

بررسی تاثیر عامل پوششی پلی وینیل الکل بر اندازه و کیفیت ساختاری و اپتیکی نانو ذرات $KTiOPO_4$ (KTP) سنتز شده به روش هم رسوبی

الهه غریب شاهیان^{۱*}، مجید جعفر تفرشی^{۲*}

^۱سمنان، دانشگاه فنی حرفه ای، دانشکده فنی دختران سمنان، گروه برق و کامپیوتر

^۲سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده فیزیک

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۳/۱۷

تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۳/۱۲

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۲/۲۰

چکیده

نانو ذرات پتاسیم تیتانیل فسفات ($KTiOPO_4$) به روش هم رسوبی و با استفاده از عامل پوششی پلی وینیل الکل سنتز گردیدند. به جهت بررسی تاثیر عامل پوششی پلی وینیل الکل بر اندازه و کیفیت ساختاری و اپتیکی نانو ذرات KTP نسبت های مولی مختلف از آن در سنتز نانو ذرات مورد استفاده قرار گرفت. آنالیز XRD تشکیل ساختار اورتورمبیک در نانو ذرات KTP را تایید نمود. بزرگترین و کوچکترین اندازه دانه به ترتیب با استفاده از نسبت مولی ۲:۱ و ۱:۱ از عامل پوششی سنتز شدند. کیفیت ساختاری و اپتیکی نانو ذرات سنتز شده به ترتیب با استفاده از آنالیز FTIR و UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. بیشترین و کمترین قله های ناخالصی به ترتیب در نسبت های مولی ۳:۱ و ۱:۳ مشاهده گردید و کاملترین ساختار اپتیکی متعلق به نسبت های مولی ۳:۱ و ۱:۲ بود.

کلمات کلیدی: نانو ذرات، پتاسیم تیتانیل فسفات، روش هم رسوبی، پلی وینیل الکل، عامل پوششی.

۱-مقدمه

پتاسیم تیتانیل فسفات ($KTiOPO_4$ یا KTP) یک بلور اپتیکی غیر خطی عالی است. این بلور به طور عمده جهت دو برابر کردن بسامد لیزر Nd:YAG مورد استفاده قرار می گیرد و دارای خواص با ارزشی از جمله پایداری دمایی بالا، مشخصات مکانیکی خوب، عبوردهی در محدوده وسیعی از طول موجها، ضریب غیر خطی بزرگ، آستانه آسیب لیزری بالا و پذیرش زاویه ای وسیع می باشد که آن را ماده ای مناسب برای لیزرهای صنعتی و پزشکی و کاربردهای دیگر ساخته است [۱و۲]. مطالعه مواد در مقیاس نانو متری به سبب خواص جالبی که آنها را متمایز از حالت توده ای کرده است، بسیار مورد توجه می باشد. تلاش های بسیاری در راستای مطالعات بنیادی اثر اندازه و اندازه کوانتومی بر خواص و کاربردهای مواد با مقیاس نانو متری صورت گرفته است [۳].

اگرچه در سالهای اخیر توجه دانشمندان بر روی تولید نانوساختارهای KTP به جهت تولید هارمونیک مرتبه دوم [۴]، همچنین بعنوان موادی مستعد برای غشاهای نانوفیلتری، متمرکز شده است [۵] اما متأسفانه گزارشات محدودی در ارتباط با تولید نانوذرات KTP موجود است. برای تولید نانوساختارهای KTP روش هایی نظیر پچینی [۱]، سل ژل [۶]، مکانیکی-شیمیایی [۷]، احتراقی [۸] و هم رسوبی [۹ و ۱۰] مورد استفاده قرار گرفته اند.

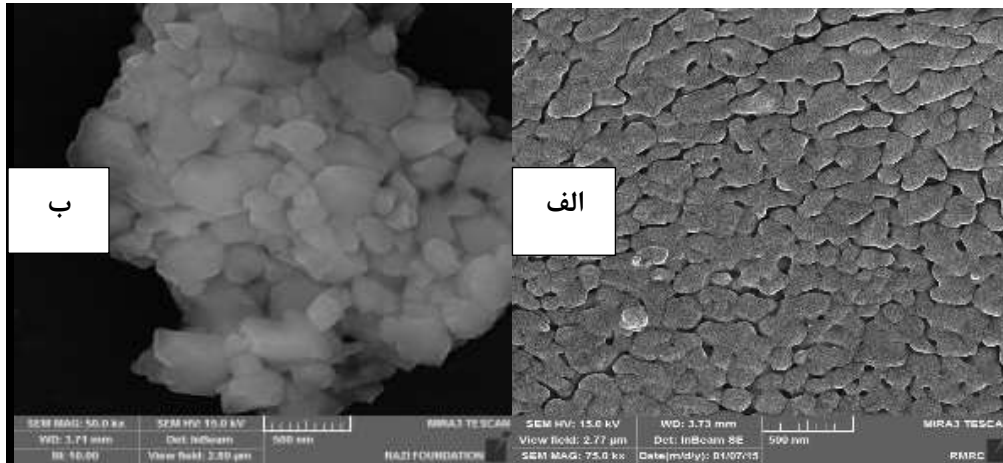
در این روشها محدودیت هایی از قبیل زمان واکنش طولانی، حضور یون OH^- ، عدم توانایی در کنترل ریخت شناسی نانوذرات، گران بودن مواد اولیه و چندمرحله ای بودن واکنش ها وجود دارد. در مقایسه با سایر روش ها، هم رسوبی روشی جذاب از نظر تولید تجاری و سهولت در بدست آوردن میزان بالای محصول شناخته شده است [۱۱]. هم رسوبی دارای مزایای متعددی از جمله سادگی و سرعت، کنترل آسان بر اندازه نانوذرات و امکان تغییر سطح و ریخت شناسی نانوذرات می باشد [۱۲]. از آنجاییکه اندازه ذرات به شدت به شرایط و روش تهیه آنها بستگی دارد [۱۳ و ۱۵] در تهیه نانو بلورها از محلول با روش هم رسوبی، انتخاب عامل پوششی که جذب سطح نانو بلورها می شود از اهمیت بالایی برخوردار است چرا که نقش بسزایی در کنترل اندازه نانو ذرات و جلوگیری از آگلومره شدن آنها ایفا می کند. پلیمرها انتخاب خوبی به عنوان پایدار کننده هستند چرا که به راحتی می توانند با یون فلزی در ترکیب ماده وارد واکنش شوند. سنتز نانو ذرات معدنی در ماتریس های پلیمری بسیار جذاب و مورد توجه است چرا که راهی آسان برای تهیه مواد اصلاح شده با بهبود خواص اپتیکی و الکترواپتیکی آنها می باشد [۱۶]. در این پژوهش از روش هم رسوبی برای سنتز نانو ذرات KTP استفاده گردید. نسبت های مولی مختلف از عامل پوششی پلی وینیل الکل برای کنترل اندازه نانو ذرات سنتز شده و جلوگیری از آگلومره شدن آنها مورد استفاده قرار گرفت. آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) برای بررسی کیفیت ساختاری و آنالیز عبوردهی نوری UV-Vis برای بررسی کیفیت اپتیکی نانو ذرات سنتز شده بکار گرفته شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱ سنتز نانو ذرات KTP

در ابتدا (۶ N) HCl به پودر سفید رنگ $\text{Ti}(\text{OH})_4$ اضافه شد تا محلول شیری رنگ بدست آید. سپس محلول آبی پتاسیم دی هیدروژن فسفات به آرامی به این محلول اضافه گردید. نسبت مولی KH_2PO_4 به یون TiO^{2+} برابر واحد در نظر گرفته شد. به جهت کنترل اندازه، عامل پوششی پلی وینیل الکل با نسبت های مولی مختلف ۱:۱، ۱:۲، ۱:۳، ۲:۱ و ۳:۱ به محلول اضافه گردیده و محلول برای رسیدن به یکنواختی کامل با سرعت بالا هم زده شد. نهایتاً pH محلول با استفاده از (۶ N) HCl بر روی ۵-۶ تنظیم گردید و رسوب سفید رنگی بدست آمد که چندین مرتبه با آب دیونیزه به جهت از بین بردن یونهای ناخالصی کلراید شسته شد و در دمای 100°C خشک گردید. پودر اولیه بدست آمده ساختار آمورف را نمودن این پودر در دمای 700°C

به مدت چندین ساعت، ساختارهای نانوبلوری KTP بدست آمدند. تصویری از نانو ذرات سنتز شده با عامل پوششی و بدون عامل پوششی در شکل ۱ آورده شده است.



شکل ۱. نانو ذرات سنتز شده (الف) بدون عامل پوششی، (ب) با استفاده از عامل پوششی پلی وینیل الکل با نسبت ۱:۱

۲-۲ مشخصه یابی

نمونه های تولید شده با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس به وسیله دستگاه تفرق سنج پرتو ایکس مدل Bruker D8، با پرتو $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1/54\text{\AA}$) و با سرعت اسکن 0.065 min^{-1} مطالعه گردید. اندازه ذرات و فاز ساختاری نانوذرات KTP تولید شده با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس بدست آمد. طیف تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) نمونه ها به روش قرص KBr ثبت گردید. این طیف در محدوده $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ و به وسیله دستگاه S-Shimadzu ۸۴۰۰ بدست آمد. ساختار نانوذرات بدست آمده با استفاده از این آنالیز تعیین گردید. آنالیز طیف سنجی UV-Vis یک روش مهم و مفید برای مطالعه خواص اپتیکی نانو ذرات از جمله عبوردهی نوری، کیفیت اپتیکی و گاف نواری انرژی می باشد. در تحقیق اخیر از طیف سنج UV-1601 Shimadzu برای ثبت طیف عبوردهی نوری نانو ذرات در محدوده $200-800 \text{ nm}$ استفاده گردید.

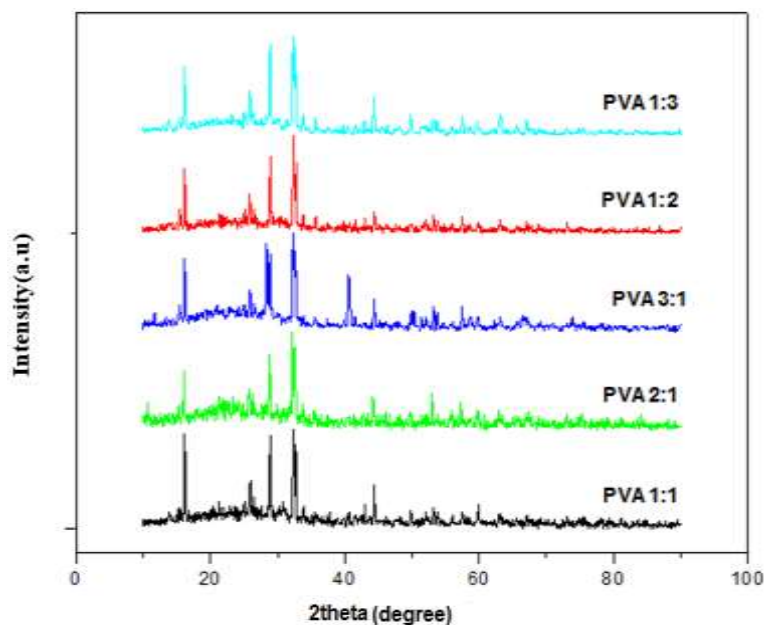
۳- نتایج و بحث

۳-۱- مطالعات پراش اشعه ایکس

الگوی پراش اشعه ایکس نانو ذرات سنتز شده با نسبت های مولی مختلف از عامل پوششی پلی وینیل الکل در شکل ۲ آورده شده است. این طیف سنجی بعد از کلسینه مواد در 700°C انجام گرفت. پهن شدگی باند در زوایای کوچکتر روش خوبی برای محاسبه اندازه ذرات است. بنابراین میانگین اندازه نانو ذرات با استفاده از الگوی پراش اشعه ایکس و با فرمول دبای شرر محاسبه گردید. (فرمول ۱).

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

در فرمول بالا D اندازه ذره، λ طول موج اشعه ایکس ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$)، β میزان پهن شدگی در نیمه شدت پیک برحسب رادیان است و θ زاویه براگ می باشد. پهن شدگی قله ها در الگوی پراش اشعه ایکس علاوه بر اندازه بلوردهانه می تواند به سبب کرنش وارد شده بر بلوردهانه باشد.



شکل ۲. طیف های پراش اشعه ایکس نمونه های سنتز شده KTP به روش هم رسوبی با استفاده از عامل پوششی پلی وینیل الکل با نسبت های مولی مختلف

بطور کلی همه طیف ها تشکیل نانو ذرات KTP با ساختار اورتورمبیک را تایید می کنند. اندازه دانه محاسبه شده با استفاده از فرمول دبای شرر در جدول ۱ آورده شده است.

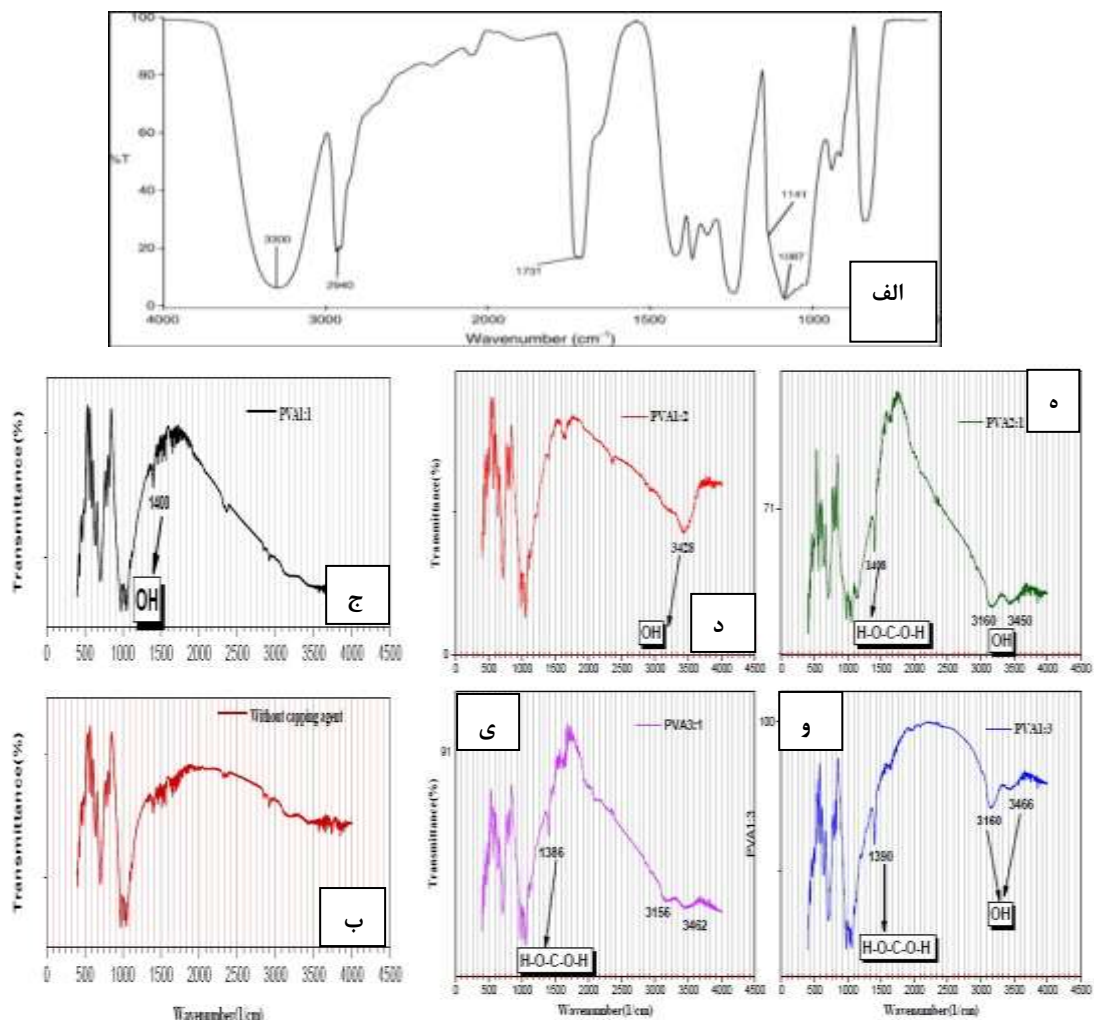
جدول ۱. اندازه دانه بدست آمده با استفاده از معادله دبای شرر برای نانو ذرات سنتز شده KTP با استفاده از عامل پوششی پلی وینیل الکل با نسبت های مولی مختلف

| ردیف | نوع عامل پوششی | نسبت مولی عامل پوششی | کد نمونه | اندازه دانه (nm) |
|------|----------------------------|----------------------|----------|------------------|
| ۱ | بدون استفاده از عامل پوششی | - | S | ۳۹/۴۹ |
| ۲ | PVA | ۳:۱ | PVA3:1 | ۴۹/۷۹ |
| ۳ | PVA | ۲:۱ | PVA2:1 | ۷۰/۵۸ |
| ۴ | PVA | ۱:۱ | PVA1:1 | ۳۹/۴۲ |
| ۵ | PVA | ۱:۲ | PVA1:2 | ۴۲/۵۰ |
| ۶ | PVA | ۱:۳ | PVA1:3 | ۵۶/۳۶ |

بزرگترین اندازه دانه برای نسبت ۲:۱ و کوچکترین اندازه دانه برای نسبت ۱:۱ بدست آمد. پلی وینیل الکل زنجیره های پلیمری را شامل می شود که از سر OH می تواند به کاتیون های فلزی بچسبد و بدین ترتیب آنها را احاطه کرده و اندازه دانه را کاهش دهد. این عامل پوششی بیشتر به عنوان یک ماتریس نگهدارنده عمل می کند که از آگلومره شدن ذرات جلوگیری کرده و توزیع یکنواختی از اندازه ذرات را می دهد [۱۷]. با کاهش عامل پوششی PVA از آنجایی که تعداد پیوندهای OH نسبت به یون TiO^{2+} کاهش می یابد احتمال محدود کردن رشد کاهش یافته و اندازه دانه بزرگتر می شود و در نسبت های مولی بزرگتر از ۱:۱ احتمال تجمع زنجیره های PVA افزایش می یابد و واحدهای رشدی که در هر پیوند OH تشکیل شده اند این امکان را می یابند که به یکدیگر متصل شوند، حدس میزنیم این فرآیند علت افزایش ناگهانی اندازه دانه در نسبت مولی ۲:۱ باشد. در نسبت ۱:۱ اندازه دانه تقریباً با مقدار اندازه گیری شده در حالت عدم استفاده از عامل پوششی برابر است و کاهش بسیار اندکی را دارد. اما یکنواختی توزیع اندازه ذرات در نمونه سنتز شده با استفاده از عامل پوششی که در واقع در نقش یک ماتریس نگهدارنده عمل می کند افزایش می یابد.

۳-۲- مطالعات طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ

آنالیز FT-IR بر روی نانوذرات KTP تولید شده بعد از کلسینه در دمای $700^{\circ}C$ انجام گرفت. طیف FT-IR نانو ذرات سنتز شده با عامل پوششی پلی وینیل الکل، با نسبت های مولی مختلف در شکل ۳ آورده شده است.



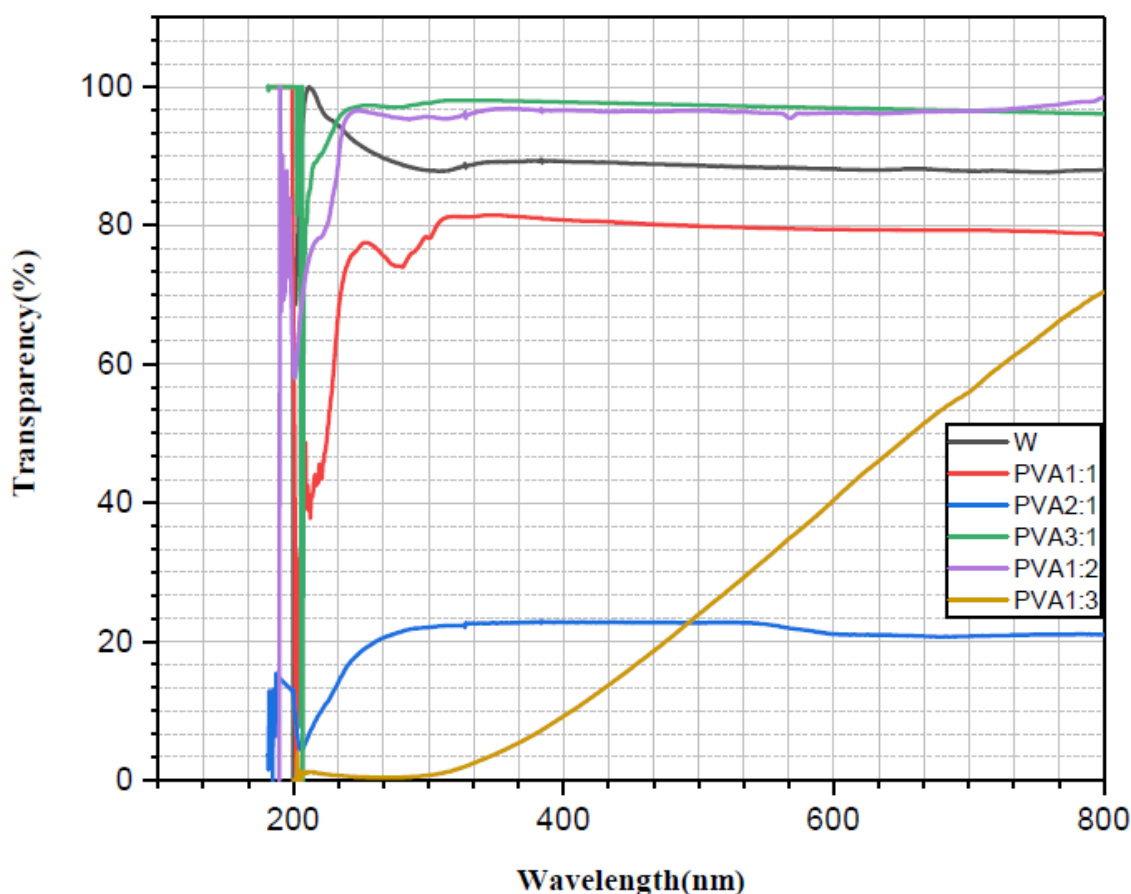
شکل ۳. طیف های تبدیل فوریه فروسرخ الف) PVA خالص، ب) نانو ذرات KTP سنتز شده بدون استفاده از عامل پوششی، ج-ی) نمونه های سنتز شده به روش هم رسوبی با استفاده از عامل پوششی پلی وینیل الکل با نسبت های مولی مختلف

پیوندهای مشخصه KTP در محدوده $600-1200 \text{ cm}^{-1}$ همانطور که در ادامه توضیح داده خواهد شد، گزارش شده است [۱۹] و [۱۸]. شش پیوند $974, 995, 1027, 1050, 1100$ و 1126 cm^{-1} متعلق به پیوندهای کششی غیر متقارن ν_3 از گروه PO_4 می باشند. سه پیوند در $712, 785$ و 820 cm^{-1} متعلق به نوسانات Ti-O در ساختار اکتاهدرال تغییر شکل یافته TiO_6 می باشند و قله های باقیمانده در محدوده $350-660 \text{ cm}^{-1}$ به شکاف مدهای تبهگن ν_2 و ν_4 در گروه PO_4 نسبت داده می شوند. پیوندهای مشخصه KTP در تمام طیف های ثبت شده مشاهده گردید. نسبت های $2:1$ و $3:1$ از عامل پوششی بیشترین قله های ناخالصی را نشان دادند. در این نسبت ها میزان زنجیره های پلیمری بیشتر بوده و احتمال به دام افتادن آنها ضمن رشد و عدم حذف کامل بعد از کلسینه بیشتر است. کمترین مقدار قله های ناخالصی در نسبت $1:3$ مشاهده می گردد. قله های جذب مشاهده شده در $3462-3430 \text{ cm}^{-1}$ بر جذب یون OH در ترکیب دلالت دارد. باندهای OH-OH در ترکیب PVA دارای قله جذب در 3350 cm^{-1} می باشد [۲۰] که هماهنگ شدن این پیوند با هسته اولیه، قله جذب در ناحیه cm^{-1}

۳۴۳۰-۳۴۶۲ را باعث می شود. قله جذب در 1400 cm^{-1} بر پیوند H-O-C-O-H در ترکیب PVA دلالت دارد. در نسبت های مولی ۳:۱، ۱:۳ و ۲:۱ قله ضعیفی در ناحیه $1390-1398\text{ cm}^{-1}$ مشاهده می گردد که حدس میزنیم مرتبط با پیوندهای جذب شده بر روی سطح است که بعد از کلسینه بطور کامل حذف نشده اند.

۳-۳- مطالعات عبوردهی نوری UV-Vis

طیف عبوردهی نوری نانوذرات KTP سنتز شده با نسبت های مولی مختلف از عامل پوششی پلی وینیل الکل در شکل ۴ نشان داده شده است. گاف انرژی محاسبه شده با استفاده از طیف عبوردهی و درصد عبوردهی نوری برای هر یک از نسبت ها در جدول ۲ آورده شده است. مشاهده می شود که ناقص ترین ساختار اپتیکی متعلق به نسبت ۱:۳ و بهترین کیفیت اپتیکی متعلق به نسبت های مولی ۱:۲ و ۳:۱ می باشد.



شکل ۴. طیف های عبوردهی نوری برای نمونه های سنتز شده KTP با عامل پوششی پلی وینیل الکل با نسبت های مولی مختلف

در نسبت های بزرگتر از ۱:۱ احتمال به دام افتادن گروه OH در ساختار KTP افزایش می یابد. از آنجاییکه سرهای OH به راحتی می توانند با یون های فلزی وارد واکنش شوند با افزایش نسبت مولی PVA شرایط ناپایداری در رشد بوجود می آید که منجر به جذب ناخالصی، نابجایی و نواقص بلوری خواهد شد. بنظر می رسد PVA در نسبت های مولی ۳:۱ و ۱:۲ به عنوان یک ماتریس نگهدارنده که شرایط رشد پایدار را فراهم می کند بهتر عمل می کنند. حدس میزنیم در نسبت ۱:۳ که سرهای

OH نسبت به یون های TiO_2^+ کمتر می باشد، PVA نمی تواند نقش خود را به عنوان ماتریس نگه دارنده بخوبی ایفا کند، امکان شرایط رشد پایدار تغییر کرده و کیفیت اپتیکی کاهش می یابد.

جدول ۲. مقدار طول موج لبه جذب، گاف انرژی و درصد عبوردهی نوری برای نانو ذرات سنتز شده با عامل پوششی پلی وینیل الکل

| کد نمونه | طول موج لبه جذب (nm) | E_g (eV) | درصد عبوردهی نوری (%) |
|----------|----------------------|------------|-----------------------|
| PVA ۱:۱ | ۲۰۱/۲۳ | ۶/۱۶ | ۸۸-۹۲ |
| PVA ۲:۱ | ۱۹۹/۷۹ | ۶/۲۱ | ۲۵ |
| PVA ۳:۱ | ۲۰۶/۶۵ | ۶/۰۰ | ۹۷-۹۹ |
| PVA ۱:۲ | ۱۸۸/۵۷ | ۶/۵۸ | ۹۸-۹۹ |
| PVA ۱:۳ | ۲۸۰ | ۴/۴۳ | ۱۰-۷۰ |

۴- نتیجه گیری

نانو ذرات KTP به روش هم رسوبی و با استفاده از عامل پوششی PVA با نسبت های مولی مختلف سنتز گردیده و مورد مطالعه ساختاری و اپتیکی قرار گرفتند. هرچند استفاده از عامل پوششی PVA در سنتز بسیاری از نانو ذرات فلزی منجر به کاهش اندازه دانه می گردد ولی در سنتز نانو ذرات KTP، در اکثر نسبت های مولی مورد استفاده، منجر به افزایش اندازه دانه گردید. در استفاده از همه نسبت های مولی، عامل پوششی PVA به خوبی مانع از آگلومره شدن نانو ذرات گردیده و توزیع یکنواختی از اندازه دانه را تولید کرد. از آنجاییکه KTP یک ماده با ساختار اورتورمبیک بدون تقارن مرکزی است، هرگونه تغییر در پارامترهای رشد که منجر به ناپایداری شرایط رشد گردد منجر به تغییر زاویه پیوند، جذب ناخالصی و نهایتاً کاهش کیفیت اپتیکی و ساختاری خواهد شد. نسبت های مولی ۱:۲ و ۳:۱ از عامل پوششی، پایدارترین شرایط رشد را بوجود آوردند و نانو ذراتی با کیفیت اپتیکی بالاتر تولید نمودند. نسبت ۱:۳ کم ترین جذب ناخالصی را نشان داد و نسبت ۱:۱ منجر به سنتز کوچکترین اندازه دانه گردید.

۵- مراجع

- [1] R. Malekfar, G. Ahmadi, A. Cheraghi, J. Rohollahnejad, F. Sahraian, M. Khanzadeh, *Acta Phys. Pol. A* . **51**(2009)308.
- [2] E. Gharibshahian, M. Jafar Tafreshi, M. fazli, *Indian J. Pure & Ap. Phy.***47** (2009) 356.
- [3] S. Blessi, M. Maria Lumina Sonia, S. Vijayalakshmi and S. Pauline, *International Journal of Chem.Tech Research*, **16**. No.3(2014) 2153.
- [4] Y. Masuda, *Nanocrystals*, 1nd ed., In Tech (2010), ISBN: 978-953-307-126-8, pp.169.

- [5] M. Abrabri, A. Larbot, M. Persin, J. Sarrazin, M. Rafiq, L. Cot, *J Membr Sci Technol.* **39** (1975) 275.
- [6] J.B. Christophe, A.H. Mark, W.S. George, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **9**(1997)183.
- [7] Y. Kanno, *J. Alloys Compd.* **210**(1994) 45.
- [8] N. Arul Dhas, K.C. Patil, *J. Alloys Compd.* **202**(1993)137.
- [9] S. Kanti Biswas, A. Pathak, P. Pramanik, *J. Am. Ceram. Soc.* **90**(2007)1071.
- [10] E. Gharibshahian, M. Jafar Tafershi, M. Fazli, *J. Phys. Chem. Solids.* **116**(2018) 241.
- [11] M. Alaei, A.M. Rashidi, I. Bakhtiari, *IJCCE*, **33.No. 2** (2014) 47.
- [12] H. Kumar, M. and P. Sangwan, *IJCCE*, **3.No. 3**(2013)155.
- [13] B. Liu, G.Q. Xu, L.M. Gan and C.H. Chew, *J. Appl. Phys.*, **1959. No. 2**(2001) 1059.
- [14] R. Devi, P. Purakayastha, P.K. Kalita and B.K. Sarma, *Bull. Mater. Sci.*, **30. No.2**(2007) 123.
- [15] R. Devi, P. Purakayastha, P.K. Kalita, Sarma, R., H.L. Das and B.K. Sarma, *Indian J. Pure & Ap. Phy*, **45. No.7**(2007) 624.
- [16] D. Ayodhya, M. Venkatesham, A.S. Kumari, K.G. Mangatayaru, G. Veerabhadram, *IOSR-JAC*, **6**(2013) 6:01.
- [17] B. Sadeghi, M.A.S. Sadjadi, A. Pourahmad, *IJNN*, **4. No.1**(2008)3.
- [18] J. C. Jacco; *Mater. Res. Bull.*, **21. No.10**(1986) 1189.
- [19] G. Moorthy, Ph.D.Thesis, *Anna University*(**1998**).
- [20] A. Molea, V. Popescu, N.A. Rowson, *15th conference on Environment and Mineral processing*, (**2011**) 273.