیل کامل با استفاده از بسته محاسباتی WIEN2k انجام شد که جز یکی از دقیق‌ترین روش‌های مطالعه ساختار نواری جامدات است [۷]. برای پتانسیل همبستگی-تبادلی، از تقریب شیب تعمیم یافته GGA-PBE استفاده شد [۸]. مقادیر شعاع کره‌های مافین-تین برای اتم‌های Mg ، Fe و O به ترتیب برابر $۱٫۷۳$ ، $۲٫۰۲$ و $۱٫۷۳$ بوهر انتخاب شد. برای محاسبه انتگرال‌ها در منطقه اول بریلوئن، از یک مش‌بندی شامل ۲۵۰۰ نقطه k استفاده شد. مقادیر بهینه برای پارامترهای $R_{mt} \times K_{max}$ و G_{max} با استفاده از ملاک همگرایی انرژی به ترتیب برابر ۹ و ۱۴ انتخاب شدند. محاسبات خودسازگار، تا رسیدن به ملاک همگرایی همزمان انرژی و بار $۱۰^{-۵}$ ریدبرگ و $۱۰^{-۴}$ الکترون ادامه یافت.

۳- نتایج و بحث

ساختار اسپینل نرمال فریت منیزیم در ساختار بلوری مکعبی با گروه فضایی $Fd-3m$ متبلور می‌شود. اتم‌های منیزیم، آهن و اکسیژن به ترتیب در موقعیت‌های $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ، $(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$ و (u, u, u) قرار دارند که در آن مقدار پارامتر داخلی u با استفاده از روش کمینه‌سازی نیروهای وارد بر اتم‌ها برابر $۰٫۲۶۱$ برآورد شد. برای به دست آوردن حالت پایه این ترکیب، پیکربندی‌های مختلف شامل حالت‌های غیرمغناطیسی، فرومغناطیسی، و آنتی فرومغناطیسی (شامل دو نوع ۱ و ۲) که در شکل ۱ نشان داده شده‌اند، شبیه‌سازی شد. برای درک بهتر اتم‌های آهن با برچسب‌های ۱ تا ۴ مشخص شده‌اند. در حالت فرومغناطیسی، گشتاور مغناطیسی همه اتم‌های آهن با یکدیگر همسو است. در حالت آنتی فرومغناطیسی نوع ۱، گشتاور مغناطیسی اتم‌های آهن با برچسب ۱ و ۲ پادموازی با آهن ۳ و ۴ است. در حالت آنتی فرومغناطیسی نوع ۲، گشتاور مغناطیسی اتم‌های آهن با برچسب ۱ و ۳ پادموازی با آهن ۲ و ۴ است. مقادیر ثابت شبکه تعادلی، مدول حجمی و انرژی کمینه متناظر با آن، از طریق برازش با معادله حالت مورناگون [۹] استخراج شد که در جدول ۱ ارائه شده است. چنان‌که مشاهده می‌شود، حالت پایه متعلق به حالت فرومغناطیسی با ثابت شبکه $۸٫۱۶۲۶$ آنگستروم است که در توافق خوبی با نتایج گزارش شده در جدول ۱ دارد. شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) شبیه‌سازی شده مربوط به هندسه بهینه ساختار اسپینل نرمال فریت منیزیم را با استفاده از نرم افزار VESTA نشان می‌دهد. بالاترین شدت قله متناظر با زاویه 2θ حدود ۳۶ درجه مربوط به صفحه بلوری (۳۱۱) مشاهده می‌شود.

چنان‌که مشاهده می‌شود قله‌های حاصل از پراش پرتو ایکس به‌دست آمده با نتایج کارت JCPDS شماره ۷۳-۱۹۶۴ همخوانی بسیار خوبی دارد. مقدار فاصله بین صفحات d_{hkl} متناظر با صفحات با اندیس میلر (۳۱۱) برابر ۲/۴۶۱۱ آنگستروم به دست آمد.

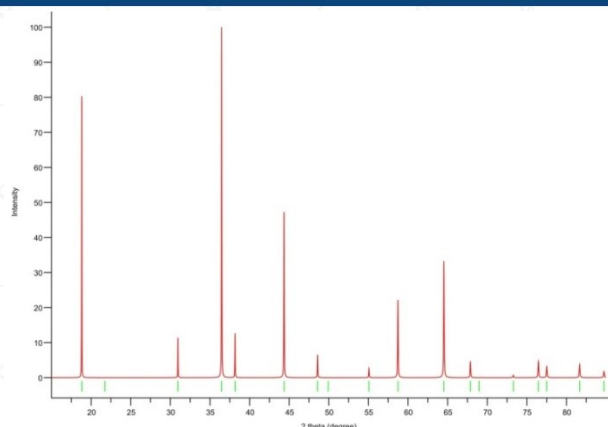


شکل ۱. شبیه سازی حالت فرومغناطیس (تصویر راست)، آنتی فرومغناطیس نوع ۱ (تصویر وسط)، و آنتی فرومغناطیس نوع ۲ (تصویر چپ)، فریت منیزیم اسپینلی.

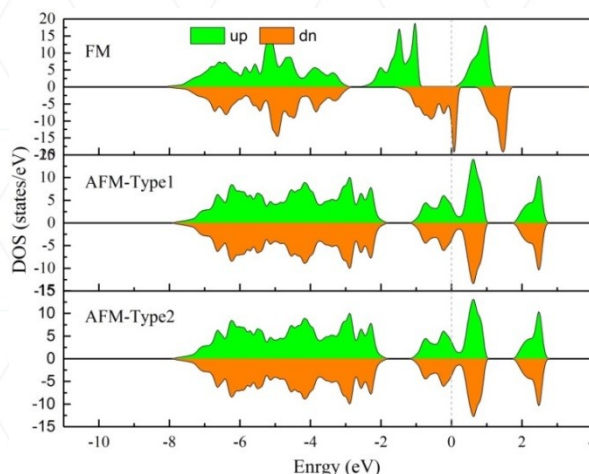
برای کمک به درک ویژگی ساختار الکترونیکی یک ماده، مطالعه چگالی حالت‌های الکترونی (DOS) آن به همراه بررسی ساختار نواری می‌تواند مفید باشد. شکل ۳ منحنی چگالی حالت‌های الکترونی کل ماده را برای حالت فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس نوع ۱ و ۲ نشان می‌دهد. مقادیر مثبت (منفی) روی محور γ متعلق به کانال اسپینی بالا (پایین) است. همچنین تراز انرژی فرمی با مقدار انرژی صفر مشخص شده است. چنان‌که مشاهده می‌شود برای حالت فرومغناطیسی ناهم‌ارزی واضح کانال‌های اسپینی بالا و پایین در کل بازه انرژی مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده قطبش اسپینی قوی ماده در این حالت است. برای کانال اسپین بالا ماده خاصیت نیمه رسانایی و برای کانال اسپین پایین خصلت فلزی نشان می‌دهد و بنابراین رسانش الکترونی عمدتاً توسط یک کانال اسپینی انجام می‌شود. در نتیجه، ماده دارای خاصیت نیمه-فلزی است که مناسب اهداف اسپینترونیک است.

جدول ۱. مقادیر ثابت شبکه، مدول حجمی، و انرژی متناظر با حالت تعادلی برای فریت منیزیم. مقادیر به دست آمده توسط دیگران نیز برای مقایسه ارائه شده است.

حالت	$a(\text{\AA})$	$B(\text{GPa})$	$E(\text{Ry})$
غیرمغناطیسی	۸٫۱۵۴۷	۲۱۲	-۱۲۱۸۸٫۱۸۶۱
فرومغناطیسی	۸٫۱۶۲۶	۲۰۱	-۱۲۱۸۸٫۳۰۶۳
آنتی فرومغناطیس نوع ۱	۸٫۱۷۶۶	۱۹۳	-۱۲۱۸۸٫۲۷۱۸۰
آنتی فرومغناطیس نوع ۲	۸٫۱۷۶۶	۱۹۳	-۱۲۱۸۸٫۲۷۱۸۰
نتایج تجربی دیگران	۸٫۳۵۲ [۱۰]	-	-
نتایج نظری دیگران	۸٫۲۱۱۹ [۱۰] و ۸٫۷۱ [۵]	۲۰۷ [۱۰] و ۱۲۵	-۱۲۱۷۳٫۳۸۲۹ [۱۰]



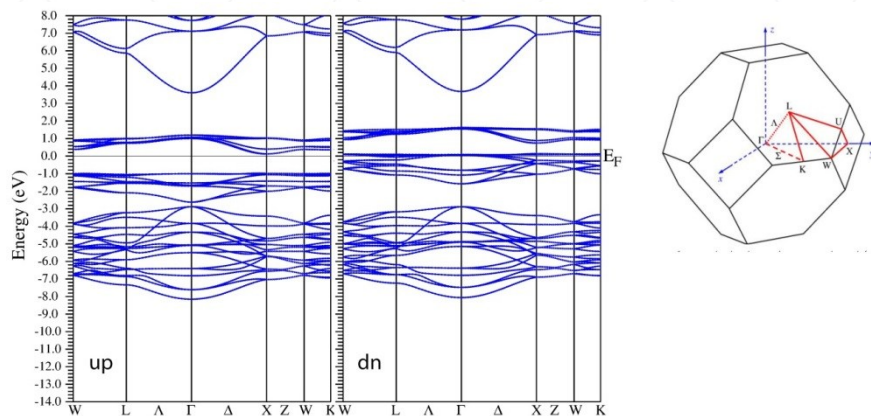
شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس محاسباتی فریت منیزیم با استفاده از نرم افزار VESTA.



شکل ۳. چگالی حالت‌های الکترونی کل فریت منیزیم در حالت‌های فرومغناطیسی و آنتی فرومغناطیسی.

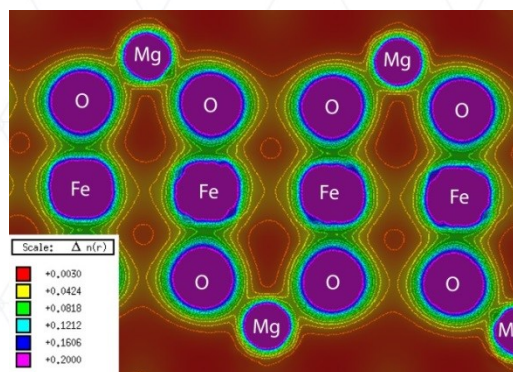
نتایج تحلیل چگالی حالت‌های الکترونی جزئی که در اینجا ارائه نشده است، آشکار کرد که در ناحیه نوار ظرفیت (تقریباً از ۸- الکترون ولت تا تراز فرمی) هیبریدشدگی بین اوربیتال‌های d اتم‌های Fe با حالت‌های p اتم‌های Mg و O وجود دارد. برای حالت‌های آنتی فرومغناطیسی نوع ۱ و ۲، نمودارها بسیار شبیه یکدیگر هستند. در این حالت‌ها، کانال‌های اسپینی بالا و پایین، تصویر آینه‌ای یکدیگر هستند و در نتیجه انتظار می‌رود ماده هیچ گشتاور مغناطیسی خالصی نداشته باشد. همچنین برای این حالت‌ها، سهم چگالی حالت‌های الکترونی در تراز فرمی مخالف صفر است و در نتیجه ماده در این فاز مغناطیسی رفتار فلزی از خود به نمایش می‌گذارد. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که تنها فاز فرومغناطیسی، به عنوان حالت پایه این ماده، می‌تواند گزینه مناسبی برای استفاده در قطعات اسپینترونیک باشد. شکل ۴ طیف ساختارهای نواری را برای کانال اسپین بالا و پایین در امتداد جهت‌های تقارن بالا از اولین منطقه بریلوین نشان می‌دهد. صفر انرژی به عنوان تراز فرمی در نظر گرفته شده است. در دمای صفر مطلق، حالت‌های زیر تراز فرمی اشغال شده، و حالت‌های بالای تراز فرمی اشغال نشده هستند. چنان‌که ملاحظه می‌شود حالت‌های ظرفیت در نوار اسپین پایین تراز فرمی را قطع می‌کنند در حالی که نوار اسپین بالا تراز فرمی را قطع نمی‌کند. برای این حالت، لبه بالایی نوار ظرفیت و لبه پایینی نوار رسانش در نقطه X به فاصله شکاف انرژی از مرتبه ۱٫۲۵ الکترون ولت از یکدیگر جدا شده‌اند. این مقدار در توافق نسبتاً خوبی با مقدار تجربی (در گستره انرژی ۱/۶ تا ۲/۰ الکترون ولت [۴]) و مقدار تئوری (۱/۵۱۹ الکترون ولت [۱]) به دست آمده برای گاف انرژی فریت منیزیم است. در منحنی ساختار نواری، نوارهای جایگزیده در گستره انرژی ۸- تا ۳- الکترون ولت، عمدتاً متعلق به حالت‌های p اتم اکسیژن است و نوارهای بعدی که کمتر جایگزیده هستند، عمدتاً شامل حالت‌های d اتم آهن است. توزیع چگالی بار الکترونی ابزار مهمی است که اطلاعات مفیدی در مورد پیوند شیمیایی ارائه می‌دهد. برای این منظور، توزیع فضایی چگالی بار الکترون‌های ظرفیت محاسبه شده از توابع موج همگرای میدان خودسازگار برای صفحه

کریستالوگرافی (۱۱۱) در شکل ۵ نشان داده شده است. توزیع دویعدی چگالی بار الکترونی و شدت آن با استفاده از خطوط کانتر در بازه‌ای از ۰.۰۰۳۰ تا ۰.۲۰۰۰ $e/\text{\AA}^3$ و با گام ۰.۰۳۹۴ با کد محاسباتی Wien2k محاسبه و توسط نرم‌افزار XCrystDen ترسیم شده است. در گوشه این شکل، شدت چگالی بار در مقیاس حرارتی نشان داده شده است که در آن رنگ‌های قرمز و بنفش به ترتیب شدت کم و زیاد را نشان می‌دهند.



شکل ۴ ساختار نواری قطبیده اسپینی حالت پایه فریت منیزیم.

چنان‌که مشاهده می‌شود بین اتم‌های Fe و O که تشکیل خوشه‌های ۸ وجهی می‌دهند، پیوند کوالانسی مشهود است. همچنین بین اتم‌های Mg و O که تشکیل خوشه‌های ۴ وجهی می‌دهند، پیوند کوالانسی ضعیف‌تری مشاهده می‌شود که به سبب همپوشانی اوربیتال O-p با Mg-p است. در ناحیه بین جایگاهی (مناطق به رنگ قرمز در ناحیه بین اتم‌ها) شدت چگالی الکترونی ضعیف نسبتاً یکنواخت است.



شکل ۵. چگالی بار الکترونی حالت پایه فریت منیزیم در صفحه کریستالوگرافی [۱۱۱].

بررسی خواص مغناطیسی ترکیب فریت منیزیم در حالت پایه نشان داد که سهم گشتاور مغناطیسی اتم‌های منیزیم (μ_{Mg})، آهن (μ_{Fe}) و اکسیژن (μ_{O}) به ترتیب برابر ۰.۰۰۰، ۰.۴۹۳ و -۰.۰۰۲ مگنتون بوهر است و سهم ناحیه بین جایگاهی (μ_{int}) برابر ۰.۰۴۱ مگنتون بوهر بر واحد فرمول است. بر این اساس، گشتاور مغناطیسی اسپینی کل (μ_{total}) از رابطه $\mu_{\text{total}} = \mu_{\text{Mg}} + 2\mu_{\text{Fe}} + 4\mu_{\text{O}} + \mu_{\text{int}} = 2.000 \mu_{\text{B}}$ محاسبه شد. مقدار به‌دست آمده برای گشتاور مغناطیسی اسپینی کل فریت منیزیم برابر ۲.۰۰۰ مگنتون بوهر بر واحد فرمول محاسبه شد. سهم عمده در گشتاور مغناطیسی اسپینی کل مربوط به اتم آهن است. گشتاورهای مغناطیسی ناچیز مشاهده شده در مکان اتم اکسیژن و در ناحیه بین جایگاهی، به سبب قطبش اسپینی ناشی از هیبریداسیون حالات Fe-3d با حالت‌های O-2p است.

۴- نتیجه‌گیری

نظریه تابعی چگالی (DFT) که در کد WIEN2k پیاده‌سازی شده است، برای بررسی خواص ساختاری، الکترونی، و مغناطیسی فریت اسپینل MgFe_2O_4 استفاده شد. برای بررسی خواص ساختاری، پیکربندی‌های متفاوتی از حالت‌های غیرمغناطیسی، فرومغناطیسی، و آنتی‌فرومغناطیسی بررسی شد. در این میان، حالت فرومغناطیسی با ثابت شبکه تعادلی ۸/۱۶۲۶ آنگستروم در توافق بسیار خوبی با نتایج گزارش شده، پایدارتر از سایر حالت‌ها به‌دست آمد. تجزیه و تحلیل ساختار الکترونی، شامل چگالی حالت‌ها و نمودارهای ساختار نواری، ماهیت نیمه‌فلزی فریت منیزیم را نشان می‌دهد. شکاف نوار انرژی محاسبه‌شده در نوار اسپین بالا برابر ۱/۲۵ الکترون ولت محاسبه شد که با سایر نتایج تجربی و نظری مطابقت خوبی دارد. نمودار چگالی بار الکترونی، ماهیت کووالانسی بین پیوند Mg-O (تا حد کمتر) و Fe-O (تا حد بیشتر) را تایید کرد که با نتایج DOS مطابقت خوبی دارد. گشتاور مغناطیسی اسپینی کل برابر ۲/۰۰۰ مگنتون بوهر محاسبه شد. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که ترکیب فریت منیزیم علاوه بر استفاده در کاربردهای مرسوم، می‌تواند در دستگاه‌های اسپینترونیک نیز مورد استفاده قرار گیرد.

۵- مراجع

- [۱] Akhtar, S., et al.; 2024. A comparative DFT study of MgFe_2O_4 and MnFe_2O_4 spinel ferrites at various pressures to investigate the structural, mechanical, electronic, magnetic and optical properties for multifunctional applications. Computational and Theoretical Chemistry 1235, 114546.
- [۲] Pendyala, S. K., Thyagarajan, K., GuruSampath Kumar, A., Obulapathi, L.; 2018. Effect of Mg doping on physical properties of Zn ferrite nanoparticles. Journal of the Australian Ceramic Society 54, 467-473.
- [۳] Idrissi, L., Tahiri, N., El Bounagui, O., Ez-Zahraouy, H.; 2021. Theoretical investigation of physical properties of the spinel ZnFe_2O_4 compound: Ab-initio calculation. Phase Transitions 94, 134-146.
- [۴] Kora, H. H., Taha, M., Farghali, A. A., El-Dek, S. I.; 2020. First-Principles Study of the Geometric and Electronic Structures and Optical Properties of Vacancy Magnesium Ferrite. Metallurgical and Materials Transactions A 51, 5432-5443.
- [۵] Kora, H. H., Taha, M., Abdelwahab, A., Farghali, A. A., El-dek, S. I.; 2020. Effect of pressure on the geometric, electronic structure, elastic, and optical properties of the normal spinel MgFe_2O_4 : a first-principles study. Materials Research Express 7, 106101.
- [۶] Hassan, M., Muazzam, M., Zelai, T., Mahmood, Q., Ul Haq, B.; 2022. Computational Analysis of Structural, Electronic, Magnetic and Optical Properties of MgTM_2O_4 (TM = Fe, V) Spinel. Journal of Electronic Materials 51, 4446-4455.
- [۷] Schwarz, K., Blaha, P.; 2003. Solid state calculations using WIEN2k. Computational Materials Science 28, 259-273.
- [۸] Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M.; 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. Physical Review Letters 77, 3865-3868.
- [۹] Tyuterev, V. G., Vast, N.; 2006. Murnaghan's equation of state for the electronic ground state energy. Computational Materials Science 38, 350-353.
- [۱۰] Ali, S., Ullah, H., AlObaid, A. A., Al-Muhimeed, T. I.; 2021. Crystal field splitting, half metallic ferromagnetism, structural, mechanical and magneto-electronic properties of spinels type structure compounds MgX_2O_4 (X = Fe and Co) for spintronic applications. The European Physical Journal Plus 136, 770.

بررسی DFT+U خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی ترکیب MgFe_2O_4

سید مجتبی علوی‌صدر*

*گروه علوم پایه، دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند
smojtaba.alavisadr@birjandut.ac.ir

چکیده

در این مطالعه خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی فریت اسپینلی منیزیم به روش نظری، با استفاده از روش امواج تخت تقویت‌شده خطی با پتانسیل کامل، با در نظر گرفتن تصحیح هابارد (روش DFT+U) بررسی شدند. نتایج نشان داد که حالت پایه دارای نظم مغناطیسی با ثابت شبکه ۸/۱۶۴ آنگستروم است. بررسی ساختار نواری نشان می‌دهد که این ترکیب رفتار نیمه‌هادی با گاف انرژی در حدود ۱/۷۹ الکترون ولت نشان می‌دهد که در توافق بسیار خوبی با مقدار تجربی آن است. مقدار گشتاور مغناطیسی کل بر واحد فرمول برابر ۱۰/۰۰ مگنتون بوهر محاسبه شد. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که این ترکیب برای اهداف فوتوکاتالیستی نیز مناسب باشد.

کلیدواژه‌ها: معادلات کوهن-شم، ساختار بلوری، ساختار نواری، خواص مغناطیسی.

A DFT+U investigation of the structural, electronic and magnetic properties of MgFe_2O_4 compound

Seyyed Mojtaba Alavisadr*

* Department of Basic Sciences, Birjand University of Technology, Birjand
smojtaba.alavisadr@birjandut.ac.ir

Abstract

In this study, the structural, electronic and magnetic properties of magnesium spinel ferrite were investigated theoretically using Full Potential Linearized Augmented Plane-Wave (FP-LAPW), taking into account the Hubbard correction (DFT+U method). The results showed that the ground state has magnetic order with a lattice constant of 8.164 Å. The band structure study shows that this compound exhibits semiconductor behavior with an energy gap of about 1.79 eV, which is in very good agreement with its experimental value. The total magnetic moment per formula unit was calculated to be 10.00 magneton Bohr. The results of this study indicate that this compound is also suitable for photocatalytic purposes.

Keywords: Kohn-sham's equations, Crystal Structure, Band Structure, Magnetic properties.

۱- مقدمه

در طول دهه‌های گذشته، اکسیدهای اسپینلی برای بررسی خواص آنها برای کاربردهای جدید و نوظهور در دستگاه‌های الکترونیکی، مغناطیسی، مغناطیسی-نوری و حسگری سنتز شده‌اند. این مواد به دسته‌ای از مواد اکسیدی تعلق دارند که به دلیل خواص فیزیکی، شیمیایی و ترموالکتریک جذاب خود، همواره مورد توجه محققان بوده‌اند. اکسیدهای اسپینل با فرمول شیمیایی عمومی AB_2O_4 که اکسیدهای فلزی سه‌تایی نیز نامیده می‌شوند، دارای ساختار اسپینل مکعبی با وجوه مرکزدار (fcc) پیچیده هستند. A و B بسته به خنثی‌سازی بار، کاتیون‌های دو ظرفیتی یا سه ظرفیتی را نشان می‌دهند [۱]. در ساختار اسپینل آن‌ها، چهار یون اکسیژن در مجاورت کاتیون A تشکیل چهاروجهی AO_4 (موقعیت تتراهدرال T) و کاتیون B با شش یون اکسیژن تشکیل هشت وجهی BO_6 (موقعیت اکتاهدرال O) را می‌دهند (شکل ۱). در این خانواده، فریت‌های اسپینل MFe_2O_4 به دلیل عملکرد عملکردی استثنایی خود در طیف وسیعی از کاربردها، از جمله لوازم الکترونیکی، حسگرهای زیستی، دستگاه‌های زیست‌پزشکی و انرژی، توجه قابل توجهی را در فناوری مدرن به خود جلب کرده‌اند [۲]. این فریت‌های اسپینل را می‌توان بر اساس چیدمان کاتیون‌ها در جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی به سه نوع متمایز، نرمال، معکوس و مختلط طبقه‌بندی کرد. در ساختار اسپینل نرمال، کاتیون‌های M^{+2} و Fe^{+3} به ترتیب جایگاه‌های T و O را اشغال می‌کنند. در ساختار اسپینل معکوس، با این حال، کاتیون‌های M^{+2} فقط جایگاه‌های O را اشغال می‌کنند، در حالی که کاتیون‌های Fe^{+3} به طور مساوی بین جایگاه‌های O و T توزیع شده‌اند. در این میان، فریت منیزیم ($MgFe_2O_4$) یکی از مواد نیمه‌هادی نوع n با ساختار اسپینل با شکاف نواری مستقیم در حدود ۱/۹ الکترون ولت است که می‌تواند به طور مؤثر در زمینه‌های مختلف، از جمله حسگرها، هاپرترمیا، حذف یون فلزی، مواد آند، و فوتوکاتالیست‌ها مورد استفاده قرار گیرد. اکثر مطالعات روی $MgFe_2O_4$ بر بخش تجربی متمرکز شده‌اند، در حالی که تعداد کمی از آنها به بخش نظری علاقه‌مند هستند [۳]. در جدیدترین پژوهش نظری انجام شده [۴] مشخص شد که فریت منیزیم می‌تواند یک نامزد بالقوه برای حوزه مواد فوتوکاتالیستی نیز باشد. بر این اساس، در این مطالعه خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی ترکیب $MgFe_2O_4$ با استفاده از نظریه تابعی چگالی DFT با در نظر گرفتن تصحیح هابارد (روش DFT+U) بررسی شده است.

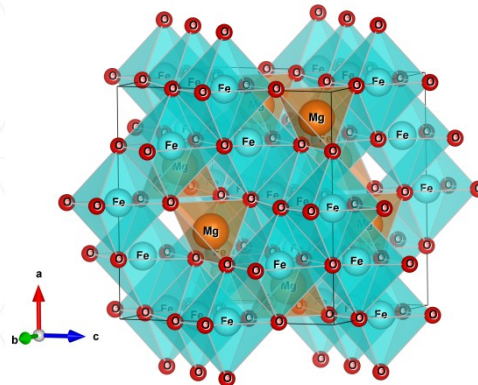
۲- روش محاسباتی

محاسبات اصول اولیه برای فریت منیزیم ($MgFe_2O_4$)، با استفاده از روش موج تخت تقویت‌شده خطی با پتانسیل کامل مبتنی بر نظریه تابعی چگالی (DFT) و با استفاده از بسته محاسباتی WIEN2k انجام شده است. در طول محاسبات، شعاع‌های کره‌های مافین-تین (R_{MT}) اتمی با فرض عدم همپوشانی با یکدیگر، برای اتم‌های Mg، Fe و O به ترتیب برابر ۱،۷۳، ۲،۰۲ و ۱،۷۳ بوهر انتخاب شد. پارامتر $R_{MT} \times K_{max}$ برابر با ۸ تنظیم شد که در آن R_{MT} کوچکترین شعاع کره‌های مافین-تین در سلول واحد و K_{max} بیشترین مقدار بردار موج است. همچنین پارامتر G_{max} (بزرگترین بردار در بسط فوریه چگالی بار) برابر ۱۲ انتخاب شد. برای محاسبه انتگرال‌ها در منطقه اول بریلوئن، از یک مش‌بندی شامل ۳۰۰۰ نقطه k استفاده شد. برای پتانسیل همبستگی-تبادلی، از تقریب شیب تعمیم یافته با در نظر گرفتن تصحیح هابارد (GGA-PBE+U) [۵] استفاده شد. مقدار پارامتر هابارد U برای اتم آهن با استفاده از روش مادن-نواک [۶] برابر ۳.۲ الکترون ولت محاسبه و اعمال شد. همچنین از اثرات اسپین-مدار صرف نظر شد.

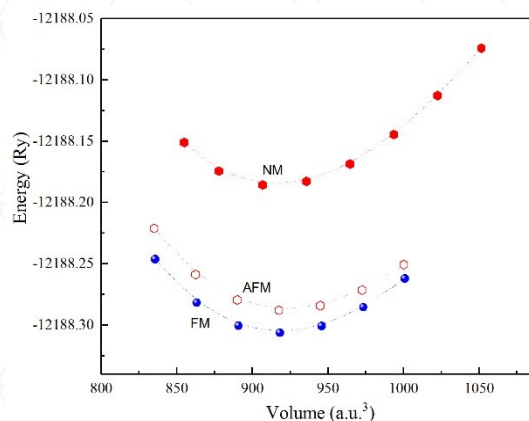
۳- نتایج و بحث

خواص الکترونیکی و مغناطیسی هر سیستم بلوری به شدت به ساختار بلوری و ترکیب شیمیایی آن بستگی دارد. بنابراین، ضروری است که ابتدا ساختار بلوری را قبل از مطالعه سایر خواص مورد بحث قرار دهیم. شکل ۱ ساختار اسپینل نرمال فریت منیزیم با گروه فضایی $Fd-3m$ را نشان می‌دهد. در این ساختار اتم‌های Mg و Fe به ترتیب در مکان‌های چهاروجهی و هشت وجهی قرار دارند که از طریق اتم‌های اکسیژن مجاورشان تشکیل هندسه‌های چهاروجهی و هشت وجهی می‌دهند. برای به دست آوردن حالت پایه این ترکیب، انرژی پیکربندی-های مختلف شامل حالت‌های غیرمغناطیسی، فرومغناطیسی، و آنتی فرومغناطیسی بر حسب تغییرات حجم سلول واحد محاسبه (شکل ۲) و از طریق برازش با معادله حالت مورناگون [۷] پارترهای تعادلی محاسبه شدند. نتایج شکل ۲ نشان می‌دهد حالت پایه متناظر با حالت

فرومغناطیسی با ثابت شبکه ۸۱۶۴ آنگستروم است که در توافق خوبی با مقدار تجربی ۸۱۳۵۲ آنگستروم [۸] دارد. در ادامه، تمرکز خود را بر روی حالت پایه (حالت فرومغناطیسی) معطوف می‌کنیم.

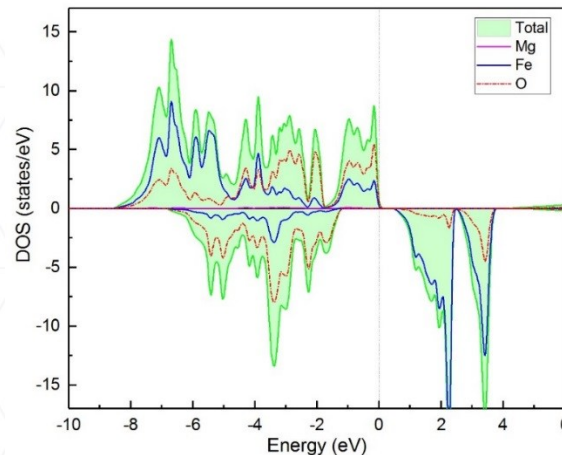


شکل ۱. ساختاری بلوری فریت منیزیم اسپینلی نرمال با استفاده از نرم افزار VESTA.

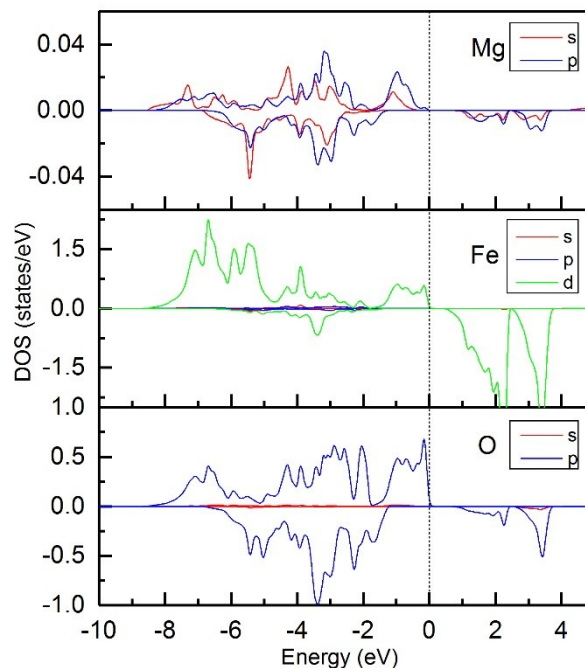


شکل ۲. تغییرات انرژی کل بر حسب تغییرات حجم برای فریت منیزیم اسپینلی در حالت‌های غیرمغناطیسی، فرومغناطیسی و آنتی فرومغناطیسی.

شکل ۳ چگالی حالت‌های الکترونی کل (TDOS) و سهم اتم‌های سازنده را برای کانال‌های اسپین بالا و پایین حالت پایه فریت منیزیم نشان می‌دهد. به صورت کلی این کمیت اطلاعاتی در مورد توزیع حالت‌های انرژی موجود برای الکترون‌ها در یک ماده جامد ارائه می‌دهد. صفر انرژی متناظر با تراز انرژی فرمی E_F است. واضح است که نمودارهای این دو کانال‌های اسپینی تصویر آینه‌ای یکدیگر نیستند و شکافتگی تبادلی قابل ملاحظه‌ای مشاهده می‌شود که مویید داشتن خصلت مغناطیسی قابل توجه برای این ماده است. برای هر دو کانال اسپینی تراز فرمی از طریق یک گاف انرژی حالت‌های اشغال شده را از اشغال نشده جدا می‌کند و انتظار می‌رود ماده خصلت نیمه‌رسانایی از خود به نمایش بگذارد که به نتایج تجربی نیز سازگار است. با توجه به نمودار چگالی حالت‌های الکترونی جزئی PDOS (شکل ۴)، برای حالت‌های اشغال شده زیر تراز فرمی، سهم عمده در نمودار TDOS متعلق به اتم‌های اکسیژن (عمدتاً اوربیتال p) و سپس اتم‌های آهن (عمدتاً اوربیتال d) است. با این حال، برای کانال اسپین بالا، در گستره انرژی ۵- تا ۹- الکترون ولت، سهم اتم آهن بیشتر از اکسیژن است. با توجه به نمودار PDOS، هیبریدشدگی بین حالت‌های Fe-d با حالت‌های p اتم‌های اکسیژن و منیزیم نیز قابل ملاحظه است.

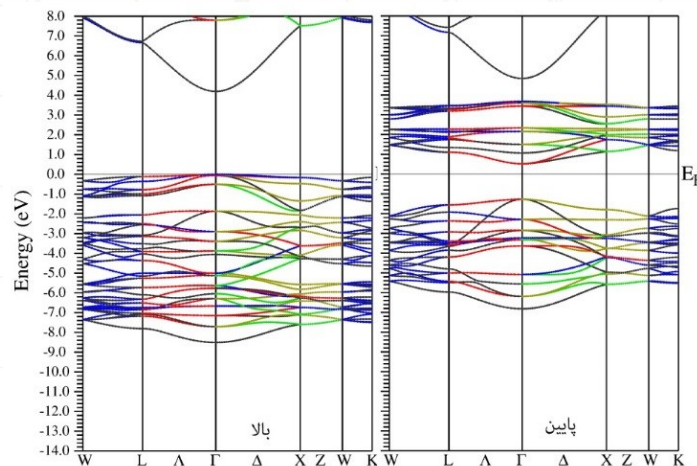


شکل ۳. چگالی حالت‌های الکترونی کل فریت منیزیم به همراه سهم چگالی حالت‌های الکترونی کل اتم‌های سازنده.



شکل ۴. چگالی حالت‌های الکترونی جزئی برای اتم‌های سازنده فریت منیزیم.

شکل ۵ ساختار نواری قطبیده اسپینی را برای حالت پایه فریت منیزیم نشان می‌دهد. تراز فرمی در این شکل‌ها به صورت مبدا انرژی (صفر انرژی) در نظر گرفته شده است. بر طبق تابع توزیع فرمی-دیراک که بیانگر احتمال اشغال تراز با انرژی E است، حالت‌های زیر تراز فرمی اشغال شده و حالت‌های بالای تراز فرمی اشغال نشده هستند. برای نوار اسپینی بالا، گاف انرژی در حدود 4.20 الکترون ولت مشاهده می‌شود که فاصله تراز فرمی تا لبه پایینی نوار رسانش در نقطه گاما (Γ) است. اما برای نوار اسپین پایین، لبه بالایی نوار ظرفیت در انرژی -1.25 و لبه پایینی نوار رسانش در انرژی 0.54 قرار دارد و در نتیجه مقدار گاف انرژی به دست آمده برابر 1.79 الکترون ولت به دست می‌آید. این مقدار در توافق بسیار خوبی با مقدار تجربی (گستره انرژی $1/6$ تا $2/0$ الکترون ولت [۹] و مقادیر تئوری $1/63$ [۹] و $1/52$ [۴] الکترون ولت به دست آمده توسط دیگران برای گاف انرژی فریت منیزیم است. اینکه مقادیر گاف نواری فریت منیزیم کمتر از شکاف نواری 3.2 الکترون ولت ترکیب TiO_2 (یک فوتوکاتالیست بسیار رایج) است، این ماده را می‌تواند به عنوان گزینه‌ای برای اهداف فوتوکاتالیستی تبدیل کند.



شکل ۵. ساختار نواری اسپین پایین (شکل راست) و بالا (شکل چپ) برای حالت پایه فریت منیزیم.

جدول ۱ مقادیر گشتاورهای مغناطیسی کل را به همراه سهم اتم‌های سازنده و سهم ناحیه بین جایگاهی برای حالت پایه فریت منیزیم ارائه می‌دهد. مقدار به‌دست آمده برای گشتاور مغناطیسی اسپینی کل فریت منیزیم بر واحد فرمول برابر ۱۰/۰۰ مگنتون بوهر محاسبه شد که با مقدار گزارش شده ۹/۹۸ مگنتون بوهر بر واحد فرمول [۳] (با استفاده از روش شبه پتانسیل و کد محاسباتی CASTEP) در توافق بسیار خوب است. بررسی سهم اتم‌های مختلف نشان می‌دهد که سهم عمده در گشتاور مغناطیسی اسپینی کل مربوط به اتم آهن است و اتم آهن با گشتاور مغناطیسی به بزرگی ۲/۰۷ مگنتون بوهر بر واحد فرمول منشأ اصلی بروز خاصیت مغناطیسی در این ماده است. بعد از آن، سهم عمده در گشتاور مغناطیسی مربوط به ناحیه بین جایگاهی و سپس اتم‌های اکسیژن و منیزیم است. منشأ سهم مغناطیسی در ناحیه بین جایگاهی و در مکان اتم‌های اکسیژن و منیزیم، هیبریداسیون بین حالت‌های d اتم آهن، با حالت‌های p اتم‌های اکسیژن و منیزیم است که پیش از این در بخش تحلیل نمودار چگالی حالت‌های الکترونی بررسی شد.

جدول ۲: گشتاورهای مغناطیسی اسپینی کل و جزئی (بر حسب مگنتون بوهر) برای حالت پایه فریت منیزیم.

کل	منیزیم	آهن	اکسیژن	بین جایگاهی
۱۰/۰۰	۰/۰۱	۲/۰۷	۰/۱۷	۰/۳۸

۴- نتیجه‌گیری

تصحیح هابارد در نظریه تابعی چگالی (روش DFT+U) که در کد WIEN2k پیاده‌سازی شده است، برای بررسی خواص ساختاری، الکترونی، و مغناطیسی فریت اسپینل $MgFe_2O_4$ استفاده شد. نتایج نشان می‌دهد که حالت پایه دارای نظم فرومغناطیسی با گشتاور مغناطیسی ۱۰/۰۰ مگنتون بوهر و پارامتر شبکه ۸/۱۶۴ آنگستروم است. بررسی نمودارهای چگالی حالت‌های الکترونی و ساختار نواری نشان می‌دهد که هم نوار اسپین بالا و هم نوار اسپین پایین خلصت نیمه‌رسانایی نشان می‌دهند. مقدار گاف انرژی از نوع مستقیم برابر ۱/۷۹ الکترون ولت محاسبه شد که کمتر از مقدار به‌دست آمده برای ترکیب TiO_2 که یک فوتوکاتالیست مشهور است، به دست آمد. در نتیجه، می‌توان انتظار داشت فریت اسپینل $MgFe_2O_4$ در کنار کاربردهای متداول، برای اهداف فوتوکاتالیستی نیز مناسب باشد.

مراجع

- [۱] Akbar, M. S., et al.; 2023. First-principles calculations to investigate the structural, electronic, magnetic and thermoelectric properties of ARh_2O_4 ($A = Co, Ni, Cu, Zn$) oxides. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 572, 170604.
- [۲] Arshad, S., et al.; 2024. Structural, mechanical, electronic and optical properties of MFe_2O_4 ($M=Zn, Cu, Si$) ferrites for electrochemical, photocatalytic and optoelectronic applications. Journal of Solid State Chemistry 330, 124504.

- [۳] Kora, H. H., Taha, M., Abdelwahab, A., Farghali, A. A., El-dek, S. I.; 2020. Effect of pressure on the geometric, electronic structure, elastic, and optical properties of the normal spinel MgFe_2O_4 : a first-principles study. *Materials Research Express* 7, 106101.
- [۴] Akhtar, S., et al. ۲۰۲۴ ; A comparative DFT study of MgFe_2O_4 and MnFe_2O_4 spinel ferrites at various pressures to investigate the structural, mechanical, electronic, magnetic and optical properties for multifunctional applications. *Computational and Theoretical Chemistry* 1235 , ۱۱۴۵۴۶.
- [۵] Anisimov, V. I., Aryasetiawan, F., Lichtenstein, A. I.; 1997. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method. *Journal of Physics: Condensed Matter* 9, 767-808.
- [۶] Madsen ,G. K. H., Novák, P.; 2005. Charge order in magnetite. An LDA+U study. *Europhysics Letters* 69, 777.
- [۷] Tyuterev, V. G., Vast, N.; 2006. Murnaghan's equation of state for the electronic ground state energy. *Computational Materials Science* 38, 350-353.
- [۸] Ali, S., Ullah, H., AlObaid, A. A., Al-Muhimeed, T. I.; 2021. Crystal field splitting, half metallic ferromagnetism, structural, mechanical and magneto-electronic properties of spinels type structure compounds MgX_2O_4 ($X = \text{Fe}$ and Co) for spintronic applications. *The European Physical Journal Plus* 136, 770.
- [۹] Kora, H. H., Taha, M., Farghali, A. A., El-Dek, S. I.; 2020. First-Principles Study of the Geometric and Electronic Structures and Optical Properties of Vacancy Magnesium Ferrite. *Metallurgical and Materials Transactions A* 51, 5432-5443.

تنظیم تخلخل و گاف انرژی کربن‌های مشتق‌شده از پوست پسته از طریق راهبردهای مختلف فعال‌سازی به‌منظور تجزیه نوری کارآمد

مجتبی البوغیش^{۱*}، احمد قلی‌زاده^۱، صدف بشیرخان^۲

۱- دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

۲- دانشکده مهندسی ساخت و تولید، آزمایشگاه کلیدی فناوری‌های آزمایش برای فرآیندهای تولید، وزارت آموزش و پرورش، دانشگاه جنوب غربی
علم و فناوری، میانینگ ۶۲۱۰۱۰، چین

چکیده

کربن‌های فعال از زیست‌توده پوست پسته با استفاده از روش‌های فعال‌سازی فیزیکی (CO_2) و شیمیایی (KOH ، H_3PO_4 و ZnCl_2) تهیه شدند و ویژگی‌های ساختاری، نوری و فوتوکاتالیستی آن‌ها به‌صورت مقایسه‌ای بررسی شد. روش فعال‌سازی تأثیر قابل توجهی بر سطح ویژه، تخلخل و گاف انرژی نوری داشت. فعال‌سازی شیمیایی، به‌ویژه با KOH و ZnCl_2 ، ساختارهای سلسله‌مراتبی میکرو-مزموتخلخل با سطح ویژه بالا ($750-975 \text{ m}^2/\text{g}$) و گاف انرژی کاهش‌یافته ($2.95-2.74 \text{ eV}$) ایجاد کرد که جذب نور مرئی و ظرفیت جذب را بهبود بخشید. آزمون فوتوکاتالیستی متیلن بلو نشان داد که نمونه AC-ZnCl_2 بیشترین بازده را دارد و تقریباً کل رنگ را (۹۸٪) حذف می‌کند و بالاترین ثابت سرعت ظاهری ($k = 0.0498 \text{ min}^{-1}$) را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهند که فعال‌سازی شیمیایی، به‌ویژه با ZnCl_2 ، خواص ساختاری و نوری کربن‌های فعال مشتق‌شده از زیست‌توده را بهینه کرده و عملکرد فوتوکاتالیستی قابل توجهی تحت نور مرئی ارائه می‌دهد، که آن‌ها را برای کاربردهای تصفیه محیط‌زیست مناسب می‌سازد.

کلیدواژه‌ها: کربن فعال؛ فعال‌سازی شیمیایی و فیزیکی؛ پوست پسته؛ گاف انرژی؛ فعالیت فوتوکاتالیستی.

Tailoring Porosity and Band Gap of Pistachio Shell-Derived Carbons via Different Activation Strategies for Efficient Photodegradation

Mojtaba Alboghobeish^{1*}, Ahmad Gholizadeh¹, , Sadaf Bashirkhan²

1. School of Physics, Damghan University, Damghan, Iran

2. School of Manufacturing Science and Engineering, Key Laboratory of Testing Technology for
Manufacturing

Process, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

Abstract

Activated carbons were prepared from pistachio shell biomass using physical (CO_2) and chemical (H_3PO_4 , KOH , and ZnCl_2) activation methods, and their structural, optical, and photocatalytic properties were comparatively investigated. The activation strategy had a significant effect on the specific surface area, porosity, and optical band gap. Chemical activation, particularly with KOH and ZnCl_2 , produced hierarchical micro-mesoporous structures with high specific surface areas ($750-975 \text{ m}^2/\text{g}$) and reduced band gaps ($2.95-2.74 \text{ eV}$), enhancing visible-light absorption and adsorption capacity. Photocatalytic tests on methylene blue showed that the AC-ZnCl_2 sample exhibited the highest efficiency, achieving nearly complete dye removal (98%) and the highest apparent rate constant ($k = 0.0498 \text{ min}^{-1}$). These results indicate that chemical activation, especially with ZnCl_2 , effectively optimizes the structural and optical properties of biomass-derived activated carbons, leading to significantly improve photocatalytic performance under visible light, making them promising for environmental remediation applications.

Keywords: Activated carbon; Chemical and physical activation; Pistachio shells; Band gap; Photocatalytic activity.

۱- مقدمه

رنگ‌های مصنوعی از آلاینده‌های پایدار و خطرناک فاضلاب‌های صنعتی، به‌ویژه در صنایع نساجی و چاپ هستند که حذف کامل آن‌ها با روش‌های متداول تصفیه امکان‌پذیر نیست. در این میان، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته و به‌ویژه فوتوکاتالیست‌ها به‌عنوان روشی مؤثر برای تخریب آلاینده‌های آلی مورد توجه قرار گرفته‌اند. با این حال، فوتوکاتالیست‌های متداول مانند TiO_2 و ZnO به دلیل گاف نواری وسیع و بازترکیب سریع حامل‌های بار، کارایی محدودی تحت نور مرئی دارند. کربن فعال به‌عنوان یک جاذب و هم‌کاتالیست کارآمد [۱]، به دلیل سطح ویژه بالا، تخلخل سلسله‌مراتبی و ویژگی‌های الکترونیکی مناسب، می‌تواند جذب رنگ و انتقال بار را بهبود بخشد. به‌ویژه، کربن‌های فعال مشتق‌شده از زیست‌توده به دلیل فراوانی، هزینه کم و قابلیت تنظیم ساختار، گزینه‌ای جذاب برای کاربردهای زیست‌محیطی هستند [۲]. روش فعال‌سازی نقش کلیدی در تعیین خواص ساختاری و نوری کربن فعال دارد؛ به‌طوری‌که فعال‌سازی شیمیایی نسبت به فعال‌سازی فیزیکی منجر به توسعه بهتر تخلخل و بهبود پاسخ نوری می‌شود. در این پژوهش، کربن‌های فعال تهیه‌شده از پوست پسته با مسیرهای مختلف فعال‌سازی بررسی شده و نشان داده می‌شود که فعال‌سازی شیمیایی، به‌ویژه با ZnCl_2 ، موجب بهبود قابل توجه عملکرد فوتوکاتالیستی تحت نور مرئی می‌گردد [۳].

۲- مواد و روش‌ها

اسید فسفریک (H_3PO_4)، هیدروکسید پتاسیم (KOH) و کلرید روی (ZnCl_2) از شرکت Merck آلمان تهیه شدند. در تمام مراحل سنتز و شست‌وشو از آب مقطر استفاده شد و کلیه مواد شیمیایی بدون خالص‌سازی اضافی به کار رفتند. برای تهیه پیش‌ماده کربنی، پودر خشک‌شده پوست پسته در کوره CVD با نرخ گرمایش $10^\circ\text{C}/\text{min}$ تا 600°C حرارت داده شد و به‌مدت ۳ ساعت تحت جریان بخار نگه‌داری گردید. کربن حاصل که به‌عنوان پیش‌ماده استفاده شد، **C-Pure** نام‌گذاری شد. چهار مسیر فعال‌سازی شامل فعال‌سازی شیمیایی با KOH ، ZnCl_2 و H_3PO_4 و فعال‌سازی فیزیکی با CO_2 برای تهیه کربن‌های فعال انتخاب شد. شرایط فعال‌سازی (نسبت آغشته‌سازی، دما، زمان و اتمسفر) بر اساس گزارش‌های پیشین و ویژگی‌های پوست پسته تنظیم گردید. در فعال‌سازی با KOH ، نمونه C-Pure با محلول KOH در نسبت وزنی ۱:۲ آغشته و پس از خشک‌کردن در 100°C ، در کوره CVD ابتدا تا 300°C و سپس تا 700°C حرارت‌دهی شد. عملیات در اتمسفر N_2 انجام گرفت و در مرحله ایزوترمال 700°C جریان CO_2 اعمال شد. نمونه پس از شست‌وشو با آب مقطر و محلول HCl و خشک‌کردن، **AC-KOH** نام‌گذاری شد. در فعال‌سازی فیزیکی، نمونه C-Pure تحت جریان CO_2 با نرخ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ تا 800°C حرارت داده شد و به‌مدت ۹۰ دقیقه در این دما نگه‌داری گردید. نمونه حاصل **AC-Physical** نام‌گرفت. در فعال‌سازی با

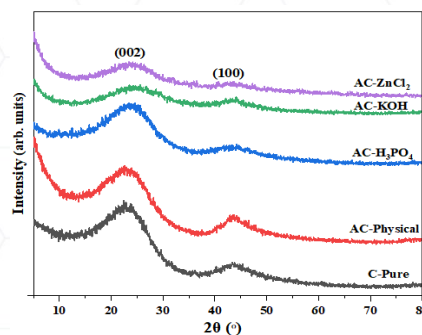
H_3PO_4 ، نمونه C-Pure با محلول اسید فسفریک در نسبت وزنی ۳:۱ آغشته و پس از ۱۲ ساعت، در کوره CVD تحت اتمسفر N_2 تا 500°C حرارت‌دهی شد و به‌مدت ۱ ساعت در این دما ثابت نگه داشته شد. پس از شست‌وشو و خشک‌کردن، نمونه **AC-H₃PO₄** به‌دست آمد. فعال‌سازی با ZnCl_2 به‌صورت تک‌مرحله‌ای انجام شد؛ بدین صورت که پودر پوست پسته با محلول ZnCl_2 در نسبت وزنی ۳:۴ آغشته، خشک و سپس در اتمسفر N_2 تا 500°C حرارت داده شد و به‌مدت ۳ ساعت در این دما نگه‌داری گردید. نمونه پس از شست‌وشو تا رسیدن به pH خنثی و خشک‌کردن نهایی، **AC-ZnCl₂** نام‌گذاری شد.

۳- بحث

۱-۳ بررسی الگوهای XRD

الگوهای XRD نمونه‌های **C-Pure**، **AC-Physical**، **AC-H₃PO₄**، **AC-KOH** و **AC-ZnCl₂** نشان‌دهنده وجود دو قله پهن در نواحی (۰۰۲) و (۱۰۰) هستند که مشخصه ساختار توربوستراتیک و ماهیت عمدتاً آمورف کربن‌های مشتق‌شده از زیست‌توده با مقدار محدودی نواحی گرافیتی می‌باشند [۴]. در نمونه **C-Pure**، موقعیت قله (۰۰۲) بیانگر فاصله بین‌لایه‌ای بالا و نظم

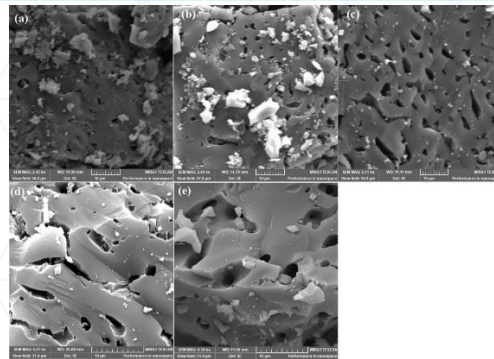
ساختاری پایین است که برای کربن‌های لیگنوسولوزی معمول می‌باشد. با اعمال فعال‌سازی، قله (۰۰۲) به سمت زوایای بالاتر ۲θ جابه‌جا شده و افزایش اندکی در پهنای قله مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده کاهش فاصله بین‌لایه‌ای و بهبود نسبی نظم لایه‌چینی صفحات کربنی است. این اثر در نمونه‌های فعال‌شده با KOH و H_3PO_4 بارزتر بوده و با افزایش درجه گرافیتی‌شدن گزارش شده در مطالعات پیشین هم‌خوانی دارد [۵]. در مقابل، نمونه $AC-ZnCl_2$ رفتار متفاوتی از خود نشان می‌دهد؛ به‌طوری‌که با وجود حفظ قله (۰۰۲)، جابه‌جایی قله (۱۰۰) به زوایای کمتر بیانگر اختلال نسبی نظم درون‌صفحه‌ای در اثر مکانیسم قالب‌دهی $ZnCl_2$ و افزایش تخلخل ساختار است [۶]. نمونه $AC-Physical$ تغییرات محدودی نسبت به کربن خام نشان می‌دهد که کارایی پایین‌تر فعال‌سازی فیزیکی در اصلاح ریزساختار کربن را تأیید می‌کند. در مجموع، نتایج XRD نشان می‌دهد که فعال‌سازی شیمیایی، به‌ویژه با KOH و H_3PO_4 ، منجر به بهبود نظم لایه‌ای کربن می‌شود، در حالی که $ZnCl_2$ عمدتاً نقش مؤثری در افزایش تخلخل از طریق اثر قالب‌دهی ایفا می‌کند.



شکل ۱ الگوهای XRD کربن‌های فعال تهیه‌شده با روش‌های مختلف فعال‌سازی

۳-۲- بررسی نتایج ریختاری نمونه‌های کربن فعال

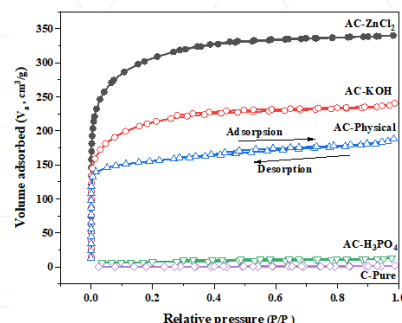
تصاویر SEM در مقیاس ۱۰ میکرومتر تغییرات ریخت‌شناسی کربن‌های مشتق‌شده از پوست پسته را به‌عنوان تابعی از مسیر فعال‌سازی نشان می‌دهند. نمونه C-Pure دارای سطحی متراکم و فشرده با حفرات قابل مشاهده اندک است که با سطح ویژه و حجم حفره بسیار پایین آن مطابقت دارد. در نمونه $AC-Physical$ ، فعال‌سازی فیزیکی با CO_2 موجب ایجاد سطحی زیر همراه با کانال‌ها و حفره‌های نیمه‌توسعه‌یافته شده است، هرچند تخلخل ایجادشده محدودتر از نمونه‌های فعال‌سازی‌شده شیمیایی می‌باشد. نمونه $AC-H_3PO_4$ حفره‌های نامنظم و تا حدی متصل را نشان می‌دهد که بیانگر تکامل محدود ساختار حفره‌ای بوده و با نقش اسید فسفریک به‌عنوان عامل اتصال‌دهنده و ایجاد سطح ویژه نسبتاً پایین سازگار است. در مقابل، نمونه $AC-KOH$ دچار خوردگی شدید ساختاری شده و شبکه‌ای به‌هم‌پیوسته از ریزحفره‌ها و چارچوب‌های کربنی نازک را نشان می‌دهد که با ساختار غالباً ریزحفره‌ای و سطح ویژه بالای آن هم‌خوانی دارد [۷]. نمونه $AC-ZnCl_2$ دارای بافتی بسیار متخلخل و اسفنج‌مانند با دهانه‌های حفره‌ای توسعه‌یافته و توزیع یکنواخت است که با بیشترین مقدار سطح ویژه و حجم کل حفره‌ها مطابقت دارد. اثر قالب‌دهی و آب‌زدایی $ZnCl_2$ به تشکیل شبکه‌ای باز و پایدار از حفره‌ها منجر شده است. به‌طور کلی، نتایج SEM هم‌راستا با داده‌های BET بوده و نشان می‌دهد که وجود ساختارهای حفره‌ای سلسله‌مراتبی و به‌هم‌پیوسته در نمونه‌های $AC-KOH$ و $AC-ZnCl_2$ عامل اصلی عملکرد برتر جذب و فوتوکاتالیستی آن‌ها می‌باشد [۸].



شکل ۲ تصاویر SEM کربن‌های فعال تهیه‌شده به روش‌های مختلف فعال‌سازی (مقیاس = ۱۰ میکرومتر): (a) C-Pure، (b) AC-H₃PO₄، (c) AC-KOH، (d) AC-ZnCl₂، (e) Physical.

۳-۳- بررسی نتایج تخلخل نمونه‌های کربن فعال

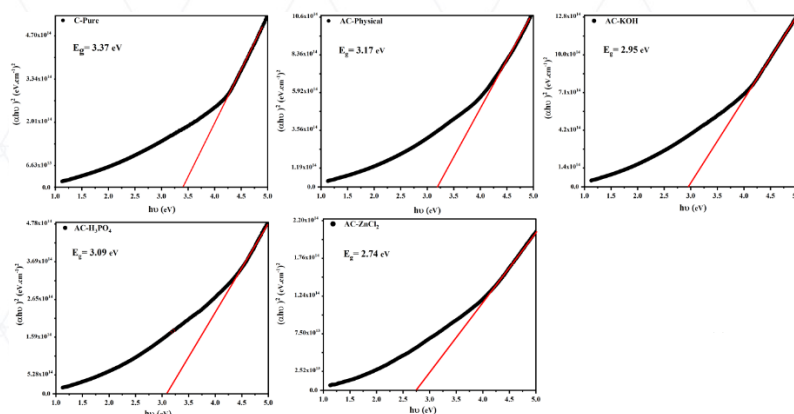
ایزوترم‌های جذب-واجذب نیتروژن نمونه‌های مختلف کربن فعال نشان می‌دهند که نمونه C-Pure دارای سطح ویژه بسیار پایین و حجم حفره ناچیز است که بیانگر ماهیت تقریباً غیرمتخلخل آن می‌باشد. پس از فعال‌سازی، تمامی نمونه‌ها ایزوترم نوع I همراه با هیستریزیس H1 را نشان می‌دهند که مشخصه حضور هم‌زمان ریزحفره‌ها و میان‌حفره‌ها و تشکیل ساختارهای شکاف‌مانند است. با تغییر مسیر فعال‌سازی، افزایش منظم سطح ویژه و حجم کل حفره مشاهده می‌شود. فعال‌سازی فیزیکی با CO₂ موجب بهبود قابل توجه ویژگی‌های بافتی نسبت به کربن خام شده و توسعه میان‌حفره‌ها را تسهیل می‌کند. با این حال، فعال‌سازی شیمیایی تأثیر قوی‌تری بر توسعه تخلخل دارد؛ به‌طوری‌که نمونه‌های AC-KOH و AC-ZnCl₂ بالاترین مقادیر سطح ویژه و حجم حفره را ارائه می‌دهند که نشان‌دهنده تشکیل شبکه‌های حفره‌ای سلسله‌مراتبی به‌خوبی توسعه‌یافته است. در مقابل، نمونه AC-H₃PO₄ دارای سطح ویژه و حجم حفره محدود بوده که بیانگر توسعه ضعیف‌تر تخلخل در این مسیر فعال‌سازی است [۹]. در مقایسه با گزارش‌های پیشین، سطح ویژه بسیار بالای نمونه AC-ZnCl₂ قابل مقایسه با کربن‌های فعال حاصل از پیش‌ماده‌های لیگنوسلولزی متداول بوده و حتی از برخی گزارش‌های مربوط به پوست پسته فراتر می‌رود [۹]. به‌طور کلی، ترتیب توسعه تخلخل به‌صورت AC-ZnCl₂ > AC-KOH > AC-Physical > AC-H₃PO₄ > C-Pure مشاهده می‌شود که نقش غالب فعال‌سازی شیمیایی را در بهبود خواص بافتی تأیید می‌کند. این نتایج با مشاهدات ریخت‌شناسی SEM نیز هم‌خوانی دارد.



شکل ۳ ایزوترم‌های جذب-واجذب نیتروژن کربن‌های فعال تهیه‌شده به روش‌های مختلف فعال‌سازی

۳-۴- محاسبه و بررسی گاف انرژی نمونه‌های کربن فعال

طیف‌های UV-Vis نمونه‌ها برای تعیین ویژگی‌های نوری ثبت شدند و گاف انرژی نوری با استفاده از روش Tauc و فرض گذار مستقیم محاسبه گردید. نمونه C-Pure بیشترین مقدار گاف انرژی را (۳/۳۷ eV) نشان می‌دهد که با کمبود نقص‌ها و سطح فعال پایین آن هم‌خوانی دارد. فعال‌سازی فیزیکی با CO₂ گاف انرژی را به ۳/۱۷ eV کاهش داد، در حالی که فعال‌سازی شیمیایی تأثیر قابل توجه‌تری دارد و به‌ویژه نمونه AC-ZnCl₂ کمترین گاف انرژی (۲/۷۴ eV) را به خود اختصاص داد. نمونه‌های AC-KOH و AC-H₃PO₄ نیز کاهش گاف انرژی محسوسی نشان می‌دهند (۲/۹ eV و ۳/۰۹). کاهش گاف انرژی عمدتاً به ایجاد نقص‌ها و تله‌های الکترونی، بی‌نظمی ساختاری و افزایش تخلخل نسبت داده می‌شود که باعث تشکیل حالت‌های میانی در گاف و انتقال لبه جذب به طول‌موج‌های بلندتر می‌گردد. این رفتار موجب بهبود جذب نور مرئی و افزایش پتانسیل فوتوکاتالیستی کربن‌های فعال‌شده شیمیایی می‌شود و با گزارش‌های پیشین مبنی بر نقش مهندسی نقص‌ها و بی‌نظمی در کاهش گاف و افزایش تحرک حامل‌های بار مطابقت دارد [۱۰].

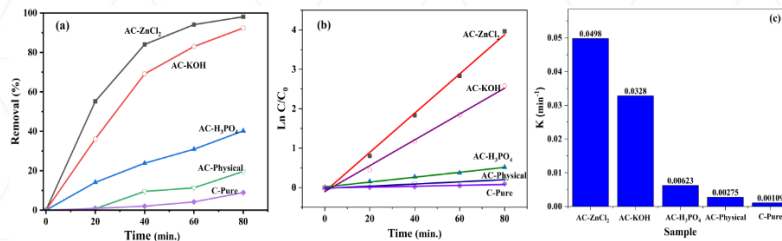


شکل ۴ نمودارهای Tauc کربن‌های فعال تهیه‌شده به روش‌های مختلف فعال‌سازی. مقادیر گاف انرژی نوری در هر نمودار مشخص شده‌اند.

۳-۵- بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های کربن فعال

فعالیت فوتوکاتالیستی متیلن بلو توسط نمونه‌های کربن فعال در دوز ثابت ۲۰ میلی گرم و تحت نور مرئی نشان داد که نمونه‌های C-Pure و AC-Physical بازده محدودی دارند (۸.۹٪ و ۱۹.۶٪ پس از ۸۰ دقیقه) که به دلیل سطح ویژه پایین و جدایش ناکارآمد حامل‌های بار است. فعال‌سازی شیمیایی موجب بهبود چشمگیر عملکرد شد؛ بازده حذف متیلن بلو پس از ۸۰ دقیقه برای AC-KOH، AC-H₃PO₄ و AC-ZnCl₂ به ترتیب ۴۲٪، ۹۲٪ و ۹۸٪ بود. ثابت سرعت شبه‌مرتب اول k نیز از min⁻¹ ۰/۰۱۰۹ برای C-Pure به ۰/۴۹۸ min⁻¹ برای AC-ZnCl₂ افزایش یافت، که نشان‌دهنده ارتقای کارایی سینتیکی و رفتار شبه‌مرتب اول در نمونه‌های فعال‌شده شیمیایی است (R² > ۰/۹۹). عملکرد ضعیف C-Pure به سطح ویژه پایین (۰/۷۰ m²/g) و گاف انرژی بزرگ ۳/۳۷ eV نسبت داده می‌شود که جذب نور و فعال‌سازی فوتوکاتالیستی را محدود می‌کنند. نمونه AC-Physical با وجود سطح ویژه بالاتر (۵۹۱/۰۸ m²/g) به دلیل نبود گروه‌های عاملی کافی و مسیرهای انتقال بار ناکارآمد، عملکرد محدودی نشان می‌دهد. نمونه AC-H₃PO₄ با سطح ویژه متوسط (۱۲/۲۶ m²/g) عملکرد متوسطی (۴۲٪) دارد که ناشی از ایجاد نقص‌ها و حالت‌های سطحی در طی فعال‌سازی اسیدی و تسهیل جدایش حامل‌های بار است. بیشترین بهبود مربوط به نمونه‌های AC-KOH و AC-ZnCl₂ است. این دو نمونه سطح ویژه بالا (۷۵۰/۹۷۵-۱۱/۵۷ m²/g)، تخلخل سلسله‌مراتبی و گاف انرژی کاهش‌یافته (۲/۲-۲۴/۹۵ eV) دارند که جذب نور مرئی و تعداد سایت‌های فعال را افزایش می‌دهد [۱۱]. در مجموع، ترکیب ویژگی‌های ساختاری (سطح ویژه و تخلخل بالا) و الکترونیکی (کاهش گاف انرژی) نشان می‌دهد که

فعال‌سازی شیمیایی، به‌ویژه با $ZnCl_2$ ، عملکرد فوتوکاتالیستی را به‌طور قابل‌توجهی بهبود می‌بخشد و از کربن خام و نمونه فعال‌شده فیزیکی برتر است.



شکل ۵ تجزیه‌ی فوتوکاتالیستی متیلن بلو تحت تابش نور مرئی در دوز ثابت کاتالیست ۲۰ میلی‌گرم برای کربن‌های فعال مختلف: (a) بازده حذف (%/), برحسب زمان تابش, (b) تغییرات $\ln(C_0/C)$ برحسب زمان, (c) ثابت‌های سرعت ظاهری (k) برای روش‌های مختلف فعال‌سازی.

۴- نتیجه‌گیری

این مطالعه نشان داد که تنظیم هدفمند مسیر فعال‌سازی، ابزاری مؤثر برای مهندسی تخلخل و گاف انرژی کربن‌های مشتق‌شده از پوست پسته است. فعال‌سازی شیمیایی، به‌ویژه با $ZnCl_2$ ، با ایجاد ساختار متخلخل سلسله‌مراتبی و کاهش گاف انرژی، جذب نور مرئی و عملکرد فوتوکاتالیستی را به‌طور چشمگیری ارتقا داد. این نتایج، پتانسیل بالای کربن‌های زیست‌پایه را برای کاربردهای پایدار تصفیه محیط‌زیست برجسته می‌کند.

۵- مراجع

- [۱] Ardila-Leal, Leidy D., et al. "A brief history of colour, the environmental impact of synthetic dyes and removal by using laccases." *Molecules* 26.13 (2021): 3813.
- [۲] Pattanayak, Dhruti Sundar, et al. "Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for dye removal: current status." *Sustainable Chemistry for the Environment* 7 (2024): 100141
- [۳] Reza, Md Sumon, et al. "Preparation of activated carbon from biomass and its' applications in water and gas purification, a review." *Arab Journal of Basic and Applied Sciences* (2020): 208-238.
- [۴] Ma, Wenjun, et al. "Microwave absorption of carbonization temperature-dependent uniform yolk-shell H-Fe₃O₄@ C microspheres." *Chemical Engineering Journal* 420 (2021): 129875
- [۵] Díaz, Bryan, et al. "Synthesis methods, properties, and modifications of biochar-based materials for wastewater treatment: a review." *Resources* 13.1 (2024): 8
- [۶] Marsh, H., and F. Rodríguez. "Reinoso. Activated Carbon." (2006): 1-506
- Al-Muhtaseb, S.A.; Ritter, J.A. (2003). Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Advanced Materials*, 15, 101-114.
- Al-Muhtaseb, S.A.; Ritter, J.A. (2003). Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Advanced Materials*, 15, 101-114.
- [۸] Nor Adilla, and Suzana Yusup. "An overview of activated carbons utilization for the post-combustion carbon dioxide capture." *Journal of CO₂ utilization* 13 (2016): 1-16.
- [۹] Yakout, S. M., and G. Sharaf El-Deen. "Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones." *Arabian journal of chemistry* 9 (2016): S1155-S1162.
- [۱۰] Tauc, J., Radu Grigorovici, and Anina Vancu. "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium." *physica status solidi (b)* 15.2 (1966): 627-637.
- [۱۱] Houas, Ammar, et al. "Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water." *Applied Catalysis B: Environmental* 31.2 (2001): 145-157.

نانوکامپوزیت‌های CoFe_2O_4 کربن فعال زیست‌پایه: اثر راهبرد فعال‌سازی بر خواص مغناطیسی، قابلیت استفاده مجدد و عملکرد فوتوکاتالیستی خورشیدی

مجتبی البوغیش^{۱*}، احمد قلی‌زاده^۱، صدف بشیرخان^۲

۱- دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

۲- دانشکده مهندسی ساخت و تولید، آزمایشگاه کلیدی فناوری‌های آزمایش برای فرآیندهای تولید، وزارت آموزش و پرورش، دانشگاه جنوب غربی

علم و فناوری، میانپانگ ۶۲۱۰۱۰، چین

alboghbeishmojtaba@gmail.com

چکیده

در این پژوهش، نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی CoFe_2O_4 کربن فعال زیست‌پایه از پوست پسته با چهار مسیر فعال‌سازی مختلف (CO_2 ، H_3PO_4 ، KOH ، ZnCl_2) سنتز و عملکرد آن‌ها در تخریب فوتوکاتالیستی متیلن بلو بررسی شد. نتایج XRD تشکیل فاز اسپینلی CoFe_2O_4 را بدون فاز ناخالص تأیید کرد و اندازه بلورک‌ها بر اساس روش شرر و ویلیامسون-هال در بازه ۸-۲۰ نانومتر با کرنش کششی غالب قرار گرفت. آنالیز BET نشان داد نمونه AC-ZnCl_2 بالاترین سطح ویژه و حجم حفره را داراست، در حالی که $\text{AC-H}_3\text{PO}_4$ کمترین توسعه تخلخل را نشان می‌دهد. تصاویر SEM توزیع یکنواخت‌تر ذرات فریت را در کربن‌های با تخلخل بالا تأیید کرد. آزمون‌های مغناطیسی رفتار فریت نرم را برای تمامی نمونه‌ها نشان داد؛ به‌طوری‌که M_s از 9.4 emu g^{-1} تا 34 emu g^{-1} تغییر کرده و تمامی نمونه‌ها قابلیت جداسازی مغناطیسی سریع داشتند. در آزمون فوتوکاتالیستی تحت نور خورشید، نمونه‌های AC(KOH)-CoF و $\text{AC(ZnCl}_2\text{)-CoF}$ به‌ترتیب به بازده‌های ۹۶.۴۸٪ و ۹۵.۵۵٪ در ۶۰ دقیقه دست یافتند و از سینتیک شبه‌مرتبه اول پیروی کردند. این دو نمونه پس از پنج چرخه استفاده مجدد بیش از ۹۰٪ فعالیت خود را حفظ کردند. نتایج نشان می‌دهد هم‌افزایی تخلخل بالا، ریزکرنش و خواص مغناطیسی نقش کلیدی در بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌ها دارد.

کلیدواژه‌ها: کربن فعال، نانوکامپوزیت‌های CoFe_2O_4 ، راهبرد فعال‌سازی، تخریب فوتوکاتالیستی، متیلن بلو، خواص مغناطیسی، قابلیت استفاده مجدد

Bio-derived CoFe_2O_4 /activated carbon nanocomposites: effect of activation strategy on magnetic properties, reusability, and solar photocatalytic performance

Abstract

In this study, bio-based magnetic CoFe_2O_4 /activated carbon nanocomposites derived from pistachio shell were synthesized using four different activation routes (ZnCl_2 , KOH , H_3PO_4 , and CO_2), and their photocatalytic performance toward methylene blue degradation was systematically investigated. XRD results confirmed the formation of a cubic spinel CoFe_2O_4 phase without any detectable impurity, while crystallite sizes estimated by the Scherrer and Williamson-Hall methods were in the range of 8–20 nm with dominant tensile microstrain. BET analysis revealed that the AC-ZnCl_2 sample possessed the highest specific surface area and pore volume, whereas $\text{AC-H}_3\text{PO}_4$ exhibited the least developed porosity. SEM observations confirmed a more uniform distribution of ferrite nanoparticles on highly porous carbon substrates. Magnetic measurements indicated soft ferrite behavior for all nanocomposites, with saturation magnetization (M_s) values ranging from 9.4 to 34 emu g^{-1} , providing sufficient magnetic responsiveness for rapid separation. Under natural solar irradiation, the $\text{AC(ZnCl}_2\text{)-CoF}$ and AC(KOH)-CoF samples achieved the highest photocatalytic efficiencies of 96.48% and 95.55% within 60 min, respectively, following pseudo-first-order kinetics. Moreover, both samples retained more than 90% of their initial activity after five consecutive reuse cycles. These results demonstrate that the synergistic effects of high porosity, microstrain, and magnetic properties play a crucial role in enhancing the photocatalytic performance of the CoFe_2O_4 /activated carbon nanocomposites.

Keyword: activated carbon, CoFe_2O_4 nanocomposites, Activation strategy, Photocatalytic degradation, Methylene blue, Magnetic properties, Reusability

۱- مقدمه

آلودگی منابع آبی ناشی از پساب‌های صنعتی حاوی رنگ‌های مصنوعی پایدار، به‌ویژه متیلن بلو، یکی از چالش‌های مهم زیست‌محیطی محسوب می‌شود، زیرا این ترکیبات به‌سختی توسط روش‌های متداول تصفیه حذف می‌شوند. در این میان، جذب سطحی با استفاده از کربن فعال به دلیل سطح ویژه بالا و ساختار متخلخل توسعه‌یافته، روشی کارآمد است، هرچند بازیابی کربن فعال پودری همچنان یک محدودیت عملی به شمار می‌رود. ترکیب کربن فعال با مواد مغناطیسی و نیمه‌رسانا، راهکاری مؤثر برای رفع این چالش و ارتقای عملکرد فوتوکاتالیستی ارائه می‌دهد. فریت کبالت (CoFe_2O_4) به دلیل پایداری شیمیایی، خواص مغناطیسی مناسب و جذب نور مرئی، یک فوتوکاتالیست امیدبخش است، اما بازترکیب سریع حامل‌های بار، کارایی آن را محدود می‌کند. پشتیبانی CoFe_2O_4 بر بستر کربن فعال ضمن افزایش جذب رنگ، انتقال بار را بهبود بخشیده و بازترکیب الکترون-حفره را مهار می‌نماید. در این پژوهش، نانوکامپوزیت $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$ بر پایه کربن فعال حاصل از پوست پسته به‌عنوان یک پسماند کشاورزی کم‌هزینه سنتز شده و عملکرد فوتوکاتالیستی و قابلیت استفاده مجدد آن در تخریب متیلن بلو تحت نور مرئی مورد بررسی قرار گرفته است [۱-۳].

۲- مواد و روش

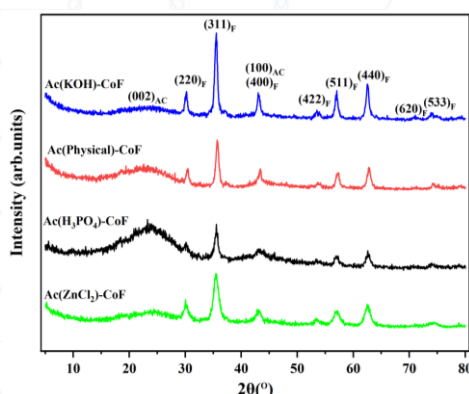
پوست پسته پس از شست‌وشو با آب مقطر، در دمای 100°C خشک و آسیاب شد و به‌عنوان پیش‌ماده کربنی مورد استفاده قرار گرفت. تمامی مواد شیمیایی از نوع گرید تحلیلی بوده و بدون خالص‌سازی بیشتر مصرف شدند. کربونیزاسیون پودر پوست پسته در کوره CVD با نرخ گرمایش $10^\circ\text{C}/\text{min}$ تا 600°C و به‌مدت ۳ ساعت تحت جریان بخار آب انجام شد. نمونه حاصل با نام C-Pure برای مراحل فعال‌سازی استفاده گردید. چهار روش فعال‌سازی شامل فعال‌سازی شیمیایی با ZnCl_2 , KOH و H_3PO_4 و فعال‌سازی فیزیکی با CO_2 به‌کار گرفته شد. در فعال‌سازی KOH ، نمونه C-Pure با نسبت ۱:۲ آغشته و در 700°C تحت جریان N_2/CO_2 فعال شد. فعال‌سازی فیزیکی در 800°C تحت CO_2 انجام گرفت. فعال‌سازی با H_3PO_4 در نسبت ۳:۱ و دمای 500°C تحت N_2 صورت پذیرفت. در روش ZnCl_2 ، آغشته‌سازی با نسبت ۳:۴ انجام و نمونه در 500°C تحت N_2 فعال شد. تمامی نمونه‌ها پس از شست‌وشو تا pH خنثی و خشک‌سازی، نام‌گذاری شدند. در میان آن‌ها، AC-ZnCl_2 بهترین خواص بافتی و عملکرد فوتوکاتالیستی را نشان داد. نانوکامپوزیت‌های $\text{AC}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ با روش هیدروترمال تهیه شدند. برای این منظور، کربن فعال با محلول نیترات‌های آهن و کبالت (نسبت مولی ۱:۲) مخلوط، pH تا حدود ۱۰/۵ تنظیم و سپس مخلوط در اتوکلاو تفلونی در 170°C به‌مدت ۱۲ ساعت تیمار شد. محصول نهایی پس از شست‌وشو و خشک‌سازی به‌دست آمد. همین روش برای تهیه سایر نانوکامپوزیت‌ها با انواع مختلف کربن فعال نیز تکرار شد.

۳- بحث

۳-۱ بررسی الگوهای XRD

الگوهای XRD نمونه‌های $\text{AC}(\text{H}_3\text{PO}_4)$ ، $\text{AC}(\text{Physical})\text{-CoF}$ ، $\text{AC}(\text{KOH})\text{-CoF}$ ، $\text{AC}(\text{ZnCl}_2)\text{-CoF}$ و CoF قله‌های مشخصی در زوایای 2θ از 30.1° تا 43.3° ، 35.5° تا 47.1° و 57.0° تا 62.5° نشان می‌دهند که با صفحات (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱) و (۴۴۰) ساختار اسپینلی مکعبی CoFe_2O_4 مطابقت دارد (JCPDS 22-1086) و هیچ قله ناخالصی مشاهده نشد. برآمدگی پهن در 20° تا 30° و در حوالی 43° مربوط به بازتاب‌های (۰۰۲) و (۱۰۰) کربن آمورف توربوستراتیک است، که حضور فاز کربنی نامنظم را تأیید می‌کند. اندازه بلورک‌ها از روش شرر (D_{Sch}) بین $8/34$ تا $15/98$ نانومتر و از روش ویلیامسون-هال ($D_{\text{W-H}}$) بین $10/97$ تا $20/83$ به‌دست آمد. کرنش ریزساختاری (ε) در $\text{AC}(\text{ZnCl}_2)$ و CoF بالاترین مقدار ($\varepsilon = 2/57 \times 10^{-3}$) و در $\text{AC}(\text{KOH})\text{-CoF}$ کمترین مقدار ($\varepsilon = 0/306 \times 10^{-3}$) را نشان می‌دهد. نمونه‌های $\text{AC}(\text{H}_3\text{PO}_4)\text{-CoF}$ و $\text{AC}(\text{Physical})\text{-CoF}$ اندازه‌های شرر میانی به‌ترتیب $14/86$ و $13/32$ نانومتر اما اندازه‌های ویلیامسون-هال به‌مراتب بزرگ‌تر $20/71$ و $20/83$ نانومتر و کرنش قابل‌توجهی $\varepsilon = 1/8 \times 10^{-3}$ و $\varepsilon = 2/84 \times 10^{-3}$ نشان

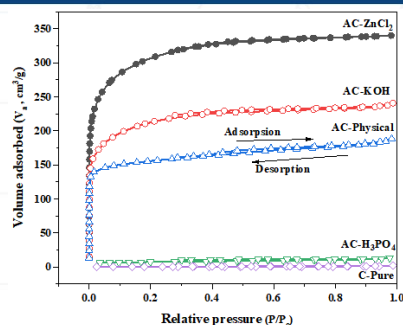
می‌دهند که بیانگر غالب بودن سهم کرنش در پهن‌شدگی قله‌ها نسبت به اثر اندازه در این دو نمونه است. مقادیر مثبت ε بیانگر غالب بودن کرنش کششی در تمامی نمونه‌ها است، که ناشی از انطباق جزئی شبکه فریت با چارچوب کربنی است. به‌طور کلی، اندازه بلورک‌ها و کرنش با تخلخل کربن‌های پایه همخوانی دارد $AC(ZnCl_2)-CoF$ با تخلخل بالا، کوچک‌ترین و پرتنش‌ترین بلورک‌ها؛ $AC(Physical)-CoF$ اندازه متوسط ولی کرنش نسبتاً بالا؛ $AC(H_3PO_4)-CoF$ اندازه و کرنش متوسط؛ و $AC(KOH)-CoF$ بزرگ‌ترین و کم‌تنش‌ترین بلورک‌ها را ایجاد می‌کند [۵۴].



شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس کامپوزیت‌های $CoFe_2O_4/AC$

۲-۳ بررسی نتایج تخلخل نمونه‌های کربن فعال

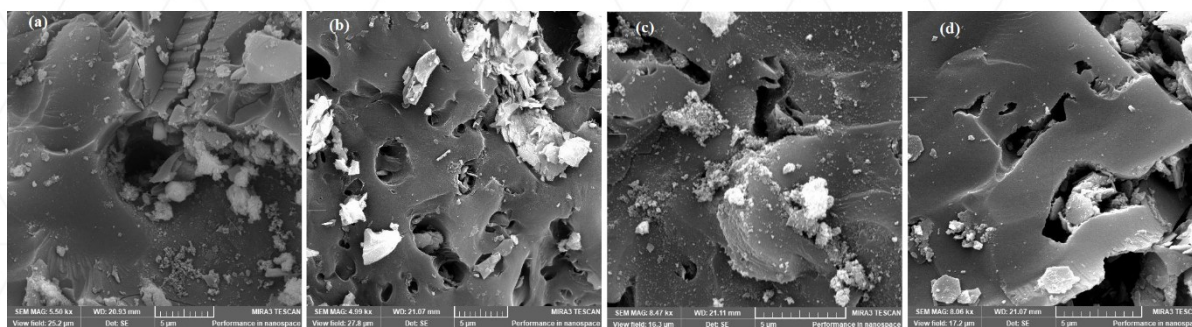
ایزوترم‌های جذب-وا جذب نیتروژن نمونه‌های مختلف کربن فعال نشان می‌دهند که نمونه C-Pure دارای سطح ویژه بسیار پایین و حجم حفره ناچیز است که بیانگر ماهیت تقریباً غیرمتخلخل آن می‌باشد. پس از فعال‌سازی، تمامی نمونه‌ها ایزوترم نوع I همراه با هیستریزیس H_1 را نشان می‌دهند که مشخصه حضور هم‌زمان ریزحفره‌ها و میان‌حفره‌ها و تشکیل ساختارهای شکاف‌مانند است. با تغییر مسیر فعال‌سازی، افزایش منظم سطح ویژه و حجم کل حفره مشاهده می‌شود. فعال‌سازی فیزیکی با CO_2 موجب بهبود قابل توجه ویژگی‌های بافتی نسبت به کربن خام شده و توسعه میان‌حفره‌ها را تسهیل می‌کند. با این حال، فعال‌سازی شیمیایی تأثیر قوی‌تری بر توسعه تخلخل دارد؛ به‌طوری‌که نمونه‌های $AC-KOH$ و $AC-ZnCl_2$ بالاترین مقادیر سطح ویژه و حجم حفره را ارائه می‌دهند که نشان‌دهنده تشکیل شبکه‌های حفره‌ای سلسله‌مراتبی به‌خوبی توسعه‌یافته است. در مقابل، نمونه $AC-H_3PO_4$ دارای سطح ویژه و حجم حفره محدود بوده که بیانگر توسعه ضعیف‌تر تخلخل در این مسیر فعال‌سازی است [۶]. در مقایسه با گزارش‌های پیشین، سطح ویژه بسیار بالای نمونه $AC-ZnCl_2$ قابل مقایسه با کربن‌های فعال حاصل از پیش‌ماده‌های لیگنوسلولزی متداول بوده و حتی از برخی گزارش‌های مربوط به پوست پسته فراتر می‌رود [۶]. به‌طور کلی، ترتیب توسعه تخلخل به‌صورت $C-Pure > AC-H_3PO_4 > AC-Physical > AC-KOH > ZnCl_2$ مشاهده می‌شود که نقش غالب فعال‌سازی شیمیایی را در بهبود خواص بافتی تأیید می‌کند. این نتایج با مشاهدات ریخت‌شناسی SEM نیز هم‌خوانی دارد.



شکل ۲ ایزوترم‌های جذب-واجذب نیتروژن کربن‌های فعال تهیه‌شده با روش‌های مختلف فعال‌سازی

۳-۳ بررسی تصاویر ریکتاری نانوکامپوزیت‌ها

تصاویر SEM نانوکامپوزیت‌های $AC/CoFe_2O_4$ در مقیاس ۵ میکرومتر نشان می‌دهند که مسیر فعال‌سازی کربن به‌طور مستقیم تخلخل، چگالی سایت‌های هسته‌زایی و نحوه توزیع ذرات $CoFe_2O_4$ را کنترل می‌کند. در نمونه‌ی $AC(ZnCl_2)-CoF$ ، ذرات $CoFe_2O_4$ به‌صورت گسترده و پرتعداد روی سطح کربن توزیع شده‌اند و حضور ذرات در اطراف دهانه‌ها و روی دیواره‌های داخلی حفرات به‌وضوح قابل مشاهده است. این رفتار نشان‌دهنده بستر با تخلخل بسیار توسعه‌یافته است که امکان نفوذ محلول پیش‌ماده به شبکه داخلی و رسوب‌گذاری در عمق حفرات را فراهم می‌کند. در نمونه‌ی $AC(KOH)-CoF$ ، پوشش دانه‌ای متراکم‌تری روی سطح خارجی کربن ایجاد شده و سهم تجمع‌های ثانویه بیشتر است. این نشان می‌دهد که S_{BET} بالا لزوماً به معنای نفوذپذیری بهتر محلول هیدروترمال نیست، زیرا میکروحفرات و تنگناها مانع توزیع یکنواخت فریت می‌شوند و رشد ذرات بیشتر به سمت سطح خارجی هدایت می‌شود. نمونه‌ی $AC(Physical)-CoF$ با وجود تخلخل کمتر، فاز فریت به‌صورت نقاط و خوشه‌های نسبتاً ریز در نواحی مختلف سطح و اطراف حفرات پراکنده شده است. رسوب‌گذاری عمدتاً به‌صورت جزایر و خوشه‌های کوچک در نقاط فعال رخ می‌دهد و تجمع شدید ذرات در دهانه‌ها کاهش یافته است. در نمونه‌ی $AC(H_3PO_4)-CoF$ ، به دلیل کمترین S_{BET} ، هسته‌زایی ناهمگن محدودتر است و رسوب‌گذاری عمدتاً روی سطح خارجی و نقاط نقص رخ می‌دهد. زمینه نسبتاً صاف و کم‌تخلخل، منجر به تشکیل خوشه‌های فریتی موضعی می‌شود [۱۸و۵].



شکل ۳ تصاویر FESEM نانوکامپوزیت‌های
 $AC(H_3PO_4)-CoF$ (d) $AC(Physical)-CoF$ (c) $AC(KOH)-CoF$ (b) $AC(ZnCl_2)-CoF$ (a)

۳-۴ بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نانوکامپوزیت‌های $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$

حلقه‌های پسماند مغناطیسی نانوکامپوزیت‌های $\text{AC}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ در دمای ۳۰۰ کلون، رفتار S- شکل مشخصه فریت‌های مغناطیسی نرم را نشان می‌دهند، اما پارامترهای مغناطیسی به مسیر فعال‌سازی کربن وابسته‌اند. نمونه $\text{AC}(\text{H}_3\text{PO}_4)\text{-CoF}$ بیشترین مغناطش اشباع $M_s = 34.0 \text{ emu/g}$ را داراست که با اندازه بلورک بزرگ (۱۳-۲۰ نانومتر) و کمترین تخلخل کربنی سازگار است. نمونه‌های $\text{AC}(\text{Physical})\text{-CoF}$ و $\text{AC}(\text{KOH})\text{-CoF}$ مقادیر میانی M_s را به ترتیب برابر با ۲۲/۶ و emu g^{-1} نشان می‌دهند که با اندازه‌های بلورک متوسط و مساحت‌های سطحی متعادل آن‌ها هم‌خوانی دارد. در مقابل، نمونه $\text{AC}(\text{ZnCl}_2)\text{-CoF}$ کمترین $M_s = 9.4 \text{ emu/g}$ را نشان می‌دهد و دارای وادارندگی بسیار کم ($H_c = 26 \text{ Oe}$) و پسماند مغناطیسی اندک ($M_r = 0.17 \text{ emu/g}$) است؛ این رفتار ناشی از اندازه کوچک بلورک‌ها (۸-۱۰ نانومتر)، ریزکرنش بالا (۱۰-۳ × $\epsilon = 2/57$) و بی‌نظمی شدید اسپین‌های سطحی است که موجب کاهش مغناطش مؤثر می‌شود. برازش منحنی‌های M - H در میدان‌های بالا با قانون نزدیک‌شدن به اشباع انجام شد:

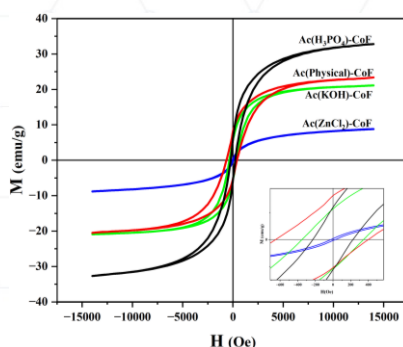
$$M(H) = \left[1 - \left(\frac{b}{H^2} \right) - \left(\frac{c}{H^3} \right) \right] \quad (3-1)$$

ناهمسانگردی مغناطیسی از رابطه K محاسبه شد و به ترتیب زیر است:

$$b = \frac{8}{105} \left(\frac{K_1^2}{M_s^2} \right) \quad (2-3)$$

$$K(\text{AC}(\text{ZnCl}_2)\text{-CoF}) > K(\text{AC}(\text{KOH})\text{-CoF}) > K(\text{AC}(\text{Physical})\text{-CoF}) > K(\text{AC}(\text{H}_3\text{PO}_4)\text{-CoF})$$

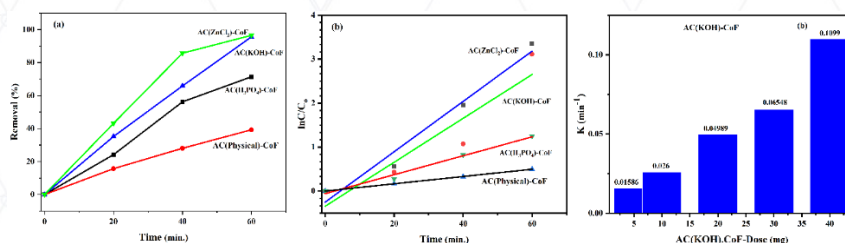
نمونه ZnCl_2 دارای ناهمسانگردی بالا است که ناشی از بلورک‌های کوچک، ریزکرنش و بی‌نظمی اسپینی می‌باشد، در حالی که سایر نمونه‌ها ناهمسانگردی متوسط و مشخصه فریت نرم با اثرات سطحی محدود دارند. در کل، روند مغناطیسی با ویژگی‌های ساختاری (XRD) و بافتی (BET) همخوانی دارد: بلورک‌های بزرگ‌تر با ریزکرنش کمتر (H_3PO_4 و Physical) مغناطش اشباع بالاتری نشان می‌دهند، در حالی که کربن‌های بسیار متخلخل با بلورک‌های کوچک و پرکرنش (ZnCl_2) موجب کاهش مغناطش می‌شوند. با وجود این تفاوت‌ها، تمامی نمونه‌ها هنوز مغناطش کافی برای جداسازی سریع با میدان مغناطیسی دارند که کاربردپذیری آن‌ها در سامانه‌های فوتوکاتالیستی تضمین می‌کند [۹۴، ۷].



شکل ۴ حلقه‌های پسماند مغناطیسی (M - H) در دمای ۳۰۰ کلون برای کامپوزیت‌های $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$

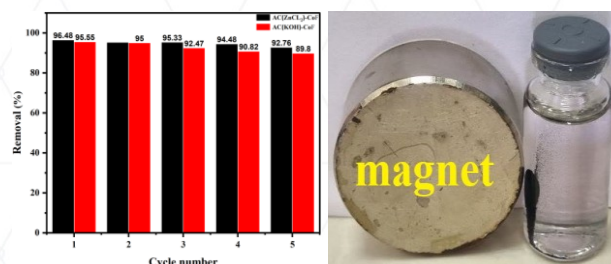
۳-۵ بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی، قابلیت بازیافت و جداسازی مغناطیسی نانوکامپوزیت‌های کربن فعال- فریت کبالت تخریب فوتوکاتالیستی متیلن بلو با دوز ثابت ۲۰ mg کاتالیست تحت تابش نور طبیعی خورشید برای تمامی نانوکامپوزیت‌ها ارزیابی شد (شکل ۵). نتایج به وضوح وابستگی فعالیت به مسیر فعال‌سازی کربن را نشان می‌دهند. نمونه $\text{AC}(\text{Physical})$

CoF کمترین بازده را داشت ۳۸/۴٪ پس از ۶۰ دقیقه که با سطح ویژه متوسط و چگالی محدود نقص‌های ساختاری آن همخوانی دارد. $AC(H_3PO_4)-CoF$ بازده بالاتری ۷۲٪ پس از ۶۰ دقیقه نشان داد که به وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار سطحی و ریزکرنش متوسط نسبت داده می‌شود، عواملی که انتقال بار در فصل مشترک کربن-فریت را بهبود می‌بخشد. نمونه‌های $AC(KOH)-CoF$ و $AC(ZnCl_2)-CoF$ بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را داشتند و به ترتیب ۹۵/۵۵٪ و ۹۶/۴۸٪ تخریب متیلن بلو در ۶۰ دقیقه دست یافتند. این عملکرد برتر ناشی از سطح ویژه بالا، حجم مزوحفره قابل توجه و حضور نواحی کربنی غنی از نقص است که تعداد سایت‌های فعال و انتقال بار در فصل مشترک را افزایش می‌دهد. تحلیل سینتیکی نشان داد که تخریب فوتوکاتالیستی در تمامی نمونه‌ها از سینتیک شبه‌مرتبیه اول پیروی می‌کند. ترتیب فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌ها به شکل زیر است: $ZnCl_2-CoF > KOH-CoF > H_3PO_4-CoF > Physical-CoF$ این ترتیب با روندهای ساختاری (XRD) و بافتی (BET) کاملاً همخوانی دارد و نشان‌دهنده نقش مهم سطح ویژه، ریزکرنش و نقص‌های ساختاری در بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی است.



شکل ۵- تخریب فوتوکاتالیستی متیلن بلو تحت نور خورشید در مقدار ثابت کاتالیست (۲۰ میلی گرم) نانوکامپوزیت‌های $CoFe_2O_4/AC$ (a) تغییرات بازده حذف (٪) بر حسب زمان تابش، (b) نمودارهای سینتیکی شبه‌مرتبیه اول $\ln(C/C_0)$ بر حسب زمان، (c) ثابت‌های سرعت ظاهری متناظر (k)

قابلیت استفاده‌ی مجدد نانوکامپوزیت‌های $AC(KOH)-CoF$ و $AC(ZnCl_2)-CoF$ طی پنج چرخه‌ی متوالی فوتوکاتالیستی در دوز ۲۰ میلی گرم بررسی شد شکل ۴. هر دو نمونه بیش از ۹۰٪ از فعالیت اولیه خود را حفظ کردند و تنها افت اندکی پس از چرخه‌ی پنجم مشاهده شد $AC(ZnCl_2)-CoF$ از ۹۶/۵ به ۹۲/۷٪ و $AC(KOH)-CoF$ از ۹۵/۵ به ۸۹/۸٪. این کاهش جزئی به آلودگی سطحی یا غیرفعال‌سازی تدریجی سایت‌های فعال نسبت داده می‌شود که برای فوتوکاتالیست‌های فریت-کربن گزارش شده است [۱۰، ۱۱].



شکل ۶ پایداری فوتوکاتالیستی دو کاتالیست بهینه در طول پنج چرخه‌ی استفاده‌ی مجدد در دوز بهینه‌ی ۲۰ میلی گرم و آزمون جداسازی مغناطیسی

مراجع

[۱] Sobhanardakani, S., Zandipak, R., Khoshshafar, H., Zandipak, R., 2016. Removal of cationic dyes from aqueous solutions using $NiFe_2O_4$ nanoparticles. J. Water Supply Res. Technol. AQUA 65, 64–74

- [۲] L.R. Feng, F.T. Hu, C.B. Liu, Photocatalytic properties of activated carboneNiFe₂O₄ magnetic catalyst, Chin. J. Catal. 33 (2012) 1417e1422
- [۳] Chang, S., Zhang, Q., Lu, Y., Wu, S., Wang, W., 2020. High-efficiency and selective adsorption of organic pollutants by magnetic CoFe₂O₄/graphene oxide adsorbents: Experimental and molecular dynamics simulation study. Sep. Purif. Technol. 238, 116400.
- [۴] Modabberasl, Ali, Tahereh Pirhoushyaran, and Seyyed Hamid Esmaeili-Faraj. "Synthesis of CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles for application in photocatalytic removal of azithromycin from wastewater." *Scientific Reports* 12.1 (2022): 19171
- [۵] Xu, Jingcai, et al. "Magnetic properties and methylene blue adsorptive performance of CoFe₂O₄/activated carbon nanocomposites." *Materials Chemistry and Physics* (2014): 915-919.
- [۶] Marsh, H., and F. Rodríguez. "Reinoso. Activated Carbon." (2006): 1-506
- Al-Muhtaseb, S.A.; Ritter, J.A. (2003). Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Advanced Materials*, 15, 101-114
- [۷] Thommes, M., et al. (2015). *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report*
- [۸] Sevilla, M., & Fuertes, A. B. (2009). *The role of pore structure in the synthesis of carbon-supported metal nanoparticles*. Carbon, 47(9), 2281–2289
- [۹] Gholizadeh, Ahmad, and Elahe Jafari. "Effects of sintering atmosphere and temperature on structural and magnetic properties of Ni-Cu-Zn ferrite nano-particles: Magnetic enhancement by a reducing atmosphere." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 422 (2017): 328-336
- [۱۰] Foroutan, Rauf, Reza Mohammadi, and Bahman Ramavandi. "Elimination performance of methylene blue, methyl violet, and Nile blue from aqueous media using AC/CoFe₂O₄ as a recyclable magnetic composite." *Environmental Science and Pollution Research* 26.19 (2019): 19523-19539.
- [۱۱] Suresh, Selvaraj, et al. "Review on magnetically retrievable spinel ferrites MFe₂O₄/TiO₂ (M= Co, Zn) composites and its application for photocatalytic removal of pollutants." *Applied Water Science* 15.11 (2025): 284

ساخت و مشخصه یابی نانوصفحات $GdVO_4$ جانشانی شده با لانتانیم

زهره چمن زاده^{*۱}

۱- دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان

*z.chamanzadeh@du.ac.ir

چکیده

نانوصفحات $GdVO_4:La$ با ساختار تتراگونال با روش هیدروترمال ساده در دمای $160^\circ C$ در مدت زمان ۱۲ ساعت ساخته شدند. نمونه‌های ساخته شده با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Visible) و طیف‌سنجی فوتولومینسانس (PL) مورد شناسایی و بررسی قرار گرفتند. نتایج طیف فوتولومینسانس در دمای اتاق نشان داد که نانوبلورهای صفحه مانند $GdVO_4:La$ قابلیت جذب تابش فرابنفش و تبدیل آن به تابش مرئی را دارند که بیانگر رفتار مبدل پایین فرکانس این ماده است.

کلیدواژه‌ها: هیدروترمال، نانوصفحه، مبدل فرکانس، $GdVO_4:La$

Synthesis and Characterization of La-Doped $GdVO_4$ Nanosheets

Zohreh Chamanzadeh¹

¹ School of physics, Damghan university, Damghan
z.chamanzadeh@du.ac.ir

Abstract

$GdVO_4:La$ nanosheets with tetragonal (t-) structure have been synthesised using a simple hydrothermal method at $160^\circ C$ for 12 h. The produced samples were characterized using powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-visible) and photoluminescence (PL) spectroscopy. The room temperature photoluminescence spectrum illustrated that sheet-like $GdVO_4:La$ nanocrystals (NCs) could absorb UV light and down convert it to visible light.

Keywords: Hydrothermal, nanosheet, down-conversion, $GdVO_4:La$

۱- مقدمه

نانوبلورهای لومینسانس به دلیل نسبت بسیار بالای سطح به حجم و نقش حیاتی حالت‌های سطحی در بهبود ویژگی‌های نوری و لومینسانسی، توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده‌اند [۱]. به سبب تنوع گسترده کاربردها، تلاش‌های قابل توجهی برای ساخت نانو ساختارهای لومینسانس دوپ شده با عناصر خاکی نادر، از جمله فسفرها [۲]، مواد میزبان لیزری [۳]، کاتالیست‌ها و مواد مبدل فرکانس انجام شده است [۴].

نانوبلورهای لومینسانس گادولینیوم اورتوانادات ($GdVO_4$) دوپ شده با عناصر خاکی نادر، از مهم‌ترین موادی به شمار می‌روند که می‌توانند به عنوان فیلتر فرابنفش عمل کنند. پیش‌تر، سنتز پودرهای $GdVO_4$ از طریق واکنش حالت جامد در دماهای بالا بین Gd_2O_3 و NH_4VO_3 انجام شده است [۵]. روش هیدروترمال یکی از امیدبخش‌ترین روش‌های شیمی محلولی به شمار می‌آید که در آن امکان کنترل دقیق اندازه و توزیع ذرات، یکنواختی فازی و مورفولوژی فراهم است [۶]. تاکنون، نانوذرات $GdVO_4$ با اشکال مختلفی نظیر سیم، میله و مکعب با موفقیت به روش هیدروترمال ساخته شده‌اند [۷].

در این مقاله، نانوبلورهای صفحه مانند $GdVO_4:La$ با موفقیت و به وسیله روش هیدروترمال ساده ساخته شدند. نمونه‌های تهیه شده به کمک پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Visible) و طیف‌سنجی فوتولومینسانس (PL) مورد شناسایی و بررسی قرار گرفتند.

۲- مواد و روش‌ها

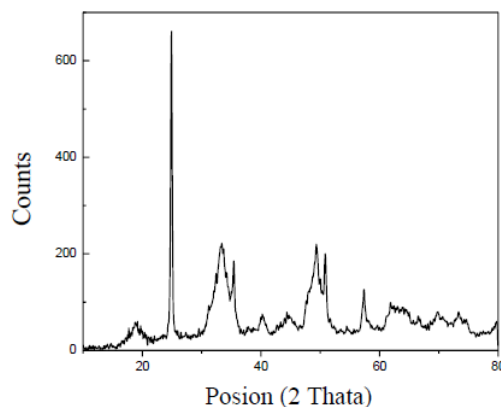
مواد شیمیایی مورد استفاده در این آزمایش شامل نیترات گادولینیوم هگزا هیدرات، نیترات لانتانیوم هگزا هیدرات، آمونیوم متاوانادات، اتانول، اسید اولئیک، سدیم هیدروکسید و آب دی‌یونیزه بودند. تمامی مواد شیمیایی با خلوص بالا بوده و بدون انجام تصفیه بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

نانوذرات $GdVO_4:La$ به روش هیدروترمال ساده ساخته شدند. در ابتدا محلولی شامل ۵/۵ میلی لیتر آب دی‌یونیزه حاوی 0.03 گرم NH_4VO_3 و 0.3 گرم $NaOH$ تهیه شد که منجر به تشکیل محلول آبی Na_3VO_4 گردید. سپس ۱۰ میلی لیتر محلول سورفکتانت شامل اسید اولئیک و اتانول با نسبت حجمی ۱:۱ به آرامی به محلول اولیه افزوده شد. در ادامه، محلولی شامل 0.02 گرم از پیش ماده‌های $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ و $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.02 میلی مول از مجموع ۱ میلی مول) که در ۱ میلی لیتر آب دی‌یونیزه حل شده بود، به آرامی و در دمای اتاق به محلول اول اضافه شد و هم‌زمان به مدت ۱۵ دقیقه تحت هم‌زدن قرار گرفت. محلول نهایی به یک اتوکلاو ۵۰ میلی لیتری منتقل شده و در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت نگهداری شد. پس از سرد شدن طبیعی اتوکلاو تا دمای اتاق، رسوب سفیدرنگی به دست آمد. رسوب حاصل با اتانول شست‌وشو داده شد، سانتریفیوژ گردید و در نهایت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در هوا خشک شد. سرانجام شناسایی نانوبلورهای ساخته شده توسط الگوی پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی و طیف‌سنج فوتولومینسانس انجام شد.

۳- بحث

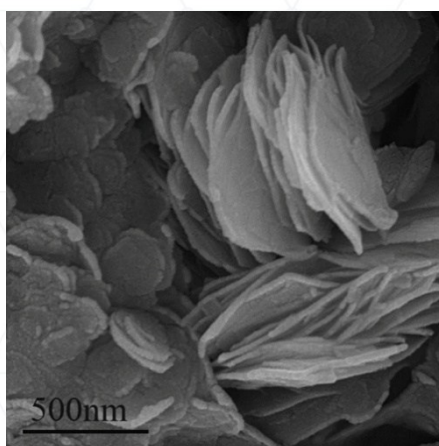
شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات $GdVO_4:La$ را در دمای اتاق نشان می‌دهد. قله‌های تیز مشاهده شده در زوایای 2θ ۲۴، ۳۳، ۳۵، ۴۹ و ۵۰ درجه به خوبی به صفحات بلوری [۱۰۱]، [۲۰۲]، [۱۱۲]، [۲۲۰]، [۳۱۲] و [۲۱۳] مربوط به فاز تتراگونال $GdVO_4$ نسبت داده می‌شوند که پارامترهای شبکه آن با مقادیر ارائه شده در کارت استاندارد JCPDS شماره ۰۲۷۷-۰۲۷۷-۰۲۷۷.

۷۲ تطابق دارد. تیزی قله‌های الگوی XRD بیانگر بلورینگی مناسب نمونه است و پارامترهای شبکه محاسبه شده برابر با $a = b = 7.19 \text{ \AA}$ و $c = 6.33 \text{ \AA}$ می‌باشند.



شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات GdVO₄:La.

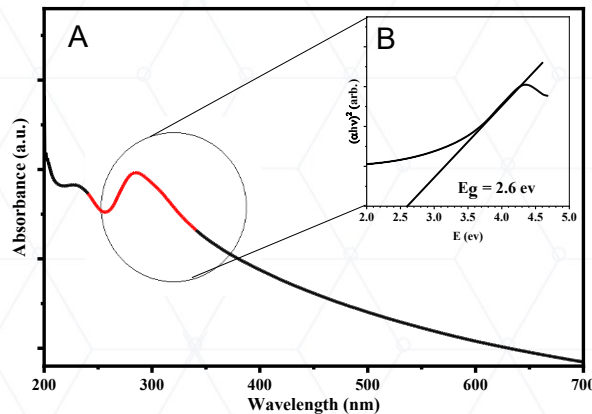
شکل ۲ مورفولوژی و جزئیات ساختاری نانوذرات GdVO₄:La را نشان می‌دهد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می‌دهد که نمونه‌های سنتز شده از نانوصفحات با شکل مربعی تشکیل شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ضخامت این نانوصفحات حدود ۳۰ نانومتر است.



شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات GdVO₄:La.

طیف جذب فرابنفش - مرئی نانوبلورهای GdVO₄:La در شکل ۳-A ارائه شده است. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، این نمونه قادر به جذب تابش فرابنفش بوده و بیشینه جذب آن در طول موج ۲۸۵ نانومتر رخ می‌دهد، در حالی که در ناحیه مرئی طیف شفافیت بالایی از خود نشان می‌دهد.

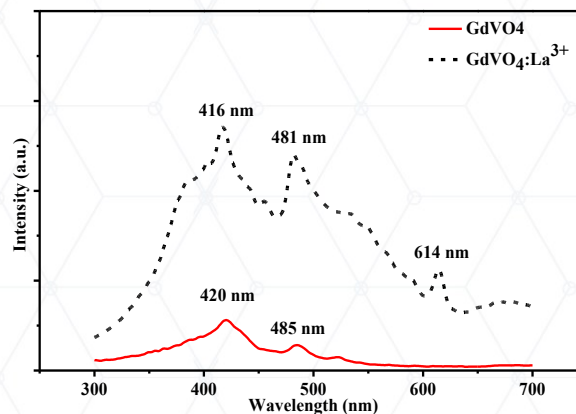
طیف جذب نوری برای تعیین گاف انرژی نانوبلورها مورد استفاده قرار گرفت. با این حال، برآورد دقیق‌تر مقدار گاف انرژی با فرض گذار مستقیم بین نوار ظرفیت و نوار رسانش انجام شد [۸]. برای محاسبه گاف انرژی نانوذرات از رابطه تاوک و برون‌یابی قسمت خطی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۳-B مشاهده می‌شود گاف انرژی ۲/۶ الکترون‌ولت بدست آمد.



شکل ۳: (A) طیف جذب نانوذرات GdVO₄:La و (B) منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$

طیف‌سنجی فوتولومینسانس یکی از روش‌های مهم برای بررسی ویژگی‌های نوری مواد به‌شمار می‌رود. طیف‌های گسیلی مربوط به نانوبلورهای GdVO₄ و GdVO₄:La که در سیکلوهگزان پراکنده شده‌اند و تحت طول موج برانگیزش ۲۸۵ نانومتر ثبت شده‌اند، در شکل ۴ ارائه شده است.

همان‌گونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، طیف PL نانوبلورهای GdVO₄ گسیل ضعیفی را در بازه طول موج ۴۰۰ تا ۵۵۰ نانومتر نشان می‌دهد، در حالی که طیف PL نانوصفحات GdVO₄:La دارای قله‌های گسیلی قوی در طول موج‌های ۴۱۶، ۴۸۱ و ۶۱۴ نانومتر است. بنابراین، حضور یون‌های لانتانیم به‌عنوان ناخالصی در جایگاه‌های شبکه‌ای نانوبلورهای GdVO₄ منجر به تغییر در موقعیت قله‌ها و رفتار طیف فوتولومینسانس می‌شود.



شکل ۴: طیف گسیلی نانوذرات GdVO₄ و GdVO₄:La.

۴- نتیجه‌گیری

نانوبلورهای صفحه مانند GdVO₄:La با موفقیت به روش هیدروترمال ساده سنتز شدند. نتایج ساختاری و مورفولوژیکی تشکیل فاز تتراگونال خالص با مورفولوژی یکنواخت را تأیید کرد. بررسی‌های نوری نشان داد که این نانوکریستال‌ها تابش فرابنفش را جذب کرده و نور مرئی گسیل می‌کنند که بیانگر رفتار مبدل پایین آن‌هاست. از این‌رو، GdVO₄:La گزینه‌ای امیدوارکننده برای کاربردهای نوری و اپتوالکترونیکی محسوب می‌شود.

۵- مراجع

- [1] Fan, W.L., Song, X.Y., Sun, S.X., Zhao, X. 2007. Microemulsion-mediated hydrothermal synthesis and characterization of zircon-type LaVO_4 nanowires, *J. Solid State Chem.* 180, 284.
- [2] Higuchi, T., Hotta, Y., Hikita, Y., Maruyama, S., Hayamizu, Y., Akiyama, H., Wadati, H., Hawthorn, D.G., Regier, T.Z., Blyth, R.I.R., Sawatzky, G.A., Hwang, H.Y., 2011. LaVO_4 : Eu Phosphor films with enhanced Eu solubility, *Appl. Phys. Lett.* 98, 071902.
- [3] Seddon, A.B., Tang, Z., Furniss, D., Sujecki, S., Benson, T.M., 2011. Progress in rare-earth-doped mid-infrared fiber lasers, *Opt. Express* 18, 26704.
- [4] Chai, R., Lian, H., Hou, Z., Zhang, C., Peng, C., 2010. Preparation and Characterization of Upconversion Luminescent $\text{NaYF}_4\text{:Yb, Er (Tm)/PMMA}$ Bulk Transparent Nanocomposites Through in Situ Photopolymerization, *J. Phys. Chem. C* 114, 610.
- [5] Yu, D.C., Ye, S., Peng, M.Y., Zhang, Q.Y., Qiu, J.R., Wang, J., Wondraczek, L., 2011, Efficient near-infrared downconversion in $\text{GdVO}_4\text{:Dy}$ phosphors for enhancing the photo-response of solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95, 1590.
- [6] Feng, C., Zhang, J., Lang, R., Jin, Z., Wu, Z., Zhang, Z., 2011, Unusual photo-induced adsorption-desorption behaviour of propylene on Ag/TiO_2 nanotube under visible light irradiation. *Appl. Surf. Sci.* 257, 1864.
- [7] Gavrilovic', T., Jovanovic, D.J., Lujpur, V., Dramicanin, M.D., 2014, Multifunctional Eu and Er/Yb-doped GdVO_4 nanoparticles synthesized by reverse micelle method. *Sci. Rep.* 4, 4290.
- [8] Callaway, J., 2013, Quantum theory of the solid state, Academic Press, London.

ساخت نانوبلورهای کلسیم تنگستات و بررسی تاثیر آلایش لانتانیوم بر ساختار بلوری و گسیل نوری آن‌ها

زهره چمن زاده^{۱*}، محمد صادقی^۱
۲- دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان
*z.chamanzadeh@du.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، نانوبلورهای CaWO_4 خالص و آلاییده با مقادیر مختلف یون لانتانیوم با روش هیدروترمال ساخته و خواص ساختاری و نوری آن‌ها بررسی شد. نتایج XRD نشان داد که تمامی نمونه‌ها دارای ساختار تتراگونال با گروه فضایی $I4_1/a$ بوده و آلایش La^{3+} موجب تغییر فاز بلوری نشده است. آنالیزهای FESEM و EDS به ترتیب مورفولوژی کلوخه‌ای ذرات و ورود موفق یون لانتانیوم به ساختار CaWO_4 را تأیید کردند. بررسی طیف جذبی فرابنفش-مرئی بیانگر جذب قوی در ناحیه فرابنفش و گاف انرژی مستقیم وسیع حدود $5/32$ الکترون ولت بود. نتایج فوتولومینسانس نشان داد که آلایش لانتانیوم با ایجاد ترازهای نقص، موجب تعدیل گسیل ذاتی شبکه شده و بیشینه شدت تابش در غلظت ۴ درصد آلایش حاصل می‌شود.

کلیدواژه‌ها: فوتولومینسانس، هیدروترمال، آلایش، لانتانیوم

Synthesis of Calcium Tungstate Nanocrystals and Investigation of the Effect of Lanthanum Doping on Their Crystal Structure and Optical Emission

Zohreh Chamanzadeh^{1*}, Mohammad Sadeghi¹

¹ School of physics, Damghan university, Damghan
z.chamanzadeh@du.ac.ir

Abstract

In this study, pure and lanthanum-doped CaWO_4 nanocrystals with varying La^{3+} concentrations were synthesized via a hydrothermal method, and their structural and optical properties were investigated. XRD results indicated that all samples crystallized in a tetragonal structure with the $I4_1/a$ space group, and La^{3+} doping did not induce any phase transformation. FESEM and EDS analyses confirmed the agglomerated morphology of the particles and the successful incorporation of lanthanum ions into the CaWO_4 lattice, respectively. UV-Vis absorption spectra revealed strong absorption in the ultraviolet region and a wide direct band gap of approximately 5.32 eV. Photoluminescence studies demonstrated that lanthanum doping modulates the intrinsic lattice emission by introducing defect levels, with the maximum emission intensity observed at 4% doping concentration.

Keywords: Photoluminescence, Hydrothermal, Doping, Lanthanum

۱- مقدمه

نانوذرات از نظر خواص فیزیکی و شیمیایی با مواد بلوری توده‌ای با ترکیب شیمیایی یکسان تفاوت دارند. به‌ویژه، خواص نوری نانوبلورها به اندازه و شکل آن‌ها وابسته است. همچنین، ویژگی‌های لومینسانس آن‌ها به مسیر سنتز نیز بستگی دارد [۱]. از این رو، اندازه نانوذرات دوپ شده با یون‌های لانتانیدی بر شدت طیف‌های لومینسانس و سینتیک واپاشی مواد تأثیرگذار است [۲]. ذرات در مقیاس نانومتری نه تنها خواص نوری نوینی از خود نشان می‌دهند [۳]، بلکه دارای ویژگی‌های مغناطیسی [۴]، الکترونیکی، کاتالیستی [۵] و مکانیکی متمایزی نیز هستند [۶]. بنابراین، این مواد می‌توانند در طیف گسترده‌ای از کاربردهای متنوع مورد استفاده قرار گیرند [۷]. در این میان، نانوساختارهای تنگستات کلسیم (CaWO_4) به عنوان یک ماده با ساختار شیلیت و پایداری حرارتی بالا، به عنوان میزبان جذابی برای بهینه‌سازی خواص نوری شناخته شده است. CaWO_4 از واحدهای WO_4^{2-} تشکیل شده که می‌تواند جذب نور فرابنفش و گسیل نور مرئی را تسهیل کند و لذا برای مواد فاسفوری و کاربردهای فوتوکاتالیز نیز مناسب است [۸]. از سوی دیگر، نانوذرات آلاییده با یون‌های خاکی کمیاب به دلیل خاصیت نوری شگفت انگیزشان توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. جانشانی با یون‌های لانتانید نظیر Dy^{3+} و Er^{3+} نه تنها شدت لومینسانس را افزایش می‌دهد، بلکه خواص اپتیکی و پایداری حرارتی را نیز بهبود می‌بخشد. به عنوان مثال، مطالعات اخیر روی $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ نشان داده‌اند که ویژگی‌های طیفی این سیستم برای کاربردهای نوری بهینه شده است.

در این پژوهش به منظور ساخت نانوبلورهای کلسیم تنگستات خالص و آلاییده با ناخالصی لانتانیوم از روش هیدروترمال استفاده شد. سپس به شناسایی ویژگی‌های ساختاری و نوری نانوبلورهای ساخته شده پرداخته شد و تاثیر تغییر میزان یون‌های لانتانیوم بر خواص ساختاری و فوتولومینسانس نانوبلورها مورد بررسی قرار گرفت.

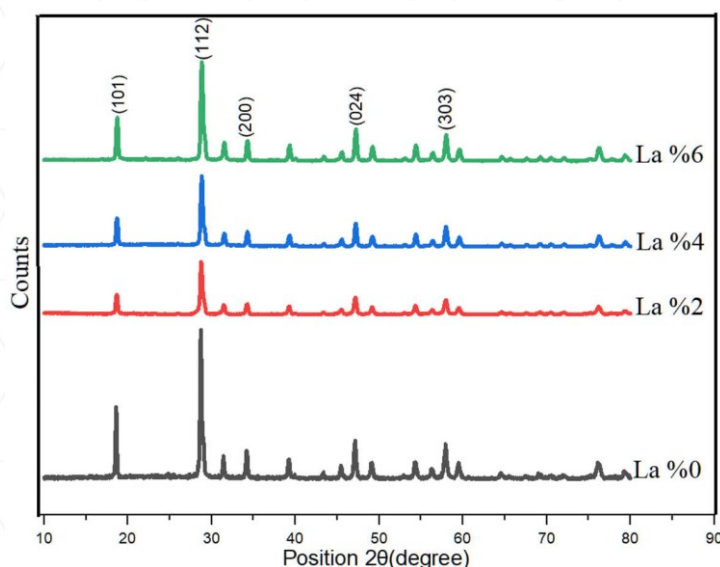
۲- مواد و روش‌ها

نانوذرات CaWO_4 خالص و $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4:\text{La}_x$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06$) به روش هیدروترمال ساخته شدند. در یک آزمایش، ابتدا مقدار 0.3571 g سدیم سیترات در 20 میلی لیتر آب یون‌زدایی شده حل شد. سپس مقدار 0.1150 g از کلسیم نیترات و 0.031 g از لانتانیوم استات، در یک بشر حاوی 10 میلی لیتر آب یون‌زدایی شده در حال چرخش اضافه شد و پس از حل شدن به محلول اول اضافه گردید. در ادامه 0.1649 g از سدیم تنگستات در 10 میلی لیتر آب یون‌زدایی شده حل می‌شود و به محلول قبلی اضافه گردید و در نهایت به مدت یک ساعت با سرعت 5000 دور در دقیقه تحت هم‌زدن قرار گرفت. محلول نهایی درون اتوکلاو قرار گرفت و در دمای 160 درجه سانتی گراد و به مدت 120 دقیقه نکه داری شد. پس از سرد شدن طبیعی اتوکلاو تا دمای اتاق، رسوب سفیدرنگی به دست آمد. رسوب حاصل با اتانول شست‌وشو داده شد، سانتریفیوژ گردید و در نهایت در دمای 60 درجه سانتی گراد در هوا خشک شد. سرانجام نمونه‌ها به مدت دو ساعت در دمای 600 درجه سانتی گراد بازپخت شد. سپس به شناسایی ساختاری و نوری نانوبلورهای ساخته شده با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنج پراکندگی انرژی پرتو ایکس، طیف‌سنج فرابنفش-مرئی و طیف‌سنج فوتولومینسانس پرداخته شد.

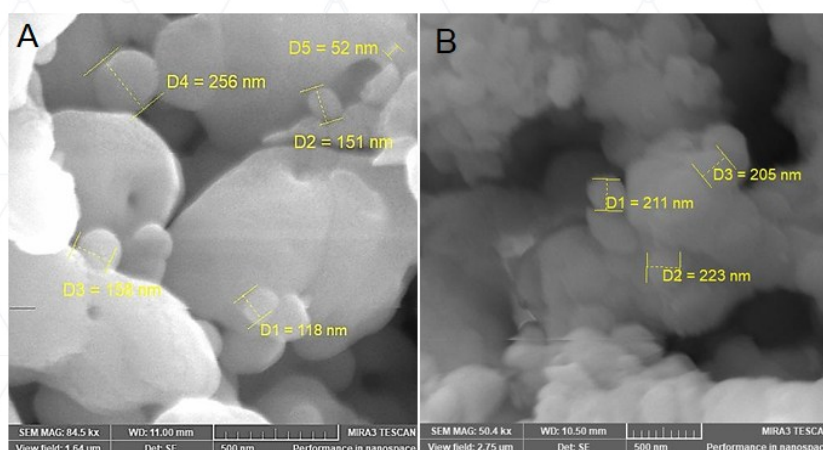
۳- بحث

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نانوبلورهای CaWO_4 خالص و آلاییده با یون‌های لانتانیوم را نشان می‌دهد. الگوی XRD همه نمونه‌ها با کارت استاندارد JCPDS به شماره (۹۶۲۷-۹۰۰-۹۶) با ثابت شبکه $a=b=c=5/26$ آنگستروم مطابقت دارد که بیانگر ساختار تتراگونال CaWO_4 با گروه فضایی $I41/a$ می‌باشد. بازتاب‌های براگ دارای قله‌های تیزی در حدود زوایای (2θ) $18, 28, 34, 47$ و 57 درجه و به ترتیب مربوط به صفحات بلوری $[101]$ ، $[112]$ ، $[200]$ ، $[024]$ و $[303]$ هستند. همان طور که مشاهده می‌شود با افزودن ناخالصی La موقعیت قله‌ها تغییری پیدا نکرده ولی با افزایش میزان ناخالصی، شدت پیک‌ها

کاهش پیدا کرده است، که این امر نشان دهنده کاهش نظم شبکه بلوری می باشد در حضور مقادیر زیاد ناخالصی است. برای تعیین اندازه بلورک نانوبلورهای ساخته شده از رابطه دبای شرر استفاده شد. اندازه متوسط نانوبلورکها در نمونه CaWO_4 خالص و $\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4:\text{La}_x$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06$) به ترتیب ۴۶/۲۳، ۳۳/۵۴، ۲۹/۸۷، ۳۰/۵۳ نانومتر به دست آمد. ملاحظه می شود که در حضور ناخالصی لانتانیوم، اندازه دانه بلورکها کاهش یافته است.

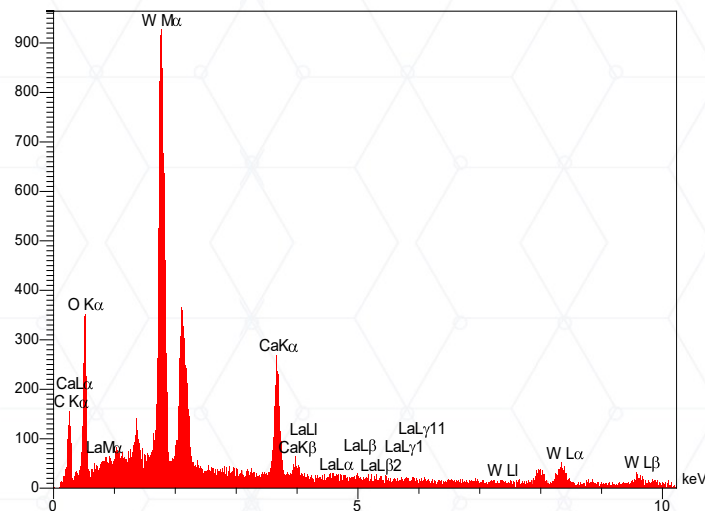


شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات CaWO_4 خالص و آلائیده با یون های لانتانیوم



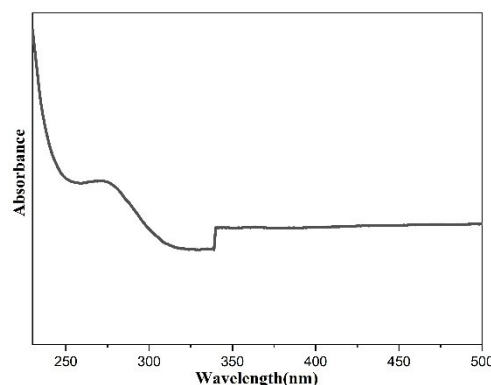
شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانوبلورهای CaWO_4 (A : خالص و B) آلائیده با یون لانتانیوم

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانوبلورهای CaWO_4 خالص و آلائیده با یون لانتانیوم را نشان می دهد. دیده می شود که ساختار کلوخه ای و با اندازه های بزرگ با قطر تقریبی ۱۵۰ الی ۲۰۰ نانومتر و احتمالا تشکیل شده از ذرات ریزتر است. برای بررسی موفقیت آمیز بودن فرآیند آلائش لانتانیوم در ساختار کلسیم تنگستات از طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) استفاده شد و در شکل ۳ نشان داده شده است. حضور قله های مشخص مربوط به عنصر لانتانیوم در کنار عناصر اصلی ترکیب (O، W، Ca) تاییدی بر ورود موفق عنصر La به ساختار CaWO_4 است.



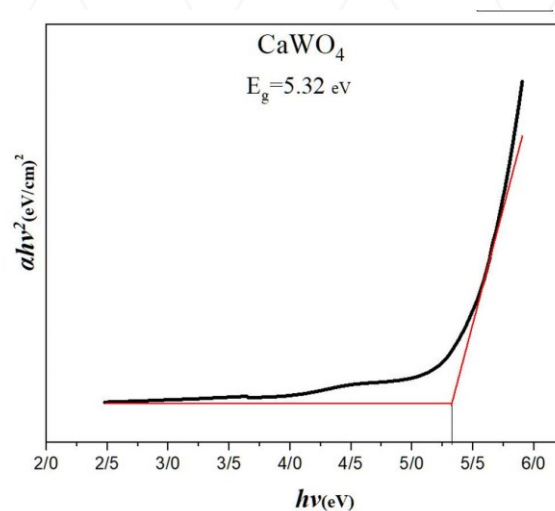
شکل ۳: طیف EDS نانوبلورهای CaWO_4 آلائیده با یون لانتانیم

طیف جذب فرابنفش - مرئی نانوبلورهای CaWO_4 در شکل ۴ ارائه شده است. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، این نمونه قادر به جذب تابش فرابنفش بوده و بیشینه جذب آن در ناحیه ۲۷۰ الی ۲۸۰ نانومتر بیشینه جذب قوی مشاهده شده که مربوط به انتقال الکترونی درون مولکولی WO_4^{2-} می‌باشد در حالی که در ناحیه مرئی طیف شفافیت بالایی از خود نشان می‌دهد. کاهش جذب پس از پیک ۲۷۴ نانومتر تا حدود ۳۴۰ نانومتر به دلیل پایان یافتن انتقال بار لیگاند به فلز است. سپس، با رسیدن فوتون‌ها به انرژی متناظر با باندگپ CaWO_4 (حدود ۳۴۰ نانومتر)، جذب نوری ناشی از انتقال نوار به نوار آغاز می‌شود که به صورت یک «لبه جذب» یا پله در طیف مشاهده می‌گردد.



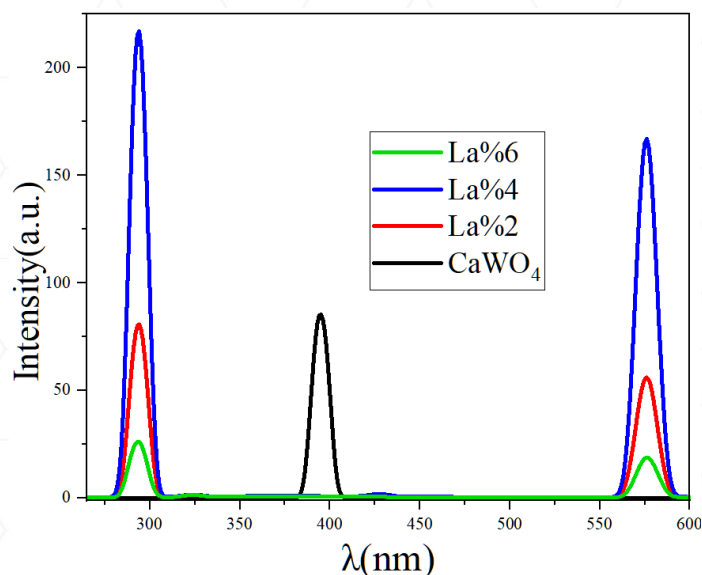
شکل ۴: طیف جذب نانوذرات CaWO_4

گاف انرژی نانوذرات از رابطه تاوک و برون‌یابی قسمت خطی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ محاسبه شد و در شکل ۵ نشان داده شده است. گاف انرژی مستقیم وسیع ۵/۳۲ الکترون‌ولت بدست آمد.



شکل ۵: منحنی $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ برای محاسبه گاف انرژی

به منظور بررسی بیشتر خواص نوری نانوبلورها، از طیف سنجی فوتولومینسانس استفاده شد و اثر تغییر میزان یون لانتانیوم مورد بررسی قرار گرفت. طیف گسیلی نانوبلورهای CaWO₄ خالص و آلاییده با مقادیر مختلف لانتانیوم در شکل ۶ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، نمونه خالص تنها دارای یک قله گسیلی پهن در ناحیه آبی-بنفش (حدود ۴۰۰ نانومتر) است که به انتقال بار درون گروه‌های $[WO_4]^{2-}$ نسبت داده می‌شود و بیانگر گسیل ذاتی شبکه‌ی میزبان است.



شکل ۶: طیف گسیلی نانوذرات CaWO₄ خالص و آلاییده با یون های لانتانیوم

با افزودن یون‌های La به ساختار کریستالی، شدت این گسیل شبکه‌ای به‌طور محسوسی کاهش یافته که این امر ناشی از ایجاد اعوجاج شبکه‌ای و افزایش مسیرهای واپاشی غیرتابشی است و همزمان قله‌های جدیدی در ناحیه‌ی فرابنفش (حدود ۳۰۰ نانومتر) و مرئی (حدود ۵۸۰ نانومتر) ظاهر می‌شوند که به ترازهای نقص، به‌ویژه جای‌خالی‌های اکسیژن القاشده توسط جانشانی La^{3+} نسبت داده می‌شوند. شدت فوتولومینسانس با افزایش درصد آلایش La ابتدا افزایش یافته و در غلظت ۴٪ به حداکثر خود رسید. این پدیده نشان‌دهنده‌ی بیشینه‌ی بهره‌کوانتومی در این درصد است. با افزایش بیشتر تا ۶٪، کاهش در شدت تابش مشاهده شد که ناشی از پدیده‌ی خاموشی یا غیرفعال شدن تابش در اثر برهم‌کنش‌های غیرتابشی بین یون‌های نزدیک به هم می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهند که آلایش لانتانیوم می‌تواند خواص فوتولومینسانس $CaWO_4$ را به‌طور مؤثری تغییر دهد و با بهینه‌سازی درصد آلایش، می‌توان عملکرد نوری آن را برای کاربردهای اپتوالکترونیکی، حسگرهای نوری یا فسفرهای نوری بهبود بخشید.

۴- نتیجه‌گیری

در این کار، نانوبلورهای $CaWO_4$ خالص و آلاییده با یون لانتانیوم با موفقیت سنتز شدند. نتایج XRD نشان داد که آلایش لانتانیوم موجب تغییر فاز بلوری نشده و ساختار اصلی $CaWO_4$ حفظ می‌شود. با افزایش میزان آلایش، اندازه بلورک‌ها کاهش یافته و بی‌نظمی شبکه‌ای افزایش پیدا کرده است. بررسی‌های نوری بیانگر جذب قوی در ناحیه فرابنفش و گاف انرژی وسیع برای نانوبلورهای $CaWO_4$ می‌باشد. نتایج فوتولومینسانس نشان داد که آلایش لانتانیوم می‌تواند شدت و موقعیت گسیل نوری را بهینه‌سازی کرده و بیشترین شدت تابش در غلظت ۴ درصد آلایش حاصل می‌شود.

۵- تقدیر و تشکر

بدینوسیله از حمایت مالی دانشگاه دامغان در انجام این تحقیق کمال تشکر و قدردانی را داریم.

۶- مراجع

- [1] Li, G., Jiang, S., Liu, A., Ye, L., Ke, J., Liu, C., Chen, L., & Liu, Y. (2023). Proof of crystal-field-perturbation-enhanced luminescence of lanthanide-doped nanocrystals through interstitial H^+ doping. *Nature Communications*, 14, 5870.
- [2] Silva, J. V. M., Botelho, I. T. D., Almeida, M. L. da C., Ferreira, S. R. B., & Ferreira, W. S. (2025). Computational Study of Optical Properties of Calcium Tungstate ($CaWO_4$) Based on Density Functional Theory (DFT). *Physical Science International Journal*, 29(4), 133–142.
- [3] Abdullah, M., Obayedullah, M., Shuvo, M. S. I., Abul Khair, M., Hossain, D., & Nahidul Islam, M. (2025). A review on multifunctional applications of nanoparticles: Analyzing their multi-physical properties. *Surfaces and Interfaces*, 21, 100635.
- [4] Suhas, K. S., Reddy, V. K., Reddy, T., & Pai, Y. (2026). A comprehensive review on nanoparticles: classification, properties, and mechanical effects. *Discover Materials*, 6, 4.
- [5] Dudchenko, N., Pawar, S., Perelshtein, I., & Fixler, D. (2022). Magnetite nanoparticles: Synthesis and applications in optics and nanophotonics. *Materials*, 15(7), 2601.
- [6] Kiran, R., Kamath, N., Sayyed, M. I., Almuqrin, A. H., & Kamath, S. D. (2025). A review of recent developments in rare earth-doped nanophosphors for emerging technological applications. *RSC Advances*, 15, 20040–20060.
- [7] Kiran, R., Kamath, N., Sayyed, M. I., Almuqrin, A. H., & Kamath, S. D. (2025). A review of recent developments in rare earth-doped nanophosphors for emerging technological applications. *RSC Advances*, 15, 20040–20060.
- [8] Xu, D., Li, C., Li, W., Lin, B., & Lv, R. (2023). Recent advances in lanthanide-doped up-conversion probes for theranostics. *Frontiers in Chemistry*, 11, 1036715.

خواص ساختاری و فوتولومینسانس نانوبلورهای تنگستات روی ساخته شده به روش هیدروترمال

زهره چمن زاده^{۱*}، ازهر عبدالرضا صیهود^۱
۳- دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان
*z.chamanzadeh@du.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، نانوبلورهای تنگستات روی (ZnWO_4) به روش هیدروترمال در دماهای ۱۲۰ و ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد و زمان‌های ۲ و ۱۲ ساعت سنتز شدند. نتایج پراش پرتو ایکس تشکیل فاز خالص ZnWO_4 با ساختار مونوکلینیک و گروه فضایی P2/c را تأیید کرد. افزایش دما یا زمان واکنش موجب بهبود بلورینگی نمونه‌ها شد. در حالی که افزایش همزمان دما و زمان سبب کاهش شدت قله‌ها گردید. تصاویر SEM مورفولوژی تقریباً کروی و توزیع یکنواخت نانوذرات با اندازه متوسط حدود ۳۰ نانومتر را نشان داد. بررسی خواص اپتیکی حاکی از جذب قوی در ناحیه فرابنفش و گاف نواری مستقیم پهن برابر با ۴.۰۵ eV بود. طیف فوتولومینسانس نیز باندهای گسیلی مشخصی در ناحیه فرابنفش و مرئی نشان داد که بیانگر قابلیت تبدیل تابش فرابنفش به نور مرئی در ZnWO_4 است.

کلیدواژه‌ها: نانوبلور، هیدروترمال، خواص نوری، فوتولومینسانس

Structural and photoluminescence properties of hydrothermally synthesized ZnWO_4 nanocrystals

Zohreh Chamanzadeh^{1*}, Azhar Abdolreza Seyhoud¹

¹ School of physics, Damghan university, Damghan
z.chamanzadeh@du.ac.ir

Abstract

In this study, zinc tungstate (ZnWO_4) nanocrystals were synthesized by the hydrothermal method at temperatures of 120 and 160 °C and reaction times of 2 and 12 h. X-ray diffraction results confirmed the formation of pure-phase ZnWO_4 with a monoclinic crystal structure and P2/c space group. Increasing either the reaction temperature or time led to an improvement in the crystallinity of the samples, whereas the simultaneous increase of both parameters resulted in a reduction in peak intensities. SEM images revealed a nearly spherical morphology with a uniform particle size distribution and an average particle size of approximately 30 nm. Optical studies indicated strong absorption in the ultraviolet region and a wide direct optical band gap of 4.05 eV. Furthermore, the photoluminescence spectrum exhibited distinct emission bands in the ultraviolet and visible regions, demonstrating the ability of ZnWO_4 nanocrystals to convert ultraviolet radiation into visible light.

Keywords: Nanocrystal, Hydrothermal, Optical properties, Photoluminescent

۱- مقدمه

مواد لومینسانس در سال‌های اخیر به دلیل نقش کلیدی خود در توسعه فناوری‌های نوین نوری و اپتوالکترونیکی، به‌طور گسترده مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱]. این مواد در حوزه‌هایی نظیر لیزرها، دیودهای نورگسیل، نمایشگرها، آشکارسازهای تابش، تصویربرداری زیستی و سامانه‌های تبدیل انرژی نوری کاربردهای فراوانی یافته‌اند [۲]. به‌ویژه، استفاده از مواد لومینسانس به‌عنوان مبدل‌های بالا یا پایین‌بر در سامانه‌های فتوولتائیک، رویکردی مؤثر برای کاهش تلفات انرژی ناشی از عدم تطابق طیفی و افزایش بازده تبدیل انرژی محسوب می‌شود [۳]. در این میان، ترکیبات تنگستاتی به دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، سمیت پایین و خواص نوری مناسب، به‌عنوان میزبان‌های کارآمد لومینسانس شناخته می‌شوند. تنگستات روی ($ZnWO_4$) با ساختار بلوری مونوکلینیک، از جمله این مواد است که گسیل نوری پهن و قابل توجهی در ناحیه مرئی از خود نشان می‌دهد که منشأ آن به انتقال‌های بار در کمپلکس‌های اکسیژنی $[WO_6]^{6-}$ نسبت داده می‌شود [۴]. در مقیاس نانو، $ZnWO_4$ به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم و بهبود فرآیندهای جذب و گسیل نوری، رفتار لومینسانس بهتری از خود نشان می‌دهد. نانوذرات و نانو ساختارهای $ZnWO_4$ را می‌توان با استفاده از روش‌هایی نظیر هم‌رسوبی، هیدروترمال، سل-ژل و احتراق محلولی ساخت که هر یک تأثیر مستقیمی بر مورفولوژی، اندازه ذرات و خواص نوری ماده دارند [۵]. علاوه بر این، آرایش نانو ساختارهای $ZnWO_4$ با یون‌های عناصر خاکی کمیاب امکان تنظیم طول موج گسیل و افزایش شدت لومینسانس را فراهم کرده و آن را به گزینه‌ای امیدبخش برای کاربردهای تبدیل انرژی نوری در سلول‌های فتوولتائیک تبدیل می‌کند [۶].

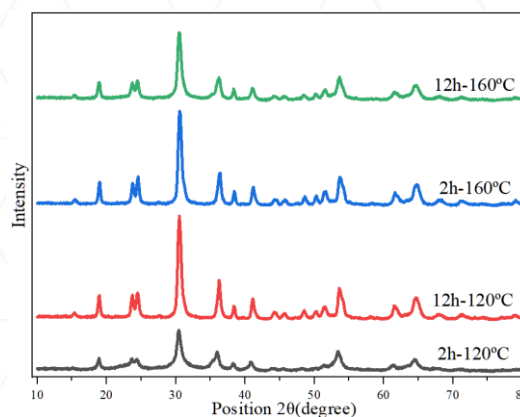
در این پژوهش به منظور ساخت نانوبلورهای تنگستات روی از روش هیدروترمال استفاده شد و تأثیر تغییر دما و زمان واکنش بر ساختار بلوری نمونه مورد بررسی قرار گرفت. پس از انتخاب بهترین نمونه از نظر ساختار بلوری، ریختار نانوبلورها با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی و خواص نوری آن‌ها با دستگاه‌های طیف‌سنج فرابنفش-مرئی و طیف‌سنج فوتولومینسانس مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

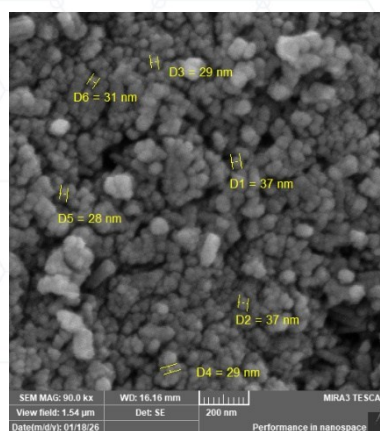
نانوذرات تنگستات روی به روش هیدروترمال ساخته شدند. در ابتدا، مقدار 0.1883 گرم نیترات روی در $19/97$ میلی لیتر آب یون‌زدایی شده به‌همراه 0.03 میلی لیتر اتیلن‌گلیکول حل شده و محلولی شفاف تهیه گردید؛ سپس pH محلول با استفاده از محلول رقیق آمونیاک روی 7.5 تنظیم شد (محلول اول). به‌طور جداگانه، 0.3298 گرم سدیم تنگستات در 20 میلی لیتر آب یون‌زدایی شده حل و محلول دوم آماده گردید. محلول دوم به‌صورت قطره‌ای و با سرعت 1 میلی لیتر بر دقیقه به محلول اول تحت هم‌زدن مداوم افزوده شد تا رسوب سفیدرنگ تشکیل گردد، در حالی که pH محلول در مقدار 7.5 ثابت نگه داشته شد. مخلوط حاصل به اتوکلاو منتقل و فرآیند هیدروترمال در دمای 160 درجه سانتی‌گراد و زمان 2 ساعت انجام گرفت. پس از پایان واکنش، رسوب تشکیل‌شده جمع‌آوری و توسط سانتریفیوژ، دو مرتبه با آب یون‌زدایی شده و دو مرتبه با اتانول شستشو داده شد. نمونه‌ها به مدت 2 ساعت در دمای 60 درجه سانتی‌گراد خشک و سپس آسیاب شدند تا پودر یکنواخت حاصل گردد. به‌منظور بررسی اثر دما و زمان واکنش، سنتز در چهار شرایط مختلف دما-زمان انجام و نمونه‌های حاصل مورد مطالعه قرار گرفتند. بررسی ویژگی‌های ساختاری، مورفولوژیکی و نوری نمونه‌ها به‌ترتیب با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنج فرابنفش-مرئی (UV-Vis) و طیف‌سنج فوتولومینسانس (PL) انجام شد.

۳- بحث

شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های ساخته شده در دماهای ۱۲۰ و ۱۶۰ درجه سانتی گراد و در زمان های ۲ و ۱۲ ساعت را نشان می‌دهد. چنانچه مشاهده می‌شود، همه نمونه‌ها دارای قله‌های تیزی در حدود زوایای (2θ) ۱۹، ۳۰، ۳۶ و ۵۳ درجه و به ترتیب مربوط به صفحات بلوری $[100]$ ، $[111]$ ، $[002]$ و $[202]$ هستند و بیانگر ساختار مونوکلینیک نانوبلورهاست. تیزی قله‌های الگوی پراش بیانگر بلورینگی مناسب نمونه هاست و با گروه فضایی P2/c با کارت استاندارد JCPDS با شماره ۹۶-۲۱۰-۱۶۷۵ مطابقت دارد. همان طور که مشاهده می‌شود، در دمای واکنش ۱۲۰ درجه سانتی گراد، افزایش زمان به ۱۲ ساعت و همچنین افزایش دمای واکنش از ۱۲۰ به ۱۶۰ درجه سانتی گراد در مدت زمان ۲ ساعت، سبب افزایش شدت قله ها و بنابراین بهبود بسیار زیاد بلورینگی نانوذرات شده است. به هر حال، افزایش همزمان دما و زمان واکنش (160°C - ۱۲ h) سبب کاهش شدت قله ها و بنابراین بلورینگی نمونه خواهد شد. با توجه به نتیجه تقریباً مشابه الگوی پراش نمونه های ساخته شده در دما و زمان 120°C - ۱۲ h و 160°C - ۲ h و بلورینگی خوب هر دو نمونه، به منظور صرفه جویی در زمان واکنش، نمونه 160°C - ۲ h به عنوان بهینه انتخاب شد. برای محاسبه اندازه بلورک نمونه های ساخته شده از رابطه دیبای شرر استفاده شد. با استفاده از این رابطه اندازه متوسط نانو بلورک‌ها در نمونه 120°C - ۲ h برابر با ۱۶/۳۸ نانومتر، نمونه 120°C - ۱۲ h برابر با ۱۷/۳۶ نانومتر، نمونه 160°C - ۲ h برابر با ۲۴/۱۶ نانومتر و نمونه 160°C - ۱۲ h برابر با ۱۳/۵۶ نانومتر به دست آمد.



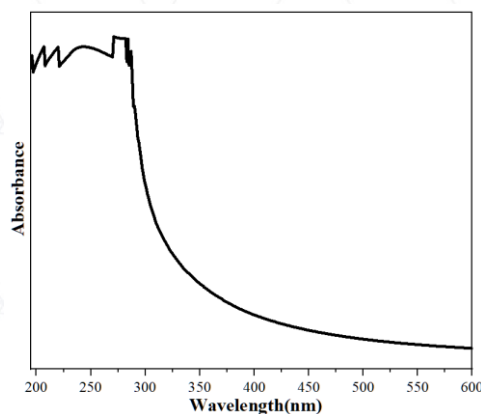
شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس روی تنگستات در شرایط مختلف زمانی و دمایی



شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات ZnWO_4

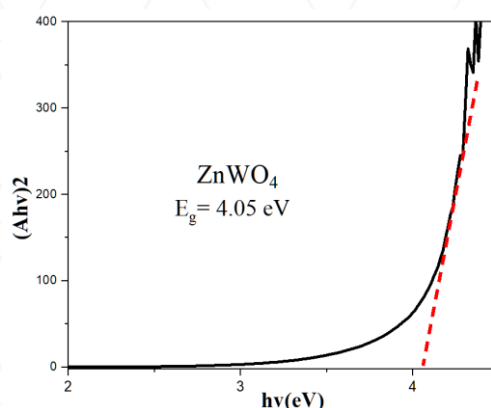
شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوبلورهای ZnWO_4 را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ذرات تنگستات روی به شکل دانه های مجزا و تقریباً کروی با توزیع یکنواخت بوده و اندازه متوسط آن‌ها در حدود ۳۰ نانومتر می‌باشد.

جهت بررسی ویژگی‌های اپتیکی با استفاده از طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش طیف جذب نانوبلورهای $ZnWO_4$ گرفته شد و در شکل ۳ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، بیشترین جذب نور در ناحیه فرابنفش (زیر ۳۰۰ نانومتر) رخ می‌دهد. در ناحیه ۲۷۰ الی ۲۸۰ نانومتر بیشینه جذب مشاهده شده که مربوط به انتقال الکترونی درون مولکولی WO_4^{2-} می‌باشد. در محدوده ۲۸۰ نانومتر، به جای یک قله جذب، یک افزایش ناگهانی و سپس کاهش تدریجی جذب مشاهده می‌شود که به صورت یک «پله» در نمودار ظاهر شده است. این رفتار مشخصه‌ی مواد نیمه‌رسانایی با باندگپ وسیع مانند $ZnWO_4$ است و مربوط به آغاز جذب نوری ناشی از انتقال الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش می‌باشد. همچنین، وجود حالت‌های بین‌نوری ناشی از نقص‌های شبکه‌ای یا انتقال‌های ممنوعه نیز می‌تواند در شکل‌گیری این ساختار پله‌مانند نقش داشته باشد. این نانوبلورها تا حد زیادی در محدوده‌ی نور مرئی شفاف‌اند.



شکل ۳: طیف جذب نانوذرات $ZnWO_4$

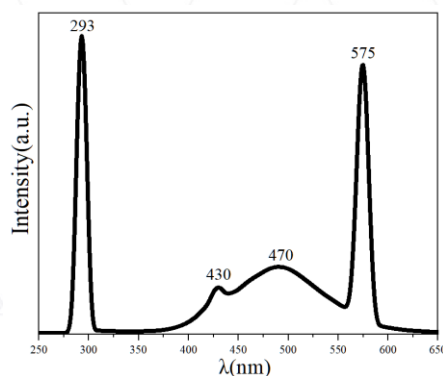
گاف نوری نانوبلورها از رابطه تاوک و برون‌یابی قسمت خطی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ محاسبه شد و در شکل ۴ نشان داده شده است. گاف انرژی مستقیم پهن ۴/۰۵ الکترون‌ولت بدست آمد.



شکل ۴: منحنی $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ برای محاسبه گاف انرژی

به منظور بررسی بیشتر خواص نوری نانوبلورها، از طیف سنجی فوتولومینسانس استفاده شد. طیف گسیلی نانوبلورهای $ZnWO_4$ ، با تهییج در طول موج ۲۸۷ نانومتر، در شکل ۵ نشان داده شده است. طیف گسیلی فوتولومینسانس تنگستات روی

چهار باند انتشاری در حدود ۲۹۳، ۴۳۰، ۴۷۰ و ۵۷۵ نانومتر نشان می‌دهد که به گذارهای ذاتی شبکه و نقص‌های ساختاری مربوط هستند. باند فرابنفش ۲۹۳ نانومتر به گذار انتقال بار لیگاند به فلز ($O^{2-} \rightarrow W^{6+}$) در گروه‌های $[WO_4]^{2-}$ نسبت داده می‌شود. قله آبی ۴۳۰ نانومتر ناشی از لومینسانس ذاتی شبکه $ZnWO_4$ و بازترکیب تابشی از حالت برانگیخته به حالت پایه است. باند گسیلی ۴۷۰ نانومتر به نقص‌های کم عمق لومینسانس شبکه‌ای مانند جای‌خالی‌های اکسیژن مربوط بوده و در نمونه‌های نانوساختار تقویت می‌شود. گسیل ۵۷۵ نانومتر نیز به نقص‌های عمیق‌تر شبکه و کمپلکس‌های W^{5+} جای‌خالی اکسیژن نسبت داده می‌شود که بیانگر کاهش نظم بلوری و افزایش عیوب ساختاری است.



شکل ۵: طیف گسیلی نانوذرات $CaWO_4$

نتایج نشان می‌دهد که نانوبلورهای $ZnWO_4$ قابلیت جذب تابش فرابنفش و تبدیل آن به تابش مرئی را دارند که بیانگر رفتار مبدل پایین این ماده است.

۴- نتیجه‌گیری

نانوبلورهای $ZnWO_4$ با بلورینگی مناسب و اندازه نانومتری به‌طور موفقیت‌آمیز ساخته شدند. نتایج XRD نشان داد که شرایط بهینه ساخت، دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۲ ساعت است که ضمن حفظ بلورینگی بالا، موجب کاهش زمان واکنش می‌شود. بررسی‌های میکروسکوپی بیانگر مورفولوژی تقریباً کروی و توزیع یکنواخت ذرات بود. مطالعات اپتیکی جذب قوی در ناحیه فرابنفش و شفافیت نسبی در ناحیه مرئی را تأیید کرد. گاف انرژی مستقیم پهن و حضور باندهای گسیلی متنوع در طیف فوتولومینسانس نشان‌دهنده نقش گذارهای ذاتی شبکه و نقص‌های ساختاری است. این نتایج قابلیت $ZnWO_4$ را به‌عنوان یک ماده مبدل پایین و مناسب برای کاربردهای اپتیکی و فوتونیک تأیید می‌کند.

۵- تقدیر و تشکر

بدینوسیله از حمایت مالی دانشگاه دامغان در انجام این تحقیق کمال تشکر و قدردانی را داریم.

۶- مراجع

- [1] Bünzli, J.-C.G., Piguet, C., 2021. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. Chemical Society Reviews 50, 2173–2195.
- [2] Xu, J., Tanabe, S., 2020. Persistent luminescent materials: synthesis, properties, and applications. Journal of Materials Chemistry C 8, 12088–12111.

- [3] Richards, B.S., 2020. Luminescent layers for enhanced photovoltaic performance: down-conversion and spectral management. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 206, 110268.
- [4] Zhang, Y., Li, X., Chen, D., 2021. Photoluminescence properties and charge transfer mechanism in ZnWO_4 phosphors. *Journal of Luminescence* 236, 118102.
- [5] Kumar, V., Sharma, S., Ntwaeaborwa, O.M., 2022. Controlled synthesis of ZnWO_4 nanostructures and their optical properties. *Ceramics International* 48, 18945–18953.
- [6] Singh, V., Rai, S.B., 2023. Rare-earth-doped ZnWO_4 nanophosphors for down-conversion applications. *Optical Materials* 136, 113403.

سنتز و شناسایی ساختاری نانوذرات SiO_2 و CNT و پیش‌بینی هدایت حرارتی نانوسیالات آنها بر پایه آب

مریم ابارشی

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران
ایمیل: abareschi@pnu.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، نانوذرات دی‌اکسید سیلیسیم (SiO_2) و نانولوله‌های کربنی (CNT) سنتز و ساختار بلوری آنها به‌وسیله پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شد که نتایج، تشکیل فازهای مورد انتظار و خلوص مناسب را تأیید کرد. سپس نانوسیالات آبی حاوی این نانوذرات در کسرهای حجمی مختلف تهیه و هدایت حرارتی آنها در دماهای مشخص اندازه‌گیری شد. برای پیش‌بینی هدایت حرارتی، از شبکه عصبی مصنوعی پیش‌خور چندلایه (MLP) با ورودی‌های دما و کسر حجمی استفاده گردید. نتایج نشان داد شبکه‌ای با یک لایه پنهان و ۵ نورون بهترین عملکرد آماری را داشته و پیش‌بینی‌ها تطابق بسیار خوبی با داده‌های تجربی، بدون بایاس سیستماتیک، نشان می‌دهند. این مطالعه کارایی بالای ANN را در پیش‌بینی هدایت حرارتی نانوسیالات تأیید می‌کند.

کلیدواژه‌ها: نانوسیال؛ دی‌اکسید سیلیسیم؛ نانولوله‌های کربنی؛ پراش پرتو ایکس (XRD)؛ شبکه عصبی مصنوعی

Synthesis and structural characterization of SiO_2 and CNT nanoparticles and prediction of thermal conductivity of their water-based nanofluids

Maryam Abareschi

Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran

Abstract

In this study, silicon dioxide (SiO_2) nanoparticles and carbon nanotubes (CNTs) were synthesized, and their crystalline structures were characterized using X-ray diffraction (XRD), confirming the formation of the desired phases and suitable structural purity. Aqueous nanofluids containing these nanoparticles were then prepared at different volume fractions, and their thermal conductivity was measured at specified temperatures. To predict the thermal conductivity of the nanofluids, a multilayer perceptron (MLP) feedforward artificial neural network was employed, with temperature and volume fraction as inputs and thermal conductivity as the output. The results indicated that a network with one hidden layer containing five neurons provided the best performance based on statistical indicators. The ANN predictions showed excellent agreement with experimental data, demonstrating high accuracy and stability without systematic bias. These findings highlight the effectiveness of artificial neural networks as a reliable tool for predicting the thermal conductivity of nanofluids.

Keywords: Nanofluid; Silicon dioxide; Carbon nanotubes; X-ray diffraction (XRD); Artificial neural network

۱- مقدمه

با گسترش کاربردهای انتقال حرارت در سامانه‌های انرژی، خنک‌کاری و فرآیندهای صنعتی، استفاده از نانوسیالات به‌عنوان سیالاتی با خواص حرارتی بهبودیافته مورد توجه گسترده قرار گرفته است (Said & Sajid, 2023). نانوسیالات، حاصل پراکندگی نانوذرات با خواص فیزیکی و ساختاری ویژه در یک سیال پایه هستند و عملکرد حرارتی آن‌ها به‌طور مستقیم تحت تأثیر ویژگی‌های بلوری، اندازه ذرات، مورفولوژی و نحوه توزیع نانوذرات قرار دارد (Said & Sajid, 2023). در این میان، نانوذرات SiO_2 به‌دلیل پایداری شیمیایی مناسب و نانولوله‌های کربنی (CNT) به‌واسطه هدایت حرارتی ذاتی بالا، از گزینه‌های پرکاربرد در تهیه نانوسیالات آبی محسوب می‌شوند (Shahsavari, Khanmohammadi, & Toghraie, 2021).

خواص بلوری و ساختاری نانوذرات نقش کلیدی در رفتار حرارتی نانوسیالات ایفا می‌کند؛ به‌گونه‌ای که فاز بلوری، اندازه بلورک و کیفیت ساختار نانوذره می‌تواند بر برهم‌کنش ذره-سیال و در نتیجه هدایت حرارتی مؤثر سیستم تأثیرگذار باشد. از این‌رو، شناسایی بلوری نانوذرات با استفاده از روش‌هایی نظیر پراش پرتو ایکس (XRD) به‌عنوان یکی از ابزارهای اصلی در تحلیل ارتباط ساختار-خواص نانوسیالات مطرح است (Said & Sajid, 2023). مطالعات پیشین نشان داده‌اند که ترکیب نانوذرات مختلف و کنترل کسر حجمی آن‌ها می‌تواند منجر به بهبود قابل‌توجه هدایت حرارتی نسبت به سیال پایه شود (Said & Sajid, 2023; Shahsavari, Khanmohammadi, & Toghraie, 2021).

در کنار بررسی‌های تجربی، استفاده از روش‌های هوشمند داده‌محور برای مدل‌سازی و پیش‌بینی خواص ترموفیزیکی نانوسیالات در سال‌های اخیر رشد چشمگیری داشته است. شبکه‌های عصبی مصنوعی (ANN) به‌دلیل توانایی بالا در مدل‌سازی روابط غیرخطی بین پارامترهایی مانند دما، کسر حجمی و نوع نانوذره، به‌عنوان ابزاری کارآمد برای پیش‌بینی هدایت حرارتی نانوسیالات معرفی شده‌اند و در بسیاری از مطالعات نتایج دقیقی ارائه داده‌اند (Hemmat Esfe, Afrand, & Yan, 2020). در این پژوهش، ابتدا نانوذرات SiO_2 و CNT مطابق روش‌های گزارش‌شده در منابع معتبر سنتز شده و ساختار بلوری آن‌ها به‌وسیله آزمون XRD مورد بررسی قرار گرفته است. سپس نانوسیالات آبی حاوی این نانوذرات در کسرهای حجمی مختلف تهیه و هدایت حرارتی آن‌ها در بازه‌های مشخص اندازه‌گیری شده است. در ادامه، با بهره‌گیری از شبکه عصبی مصنوعی، پیش‌بینی هدایت حرارتی نانوسیالات انجام شده و دقت مدل در بازتولید داده‌های تجربی مورد ارزیابی قرار گرفته است. هدف این مطالعه، تبیین نقش ویژگی‌های بلوری نانوذرات در رفتار حرارتی نانوسیالات و ارائه یک مدل پیش‌بینی دقیق برای هدایت حرارتی آن‌ها است.

۲- مواد و روش‌ها

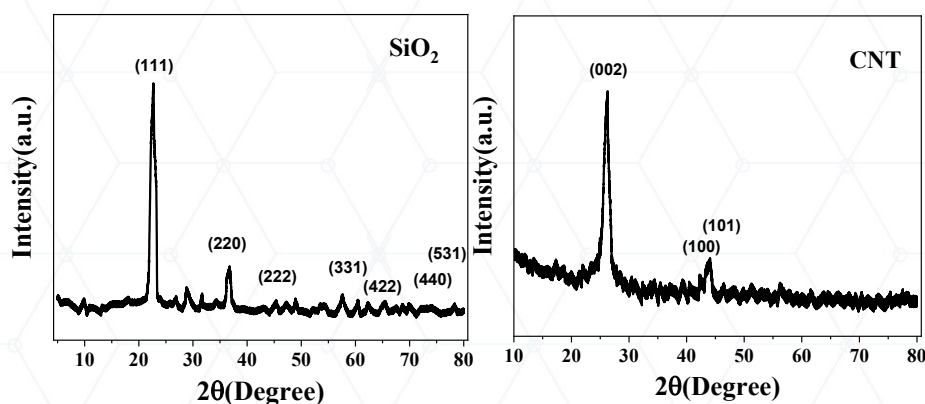
در این پژوهش، نانوذرات SiO_2 و CNT مطابق روش‌های گزارش‌شده در منابع معتبر سنتز شدند. به‌منظور بررسی ساختار بلوری و شناسایی فازهای تشکیل‌شده، آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) برای هر دو نوع نانوذره انجام شد. الگوهای XRD توسط دستگاه پراش سنج EQUINOX 3000 (INEL, France) با هدف مس و طول موج $1/5406 \text{ nm}$ در زوایای بین ۵ تا ۸۰ درجه در دمای اتاق تعیین شد.

پس از شناسایی نانوذرات، نانوسیالات آبی حاوی نانوذرات SiO_2 و CNT در کسرهای حجمی مختلف به روش دو مرحله‌ای تهیه شدند. به‌منظور دستیابی به پراکندگی یکنواخت و پایداری مناسب، فرآیند همگن‌سازی مناسب اعمال گردید. هدایت حرارتی نانوسیالات تهیه‌شده در شرایط دمایی مشخص اندازه‌گیری و داده‌های تجربی استخراج شدند. در ادامه، به‌منظور پیش‌بینی هدایت حرارتی نانوسیالات، از شبکه عصبی مصنوعی (ANN) استفاده شد. دما و کسر حجمی و نسبت جرمی به‌عنوان ورودی‌های مدل و هدایت حرارتی به‌عنوان خروجی در نظر گرفته شد. به منظور افزایش تعداد داده‌ها به میزان قابل قبول، از داده‌های تجربی گزارش‌شده در مقاله Dalkılıç و همکاران استفاده شد (Dalkılıç, A. et al. 2018). داده‌های تجربی به مجموعه‌های آموزش، اعتبارسنجی و آزمون تقسیم شده و دقت مدل با استفاده از شاخص‌های آماری مناسب ارزیابی گردید.

۳- بحث

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذرات SiO_2 و CNT به منظور شناسایی فازهای بلوری و بررسی ویژگی‌های ساختاری آن‌ها در شکل (۱) ارائه شده است. همان‌طور که در الگوی XRD نانوذرات SiO_2 مشاهده می‌شود، پیک اصلی با شدت بالا در زاویه حدود $22^\circ \approx 2\theta$ ظاهر شده که به صفحه (۱۱۱) نسبت داده می‌شود. همچنین پیک‌های ضعیف‌تر در زوایای بالاتر مربوط به صفحات (۲۲۰)، (۲۲۲)، (۳۳۱)، (۴۲۲)، (۴۴۰) و (۵۳۱) قابل مشاهده هستند. حضور این پیک‌ها بیانگر تشکیل ساختار بلوری SiO_2 و تطابق مناسب آن با الگوهای گزارش شده در منابع معتبر می‌باشد. عدم مشاهده پیک‌های اضافی نشان‌دهنده خلوص فازی مناسب و نبود ناخالصی بلوری قابل تشخیص در نمونه سنتز شده است.

الگوی XRD مربوط به نانوذرات CNT نشان‌دهنده یک پیک غالب و تیز در زاویه حدود $26^\circ \approx 2\theta$ است که به صفحه (۰۰۲) ساختار گرافیتی نسبت داده می‌شود. این پیک مشخصه آرایش منظم لایه‌های کربنی در نانولوله‌های کربنی بوده و نشان‌دهنده کیفیت مناسب ساختار بلوری CNT ها می‌باشد. علاوه بر این، پیک‌های ضعیف‌تر مشاهده شده در زوایای بالاتر، که به صفحات (۱۰۰) و (۱۰۱) نسبت داده می‌شوند، مؤید حضور ساختار گرافیتی و نظم نسبی در نمونه CNT سنتز شده هستند. بررسی هم‌زمان نتایج XRD برای هر دو نانوذره نشان می‌دهد که نانوذرات SiO_2 و CNT از ساختار بلوری مناسب برای کاربرد در نانوسیالات برخوردار هستند. ویژگی‌های بلوری مشاهده شده، به ویژه کیفیت ساختاری CNT و فاز مشخص SiO_2 ، می‌توانند نقش مؤثری در برهم‌کنش ذره-سیال و در نهایت در بهبود هدایت حرارتی نانوسیالات ایفا کنند. از این‌رو، نتایج شناسایی بلوری به عنوان پایه‌ای برای تحلیل رفتار حرارتی و مدل‌سازی پیش‌بینی هدایت حرارتی در بخش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفته است.

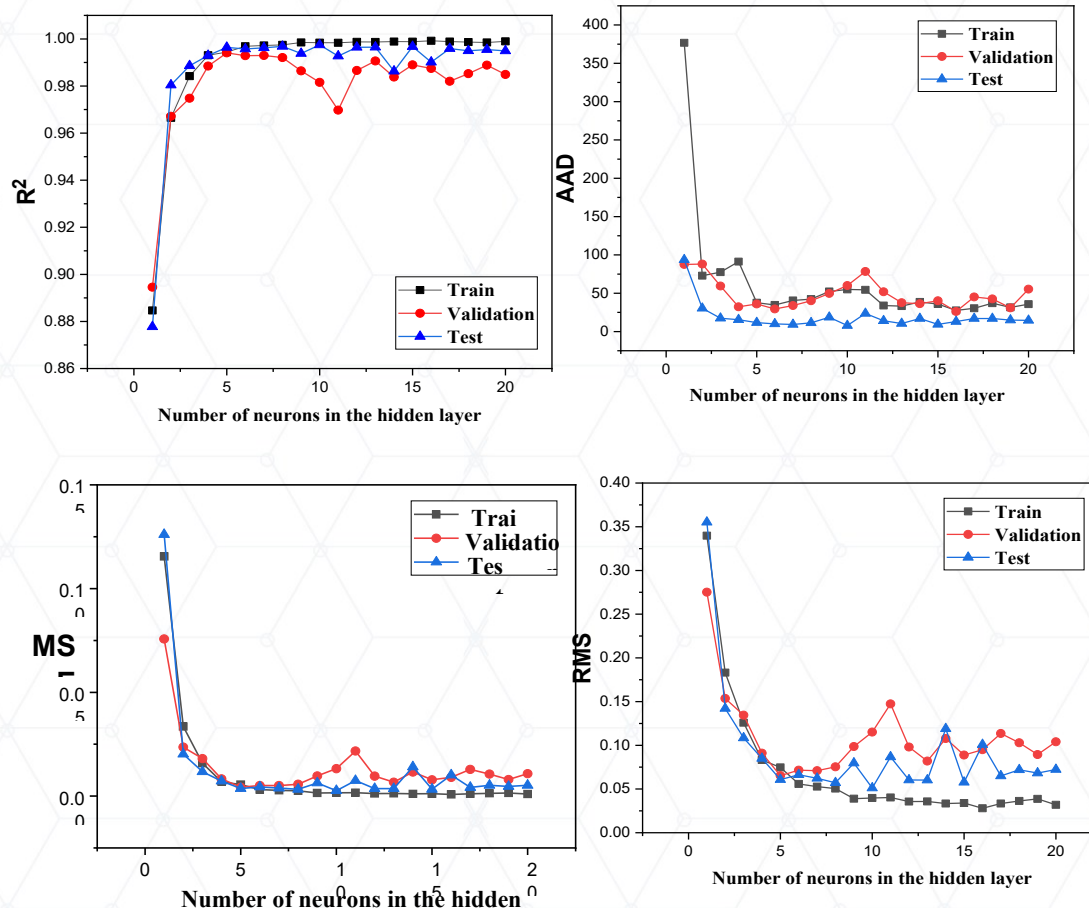


شکل (۱): الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذرات (الف) SiO_2 و (ب) CNT سنتز شده.

هدایت حرارتی نانوسیالات آبی حاوی نانوذرات SiO_2 و CNT در کسرهای حجمی مختلف و دماهای مشخص اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که هدایت حرارتی نانوسیالات با افزایش دما و کسر حجمی نانوذرات افزایش می‌یابد که این رفتار با روندهای گزارش شده در مطالعات پیشین همخوانی دارد. داده‌های تجربی حاصل به عنوان مبنای توسعه مدل پیش‌بینی مورد استفاده قرار گرفتند.

به منظور پیش‌بینی هدایت حرارتی نانوسیالات آبی حاوی نانوذرات SiO_2 و CNT، از شبکه عصبی مصنوعی پیش‌خور از نوع چندلایه (MLP) استفاده شد. ساختار شبکه شامل یک لایه ورودی، یک لایه پنهان و یک لایه خروجی با یک نورون متناظر با هدایت حرارتی بود. تابع انتقال لایه پنهان از نوع تانژانت هایپربولیک ($\tanh$) و تابع انتقال لایه خروجی به صورت خطی در نظر گرفته شد. آموزش شبکه با استفاده از الگوریتم LBFGS و حداکثر ۵۰۰۰ تکرار انجام گرفت.

به منظور تعیین تعداد بهینه نورون‌های لایه پنهان، عملکرد شبکه برای مقادیر مختلف N مورد بررسی قرار گرفت. تغییرات ضریب تعیین (R^2) بر حسب تعداد نورون‌ها در شکل (۲-الف) نشان می‌دهد که مقدار R^2 با افزایش N تا مقدار ۵ به طور معنی‌داری افزایش یافته و پس از آن وارد ناحیه اشباع (plateau) می‌شود. برای مقادیر بزرگ‌تر از ۵ نورون، نوساناتی در رفتار مجموعه‌های اعتبارسنجی و آزمون مشاهده می‌شود که می‌تواند بیانگر بروز بیش‌برازش باشد. بر این اساس، مقدار $N = 5$ به عنوان اولین نقطه با دقت بالا و رفتار پایدار انتخاب شد.

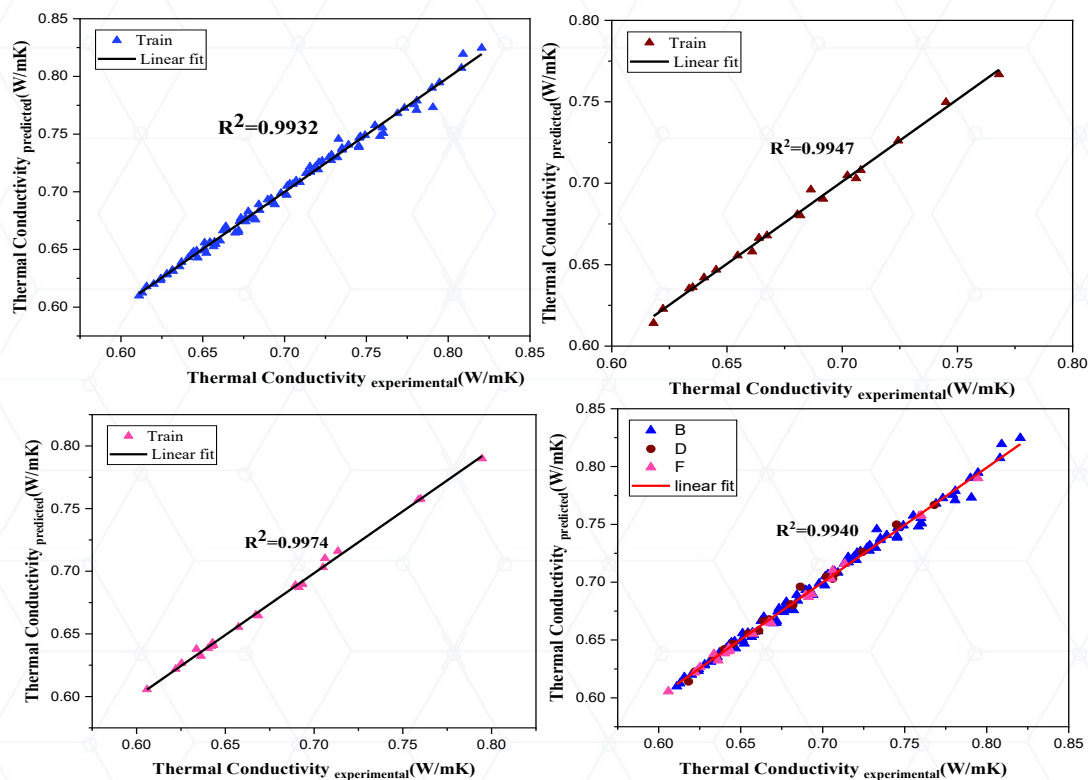


شکل (۲): الگوهای تغییرات شاخص‌های آماری عملکرد شبکه عصبی بر حسب تعداد نورون‌های لایه پنهان: (الف) ضریب تعیین (R^2)، (ب) میانگین مربعات خطا (MSE)، (ج) ریشه میانگین مربعات خطا (RMS)، (د) میانگین انحراف مطلق (AAD). بهترین عملکرد شبکه در $N = 5$ مشاهده می‌شود.

همچنین تغییرات میانگین مربعات خطا (MSE) بر حسب تعداد نورون‌ها که در شکل (۲-ب) ارائه شده است، نشان می‌دهد که مقدار MSE تا $N = 5$ به صورت یکنواخت کاهش یافته و پس از آن کاهش قابل توجهی مشاهده نمی‌شود. رفتار مشابهی برای شاخص‌های RMS و AAD مطابق شکل‌های (۲-ج) و (۲-د) به دست آمده است، به طوری که کمینه مؤثر این خطاها در حوالی $N = 5$ قرار دارد. این نتایج با اصل سادگی مدل (Occam's razor) همخوانی داشته و انتخاب ساده‌ترین ساختار با خطای کمتر را توجیه می‌کند.

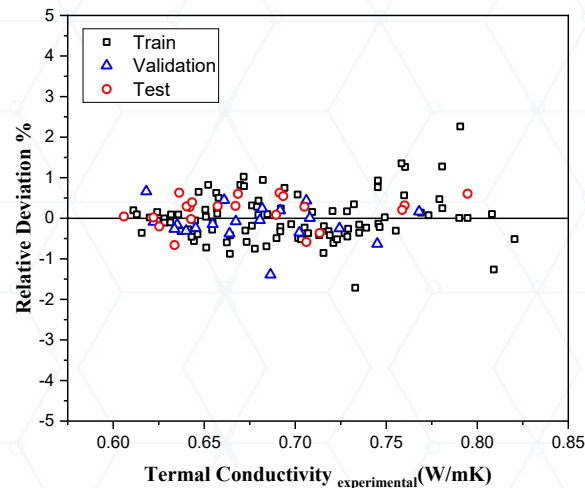
پیش‌پردازش داده‌ها نقش مهمی در بهبود عملکرد مدل ایفا کرد؛ به گونه‌ای که ورودی‌ها با استفاده از روش StandardScaler نرمال‌سازی شده و خروجی‌ها با تبدیل توان Yeo-Johnson به مقیاس مناسب منتقل شدند. داده‌ها به نسبت ۷۰٪ برای آموزش، ۱۵٪ برای اعتبارسنجی و ۱۵٪ برای آزمون تقسیم شدند که منجر به همگرایی پایدار شبکه در هر سه مجموعه گردید.

مقایسه مقادیر پیش‌بینی‌شده هدایت حرارتی با داده‌های تجربی که در شکل (۳) نشان داده شده است، بیانگر تطابق بسیار خوب مدل ANN با نتایج آزمایشگاهی می‌باشد. تمرکز نقاط داده پیرامون خط $y = x$ نشان‌دهنده دقت بالای پیش‌بینی و توانایی شبکه عصبی در مدل‌سازی روابط غیرخطی بین پارامترهای ورودی و هدایت حرارتی نانوسیالات است. مقادیر بالای ضریب تعیین برای مجموعه‌های آموزش، اعتبارسنجی و آزمون ($R^2 \approx 0.99$) مؤید عملکرد مناسب و پایداری مدل پیشنهادی می‌باشد.



شکل (۳): مقایسه مقادیر تجربی و پیش‌بینی‌شده هدایت حرارتی نانوسیالات آبی حاوی نانوذرات SiO_2 و CNT با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی (ANN).

علاوه بر این، توزیع انحراف نسبی (Relative Deviation) بین مقادیر تجربی و پیش‌بینی‌شده هدایت حرارتی که در شکل (۴) ارائه شده است، نشان می‌دهد که خطای پیش‌بینی مدل ANN در بازه محدودی متمرکز شده است. تمرکز مقادیر انحراف نسبی در اطراف صفر بیانگر نبود بایاس سیستماتیک در پیش‌بینی‌ها و عملکرد متعادل مدل برای کل داده‌ها می‌باشد. همچنین عدم مشاهده پراکندگی نامتقارن یا روند وابسته به مقدار هدایت حرارتی، نشان‌دهنده پایداری مدل و توانایی آن در پیش‌بینی دقیق هدایت حرارتی نانوسیالات در شرایط مختلف دما و کسر حجمی است.



شکل (۴). توزیع انحراف نسبی (Relative Deviation) بین مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده هدایت حرارتی نانوسیالات با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی (ANN).

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوذرات SiO_2 و CNT سنتز شده و ساختار بلوری آن‌ها با استفاده از آزمون XRD مورد بررسی قرار گرفت که نتایج بیانگر تشکیل فازهای مورد انتظار و خلوص ساختاری مناسب نانوذرات بود. نانوسیالات آبی حاوی این نانوذرات در کسرهای حجمی مختلف تهیه و هدایت حرارتی آن‌ها اندازه‌گیری شد. به منظور مدل‌سازی و پیش‌بینی هدایت حرارتی، از شبکه عصبی مصنوعی پیش‌خور استفاده گردید. نتایج نشان داد که شبکه‌ای با یک لایه پنهان و ۵ نورون، بهترین عملکرد را از نظر شاخص‌های آماری مختلف ارائه می‌دهد. تطابق بسیار خوب مقادیر پیش‌بینی شده با داده‌های تجربی نشان‌دهنده توانایی بالای روش ANN در مدل‌سازی روابط غیرخطی و پیش‌بینی دقیق هدایت حرارتی نانوسیالات است. نتایج این مطالعه بیانگر پتانسیل بالای روش‌های هوشمند داده‌محور در تحلیل و پیش‌بینی خواص ترموفیزیکی نانوسیالات می‌باشد.

۵- مراجع

- Dalkılıç, A., Yalçın, G., Küçükyıldırım, B. O., Öztuna, S., Eker, A. A., Jumholkul, C., Nakkaew, S., & Wongwises, S. 2018. Experimental study on the thermal conductivity of water-based CNT-SiO₂ hybrid nanofluids. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 99, 18–25.
- Hemmat Esfe, M., Afrand, M., & Yan, W. M. 2020. Prediction of thermal conductivity of nanofluids using artificial neural networks: A comparative study. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 116, 104825.
- Said, Z., & Sajid, M. H. (2023). Thermal conductivity and viscosity behavior of nanofluids: A comprehensive review. *Journal of Molecular Liquids*, 371, 122213.
- Shahsavari, A., Khanmohammadi, S., & Toghray, D. 2021. Recent advances in carbon-based nanofluids for heat transfer applications. *Nanomaterials*, 11(6), 1628.

بررسی اثر دمای کلسینه بر خواص ساختاری و وابستگی دمایی مغناطش در نانوفریت کبالت -

منگنز سنتز شده به روش سبز

بهنام عقل لی^{۱*}، حسن خندان فدافان^۱، محمد باقر باقریه نجار^۲

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان

۲- گروه زیست‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان

*Email: Behnam.a9674@gmail.com

چکیده

دمای کلسینه نقش مهمی در کنترل ساختار بلوری و وابستگی دمایی مغناطش نانوفریت‌های اسپینلی دارد. در این پژوهش، نانوفریت اسپینلی کبالت-منگنز با فرمول $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به روش سنتز سبز و با استفاده از عصاره برگ اکالیپتوس تهیه و در دماهای ۷۰۰، ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شد. الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) تشکیل فاز اسپینلی مکعبی را در تمامی نمونه‌ها تأیید کرده و نشان دادند که با افزایش دمای کلسینه، بلورینگی بهبود یافته و اندازه بلورک‌ها افزایش می‌یابد. ریخت‌شناسی نمونه کلسینه‌شده در دمای بهینه با استفاده از FESEM بررسی شد. همچنین وابستگی دمایی مغناطش نمونه بهینه از طریق اندازه‌گیری مغناطش برحسب دما (M-T) مطالعه و دمای گذار مغناطیسی تحلیل شد. نتایج نشان می‌دهد که دمای کلسینه نقش تعیین‌کننده‌ای در تکامل ساختار بلوری و وابستگی دمایی مغناطش نانوفریت کبالت-منگنز دارد.

کلیدواژه‌ها: نانوفریت اسپینلی، کبالت-منگنز، دمای کلسینه، پراش پرتو ایکس، وابستگی دمایی مغناطش، سنتز سبز

Effect of calcination temperature on the structure and temperature dependence of magnetization in green-synthesized Co-Mn nanoferrite

Behnam, Aghali^{1*}; Hassan, Khandan Fadafan¹; Mohammad Bagher Bagherieh-Najjar²

¹ Department of Physics, Faculty of Science, Golestan University, Gorgan

² Department of Biology, Faculty of Science, Golestan University, Gorgan

*Email: Behnam.a9674@gmail.com

Abstract

Calcination temperature plays a key role in controlling the crystalline structure and temperature dependence of magnetization in spinel ferrite nanoparticles. In this study, $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrite nanoparticles were synthesized via a green route using eucalyptus leaf extract and calcined at 700, 800, 900, and 1000 °C. X-ray diffraction (XRD) confirmed the formation of a single-phase cubic spinel structure and revealed improved crystallinity with increasing calcination temperature. The morphology of the sample calcined at the optimum temperature was examined by FESEM. The temperature dependence of magnetization of the optimized sample was investigated through magnetization versus temperature (M-T) measurements, and the magnetic transition temperature was analyzed. The results highlight the decisive role of calcination temperature in the structural evolution and temperature-dependent magnetization of Co-Mn spinel ferrite nanoparticles.

Keywords: Spinel ferrite nanoparticles; Co-Mn ferrite; Calcination temperature; X-ray diffraction; Green synthesis; Temperature dependence of magnetization

۱- مقدمه

نانوذرات مغناطیسی در دهه‌های اخیر به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد خود، به یکی از حوزه‌های فعال و میان‌رشته‌ای در علم و فناوری تبدیل شده‌اند. این مواد کاربردهای گسترده‌ای در فیزیک حالت جامد، شیمی مواد، مهندسی، زیست‌پزشکی و فناوری‌های نوین دارند. در این میان، نانوفریت‌های اسپینلی به دلیل پایداری شیمیایی بالا، مقاومت الکتریکی مناسب و قابلیت تنظیم خواص مغناطیسی، توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده‌اند [۱]. هرچند ممکن است برخی از پارامترهای مغناطیسی فریت‌ها بهینه نباشد، ولی به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد از جمله پایداری و دمای کوری بالا، فراوانی و قیمت مقرون به صرفه آنها، کاربرد گسترده‌ای در صنعت، تکنولوژی و پزشکی دارند [۲-۴].

فریت‌های اسپینلی به طور کلی با فرمول شیمیایی MFe_2O_4 شناخته می‌شوند که در آن M یک کاتیون دوظرفیتی نظیر منگنز یا کبالت است. ساختار بلوری این مواد شامل جایگاه‌های چهاروجهی (A) و هشت‌وجهی (B) بوده و خواص مغناطیسی آنها عمدتاً توسط برهم‌کنش‌های فوق‌تبادلی بین یون‌های فلزی در این جایگاه‌ها کنترل می‌شود. در مقیاس نانو، کاهش اندازه بلورک‌ها، افزایش نسبت سطح به حجم و تغییر احتمالی در توزیع کاتیونی می‌تواند منجر به بروز رفتارهای مغناطیسی متفاوت نسبت به نمونه‌های توده‌ای شود.

در میان پارامترهای موثر بر سنتز نانوفریت‌ها، دمای کلسینه نقش اساسی در تکامل ساختار بلوری ایفا می‌کند. افزایش دمای کلسینه معمولاً موجب بهبود بلورینگی، کاهش نقص‌های شبکه‌ای و رشد بلورک‌ها می‌شود که این عوامل مستقیماً بر خواص فیزیکی و به‌ویژه خواص مغناطیسی تأثیر می‌گذارند. از این‌رو، بررسی سیستماتیک اثر دمای کلسینه بر ساختار بلوری و خواص وابسته به دما در نانوفریت‌های اسپینلی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۵].

از سوی دیگر، روش‌های سنتز سبز به‌عنوان رویکردی سازگار با محیط زیست، در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۶]. استفاده از عصاره‌های گیاهی در فرآیند سنتز نانومواد می‌تواند ضمن کاهش مصرف مواد شیمیایی مضر، به کنترل بهتر اندازه ذرات و پایداری آنها کمک کند.

در این پژوهش، نانوفریت اسپینلی کبالت-منگنز با فرمول شیمیایی $Co_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$ به روش سنتز سبز و با استفاده از عصاره برگ اکالیپتوس تهیه شده است. اثر دمای کلسینه در بازه ۷۰۰ تا ۱۰۰۰ °C بر ساختار بلوری نمونه‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس بررسی شده و ریخت‌شناسی و وابستگی دمایی مغناطش نمونه کلسینه‌شده در دمای بهینه به‌عنوان نماینده مورد مطالعه قرار گرفته است. هدف این تحقیق، تبیین نقش دمای کلسینه در تکامل ساختار بلوری و نظم مغناطیسی وابسته به دما در این نانوفریت‌ها است.

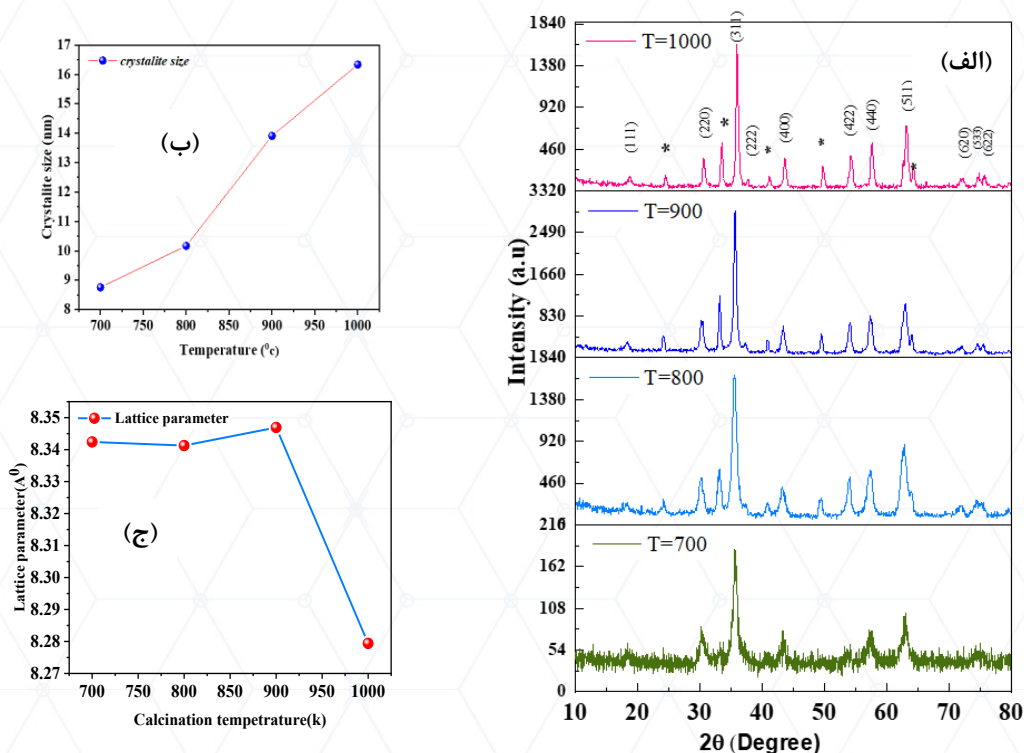
۲- مواد و روش‌ها

نانوفریت اسپینلی کبالت-منگنز به روش سنتز سبز و با استفاده از عصاره برگ اکالیپتوس تهیه شد. جزئیات فرآیند سنتز مطابق روش‌های گزارش‌شده در مطالعات پیشین است [۶، ۷]، با این تفاوت که در پژوهش حاضر، رسوب حاصل پس از شست‌وشو و خشک‌کردن، به‌منظور بررسی اثر دمای کلسینه بر خواص ساختاری، در دماهای ۷۰۰، ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ °C و به مدت زمان مشخص کلسینه شد.

بررسی ساختار بلوری نمونه‌های پودری با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) انجام گرفت. الگوهای XRD توسط دستگاه پراش سنج EQUINOX 3000 (INEL, France) با آند مس و طول موج $1/5406 \text{ nm}$ در زوایای بین ۱۰ تا ۹۰ درجه با گام معمول ۰/۰۵ درجه (۲θ) در دمای اتاق استفاده شد. مورفولوژی و اندازه ذرات نمونه بهینه با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین وابستگی دمایی مغناطش نمونه بهینه از طریق اندازه‌گیری مغناطش برحسب دما (M-T) با استفاده از ترازوی فارادی در حضور میدان مغناطیسی خارجی ۰/۱۲ تسلا اندازه‌گیری شد و دمای گذار مغناطیسی به‌عنوان شاخصی از نظم مغناطیسی سیستم تعیین گردید.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱- الف الگوهای XRD نانوفریت‌های اسپینلی کبالت-منگنز کلسینه شده در دماهای مختلف (۷۰۰ تا ۱۰۰۰°C) را نشان می‌دهد. این الگوها تشکیل فاز اسپینلی مکعبی را در تمامی نمونه‌ها تأیید می‌کنند که با قله‌های مشخص متناظر با صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) مطابقت دارند. این قله‌ها نشان‌دهنده تطابق کامل الگوهای تجربی با ساختار استاندارد اسپینلی است. علاوه بر این، مشاهده می‌شود که یک فاز ثانویه $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (هماتیت) با شدت کمتر در برخی الگوها ظاهر می‌شود که در گزارش‌های قبلی نیز مشاهده شده است [۸]. همچنین از این شکل مشاهده می‌شود که با افزایش دمای کلسینه، شدت قله‌های پراش افزایش می‌یابد و پهنای نیمه‌حداکثر آن‌ها کاهش پیدا می‌کند. این رفتار نشان‌دهنده بهبود بلورینگی و کاهش کرنش شبکه‌ای در دماهای بالاتر است. این تغییرات می‌تواند ناشی از افزایش تحرک اتم‌ها و امکان قرارگیری بهتر آن‌ها در موقعیت‌های تعادلی شبکه بلوری در دماهای بالاتر باشد.



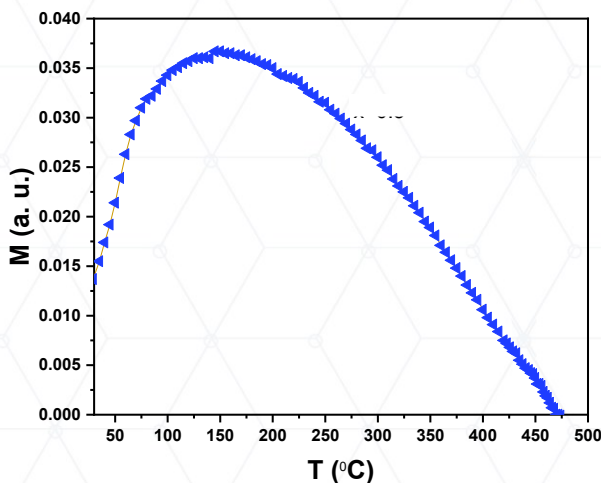
شکل ۱: الف) الگوهای XRD نانوفریت کبالت-منگنز در دماهای ۷۰۰ تا ۱۰۰۰°C کلسینه شده است. وابستگی اندازه بلورک (ب) و پارامتر شبکه (ج) به دمای کلسینه نانوذرات.

شکل ۱- ب) وابستگی اندازه بلورک به دمای کلسینه را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اندازه بلورک‌ها به طور یکنواخت با افزایش دما از ۷۰۰ تا ۱۰۰۰°C افزایش می‌یابد. این روند را می‌توان به فرآیند هم‌جوشی بلورک‌ها و کاهش انرژی مرزانه‌ها در دماهای بالاتر نسبت داد. در دمای ۷۰۰°C، اندازه بلورک‌ها کوچک‌تر است، که نشان‌دهنده رشد ناقص بلورها و وجود نقص‌های ساختاری بیشتر است. در مقابل، در دمای ۱۰۰۰°C، اندازه بلورک‌ها به اندازه بزرگ‌تر و پایدارتری می‌رسند. شکل ۱- ج) تغییرات پارامتر شبکه برحسب دمای کلسینه را نشان می‌دهد. پارامتر شبکه در دماهای ۷۰۰ تا ۹۰۰°C تغییرات جزئی داشته و در ۹۰۰°C به مقدار بیشینه خود می‌رسد. با افزایش دما تا ۱۰۰۰°C، کاهش در پارامتر شبکه مشاهده می‌شود.

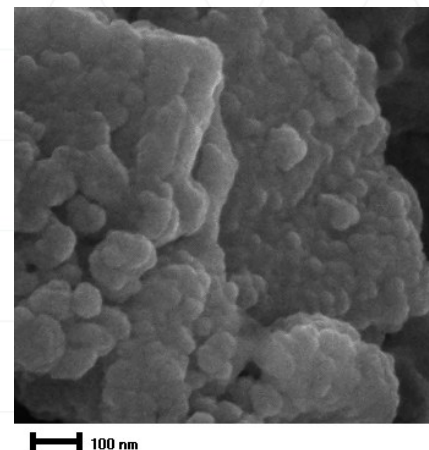
این کاهش می‌تواند به بازآرایی کاتیون‌ها در جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی و همچنین کاهش تنش‌های درون‌شبکه‌ای نسبت داده شود [۹].

شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه کلسینه شده در دمای بهینه (1000°C) را نشان می‌دهد. در این تصویر، نانوذراتی با شکل‌های کروی و مکعبی مشاهده می‌شوند که به دلیل فرآیند کلسینه شدن به هم چسبیده و خوشه‌های بزرگتری تشکیل داده‌اند. این مشاهده نشان‌دهنده یکنواختی نسبی در رشد بلورها و اثرات دما بر ترکیب و اندازه نانوذرات است.

شکل ۳ مغناطش نمونه سنتز شده در دمای کلسینه بهینه را به صورت تابعی از دما نشان می‌دهد. منحنی مغناطش نشان‌دهنده یک پیک مشخص با افزایش دما است که پس از آن کاهش شدیدی در مغناطش مشاهده می‌شود. این رفتار می‌تواند ناشی از اثرات گرمایی و پدیده چرخش اسپینی باشد. دمای کوری برای این نمونه تقریباً 470°C استخراج شده است که با نتایج گزارش شده در مطالعات پیشین همخوانی دارد [۶].



شکل ۳: وابستگی دمایی مغناطش نانوذرات فریت منگنز-کبالت کلسینه شده در دمای بهینه.



شکل ۲: تصویر FESEM نانوذرات فریت منگنز-کبالت کلسینه شده در دمای بهینه.

به‌طور کلی، نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که دمای کلسینه نقش تعیین‌کننده‌ای در کنترل ساختار بلوری، ریخت‌شناسی و مغناطش وابسته به دما در نانوفریت اسپینلی $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ سنتز شده به روش سبز دارد. بهبود تدریجی بلورینگی، رشد بلورها و تغییرات پارامتر شبکه با افزایش دما، تکامل ساختاری سیستم به سمت حالت تعادلی‌تر را نشان می‌دهند. این تکامل ساختاری مستقیماً بر نظم مغناطیسی تأثیر گذاشته و در رفتار وابسته به دمای مغناطش ($M-T$) و دمای گذار مشاهده شده، تبلور می‌یابد. بنابراین، انتخاب دمای کلسینه می‌تواند به‌عنوان یک ابزار مؤثر و قابل کنترل برای مهندسی خواص ساختاری و مغناطیسی این دسته از نانومواد در راستای کاربردهای هدفمند، مورد استفاده قرار گیرد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تأثیر دمای کلسینه ($700-1000^{\circ}\text{C}$) بر ساختار و خواص نانوفریت $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ سنتز شده به روش سبز بررسی شد. آنالیز XRD تشکیل فاز اسپینلی مکعبی و بهبود بلورینگی و رشد اندازه بلورها با افزایش دمای کلسینگی را نشان داد. تصاویر FESEM نمونه بهینه (دمای 1000°C) توزیع همگن ذرات را تأیید کرد. همچنین، منحنی $M-T$ یک

گذار مغناطیسی مشخص در حدود 470°C را آشکار ساخت که نشان‌دهنده تأثیر مستقیم تکامل ساختاری ناشی از کلسینه‌شدن بر نظم مغناطیسی است. به طور خلاصه، دمای کلسینه به عنوان یک پارامتر کلیدی، امکان تنظیم هدفمند ساختار و پاسخ مغناطیسی این نانوماده را فراهم می‌کند. این یافته‌ها گامی مؤثر در جهت بهینه‌سازی نانوفریتهای سنتز سبز برای کاربردهای مغناطیسی و الکترونیکی آینده محسوب می‌شود.

۵- مراجع

1. Leslie-Pelecky, D.L. and R.D. Rieke, *Magnetic properties of nanostructured materials*. Chemistry of materials, 1996. **8**(8): p. 1770-1783.
2. Ahamed, M., et al., *Comparative cytotoxic response of nickel ferrite nanoparticles in human liver HepG2 and breast MFC-7 cancer cells*. Chemosphere, 2015. **135**: p. 278-288.
3. Kefeni, K.K., T.A. Msagati, and B.B. Mamba, *Ferrite nanoparticles: synthesis, characterisation and applications in electronic device*. Materials Science and Engineering: B, 2017. **215**: p. 37-55.
4. Harris, V.G., *Magnetism in Ancient Societies to the Present: Circa 1400 BCE to 2020 CE*. Modern Ferrites: Emerging Technologies and Applications, 2022. **2**: p. 1-29.
5. Carter, C.B. and M.G. Norton, *Ceramic materials: science and engineering*. Vol. 716. 2007: Springer.
6. Aghalli, B., H.K. Fadafan, and M. Bagherieh-Najjar, *Eucalyptus extract-assisted green synthesis of Mn-Ni-Co nanoferrites: enhanced magnetic and optical properties for advanced applications*. Materials Science and Engineering: B, 2026. **323**: p. 118687.
7. Aghalli, B., H.K. Fadafan, and M.B. Najjar, *Characterization of Co-doped Ni-Mn spinel nanoferrites: A Multi-faceted evaluation of structural, optical, elastic, and magnetic properties*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2025. **165**: p. 116112.
8. Apesteguy, J.C., P.G. Bercoff, and S.E. Jacobo, *Preparation of magnetic and conductive Ni-Gd ferrite-polyaniline composite*. Physica B: Condensed Matter, 2007. **398**(2): p. 200-203.
9. Raghavender, A., et al., *Effect of grain size on the Néel temperature of nanocrystalline nickel ferrite*. Materials letters, 2010. **64**(10): p. 1144-1146.

بررسی ساختار و خواص اپتیکی نانوکامپوزیت $\text{PVA}/\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

قدسیه شهروزی^{۱*}، مریم ابارشی^۲

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان

۲- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

*Email: gh.shahruzi@gmail.com

چکیده

در این پژوهش، نانوذرات فریت مختلط $\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (MCZF) به روش هم‌رسوبی شیمیایی سنتز و سپس در زمینه پلی‌وینیل الکل (PVA) با درصدهای وزنی ۲، ۴، ۸، ۱۰ و ۲۰ درصد به روش ریخته‌گری محلول بارگذاری شدند. تأثیر غلظت نانوذرات بر ساختار بلوری و خواص نوری نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis) بررسی شد. نتایج XRD، تشکیل فاز اسپینلی خالص با گروه فضایی Fd-3m و پایداری آن پس از ترکیب با پلیمر را تأیید کرد، هرچند کاهش اندازه بلورکها از ۲۵/۷ به ۱۹/۴ نانومتر و ایجاد کرنش شبکه‌ای ناشی از برهم‌کنش‌های فصل مشترک بین نانوذرات و گروه‌های هیدروکسیل PVA مشاهده شد. بررسی‌های نوری نشان داد که گاف انرژی نوری از ۵/۳ eV برای PVA خالص به ۳/۱ eV برای نمونه حاوی ۲۰٪ وزنی MCZF کاهش می‌یابد که به ایجاد سطوح انرژی میانی ناشی از برهم‌کنش‌های سطحی و غلبه تدریجی ماهیت نیمه‌رسانایی نانوذرات نسبت داده می‌شود. این نتایج، قابلیت تنظیم‌پذیری خواص اپتیکی نانوکامپوزیت‌های PVA/MCZF از طریق کنترل غلظت نانوذرات را تأیید کرده و پتانسیل بالای این مواد را برای کاربرد در ادوات اپتوالکترونیکی، حسگرهای نوری و محافظ‌های فرابنفش آشکار می‌سازد.

کلیدواژه‌ها: نانوکامپوزیت فریت/PVA، نانوفریت منگنز-کبالت-روی، UV-Vis، انرژی شکاف نوری، XRD، ریخته‌گری محلول.

Structural and Optical Properties of $\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{PVA}$ Nanocomposites

Ghodsieh, Shahruzi^{* 1}; Maryam, Abareshi²

¹ Department of Physics, Faculty of Science, Golestan University, Gorgan

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Payame Noor University, Tehran, Iran

*Email: gh.shahruzi@gmail.com

Abstract

In this study, $\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (MCZF) mixed ferrite nanoparticles were synthesized via chemical co-precipitation method and subsequently incorporated into a polyvinyl alcohol (PVA) matrix at different weight percentages (2, 4, 8, 10, and 20 wt%) using solution casting technique. The effect of nanoparticle concentration on the crystalline structure and optical properties of the nanocomposites was systematically investigated using X-ray diffraction (XRD) and UV-Vis spectroscopy. XRD results confirmed the formation of a pure spinel phase with Fd-3m space group and its stability after incorporation into the polymer matrix; however, a decrease in crystallite size from 25.7 to 19.4 nm and induced lattice strain were observed due to interfacial interactions between nanoparticles and PVA hydroxyl groups. Optical analysis revealed that the optical bandgap decreased from 5.3 eV for pure PVA to 3.1 eV for the sample containing 20 wt% MCZF, which is attributed to the formation of intermediate energy levels resulting from surface interactions and the gradual dominance of the semiconducting nature of the nanoparticles. These findings confirm the tunability of optical properties in PVA/MCZF nanocomposites through control of nanoparticle concentration and demonstrate the high potential of these materials for applications in optoelectronic devices, optical sensors, and UV shielding.

Keywords: Ferrite/PVA nanocomposite, Mn-Co-Zn nanoferrite, UV-Vis, Optical band gap, XRD, Solution casting.

۱- مقدمه

نانومواد فرومغناطیسی، به‌ویژه فریت‌های اسپینلی با فرمول کلی MFe_2O_4 (که در آن M یک کاتیون دوظرفیتی نظیر Mn یا Co یا Zn است)، به دلیل ساختار بلوری پایدار، خواص مغناطیسی قابل تنظیم و پاسخ اپتیکی وابسته به ترکیب شیمیایی، جایگاه ویژه‌ای در فیزیک حالت جامد و مهندسی مواد پیدا کرده‌اند. در میان فریت‌های مختلط، سیستم‌های منگنز-کبالت-روی به دلیل هم‌افزایی خواص یون‌های تشکیل‌دهنده، توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده‌اند. یون Zn^{2+} با ترجیح جای‌گیری در جایگاه‌های چهاروجهی موجب کاهش برهم‌کنش‌های مغناطیسی $A-B$ و تغییر ساختار باندی می‌شود، در حالی که حضور یون‌های Mn^{2+} و Co^{2+} در جایگاه‌های هشت‌وجهی می‌تواند منجر به افزایش ناهمسانگردی، ایجاد ترازهای انرژی موضعی و اصلاح پاسخ نوری گردد. این انعطاف‌پذیری کاتیونی، فریت‌های چندجزئی را به گزینه‌ای مناسب برای طراحی مواد با خواص قابل تنظیم تبدیل کرده است [۱، ۲].

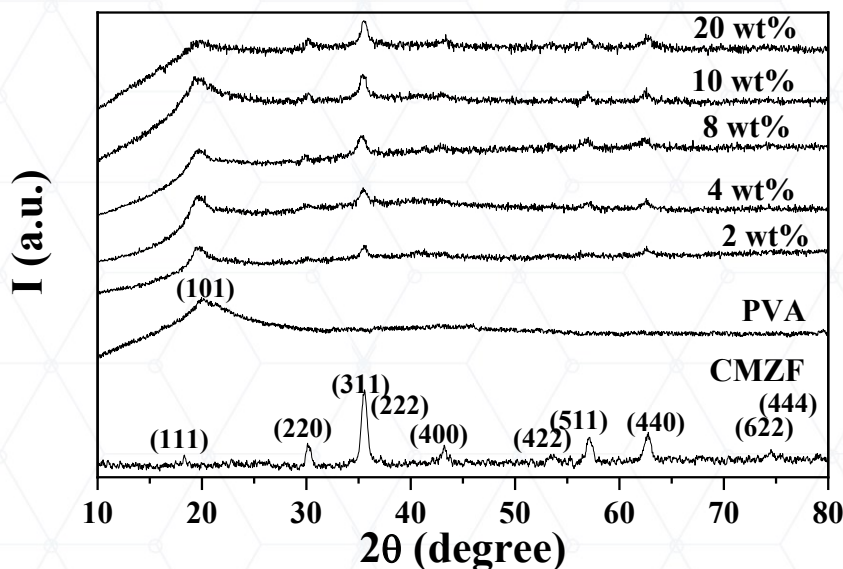
کاهش ابعاد ذرات به مقیاس نانو، اثرات کوانتومی و سطحی را به‌طور چشمگیری تقویت می‌کند که از جمله پیامدهای آن می‌توان به تغییر در پهنای گاف انرژی نوری، افزایش چگالی حالت‌های نقص، و بروز کرنش شبکه‌ای اشاره کرد [۳، ۴]. با این حال، استفاده مستقیم از نانوذرات فریتی با چالش‌هایی نظیر تجمع ذرات، ناپایداری ساختاری و افت یکنواختی خواص همراه است. یکی از راهکارهای مؤثر برای غلبه بر این محدودیت‌ها، پراکنده‌سازی نانوذرات در یک ماتریس پلیمری مناسب و تشکیل نانوکامپوزیت‌های پلیمری-سرامیکی است. در این میان، پلی‌وینیل الکل (PVA) به دلیل شفافیت نوری بالا، قابلیت فیلم‌سازی مناسب، زیست‌سازگاری و وجود گروه‌های هیدروکسیل فعال که امکان ایجاد پیوندهای هیدروژنی با سطوح اکسیدی نانوذرات را فراهم می‌کنند، به‌عنوان یکی از ماتریس‌های پلیمری پرکاربرد در نانوکامپوزیت‌های فریتی شناخته می‌شود [۵]. برهم‌کنش‌های فصل مشترک میان نانوذرات فریت و زنجیره‌های پلیمری PVA می‌توانند منجر به تغییر در پارامترهای بلوری، اصلاح کرنش شبکه‌ای و ایجاد حالت‌های انرژی جدید در ناحیه گاف شوند؛ پدیده‌ای که به‌طور مستقیم در رفتار اپتیکی نانوکامپوزیت‌ها منعکس می‌شود. از این رو، مطالعه همزمان ساختار بلوری و خواص نوری چنین سامانه‌هایی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این پژوهش، نانوذرات فریت مختلط $(MCZF) Mn_{0.25}Co_{0.25}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ به روش هم‌رسوبی شیمیایی سنتز شده و سپس با درصد‌های وزنی مختلف در ماتریس PVA به روش ریخته‌گری محلول بارگذاری شدند. هدف اصلی این مطالعه، بررسی تأثیر تشکیل نانوکامپوزیت و تغییر غلظت نانوذرات بر ویژگی‌های ساختاری (پراش پرتو ایکس) و اپتیکی (طیف‌سنجی UV-Vis) نمونه‌ها و تحلیل نقش نانوذرات پرکننده در تنظیم گاف انرژی نوری است. نتایج این تحقیق می‌تواند مبنای مناسبی برای طراحی نانوکامپوزیت‌های فریتی با خواص نوری قابل کنترل فراهم سازد.

۲- مواد و روش‌ها

به منظور تهیه نانوکامپوزیت‌های $(PVA/MCZF) PVA/Mn_{0.25}Co_{0.25}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ، ابتدا سنتز نانوذرات فریت مختلط به روش هم‌رسوبی شیمیایی انجام شد. نحوه سنتز نانوذرات در گزارش‌های قبلی ارائه شده است [۶، ۷]. نانوکامپوزیت‌های PVA/MCZF به روش ریخته‌گری محلول تهیه شدند [۷]. برای تعیین و شناسایی فازهای بلورین و ساختار بلوری نانوذرات، آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) انجام شد. داده‌های پراش با استفاده از دستگاه پراش‌سنج پرتو ایکس مدل PHILIPS PW1730 جمع‌آوری گردید. در این اندازه‌گیری‌ها از تابش $Cu-K\alpha$ با طول موج $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ استفاده شد، سرعت اسکن و بازه زاویه‌ای 2θ به‌گونه‌ای انتخاب شد که اطلاعات ساختاری دقیق از نمونه استخراج شود. طیف‌های جذب نوری در ناحیه فرابنفش-مرئی (UV-Vis) با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر دوپرتویی مدل Shimadzu UV-2550 ثبت شد.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ الگوهای XRD مربوط به نانوفریت MCZF، پلیمر زمینه PVA و نانوکامپوزیت‌های PVA/MCZF با درصد وزنی های مختلف را نشان می‌دهد. قله‌های مشاهده شده در الگوی پراش نانوفریت به شاخص‌های میلری نسبت داده شدند که با کارت استاندارد ICDD شماره ۰۰-۰۰۱-۱۱۰۸ (مربوط به $ZnFe_2O_4$) مطابقت داشته و بیانگر تشکیل ساختار اسپینلی مکعبی با گروه فضایی $Fd-3m$ است. عدم مشاهده قله‌های اضافی مربوط به فازهایی نظیر هماتیت، خلوص فازی مناسب نمونه MCZF را تأیید می‌کند. الگوی XRD پلی‌وینیل الکل ماهیت نیمه‌بلورین آن را با پیک پهن در حدود $2\theta \approx 19.8^\circ$ نشان می‌دهد که با گزارش‌های قبلی سازگار است [۸، ۹]. در نمونه‌های PVA/MCZF، تمامی قله‌های شاخص فریت حفظ شده‌اند که نشان می‌دهد ساختار اسپینلی پس از ترکیب با پلیمر پایدار باقی مانده است. با این حال، افزایش پهناي قله‌ها و جابه‌جایی جزئی آن‌ها مشاهده می‌شود. افزایش FWHM را می‌توان به کاهش اندازه مؤثر بلورک‌ها و ایجاد کرنش شبکه‌ای ناشی از برهم‌کنش بین سطح نانوذرات و گروه‌های هیدروکسیل PVA نسبت داد؛ رفتاری که در نانوکامپوزیت‌های فریت/پلیمر نیز گزارش شده است [۹].



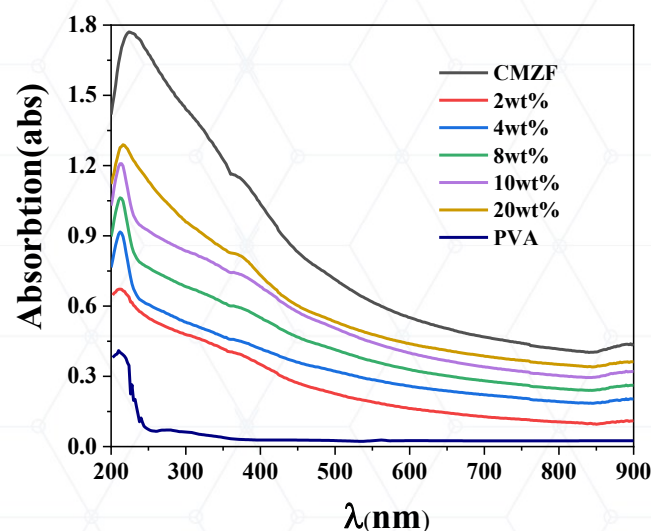
شکل ۱: الگوهای XRD نمونه‌های PVA خالص، نانوذرات فریت MCZF و نانوکامپوزیت‌های PVA/MCZF با ۲، ۴، ۸، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی فریت. قله‌های مشخصه فاز اسپینل (مطابق با کارت ICDD شماره ۰۰-۰۰۱-۱۱۰۸) و پیک پهن PVA در شکل نشان داده شده‌است.

اندازه متوسط بلورک‌های نانوذرات فریت با استفاده از رابطه دبای-شرر $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$ تخمین زده شد که در آن $K=0.89$ و قله اصلی (۳۱۱) در نظر گرفته شد. همچنین λ طول موج تابش، β پهناي نیمه ارتفاع بیشینه بر حسب رادیان و θ زاویه براگ است. با استفاده از این رابطه، اندازه متوسط بلورک‌ها برای نمونه‌های مختلف در جدول ۱ ارائه شده است. ثابت شبکه نیز با استفاده از روابط استاندارد شبکه مکعبی $a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ و $2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n\lambda$ محاسبه و مقادیر آن در جدول ۱ گزارش شده است. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، اندازه بلورک‌ها برحسب $\sin^2(\theta)$ محاسبه و مقادیر آن در جدول ۱ گزارش شده است. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، اندازه بلورک‌ها برای نمونه MCZF خالص ۲۵/۷ nm است که با افزودن PVA تا ۴ درصد وزنی به ۱۹/۴ nm کاهش یافته و سپس با افزایش بیشتر PVA تا ۲۰ درصد، روند افزایشی ملایمی نشان می‌دهد. تغییرات جزئی در ثابت شبکه (a) نمونه‌ها می‌تواند ناشی از برهم‌کنش‌های سطحی بین نانوذرات فریت و گروه‌های عاملی PVA باشد که منجر به ایجاد کرنش در شبکه بلوری می‌شود. این یافته‌ها با نتایج گزارش شده قبلی [۹] همخوانی دارد. در مجموع، نتایج شکل ۱ و جدول ۱ نشان می‌دهد که حضور PVA موجب محدود شدن رشد بلورک‌ها و ایجاد تنش شبکه‌ای شده، در حالی که ساختار اسپینلی مکعبی MCZF حفظ گردیده است.

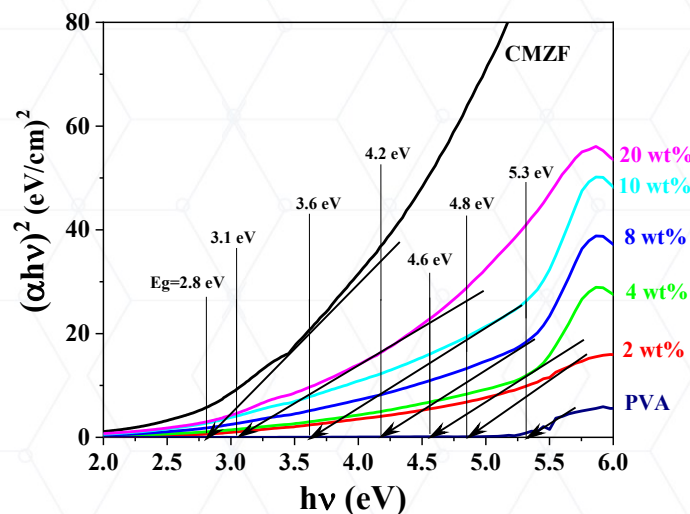
جدول ۱: اندازه متوسط بلورک (D) و ثابت شبکه (a) نمونه MCZF و نانوکامپوزیت‌های PVA/MCZF با درصدهای مختلف PVA به همراه مقادیر گاف انرژی نوری (E_g) نمونه‌ها.

نمونه	D (nm)	a (Å)	E_g (eV)
MCZF	25.7	8.321	2.8
PVA/MCZF-2%	25.4	8.347	4.8
PVA/MCZF-4%	19.4	8.327	4.6
PVA/MCZF-8%	19.7	8.438	4.2
PVA/MCZF-10%	22.1	8.322	3.6
PVA/MCZF-20%	22.8	8.299	3.1
PVA	-	-	5.3

خواص اپتیکی نانوکامپوزیت‌های PVA/MCZF با استفاده از طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۲ طیف جذب نمونه‌های خالص و نانوکامپوزیت‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش درصد وزنی نانوذرات MCZF در ماتریس PVA، میزان جذب در ناحیه فرابنفش-مرئی افزایش می‌یابد. این افزایش جذب را می‌توان به تشکیل سطوح انرژی میانی درون گاف نواری پلیمر در اثر برهم‌کنش نانوذرات با گروه‌های عاملی PVA نسبت داد. همچنین وجود ناخالصی‌ها و نقص‌های شبکه‌ای در ساختار MCZF می‌تواند به عنوان مراکز جذب عمل کرده و سبب افزایش جذب نور شوند. مطالعات پیشین نیز نشان داده‌اند که افزودن نانوذرات اکسید فلزی به ماتریس PVA منجر به افزایش چشمگیر جذب در ناحیه فرابنفش می‌شود [۱۰، ۱۱]. این ویژگی، نانوکامپوزیت‌های مذکور را برای کاربردهای محافظ‌کننده‌های UV مناسب می‌سازد. برای بررسی کمی گاف انرژی نوری نمونه‌ها، از روش مرسوم تائوک استفاده شد. در این روش، مقدار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ($h\nu$) برای انتقال‌های مستقیم مجاز ترسیم می‌گردد. شکل ۳ نمودار تائوک مربوط به نمونه‌های MCZF و نانوکامپوزیت‌های PVA/MCZF با غلظت‌های مختلف را نشان می‌دهد. مقادیر گاف انرژی نوری (E_g) از برون‌یابی بخش خطی منحنی‌ها بر روی محور انرژی ($h\nu$) در $(\alpha h\nu)^2=0$ به دست آمده و در جدول ۱ ارائه شده است.



شکل ۲: طیف جذب مرئی-فرابنفش (UV-Vis) نمونه‌های PVA خالص، نانوذرات MCZF و نانوکامپوزیت‌های PVA/MCZF با درصدهای وزنی مختلف (۲، ۴، ۸، ۱۰ و ۲۰ درصد)



شکل ۳: نمودار تائوک برای تعیین گاف انرژی نوری نمونه‌های PVA خالص، نانوذرات MCZF و نانوکامپوزیت‌های PVA/MCZF با درصد‌های وزنی مختلف (۲، ۴، ۸، ۱۰ و ۲۰ درصد).

داده‌های جدول ۱ برای گاف انرژی نشان می‌دهد که گاف انرژی نوری برای نمونه PVA خالص ۵/۳ الکترون‌ولت است که با مقادیر گزارش شده برای این پلیمر (معمولاً در محدوده ۴/۸ تا ۵/۸ الکترون‌ولت) همخوانی دارد [۱۰، ۱۲]. این مقدار با افزودن ۲٪ وزنی نانوذرات MCZF کاهش یافته و به ۴/۸ eV می‌رسد. این کاهش نشان‌دهنده تأثیر حضور نانوذرات در ایجاد سطوح انرژی میانی درون نوار ممنوعه PVA است. با افزایش بیشتر غلظت نانوذرات تا ۴٪ و ۸٪ وزنی، گاف انرژی روند کاهشی تدریجی نشان داده و به ترتیب به ۴/۶ و ۴/۲ eV کاهش می‌یابد. این روند کاهشی با افزایش غلظت به ۱۰٪ و ۲۰٪ وزنی شتاب بیشتری گرفته و مقادیر گاف انرژی به ۳/۶ و ۳/۱ eV می‌رسند. رفتار مشاهده‌شده را می‌توان به عوامل زیر نسبت داد: الف) ایجاد سطوح انرژی میانی درون نوار ممنوعه PVA ناشی از برهم‌کنش‌های سطحی بین نانوذرات و گروه‌های هیدروکسیل پلیمر، ب) افزایش بی‌نظمی ساختاری و ایجاد نقص‌های شبکه‌ای در فصل مشترک پلیمر-نانوذره که منجر به تشکیل حالت‌های موضعی در گاف انرژی می‌شود و پ) غلبه تدریجی ماهیت نیمه‌رسانایی نانوذرات MCZF با گاف انرژی پایین‌تر (۲/۸ eV) بر رفتار اپتیکی نانوکامپوزیت در غلظت‌های بالا [۹]. این رفتار با نتایج پژوهش‌های مشابه بر روی نانوکامپوزیت‌های پلیمری حاوی نانوذرات فریت همخوانی دارد. تحقیقات نشان داده‌اند که افزودن نانوذرات اکسید فلزی به ماتریس PVA می‌تواند با ایجاد سطوح انرژی میانی، موجب کاهش گاف انرژی شود و این کاهش با افزایش غلظت نانوذرات تشدید می‌گردد [۱۱، ۱۳]. این قابلیت تنظیم گاف انرژی از طریق کنترل غلظت نانوذرات MCZF، نانوکامپوزیت‌های PVA/MCZF را برای کاربردهای متنوع در ادوات اپتیکی، سلول‌های خورشیدی و حسگرهای نوری مناسب می‌سازد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیت‌های PVA/MCZF سنتز شده و تأثیر غلظت نانوذرات فریت بر ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی بررسی گردید. نتایج XRD نشان داد که ساختار اسپینلی مکعبی نانوذرات پس از ترکیب با ماتریس پلیمری پایدار مانده، اما حضور PVA منجر به کاهش اندازه بلورک‌ها و ایجاد کرنش شبکه‌ای شده است. بررسی‌های UV-Vis نیز کاهش پیوسته گاف انرژی نوری از ۵/۳ eV برای PVA خالص به ۳/۱ eV برای نمونه حاوی ۲۰٪ وزنی MCZF را نشان داد که به ایجاد سطوح

انرژی میانی ناشی از برهم‌کنش‌های سطحی نسبت داده می‌شود. این نتایج، قابلیت تنظیم خواص اپتیکی نانوکامپوزیت‌های PVA/MCZF را تأیید کرده و آن‌ها را برای کاربردهای متنوع در ادوات اپتوالکترونیکی و محافظ‌های نوری مناسب می‌سازد.

۵- مراجع

1. Smit, J. and H. Wijn, *Ferrites, Philips technical library*. Eindhoven, The Netherlands, 1959. **278**.
2. Rabi, B., et al., *Structural, optical and dielectric properties of nickel zinc spinel ferrites synthesized by co-precipitation method*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021. **32**(1): p. 932-943.
3. Gholizadeh, A. and S. Hosseini, *Structural and Magnetic Phase Transitions in Cu_{1-3x}Zn_{2x}MnxFe₂O₄ Ferrites*. Progress in Physics of Applied Materials, 2026. **6**(1): p. 1-13.
4. Kumar, N., N. Aggarwal, and A. Sharma, *Spinel and inverse spinel ferrites: theoretical and technological advances*. 2025.
5. Rabiea, E., A. Abouhaswa, and H. Abomostafa, *Structural, dielectric, and optical properties based on spinel ferrite (Mn_{0.5}Fe_{1.5}Mg_{0.5}Ni_{0.5}O₄) nanoparticles filler reinforced PVA for optoelectronic, laser CUT-OFF filters and energy storage devices*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2023. **57**(3): p. 035301.
6. Aghalli, B., H.K. Fadafan, and M.B. Najjar, *Characterization of Co-doped Ni-Mn spinel nanoferrites: A Multi-faceted evaluation of structural, optical, elastic, and magnetic properties*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2025. **165**: p. 116112.
7. Dehghan, F., H. Khandan Fadafan, and H. Mighani, *Effect of Nanoparticle Content on the Magnetic, Thermal, and Optical Properties of CoFe₂O₄/PVP Nanocomposites*. JOM, 2025. **77**(11): p. 8166-8176.
8. Lobo-Guerrero, A., *X-ray analysis and Rietveld refinement of polyvinyl alcohol*. Materials Letters, 2020. **265**: p. 127434.
9. Nasar, G., et al., *Magnesium ferrite/polyvinyl alcohol (PVA) nanocomposites: fabrication and characterization*. Journal of Materials and Physical Sciences, 2020. **1**(2): p. 87-97.
10. Mohanapriya, M., et al., *Influence of cerium oxide (CeO₂) nanoparticles on the structural, morphological, mechanical and dielectric properties of PVA/PPy blend nanocomposites*. Materials Today: Proceedings, 2016. **3**(6): p. 1864-1873.
11. Rashidi, S. and A. Ataie, *Structural and magnetic characteristics of PVA/CoFe₂O₄ nanocomposites prepared via mechanical alloying method*. Materials Research Bulletin, 2016. **80**: p. 321-328.
12. Mamand, D.M., et al., *Optoelectronic properties of dye doped polymer based on PVA: Structural and UV-vis studies*. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2025. **10**(3): p. 100955.
13. Manikandan, A., et al., *Optical and magnetic properties of Mg-doped ZnFe₂O₄ nanoparticles prepared by rapid microwave combustion method*. Superlattices and Microstructures, 2013. **64**: p. 118-131.

بررسی خواص ساختاری و اپتیکی اکسیدگرافن آلاینده با هترواتم‌های نیتروژن، فسفر و گوگرد

قدسیه شهروزی^۱، علی بهاری^{۱*}، حسن خندان فدافن^۲

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر

۲- گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان

* Corresponding author's E-mail: a.bahari@umz.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، اثر آلاینش با عناصر نیتروژن، فسفر و گوگرد بر خواص ساختاری و اپتیکی اکسید گرافن (GO) مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های GO خالص و آلاینده با روش هامرز اصلاح‌شده و فرآیند هیدروترمال سنتز شدند. ویژگی‌های ساختاری با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) و خواص اپتیکی با طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis) ارزیابی گردید. نتایج XRD نشان داد که آلاینش منجر به حذف قله (۰۰۱) GO در زاویه ۱۲/۰۲۷ درجه و ظهور قله پهن (۰۰۲) در محدوده ۲۲ تا ۲۵ درجه می‌شود که بیانگر کاهش فاصله بین‌لایه‌ای از ۰/۷۲ نانومتر به حدود ۰/۳۵ تا ۰/۳۸ نانومتر و بازسازی نسبی شبکه sp^2 است. کمترین فاصله بین‌لایه‌ای مربوط به نمونه آلاینده با فسفر (PGO) بود. بررسی‌های اپتیکی افزایش گاف انرژی در نمونه‌های آلاینده نسبت به GO (1.75 eV) را نشان داد که به ترتیب برای نمونه‌های آلاینده با گوگرد (SGO)، نیتروژن (NGO) و فسفر (PGO) برابر ۲/۰۶، ۲/۰۴ و ۱/۸۸ الکترون‌ولت به‌دست آمد. نتایج تأیید می‌کند که نوع عنصر آلاینده نقش مهمی در تنظیم خواص ساختاری و اپتیکی اکسید گرافن ایفا می‌کند.

کلیدواژه‌ها: اکسید گرافن، آلاینش، هترواتم، پراش پرتو ایکس، گاف انرژی نوری

Structural and Optical Properties of Graphene Oxide Doped with Nitrogen, Phosphorus, and Sulfur Heteroatoms

Ghodsieh, Shahruzi¹; Ali, Bahari^{1,*}; Hassan, Khandan Fadafan²

¹ Department of Physics, Faculty of Science, University of Mazandaran, Babolsar

² Department of Physics, Faculty of Science, Golestan University, Gorgan

* Corresponding author's E-mail: a.bahari@umz.ac.ir

Abstract

In this study, the effect of doping with nitrogen, phosphorus, and sulfur on the structural and optical properties of graphene oxide (GO) was investigated. Pure and doped GO samples were synthesized using modified Hummers method and hydrothermal process. Structural characteristics were evaluated using X-ray diffraction (XRD) and optical properties were studied by UV-Vis spectroscopy. XRD results showed that doping leads to the disappearance of the GO (001) peak at 12.027° and the emergence of a broad (002) peak in the 22-25° range, indicating a decrease in interlayer spacing from 0.72 nm to about 0.35-0.38 nm and partial restoration of the sp^2 network. The smallest interlayer spacing was observed for phosphorus-doped GO (PGO). Optical investigations revealed an increase in bandgap for doped samples compared to pure GO (1.75 eV), with values of 2.06, 2.04, and 1.88 eV for sulfur-doped (SGO), nitrogen-doped (NGO), and phosphorus-doped (PGO) samples, respectively. The results confirm that the type of dopant element plays a crucial role in tuning the structural and optical properties of graphene oxide.

Keywords: Graphene oxide, Doping, Heteroatom, X-ray diffraction, Optical bandgap.

۱- مقدمه

گرافن، به عنوان یک ماده دوبعدی با ساختار شش ضلعی از اتم‌های کربن و پیوندهای هیبریدی sp^2 ، به دلیل خواص الکتریکی، حرارتی و مکانیکی ممتاز، توجه گسترده‌ای را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده است. با این حال، به کارگیری مستقیم گرافن در بسیاری از کاربردهای عملی، به ویژه در سامانه‌های کامپوزیتی، با چالش‌هایی نظیر تجمع لایه‌ها، پخش پذیری ضعیف و کنترل ناپذیری خواص الکترونیکی همراه است. در این راستا، اکسید گرافن (GO) به عنوان مشتق اکسید شده گرافن، گزینه‌ای مناسب برای غلبه بر این محدودیت‌ها محسوب می‌شود [۱]. اکسید گرافن ماده‌ای دوبعدی، تک لایه و آبدوست است که در اثر اکسیداسیون گرافیت با عوامل اکسند قوی حاصل می‌شود. حضور گروه‌های عاملی اکسیژنه نظیر هیدروکسیل، اپوکسی و کربوکسیل بر سطح و لبه‌های صفحات GO، موجب افزایش فاصله بین لایه‌ای، پخش پذیری مناسب در محیط‌های آبی و قابلیت برهم کنش شیمیایی مؤثر با ماتریس‌های مختلف می‌گردد. این ویژگی‌ها، اکسید گرافن را به ماده‌ای مطلوب برای استفاده در نانوکامپوزیت‌ها، سامانه‌های ذخیره سازی انرژی، حسگرها و کاربردهای زیست پزشکی تبدیل کرده است [۲]. با وجود این مزایا، حضور گروه‌های اکسیژنی و به هم ریختگی شبکه گرافنی در اکسید گرافن، منجر به کاهش شدید رسانایی الکتریکی و حرارتی و تغییر در ساختار بلوری آن می‌شود. از سوی دیگر، گرافن تک لایه دارای شکاف نواری تقریباً صفر بوده و رفتار شبه فلزی از خود نشان می‌دهد که این موضوع، کاربرد آن را در ادوات اپتوالکترونیکی و نیمه رسانا محدود می‌سازد. بنابراین، مهندسی ساختار الکترونیکی و تنظیم خواص اپتیکی این مواد، به عنوان یک ضرورت پژوهشی مطرح است.

یکی از راهکارهای مؤثر برای اصلاح همزمان خواص ساختاری، الکترونیکی و اپتیکی گرافن و اکسید گرافن، آرایش با عناصر هترواتم است. آرایش با عناصری نظیر نیتروژن (N)، فسفر (P) و گوگرد (S) می‌تواند با ایجاد نقص‌های کنترل شده، تغییر در چگالی حالات الکترونی و جابجایی سطح فرمی، منجر به القای شکاف نواری، بهبود انتقال بار و تنظیم پاسخ نوری ماده در ناحیه مرئی و فرابنفش شود [۳]. نوع و الکترونگاتیویته عنصر آلاینده نقش تعیین کننده‌ای در نحوه تغییرات ساختاری و اپتیکی ایجاد شده در شبکه کربنی ایفا می‌کند [۴].

در این پژوهش، اکسید گرافن به صورت جداگانه با عناصر نیتروژن، فسفر و گوگرد آرایش داده شده و تأثیر هر یک از این عناصر بر ویژگی‌های ساختاری و خواص اپتیکی نمونه‌های حاصل مورد بررسی قرار گرفته است. هدف اصلی این مطالعه، مقایسه اثر نوع آرایش بر تغییر ساختار بلوری، فاصله بین لایه‌ای و پاسخ نوری اکسید گرافن و فراهم کردن درک بهتری از نقش هترواتم‌ها در تنظیم خواص فیزیکی این مواد است.

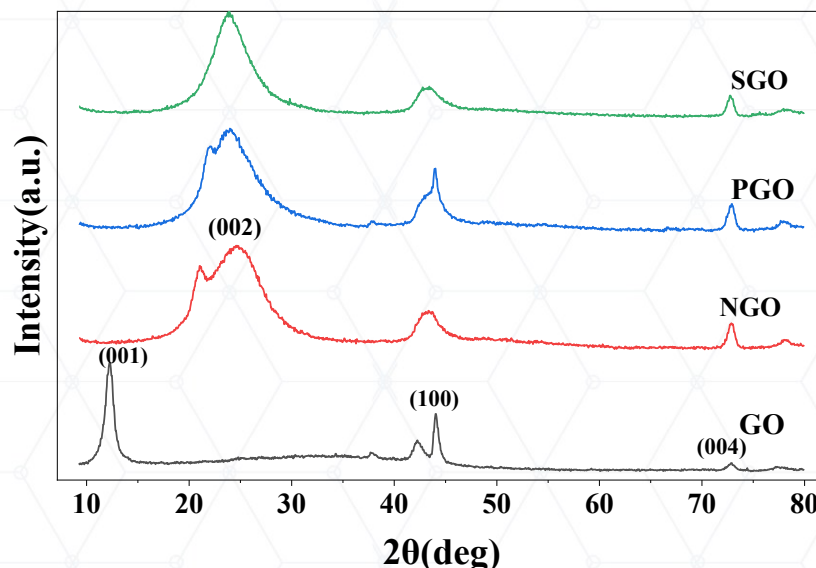
۲- مواد و روش‌ها

GO به روش هامرز اصلاح شده از گرافیت طبیعی سنتز شد. بدین منظور، مقدار ۱ گرم پودر گرافیت و ۰/۵ گرم نیترات سدیم به ۲۳ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ (۹۸٪) اضافه و مخلوط در حمام آب یخ به مدت ۱ ساعت هم زده شد. سپس ۲ گرم پرمنگنات پتاسیم به آرامی افزوده شد و هم زدن در حمام یخ به مدت ۲ ساعت ادامه یافت. در ادامه دمای مخلوط به 35°C رسانده شده و واکنش به مدت ۱۲ تا ۲۴ ساعت ادامه پیدا کرد. پس از آن، ۸۰ میلی لیتر آب مقطر به تدریج اضافه و مخلوط در دمای 98°C به مدت ۱ تا ۲ ساعت حرارت داده شد. سپس دما به 60°C کاهش یافته و ۵ میلی لیتر هیدروژن پراکسید ۳٪ برای مشاهده رسوب زرد رنگ افزوده شد. محلول به مدت ۲ ساعت هم زده و با سرعت ۶۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ گردید. رسوب چندین بار با آب مقطر شسته شد تا pH خنثی حاصل گردد و نهایتاً توسط فریزدرایر در دمای 70°C خشک شد. برای تهیه نمونه‌های آلاینده با نیتروژن (NGO)، فسفر (PGO) و گوگرد (SGO)، از روش هیدروترمال استفاده شد. هر یک از هترواتم‌ها با استفاده از پیش ماده‌های مناسب (اوره، تری فنیل فسفین و تیواوره) تحت شرایط مشابه بر روی ساختار GO اعمال شدند.

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ها با استفاده از تابش $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) در محدوده زاویه‌ای 2θ از ۵ تا ۸۰ درجه ثبت شد. اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه دبی-شرر $D=K\lambda/\beta\cos\theta$ محاسبه گردید که در آن $K=0.89$ ، λ طول موج پرتو، β پهنای نیم ارتفاع بیشینه (FWHM) بر حسب رادیان و θ زاویه براگ است. فاصله دسته صفحات (d) نیز از قانون براگ $n\lambda=2d\sin\theta$ تعیین شد. پاسخ جذب نوری نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis) در بازه طول موج ۲۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر ثبت گردید. برای این منظور، نمونه‌ها در آب دی‌یونیزه به صورت سوسپانسیون پراکنده شدند. گاف انرژی نوری با استفاده از روش تائوک و با فرض گذار مستقیم مجاز محاسبه شد.

۳- نتایج و بحث

الگوهای XRD برای اکسید گرافن خالص (GO) و نمونه‌های آلائیده با گوگرد (SGO)، فسفر (PGO) و نیتروژن (NGO) در شکل ۱ نشان داده شده است. این آنالیز، شواهد مهمی از موفقیت فرآیند اکسیداسیون، آلایش و تغییرات ساختاری در نمونه‌ها ارائه می‌دهد. الگوی پراش GO یک قله شاخص در زاویه $2\theta=12.027^\circ$ نشان می‌دهد که به صفحه بلوری (۰۰۱) نسبت داده می‌شود. این قله بیانگر ساختار لایه‌ای GO با فاصله بین لایه‌ای حدود $d\approx 0.72 \text{ nm}$ است که ناشی از حضور گروه‌های عاملی اکسیژنه در بین لایه‌ها می‌باشد [۵]. عدم مشاهده پیک گرافیت در $2\theta=26.05^\circ$ (بازتاب صفحه (۰۰۲)) نشان‌دهنده تخریب ساختار گرافیتی اولیه و اکسیداسیون کامل گرافیت است. پهن‌شدگی قابل توجه این پیک ($\text{FWHM}\approx 1.06^\circ$) بیانگر کاهش نظم بلوری و ماهیت نانو ساختاری ماده است. اندازه متوسط بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر حدود $7/5 \text{ nm}$ محاسبه شد که برای عملکرد الکتروشیمیایی (مانند افزایش سطح فعال و تعداد سایت‌های فعال) بسیار مطلوب است.



شکل ۱: الگوهای XRD نمونه‌های GO، NGO، PGO و SGO.

در نمونه‌های آلائیده، تغییرات ساختاری قابل توجهی نسبت به GO مشاهده می‌شود. قله (۰۰۱) GO در این نمونه‌ها حذف شده و یک قله پهن و غالب در ناحیه $2\theta\approx 22-25^\circ$ ظاهر شده است که به بازتاب شبکه (۰۰۲) صفحات کربنی نسبت داده می‌شود. این جابجایی قله به زوایای بالاتر، ناشی از اثر همزمان کاهش اکسیدگرافن در طی فرآیند هیدروترمال و آلایش با

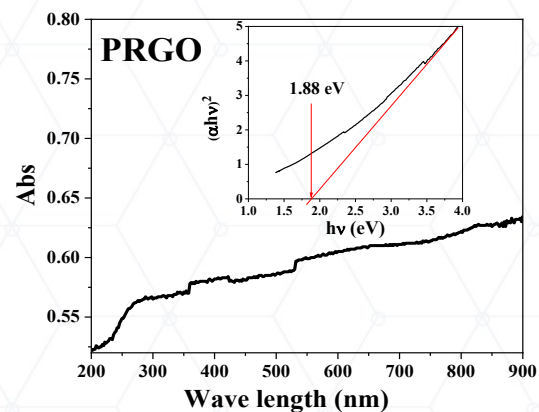
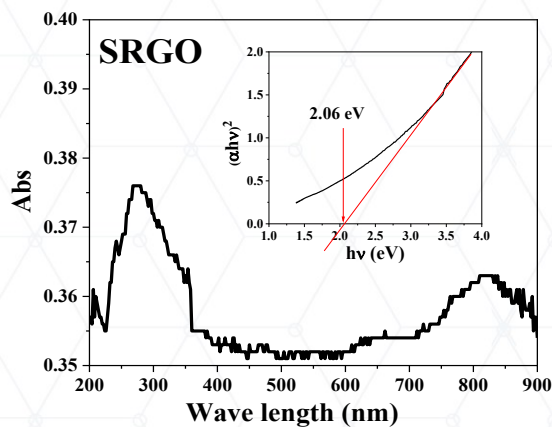
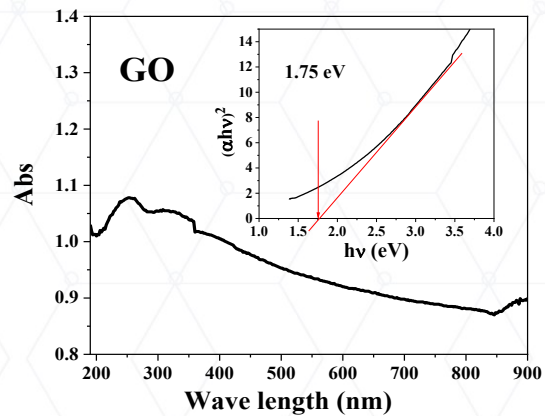
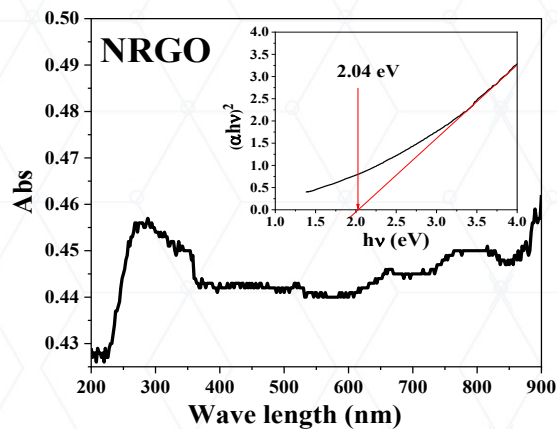
هترواتم‌هاست که منجر به کاهش فاصله بین‌لایه‌ای، بازسازی نسبی شبکه sp^2 و افزایش بی‌نظمی ساختاری می‌گردد [۶]. در جدول ۱، مقادیر موقعیت قله‌های اصلی و فاصله بین‌لایه‌ای محاسبه شده برای نمونه‌ها ارائه شده است.

جدول ۱: موقعیت پیک اصلی و فاصله بین‌لایه‌ای نمونه‌های GO, NGO, PGO و SGO

نمونه	موقعیت قله اصلی (2θ درجه)	فاصله بین‌لایه‌ای (d) بر حسب nm
GO	۱۲/۰۲۷	۰/۷۲
SGO	۲۳/۵	۰/۳۸
NGO	۲۴/۵	۰/۳۶
PGO	۲۵/۰	۰/۳۵

ناپدید شدن قله (۰۰۱) در هر سه نمونه آلائیده، مهم‌ترین شاهد برای حذف موفقیت‌آمیز گروه‌های عاملی اکسیژنی در طی فرآیند آلایش است [۷]. مقایسه نمونه‌های آلائیده نشان می‌دهد که نمونه PGO با قله اصلی در ۲۵ درجه، کمترین فاصله بین‌لایه‌ای را دارد که نزدیک‌ترین فاصله به گرافیت خالص (۰/۳۳۵nm) بوده و بیانگر بازآرایی مؤثرتر ساختار در حضور فسفر است. با این حال، پهن‌ترین قله در محدوده ۲۰ تا ۳۰ درجه متعلق به این نمونه است که نشان‌دهنده توزیع غیریکنواخت لایه‌ها و تنوع در نظم بلوری می‌باشد. نمونه SGO با قله اصلی در ۲۳/۵ درجه، بالاترین فاصله بین‌لایه‌ای را در میان نمونه‌های آلائیده دارد. این افزایش فاصله می‌تواند به دلیل ورود اتم بزرگ‌تر گوگرد و ایجاد کرنش و جدایی بیشتر بین صفحات کربنی باشد. نمونه NGO با قله اصلی در ۲۴/۵ درجه و فاصله بین‌لایه‌ای ۰/۳۶ nm، رفتاری بینابینی دارد که با گزارش‌های متداول در مورد آلایش نیتروژن همخوانی داشته و نشان‌دهنده جایگزینی موفق اتم‌های نیتروژن در شبکه کربنی است. پهن‌شدگی قابل‌توجه پیک‌ها در همه نمونه‌های آلائیده، به ویژه PGO، نشان‌دهنده اندازه کوچک بلورک‌ها، تعداد کمتر لایه‌های انباشته‌شده و وجود نقایص ساختاری بالا است. این ویژگی‌ها برای بهبود خواص الکتریکی و کاتالیستی مورد انتظار بوده و می‌تواند منجر به افزایش سطح فعال و تعداد جایگاه‌های فعال در کاربردهای الکتروشیمیایی و حسگری شود.

طیف‌های جذب UV-Vis نمونه‌های GO, NGO, PGO و SGO در شکل ۲ نشان داده شده است. این طیف‌ها در بازه طول موجی ۲۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر در دمای اتاق ثبت گردیدند. طیف جذب GO در ناحیه فرابنفش دارای دو ویژگی شاخص است: یک قله برجسته در محدوده ۲۳۸ تا ۲۵۴ نانومتر و یک شانه جذبی پهن در بازه ۳۷۰ تا ۴۰۰ نانومتر. در طول موج‌های بالاتر از ۴۳۰ نانومتر، طیف وارد ناحیه‌ای با تغییرات ملایم می‌شود و تا حدود ۹۰۰ نانومتر جذب نسبتاً پایداری نشان می‌دهد. در نمونه‌های آلائیده، تغییرات قابل‌توجهی در طیف جذب مشاهده می‌شود. شدت جذب در ناحیه فرابنفش افزایش یافته و موقعیت قله‌ها نیز دچار جابجایی می‌گردد که بیانگر تغییر در ساختار الکترونی و بازآرایی دامنه‌های sp^2 در اثر آلایش است [۸]. برای تعیین گاف انرژی نوری نمونه‌ها، از روش تائوک استفاده شد (شکل ۲-داخل نمودارها). در این روش، ضریب جذب (α) از رابطه $\alpha = A/d$ محاسبه می‌گردد که در آن A جذب نوری و d ضخامت نمونه است. سپس با فرض گذار مستقیم مجاز، مقادیر $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ($h\nu$) ترسیم شده و گاف انرژی از برون‌یابی بخش خطی منحنی تا برخورد با محور انرژی به‌دست می‌آید. مقادیر گاف انرژی نوری محاسبه‌شده برای نمونه‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. گاف انرژی برای GO خالص برابر ۱/۷۵ eV به‌دست آمد که به حضور گروه‌های عاملی اکسیژنه و شکستن پیوستگی شبکه π نسبت داده می‌شود. این گروه‌های عاملی با ایجاد نقص‌های ساختاری، اندازه‌ی دامنه‌های sp^2 را محدود کرده و منجر به گشایش گاف نوری در این محدوده می‌شوند [۳].



شکل ۲: طیف جذب UV-Vis نمونه‌های GO, NGO, PGO و SGO. در هر مورد ترسیم تائوک برای تعیین گاف انرژی نوری نمونه در داخل شکل نمایش داده شده است.

جدول ۲: مقادیر گاف انرژی نوری نمونه‌های GO, NGO, PGO و SGO

نمونه	Eg (eV)
GO	۱/۷۵
SGO	۲/۰۶
NGO	۲/۰۴
PGO	۱/۸۸

روند کلی تغییرات گاف انرژی به صورت $E_g(\text{GO}) < E_g(\text{PGO}) < E_g(\text{NGO}) < E_g(\text{SGO})$ است. افزایش گاف انرژی در نمونه‌های آلاییده نسبت به GO را می‌توان به بازسازی نسبی ساختار و کاهش گروه‌های عاملی اکسیژنه نسبت داد [۸]. کمترین افزایش مربوط به نمونه PGO است که به دلیل اندازه بزرگ تر اتم فسفر و ایجاد اعوجاج ساختاری، حالت‌های الکترونی موضعی درون گاف ایجاد شده و منجر به کاهش مؤثر نسبت به سایر نمونه‌های آلاییده می‌گردد [۹]. بیشترین گاف متعلق به نمونه SGO است که نشان می‌دهد آلایش گوگرد در شرایط سنتز مورد استفاده، تأثیر ملایم‌تری بر بازآرایی الکترونی داشته

است. نتایج فوق نشان می‌دهد که نوع عنصر آلاینده نقش تعیین‌کننده‌ای در تنظیم خواص اپتیکی اکسید گرافن دارد و با انتخاب مناسب هترواتم می‌توان گاف انرژی نوری را در محدوده مشخصی کنترل نمود.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اکسید گرافن خالص و آلاینده با عناصر نیتروژن، فسفر و گوگرد سنتز شده و تأثیر نوع هترواتم بر ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی آن بررسی گردید. نتایج XRD نشان داد که آرایش منجر به حذف قله (۰۰۱) GO و ظهور قله پهن (۰۰۲) در زوایای بالاتر شده که بیانگر کاهش فاصله بین‌لایه‌ای و بازسازی نسبی شبکه sp^2 است. کمترین فاصله بین‌لایه‌ای مربوط به نمونه PGO (۰/۳۵ نانومتر) بود که نزدیک‌ترین فاصله به گرافیت خالص را نشان می‌دهد. بررسی‌های UV-Vis نیز افزایش گاف انرژی در نمونه‌های آلاینده نسبت به GO را تأیید کرد که به کاهش گروه‌های عاملی اکسیژنه نسبت داده می‌شود. بیشترین گاف متعلق به نمونه SGO (2.06 eV) و کمترین آن در میان نمونه‌های آلاینده مربوط به PGO (1.88 eV) بود. نتایج نشان می‌دهد که نوع عنصر آلاینده نقش تعیین‌کننده‌ای در تنظیم خواص ساختاری و اپتیکی اکسید گرافن داشته و با انتخاب مناسب هترواتم می‌توان این مواد را برای کاربردهای هدفمند در حسگرها و ادوات اپتوالکترونیکی طراحی نمود.

۵- مراجع

1. Dreyer, D.R., et al., *The chemistry of graphene oxide*. Chemical society reviews, 2010. **39**(1): p. 228-240.
2. Zhu, Y., et al., *Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications*. Advanced materials, 2010. **22**(35): p. 3906-3924.
3. Wang, X., et al., *Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(20): p. 7067-7098.
4. Wang, H., T. Maiyalagan, and X. Wang, *Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications*. AcS catalysis, 2012. **2**(5): p. 781-794.
5. Stobinski, L., et al., *Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2014. **195**: p. 145-154.
6. Silva Filho, J., et al., *A thermal method for obtention of 2 to 3 reduced graphene oxide layers from graphene oxide*. SN Applied Sciences, 2020. **2**(8): p. 1450.
7. Aliyev, E., et al., *Structural characterization of graphene oxide: Surface functional groups and fractionated oxidative debris*. Nanomaterials, 2019. **9**(8): p. 1180.
8. Chen, J., et al., *Effects of pyridine-like and pyrrolic-like nitrogen on the photoluminescence blue-shift of nitrogen-doped graphene oxide quantum dots*. Journal of Luminescence, 2021. **235**: p. 117983.
9. Wang, H.-m., et al., *Phosphorus-doped graphene and (8, 0) carbon nanotube: structural, electronic, magnetic properties, and chemical reactivity*. Applied Surface Science, 2013. **273**: p. 302-309.

سنتز سبز و مشخصه‌یابی نانوذرات فریت کروم-نیکل-کبالت: بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و مغناطیسی

حسن خندان فدافان^۱، امیررضا حاجی محمدی^{۱*}، مریم ابارشی^۲

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان

۲- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

*Email: Hajimohammadi49@gmail.com

چکیده

در این پژوهش، نانوذرات فریت اسپینلی کروم-نیکل-کبالت با فرمول شیمیایی $\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به روش هم‌رسوبی شیمیایی با رویکرد سنتز سبز و با استفاده از عصاره اکالیپتوس سنتز شدند. نتایج XRD تشکیل فاز اسپینلی مکعبی تک‌فاز با گروه فضایی Fd-3m و اندازه بلور حدود ۱۹/۹ nm را تأیید کرد. تصاویر FESEM مورفولوژی تقریباً کروی و توزیع اندازه یکنواخت ذرات با اندازه متوسط ۱۷/۳ nm را نشان دادند. بررسی خواص نوری به کمک UV-Vis و نمودار تائوک، گاف انرژی اپتیکی حدود ۱/۸ eV را نشان داد. اندازه‌گیری حلقه پسماند مغناطیسی به کمک VSM در دمای اتاق، مقادیر $M_s = 34.9 \text{ emu/g}$ ، $M_r = 16.24 \text{ emu/g}$ و $H_c = 2892 \text{ kOe}$ را نتیجه داد. این نتایج نشان می‌دهد که سنتز سبز با عصاره اکالیپتوس روشی کارآمد برای تهیه فریت‌های اسپینلی چندکاتیونی با خواص فیزیکی قابل تنظیم است.

کلیدواژه‌ها: نانوذرات فریت اسپینلی، کروم-نیکل-کبالت، سنتز سبز، هم‌رسوبی شیمیایی، خواص مغناطیسی

Green synthesis and characterization of Cr-Ni-Co ferrite nanoparticles: a study of their structural, optical, and magnetic properties

Hasan, Khandan Fadafan¹; Amirreza, Hajimohammadi^{1,*}; Maryam, Abareschi²

¹ Department of Physics, Faculty of Science, Golestan University, Gorgan

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Payame Noor University, Tehran, Iran

* Email: Hajimohammadi49@gmail.com

Abstract

In this study, chromium-nickel-cobalt spinel ferrite nanoparticles with the chemical formula $\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ were synthesized using a chemical co-precipitation method with a green synthesis approach, utilizing eucalyptus extract. XRD results confirmed the formation of a single-phase cubic spinel structure with the Fd-3m space group and a crystallite size of approximately 19.9 nm. FESEM images revealed a nearly spherical morphology and a uniform particle size distribution, with an average particle size of about 17.3 nm. The optical properties, investigated using UV-Vis spectroscopy and the Tauc plot method, showed an optical band gap of approximately 1.8 eV. Magnetic hysteresis loop measurements using VSM at room temperature yielded values of $M_s = 34.9 \text{ emu/g}$, $M_r = 16.24 \text{ emu/g}$, and $H_c = 2892 \text{ Oe}$. These results indicate that green synthesis using eucalyptus extract is an efficient method for producing multi-cationic spinel ferrites with tunable physical properties.

Keywords: Spinel ferrite nanoparticles, Chromium-nickel-cobalt, Green synthesis, Chemical co-precipitation, Magnetic properties

۱- مقدمه

در چند دهه اخیر، نانوذرات فریت اسپینلی به دلیل ساختار بلوری انعطاف‌پذیر و برخورداری از مجموعه‌ای از خواص مکانیکی، نوری، شیمیایی، مغناطیسی و الکتریکی قابل تنظیم، مورد توجه گسترده پژوهشگران قرار گرفته‌اند [۱]. خواص این نانوذرات به عواملی نظیر ترکیب شیمیایی، مورفولوژی ذرات و روش سنتز وابسته بوده و این عوامل از طریق تأثیرگذاری بر ساختار بلوری و توزیع کاتیونی، نقش تعیین‌کننده‌ای در رفتار فیزیکی مواد ایفا می‌کنند [۲]. نانوذرات فریت اسپینلی را می‌توان با استفاده از روش‌های متنوعی از جمله احتراق، سل-ژل، هم‌رسوبی شیمیایی، هیدروترمال و میکرومولسیون سنتز نمود که انتخاب روش سنتز نقش مهمی در کنترل اندازه ذرات، مورفولوژی و ویژگی‌های بلورشناختی این مواد دارد [۳]. این مجموعه خواص بیانگر آن است که فریت‌های اسپینلی به‌عنوان موادی با اهمیت بالا در کاربردهای پیشرفته فناوریانه مطرح هستند. از جمله این کاربردها می‌توان به وسایل ضبط مغناطیسی، فیلترهای با کیفیت بالا، بهبود تضاد در تصویربرداری تشدید مغناطیسی، سامانه‌های ذخیره‌سازی اطلاعات، تجهیزات ریزموج، ترانسفورماتورهای قدرت و ژنراتورهای الکتریکی اشاره کرد [۴].

اگرچه نانوذرات سنتز شده به روش‌های متداول شیمیایی اغلب دارای ویژگی‌های مطلوب هستند، اما این روش‌ها معمولاً فرآیندهایی زمان‌بر و پرهزینه بوده و شامل مراحل پیچیده‌ای نظیر تفجوشی، کنترل دقیق pH، استفاده از سورفکتانت‌ها، حلال‌ها و نمک‌های آلی می‌باشند. علاوه بر این، چنین روش‌هایی می‌توانند منجر به آلودگی محیط‌زیست شده، هزینه‌بر بوده و برای سنتز در مقیاس وسیع مناسب نباشند. در راستای غلبه بر این محدودیت‌ها، استفاده از روش‌های نوین سنتز سبز برای تولید نانوذرات در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته و به‌عنوان رویکردی پایدار و کارآمد در حوزه‌های مختلف پژوهشی مطرح شده است [۳].

اکالیپتوس گیاهی همیشه‌سبز و سریع‌الرشد با بیش از ۷۰۰ گونه شناخته‌شده است که منشأ آن به استرالیا بازمی‌گردد. امروزه این گیاه در بسیاری از نقاط جهان کشت می‌شود و به دلیل دارا بودن ترکیبات زیست‌فعال متعدد، مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. عصاره اکالیپتوس سرشار از آنتی‌اکسیدان‌ها و فلاونوئیدها بوده که می‌توانند به‌عنوان عوامل کاهنده و پایدارکننده در فرآیند سنتز سبز نانوذرات عمل کنند. علاوه بر این، خواص ضد میکروبی، ضد التهابی و آنتی‌اکسیدانی این گیاه، آن را به گزینه‌ای مناسب برای استفاده در روش‌های پایدار سنتز نانومواد تبدیل کرده است [۲].

در این پژوهش، سنتز سبز نانوذرات فریت اسپینلی با ترکیب شیمیایی $\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به روش هم‌رسوبی شیمیایی و با استفاده از عصاره اکالیپتوس به‌عنوان عامل کاهنده و پایدارکننده انجام شده است. خواص ساختاری نمونه‌ها با تأکید بر ویژگی‌های بلورشناختی مورد بررسی قرار گرفت و به‌منظور درک ارتباط بین ساختار و خواص فیزیکی، رفتار اپتیکی و مغناطیسی نانوذرات سنتز شده به‌صورت سیستماتیک مطالعه شد.

۲- مواد و روش‌ها

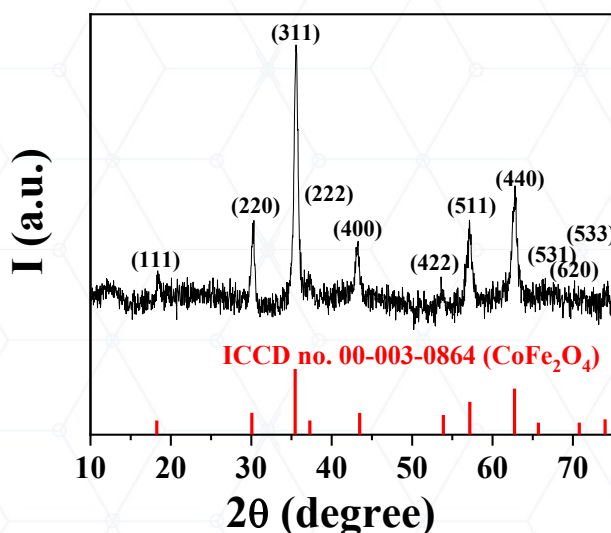
برای سنتز نانوذرات فریت اسپینلی با ترکیب شیمیایی $\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ از نیترات آهن نه‌آبه $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، کلرید نیکل شش‌آبه $(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، کلرید کبالت شش‌آبه $(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ و کلرید کروم شش‌آبه $(\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ با خلوص بهتر از ۹۹ درصد استفاده شد. روش سنتز مشابه روش گزارش شده برای نانوفریت منگنز-نیکل-کبالت بود [۲]. در مرحله نهایی، پودر حاصل به‌منظور تکمیل تشکیل فاز اسپینلی، در دمای 1000°C به مدت ۱ ساعت در هوا کلسینه شد و سپس به‌صورت طبیعی تا دمای محیط سرد گردید.

ساختار بلوری و فاز نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) (مدل PHILIPS PW1730) با تابش $\text{CuK}\alpha$ ، طول موج $(\lambda = 1.5406 \text{ \AA})$ در بازه $(2\theta = 10 - 80^\circ)$ بررسی شد. مورفولوژی و اندازه ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM)، مدل MIRA III، ساخت شرکت TESCAN، جمهوری چک) مورد ارزیابی قرار گرفت. به‌منظور تعیین توزیع اندازه ذرات، بیش از ۵۰ نانوذره به‌صورت تصادفی از نواحی مختلف تصاویر FESEM انتخاب شدند تا اثر

تجمع موضعی به حداقل برسد. اندازه ذرات با استفاده از نرم افزار Microstructure Measurement استخراج شده و هیستوگرام توزیع اندازه ذرات تهیه گردید. برای تحلیل آماری داده‌ها، برازش گاوسی بر روی هیستوگرام اعمال شد. خواص اپتیکی نمونه‌ها با طیف سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis) با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر دوپرتویی مدل Shimadzu UV-2550 بررسی گردید. همچنین خواص مغناطیسی نانوذرات در دمای اتاق با استفاده از مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM، مدل LBKFB) تحت میدان مغناطیسی تا $\pm 15 \text{ kOe}$ اندازه گیری شد.

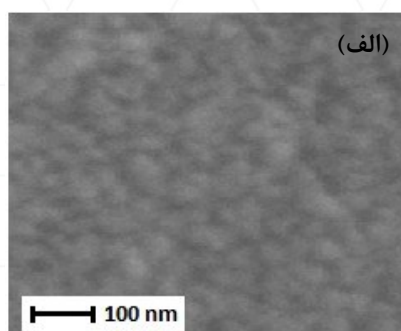
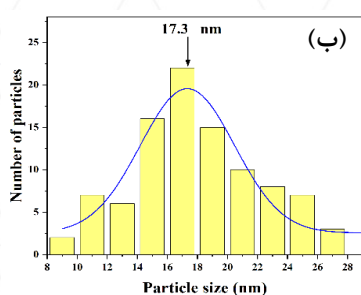
۳- نتایج و بحث

الگوی XRD نمونه فریت اسپینلی $\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در شکل ۱ نشان داده شده است. قله‌های پراش مشاهده شده با الگوی استاندارد فریت اسپینلی مکعبی با گروه فضایی Fd-3m و کارت استاندارد (ICDD no. 00-003-0864) تطابق خوبی دارند. پیک‌های شاخص متناظر با صفحات بلوری (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱) و (۴۴۰) به‌وضوح قابل مشاهده بوده و نشان‌دهنده تشکیل فاز اسپینلی تک‌فاز بدون حضور فازهای ثانویه می‌باشند. بیشترین شدت پیک مربوط به صفحه (۳۱۱) است که به‌عنوان پیک شاخص فریت‌های اسپینلی شناخته می‌شود. پهن‌شدگی نسبی پیک‌ها بیانگر تشکیل ساختار نانوبلوری نمونه سنتز شده است. اندازه بلورک از پیک بیشینه (۳۱۱) و با استفاده از رابطه شرر $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$ تخمین زده شد که در آن D اندازه بلورک، K ثابت (برابر ۰/۹)، λ طول موج تابش $\text{CuK}\alpha$ ، β پهنای نیمه بیشینه پیک (بر حسب رادیان) و θ زاویه براگ می‌باشد [۵]. بر اساس این رابطه، اندازه بلورک محاسبه شده برابر با $19/9 \text{ nm}$ به دست آمد. برای محاسبه فاصله بین صفحه‌های d_{hkl} ، از قانون براگ $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$ استفاده شد [۶]. سپس با استفاده از آن، پارامتر شبکه ساختار مکعبی اسپینلی از رابطه $a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ که در آن (hkl) اندیس‌های میلر صفحه بلوری مورد نظر می‌باشند، محاسبه شد [۷]. مقدار پارامتر شبکه محاسبه شده برای نمونه برابر با $a = 0.83 \text{ nm}$ است. در مجموع، نتایج XRD نشان می‌دهد که روش هم‌رسوبی شیمیایی با رویکرد سبز و استفاده از عصاره اکالیپتوس، منجر به تشکیل فریت اسپینلی $\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ با ساختار بلوری منظم شده است.



شکل ۱: الگوهای XRD نانوذرات فریت $\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. شاخص‌های میلر متناظر با فاز اسپینل (مطابق با کارت ICDD شماره ۰۰-۰۰۳-۰۸۶۴) در شکل نشان داده شده است.

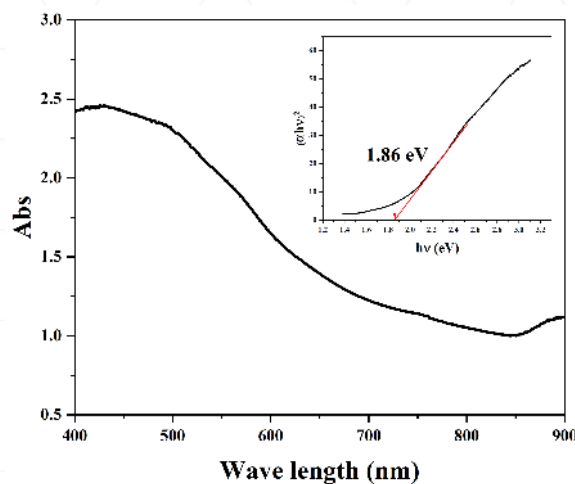
شکل ۲-الف، تصویر FESEM نانوذرات فریت اسپینلی $\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ را نشان می‌دهد. ذرات سنتز شده عمدتاً دارای شکل تقریباً کروی بوده و توزیع اندازه نسبتاً یکنواختی دارند. به منظور بررسی کمی توزیع اندازه ذرات، هیستوگرام اندازه ذرات از روی تصویر FESEM استخراج شده و با تابع گاوسی برازش گردید (شکل ۲-ب). بر اساس نتایج حاصل از برازش گاوسی، اندازه متوسط ذرات برابر با 17.3 nm به دست آمد که بیانگر تشکیل نانوذرات ریزدانه در فرآیند سنتز سبز می‌باشد. اختلاف مشاهده شده بین اندازه ذرات به دست آمده از FESEM و اندازه بلورک محاسبه شده از XRD می‌تواند به تفاوت ماهیت این دو روش نسبت داده شود؛ به طوری که XRD اندازه بلورهای همدوس را ارائه می‌دهد، در حالی که FESEM اندازه واقعی ذرات را شامل اثر تجمع و مرزهای بلوری نشان می‌دهد [۸]. نتایج FESEM تایید می‌کند که استفاده از عصاره اکالیپتوس در روش هم‌رسوبی شیمیایی نقش مؤثری در کنترل رشد ذرات و دستیابی به نانوذرات با اندازه یکنواخت داشته است.



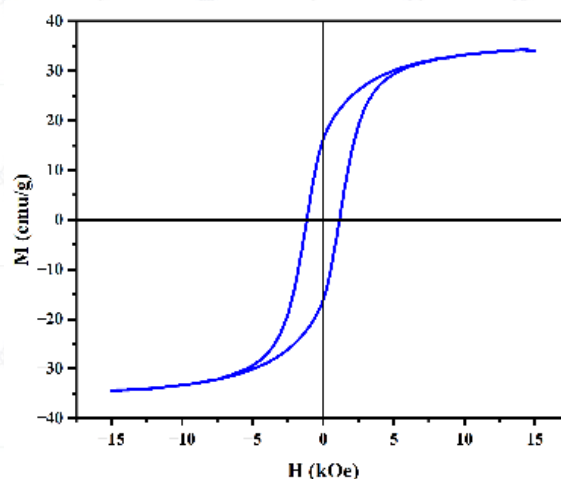
شکل ۲: الف) تصویر FESEM نانوذرات فریت $\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. ب) نمودار میله‌ای توزیع اندازه نانوذرات استخراج شده از شکل الف به همراه منحنی گاوسی برازش شده.

طیف جذبی UV-Vis نانوذرات فریت اسپینلی $\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، نمونه جذب نوری قابل توجه در ناحیه مرئی از خود نشان می‌دهد و لبه جذب در طول موج حدود 667 nm ظاهر می‌شود که بیانگر گذارهای الکترونی مرتبط با ساختار نوار انرژی این ماده می‌باشد. برای تعیین گاف انرژی اپتیکی، از رابطه تائوک $ahv = A(hv - E_g)^n$ که در آن α ضریب جذب، $h\nu$ انرژی فوتون، A ثابت وابسته به ماده، E_g گاف انرژی اپتیکی و n نمای مربوط به نوع گذار الکترونی است [۹]. برای گذار مستقیم مجاز مقدار $n = \frac{1}{2}$ ، در نظر گرفته شده است. بر این اساس، نمودار $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$ رسم شده و با برون‌یابی بخش خطی منحنی به محور انرژی مقدار گاف انرژی اپتیکی نمونه برابر با $E_g = 1.86 \text{ eV}$ تعیین شد.

منحنی مغناطش بر حسب میدان (M-H) نانوذرات فریت اسپینلی $\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ در دمای اتاق در شکل ۴ نشان داده شده است. نمونه رفتار فری‌مغناطیسی را با یک حلقه پسماند نسبتاً باریک از خود نشان می‌دهد که مشخصه فریت‌های اسپینلی نانوساختار می‌باشد. مقادیر اشباع مغناطش، مغناطش مانده و میدان پسماند به ترتیب برابر با $M_s = 34.9 \text{ emu/g}$ ، $M_r = 16.24 \text{ emu/g}$ و $H_c = 2892 \text{ kOe}$ به دست آمدند. نسبت $\frac{M_r}{M_s} \approx 0.47$ است که کمتر از 0.5 می‌باشد، بیانگر رفتار فری‌مغناطیسی نرم و غلبه برهم‌کنش‌های تبدالی در نمونه است. مقدار نسبتاً بالای میدان پسماند می‌تواند به عواملی نظیر ناهمسانگردی مغناطیسی یون Co^{2+} ، کرنش شبکه‌ای، اندازه نانومتری ذرات و برهم‌کنش‌های سطحی نسبت داده شود که با نتایج XRD و FESEM هم‌خوانی مناسبی دارد. کاهش مقدار اشباع مغناطش نسبت به مقادیر بالک فریت‌ها می‌تواند ناشی از بی‌نظمی اسپین‌های سطحی، افزایش نسبت سطح به حجم و توزیع کاتیونی یون‌های Ni^{2+} ، Cr^{2+} و Co^{2+} در سایت‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی ساختار اسپینلی باشد. ممان مغناطیسی مؤثر محاسبه شده برای نمونه برابر با $\mu_B = 1.46 \mu_B$ است که رفتار فری‌مغناطیسی نانوذرات سنتز شده را تأیید می‌کند.



شکل ۳: طیف UV-Vis نانوذرات فریت $\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. شکل داخل: ترسیم تائوک برای تعیین گاف انرژی اپتیکی.



شکل ۴: منحنی پسماند مغناطیسی نانوذرات فریت $\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوذرات فریت اسپینلی $\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ به روش سنتز سبز هم‌رسوبی شیمیایی و با استفاده از عصاره اکالیپتوس با موفقیت تهیه شدند. ساختار اسپینلی تک‌فاز با اندازه نانومتری، مورفولوژی نسبتاً یکنواخت و خواص اپتیکی و مغناطیسی قابل تنظیم نشان می‌دهد که این نانوذرات از پتانسیل بالایی برای کاربردهای عملی برخوردارند. گاف انرژی اپتیکی حدود 1.86 eV در کنار جذب نوری در ناحیه مرئی، این مواد را برای کاربردهایی نظیر حسگرهای نوری، فوتوکاتالیست‌های فعال در نور مرئی و ادوات اپتوالکترونیکی مناسب می‌سازد. از سوی دیگر، رفتار فری مغناطیسی نرم همراه با اشباع مغناطش $34/9 \text{ emu/g}$ و میدان پسماند نسبتاً بالا، امکان استفاده از این نانوذرات را در ادوات مغناطیسی، هسته‌های فرکانس بالا، جاذب‌های مایکروویو و سامانه‌های ذخیره‌سازی مغناطیسی فراهم می‌کند.

علاوه بر این، استفاده از یک روش سنتز سبز، کم‌هزینه و سازگار با محیط‌زیست مبتنی بر عصاره اکالیپتوس، قابلیت تولید این نانومواد را در مقیاس‌های بزرگ‌تر و با مصرف انرژی کمتر افزایش می‌دهد. بنابراین، نانوذرات فریت اسپینلی سنتز شده می‌توانند به‌عنوان گزینه‌ای امیدوارکننده برای توسعه مواد عملکردی در حوزه‌های مغناطیسی، الکترونیکی و انرژی مورد توجه قرار گیرند.

۵- مراجع

1. Feng, J., et al., Effect of Chromium Substitution on Structural and Magnetic Properties of Nickel-Cobalt Ferrite Nanoparticles Synthesized by Co-precipitation Method. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2017. 30(12): p. 3513-3521.
2. Aghalli, B., H. Khandan Fadafan, and M.B. Bagherieh-Najjar, Eucalyptus extract-assisted green synthesis of Mn-Ni-Co nanoferrites: enhanced magnetic and optical properties for advanced applications. *Materials Science and Engineering: B*, 2026. 323: p. 118687.
3. Kombaiah, K., et al., Okra extract-assisted green synthesis of CoFe₂O₄ nanoparticles and their optical, magnetic, and antimicrobial properties. *Materials Chemistry and Physics*, 2018. 204: p. 410-419.
4. Hassan, A., et al., Nanocrystalline Zn_{1-x} Co_{0.5x}Ni_{0.5x} Fe₂O₄ ferrites: Fabrication via co-precipitation route with enhanced magnetic and electrical properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015. 393: p. 56-61.
5. Kumari, C., et al., Structural and optical properties of nanosized Co substituted Ni ferrites by coprecipitation method. *Phase Transitions*, 2020. 93(2): p. 207-216.
6. Joshi, S., et al., Structural, magnetic, dielectric and optical properties of nickel ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Journal of Molecular Structure*, 2014. 1076: p. 55-62.
7. Kena Etana, S. and E. Sampandam, Effects of Chromium(III) Ion Doping on Structural, Optical, and Magnetic Properties of Nickel-Cobalt Ferrite Nanoparticle. *Journal of Nanomaterials*, 2023. 2023: p. 1-9.
8. Aghalli, B., H. Khandan Fadafan, and M.B. Bagherieh Najjar, Characterization of Co-doped Ni-Mn spinel nanoferrites: A Multi-faceted evaluation of structural, optical, elastic, and magnetic properties. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2025. 165: p. 116112.
9. Gayathri Manju, B. and P. Raji, Green Synthesis of Nickel-Copper Mixed Ferrite Nanoparticles: Structural, Optical, Magnetic, Electrochemical and Antibacterial Studies. *Journal of Electronic Materials*, 2019. 48(12): p. 7710-7720.

ساخت نانوکامپوزیت اکسیدگرافن/نیکل به روش الکترواکسیداسیون و بررسی اثر غلظت

بر خواص ساختاری و مغناطیسی آن

زینب اسکندری مقدم، صبا موسیوند*

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه لرستان، خرم آباد، لرستان، ایران

*corresponding author's E-mail, Mosivand.S@lu.ac.ir

چکیده

با پیشرفت فناوری، تولید مواد نوین با خواص فیزیکی و شیمیایی بهبود یافته، به‌ویژه موادی با استحکام بالا و وزن کم، مورد توجه قرار گرفته است. در این میان، نانوکامپوزیت‌ها به دلیل داشتن تقویت‌کننده‌هایی در ابعاد نانو، از سطح تماس بالا و خواص متمایزی نسبت به میکروکامپوزیت‌ها برخوردارند. گرافن به عنوان یک ساختار دوبعدی با رسانایی بالا و نانوذرات نیکل با ویژگی‌های مغناطیسی، ترکیبی مؤثر برای تولید نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی فراهم می‌آورند. روش الکترواکسیداسیون، به دلیل سادگی، هزینه پایین و قابلیت کنترل شرایط، روشی مناسب برای سنتز این ترکیبات محسوب می‌شود. هدف از این پژوهش، بررسی تأثیر پارامتر غلظت محلول بر خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت اکسیدگرافن/نیکل می‌باشد. در این مطالعه، نانوکامپوزیت‌های اکسیدگرافن/نیکل با استفاده از روش الکترواکسیداسیون و در غلظت‌های متفاوت محلول الکترولیت (۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۷۵ مولار) سنتز شدند. به منظور بررسی ساختار و خواص فیزیکی و مغناطیسی نمونه‌ها، آزمون‌های XRD، AAS، SEM، FTIR و VSM مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که تغییرات غلظت محلول الکترولیت، تأثیر مستقیمی بر خواص ساختاری، مغناطیسی نانوکامپوزیت اکسیدگرافن/نیکل (GO/Ni) دارند. آنالیز XRD بیانگر افزایش میزان بلورینگی، ظهور فازهای جدید نیکل و تشکیل فاز نیکل از غلظت‌های مختلف بود. طیف‌سنجی FT-IR و تصاویر SEM/EDX نیز افزایش تشکیل پیوندهای نیکل-اکسیژن، رشد بلورهای نیکل، افزایش زبری سطح و ایجاد ساختارهای متراکم‌تر و ناهمگن‌تر را با تغییر غلظت الکترولیت تأیید کردند. آزمون مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی (VSM) نشان داد که رابطه‌ای غیرخطی میان غلظت نیکل و ویژگی‌های مغناطیسی برقرار است که خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت قابل تنظیم و بهینه‌سازی است. این پژوهش نشان داد که با استفاده از روش الکترواکسیداسیون و با تنظیم غلظت محلول، می‌توان خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت اکسیدگرافن/نیکل را به‌طور مؤثری کنترل کرد و تغییرات غلظت نقش کلیدی در کنترل ساختار بلوری، مورفولوژی سطح و خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت‌های GO/Ni داشته است.

کلیدواژه‌ها: روش الکترواکسیداسیون، نانوکامپوزیت اکسیدگرافن/نیکل، خواص مغناطیسی، ساختار بلوری

Fabrication of graphene oxide/nickel nanocomposite by electrooxidation method and investigation of concentration on its structural and magnetic properties

zeinab , Eskandari Moghadam ; Saba, Mosivand*

Physics Department, Faculty of Basic Sciences, Lorestan University, Khorram-Abad, Lorestan, Iran

*Corresponding author e-mail: Mosivand.S@lu.ac.ir

Abstract

With the advancement of technology, the development of novel materials with enhanced physical and chemical properties—especially those with high strength and low weight—has attracted significant attention. Among these, nanocomposites have emerged as promising candidates due to the presence of nanoscale reinforcements, which offer a high surface area and distinct properties compared to microcomposites. Graphene, as a two-dimensional structure with excellent conductivity, combined with nickel nanoparticles exhibiting magnetic properties, provides

an effective combination for the fabrication of magnetic nanocomposites. Among various synthesis techniques, electrooxidation is considered a suitable method due to its simplicity, low cost, and controllability. The aim of this study is to investigate the effect of synthesis parameters, including applied electrolyte concentration, on the magnetic properties of graphene oxide/nickel nanocomposites. In this study, graphene oxide/nickel nanocomposites were synthesized using the electrooxidation method at various applied electrolyte concentrations (0.05, 0.1, and 0.75 M). To investigate the structural, physical, and magnetic properties of the samples, various characterization techniques including X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and vibrating sample magnetometry (VSM) were employed. XRD analysis indicated an increase in crystallinity, the appearance of new nickel phases, and the formation of nickel oxalate phases at different concentrations. FT-IR spectroscopy and SEM/EDX images also confirmed the increase in nickel-oxygen bond formation, nickel crystal growth, increased surface roughness and the creation of denser and more heterogeneous structures with increasing electrolyte concentration. Vibrating sample magnetometry (VSM) test showed There is a nonlinear relationship between nickel concentration and magnetic properties. This research showed that using the electrooxidation method and by adjusting the solution concentration, the magnetic properties of graphene oxide/nickel nanocomposites can be effectively controlled, and concentration changes played a key role in controlling the crystal structure, surface morphology, and magnetic properties of GO/Ni nanocomposites.

Keywords: Electrooxidation method, graphene/nickel oxide nanocomposite, magnetic properties, crystal structure

۱- مقدمه

مواد نانوکامپوزیتی خصوصیات منحصر به فردی را ارائه می‌دهند که به‌طور منطقی از اندازه کوچک، سطح وسیع و البته از تعامل سطحی بین فازها ناشی می‌شود. از پتانسیل فوق‌العاده معمول آن‌ها به منظور افزایش پتانسیل بیولوژیکی بسیاری از داروها، مواد بیولوژیکی و کاتالیزورها استفاده شده است [۱]. گرافن به خاطر ویژگی‌های برجسته مکانیکی، الکتریکی و حرارتی‌اش، به عنوان یک ماده امیدوارکننده برای نانوکامپوزیت‌ها شناخته می‌شود [۲]. از سوی دیگر، نیکل (Ni) به عنوان یک فلز فرومغناطیس با خواص مغناطیسی قابل تنظیم و پایداری شیمیایی مطلوب، گزینه‌ای مناسب برای توسعه نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی مبتنی بر GO محسوب می‌شود [۳]. در میان روش‌های مختلف سنتز، الکترواکسیداسیون به عنوان روشی ساده، کم‌هزینه و قابل کنترل، امکان رسوب مستقیم نانوذرات نیکل بر روی زیرلایه‌های رسانا را فراهم می‌سازد. یکی از پارامترهای مؤثر در این فرآیند، غلظت الکترولیت است که نقش اساسی در کنترل نرخ رشد، بلورینگی، مورفولوژی سطح و در نهایت خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت‌های حاصل ایفا می‌کند. تغییر غلظت می‌تواند منجر به اصلاح ریزساختار، بهبود پراکندگی نانوذرات و افزایش برهم‌کنش بین فاز نیکل و بستر اکسید گرافن شود. در این مطالعه نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی GO/Ni به روش الکترواکسیداسیون سنتز شده و تأثیر غلظت بر ساختار بلوری، مورفولوژی سطح و رفتار مغناطیسی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج این پژوهش می‌تواند دیدگاه مناسبی برای طراحی و بهینه‌سازی نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی با خواص قابل تنظیم از طریق کنترل پارامترهای الکتروشیمیایی فراهم کند [۴].

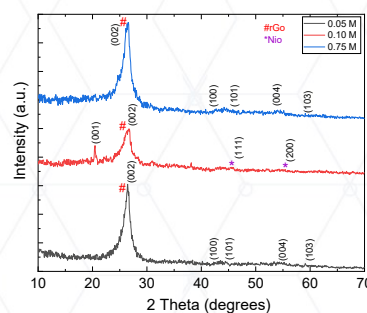
۲- مواد و روش‌ها

در این تحقیق، با استفاده از روش الکترواکسیداسیون که در آن دو صفحه یکی از جنس آهن به عنوان کاتد و دیگری گرافن به عنوان آنود مورد استفاده قرار گرفته، نانو کامپوزیت اکسید گرافن/نیکل تولید شد. سولفات نیکل هفت‌آبه ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) در آب دیونیزه به حجم ۲۰۰ ml به کار رفت و فرآیند الکترواکسیداسیون در غلظت‌های ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۷۵ mol و به مدت ۳۵ دقیقه با اعمال ولتاژ ثابت ۲۰ v در شرایط محیطی انجام شد. پس از تولید، نمونه‌ها چندین بار با آب دیونیزه شسته و در دمای اتاق خشک شدند. نمونه‌ها برای بررسی ویژگی‌های ساختاری، مورفولوژیکی و مغناطیسی آماده شدند. ساختار بلوری و فازها با پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شد، گروه‌های عاملی و پیوندهای شیمیایی با (FTIR) تحلیل گردید.

مورفولوژی و توزیع عنصری با میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به EDS مطالعه شد و خواص مغناطیسی نمونه‌ها با (VSM) اندازه‌گیری گردید.

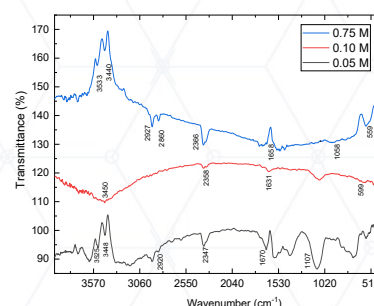
۳- بحث

۳-۱- **تحلیل XRD:** پیک کربن در شکل ۱ پیک پهن در حوالی زاویه $2\theta \approx 26^\circ$ که مربوط به صفحه‌ی (۰۰۲) گرافیت با شماره استاندارد (JCPD 00-008-0415) است، در تمامی نمونه‌ها مشاهده می‌شود و نشان‌دهنده حضور اکسید گرافن کاهش‌یافته (rGO) در ساختار نهایی است [۵].



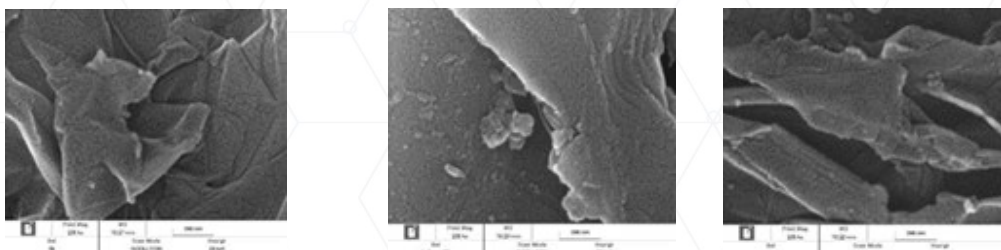
(شکل ۱). نمودار XRD برای غلظت‌های ۰/۷۵، ۰/۱۰، ۰/۰۵ M

۳-۲- **تحلیل FT-IR:** آنالیز FTIR نانوکامپوزیت GO/Ni در بازه $4000-400\text{ cm}^{-1}$ حضور هم‌زمان گروه‌های عاملی گرافن اکسید و ترکیبات نیکل را تأیید می‌کند. باند پهن حدود 3400 cm^{-1} به گروه‌های -OH، [۶] باند 1720 cm^{-1} به گروه کربونیل (C=O) [۷] و باندهای $1640-1620\text{ cm}^{-1}$ ، $1350-1230\text{ cm}^{-1}$ و $1080-1020\text{ cm}^{-1}$ به ترتیب به ارتعاشات -OH/C=C، اپوکسی (C-O-C) و آلکسی (C-O) مربوط بوده و حفظ ساختار GO را نشان می‌دهند. در ناحیه پایین‌تر از 700 cm^{-1} ، باندهایی مشاهده می‌شوند که مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Ni-O هستند. این باندها حضور نانوذرات نیکل یا نیکل اکسید در کامپوزیت را تأیید می‌کنند. مکان قرارگیری این باندها معمولاً در حدود 500 cm^{-1} است و با ساختار بلوری NiO تطابق دارد [۸]. در برخی نمونه‌ها، باندهای اضافی در ناحیه حدود $450-420\text{ cm}^{-1}$ نیز ظاهر شده‌اند که می‌تواند به حضور فازهای هیدراته نیکل مانند $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ اشاره داشته باشد [۹]. جابه‌جایی و کاهش شدت برخی باندهای GO نیز بیانگر برهم‌کنش یون‌های Ni^{2+} با گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار سطح گرافن است که تشکیل موفق نانوکامپوزیت GO/Ni را تأیید می‌کند (شکل ۲).



(شکل ۲). نمودار FT-IR برای غلظت‌های ۰/۷۵، ۰/۱۰، ۰/۰۵ M

۳-۳-تحلیل SEM: باتوجه به شکل ۳ در غلظت‌های (۰/۰۵ و ۰/۷۵) مولار در ۲۰ ولت، سطح دچار زبری و ناهمواری‌های بیشتری شده و تجمعات بلوری به صورت آشکارتر ظاهر شده‌اند این رفتار را می‌توان به افزایش یون‌های فعال در محلول و افزایش سرعت واکنش نسبت داد که منجر به رشد ناهمگون ساختارها شده است. این ناهمواری احتمالاً ناشی از توزیع یکنواخت نانوذرات NiO بر سطح GO است که موجب افزایش فعالیت سطحی می‌گردد [۱۰].



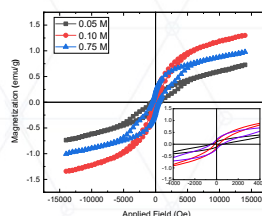
(شکل ۳ الف) ۲۰ V، ۰/۰۵M (شکل ۳ ب) ۲۰ V، ۰/۱M (شکل ۳ ج) ۲۰ V، ۰/۷۵M

در تمامی نمونه‌ها، پیک‌های مشخصی مربوط به عناصر اصلی C، O، Ni مشاهده می‌شود. طیف‌های EDX در تمامی نمونه‌ها حضور عنصر نیکل (Ni) را به عنوان عنصر اصلی تأیید می‌کند. همچنین پیک‌های مربوط به اکسیژن (O) در برخی نمونه‌ها نشان‌دهنده احتمال تشکیل لایه‌های نیکل اکسید NiO یا $\text{Ni}(\text{OH})_2$ در کنار فلز نیکل است (شکل ۴).



(شکل ۴ الف) ۲۰ V، ۰/۰۵M (شکل ۴ ب) ۲۰ V، ۰/۱M (شکل ۴ ج) ۲۰ V، ۰/۷۵M

۳-۴-تحلیل VSM: مقایسه مستقیم منحنی‌ها در شکل ۵ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت از ۰/۰۵M به ۰/۱M، روند صعودی آشکاری در مقدار مغناطش اشباع وجود دارد؛ اما افزایش بیشتر غلظت تا ۰/۷۵M نه تنها بهبود بیشتری ایجاد نکرده بلکه کاهش محسوسی را سبب شده است. این موضوع نشان می‌دهد که رابطه‌ای غیرخطی میان غلظت نیکل و ویژگی‌های مغناطیسی برقرار است و تنها در یک بازه مشخص می‌توان به شرایط بهینه دست یافت. به طور کلی، نتایج حاکی از آن است که غلظت ۰/۱M شرایط ایده‌آلی برای دستیابی به بیشترین مقدار مغناطش در نانوکامپوزیت اکسید گرافن/نیکل تحت ولتاژ ۲۰ ولت فراهم می‌آورد و این غلظت می‌تواند به عنوان نقطه بهینه برای سنتز در نظر گرفته شود.



(شکل ۵) VSM برای غلظت‌های ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۷۵ مولار

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیت اکسید گرافن/نیکل با موفقیت به روش الکترواکسیداسیون سنتز شد و نتایج نشان داد که غلظت الکترولیت نقش مهمی در ساختار، مورفولوژی و خواص مغناطیسی آن دارند. آنالیزهای XRD و FT-IR تشکیل فازهای بلوری نیکل، حضور گروه‌های عاملی GO و پیوندهای Ni-O را تأیید کرده و برهم‌کنش مؤثر میان نیکل و بستر گرافن اکسید را نشان دادند. تصاویر SEM و آنالیز EDX نیز تغییر مورفولوژی و رشد نانوذرات نیکل با تغییر پارامترهای فرآیند را آشکار ساختند. بررسی‌های مغناطیسی (VSM) نشان می‌دهد غلظت محلول تأثیر قوی بر افزایش مغناطش اشباع دارد و تأیید کننده رفتار مغناطیسی نرم در غلظت‌های بالا است. در مجموع، این مطالعه نشان می‌دهد که کنترل شرایط الکترواکسیداسیون روشی مؤثر برای تنظیم خواص ساختاری و مغناطیسی نانوکامپوزیت GO/Ni است.

۵- تقدیر و تشکر

از تمامی کسانی که در این پژوهش مرا یاری نمودن به ویژه از دانشگاه لرستان بخاطر تجهیزات و حمایت مالی سپاس گذارم.

۶- مراجع

- [۱] ایرانشاهی، س.، ۱۴۰۰. ساخت نانوکامپوزیت اکسیدگرافن/کبالت به روش الکترواکسیداسیون و بررسی اثر ولتاژ بر خواص ساختاری و مغناطیسی آن، دانشگاه لرستان، ۱۵۴ صفحه.
- [2] Asif Iqbal, Md.; Sakib, N.; Lqbal, P.; Nuruzzaman, D.; "Graphene-based nanocomposites and their fabrication, mechanical properties and applications", Materialia, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100815>.
- [3] Inkson, B.J.; "Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods", woodhead publishing, p.p.17-43, 2016 .
- [۴] اسکندری مقدم، ز.، ۱۴۰۴. ساخت نانوکامپوزیت اکسیدگرافن/نیکل به روش الکترواکسیداسیون و بررسی اثر ولتاژ بر خواص ساختاری و مغناطیسی آن، دانشگاه لرستان، ۱۳۰ صفحه.
- [5] International Centre for Diffraction Data. (2001). Graphene Oxide (GO), JCPDS Card No. 00-041-1487. Powder Diffraction File.
- [6] Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. (2005). Spectrometric identification of organic compounds (7th ed.). Wiley.
- [7] Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. Chemical Society Reviews, 39(1), 228–240. <https://doi.org/10.1039/B917103G>
- [8] Biesinger, M. C., Payne, B. P., Grosvenor, A. P., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., & Smart, R. S. C. (2009). Surface analysis of Ni and NiO using XPS and FTIR. Surface and Interface Analysis, 41(4), 324–332. <https://doi.org/10.1002/sia.3026>.
- [9] Socrates, G. (2001). Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts (3rd ed.). Wiley.

[10]Manikandan, V., Elancheran, R., Revathi, P., Vanitha, U., Suganya, P., & Krishnasamy, K. (2021). Synthesis, characterization, photocatalytic and electrochemical studies of reduced graphene oxide doped nickel oxide nanocomposites. Asian Journal of Chemistry, 33(2), 411-422.