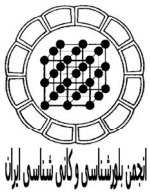
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

سال بیست و پنجم، شمارهٔ دوم، تابستان ۹۶، از صفحهٔ ۴۴۹ تا ۴۵۴



همنهشت نانوذرات $KTiOPO_4$ به روش‌های گرمابی و هم رسوبی و بررسی خواص آنها

الهه غریب شاهیان[۱]، مجید جعفر تفرشی[*۱]، مصطفی فضلی[۲]، مهدی بهزاد[۲]

۱- *دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، ایران*

۲- *دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، ایران*

(دریافت مقاله: ۹۵/۶/۱۳، نسخه نهایی: ۹۵/۸/۲۲)

چکیده: در این پژوهش نانوذرات $KTiOPO_4$ به دو روش گرمابی و هم رسوبی هم‌نهشته شده و خواص ساختاری و نوری نمونه‌های تولید شده مورد بررسی و مقایسه قرار گرفتند. برای بررسی خواص فیزیکی نمونه‌ها از آنالیزهای XRD, FT-IR , UV-Vis و FE-SEM استفاده شد. استفاده از روش گرمابی با به کارگیری مواد اولیه‌ی متفاوت منجر به تولید نانوذرات ریزتری (۱۲٫۵۴nm و ۹٫۶nm) در مقایسه با نانوذرات تولید شده به روش هم رسوبی (۳۴٫۶۵ nm) شد.

واژه‌های کلیدی: *نانوذرات $KTiOPO_4$؛ روش گرمابی؛ روش هم رسوبی؛ کنترل خواص.*

مقدمه

پتاسیم تیتانیل فسفات ($KTiOPO_4$ یا KTP) یک بلور اپتیکی غیر خطی مهم است. این بلور بیشتر برای دو برابر کردن بسامد لیزر Nd:YAG مورد استفاده قرار می‌گیرد. این بلور دارای خواص با ارزش دیگری از جمله پایداری دمایی بالا، سرشتی-های مکانیکی خوب، گذردهی در گستره‌ی گسترده‌ای از طول موج‌ها، ضریب غیر خطی بزرگ، آستانه‌ی آسیب لیزری بالا و پذیرش زاویه‌ای گسترده است که آن را ماده‌ای مناسب برای لیزرهای صنعتی و پزشکی و کاربردهای دیگر ساخته است [۲،۱].

نانومواد به سبب خواص جالب، که آنها را متمایز از حالت توده‌ای کرده است بسیار مورد توجه هستند. تلاش‌های بسیاری برای تولید موادی با اندازه‌ی نانومتر در راستای بررسی‌های بنیادی اثر و اندازه‌ی کوانتومی بر خواص دیگر کاربرد وسیع از این مواد صورت گرفته است [۳].

گزارشات محدودی در ارتباط با تولید نانوذرات KTP انتشار یافته است. در سال‌های اخیر توجه دانشمندان در تولید نانوساختارهای KTP برای تولید هارمونیک مرتبه دوم [۴]، نیز به عنوان موادی مناسب برای غشاهای نانوفیلتری، متمرکز شده است [۵]. روش‌هایی نظیر پچینی [۱]، سل ژل [۶]، مکانیکی-شیمیایی [۷]، احتراقی [۸] و هم‌رسوبی [۹] برای تولید نانوساختارهای KTP مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این روش‌ها محدودیت‌هایی از قبیل زمان واکنش طولانی، حضور یون OH^-، عدم توانایی در کنترل ریخت‌شناسی نانوذرات، گران بودن مواد اولیه و چندمرحله‌ای بودن واکنش‌ها وجود دارند. در مقایسه با روش‌های دیگر، هم رسوبی روشی جذاب از نظر تولید تجاری و سهولت در به دست آوردن میزان بالای محصول شناخته می‌شود [۱۰]. هم‌رسوبی دارای مزایای متعددی از جمله سادگی و سرعت، کنترل آسان اندازه‌ی نانوذرات و امکان تغییر سطح و ریخت‌شناسی نانوذرات است [۱۱]. این روش دارای محدودیت‌هایی نیز هست که از آن جمله می‌توان به انباشتگی بالا و توزیع اندازه‌ی ضعیف اشاره کرد [۱۲]. از طرف دیگر روش حذف یون‌های عامل پوششی که برای کنترل شکل و اندازه‌ی نانوذرات به کار می‌روند حتی پس از شستن‌های مکرر بسیار سخت است. حضور یون ناخالصی در نانوذرات منجر به توده‌ای شدن شدید نانوذرات می‌شود. همچنین یون‌های

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۲۱۵۹۳۱۲۲، نمابر: ۳۳۶۵۴۰۸۱-۰۲۳، پست الکترونیکی: mtafreshi@semnan.ac.ir

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-04-25]

عامل پوششی می‌توانند منجر به تغییر ریخت‌شناسی نانوذرات پس از فرآیند کلسینه می‌شوند. از آنجایی که کنترل اندازه و شکل نانوذرات از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است و موجب تغییر در خواص آنها خواهد شد [۱۳]، بنابراین باید روش‌های نوینی را به کار بست که به‌وسیله‌ی آنها بتوان این پارامترها را کنترل کرد. روش گرمابی از جمله‌ی این روش‌هاست و گزارشات زیادی وجود دارند که این روش را برای تولید و کنترل شکل و اندازه‌ی نانوذرات مواد معدنی به کار گرفته‌اند [۱۴]. این روش تا کنون برای تولید نانوذرات KTP استفاده نشده است. از جمله مزایای روش گرمابی می‌توان به دمای پایین واکنش، امکان کنترل ریخت‌شناسی ذرات، کنترل آسان اندازه‌ی ذرات، یکنواختی و بلورینگی بالای فراورده‌ها اشاره کرد [۲، ۱۵].

در این پژوهش نانوذرات KTP به روش‌های گرمابی (برای اولین بار) با دو نوع مواد اولیه متفاوت و نیز روش متداول هم رسوبی تولید شده و نتایج با یکدیگر مقایسه شدند.

روش بررسی

مواد اولیه

مواد اولیه‌ی زیر برای سنتز نانو ذرات $KTiOPO_4$ به روش‌های گرمابی و هم رسوبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند:

۱. آب دیونیده، ۲. تترابوتیل اورتوتیتانات، ۳. تیتانیوم ایزوپروپ اکساید، ۴. پتاسیم دی هیدروژن فسفات (KH_2PO_4)، ۵. کربنات پتاسیم (K_2CO_3)، ۶. اسید هیدروکلریک (HCl)، ۷. محلول آبی تیتانیل کلراید که با حل کردن $Ti(OH)_4$ در HCl بدست آمد.

همنهشت به روش گرمابی

محلول آبی تیتانیوم با حل به نسبت عنصرسنجی از تیتانیوم ایزوپروپ اکساید (نمونه‌ی H(۱)) یا تترابوتیل اورتوتیتانات (نمونه H(۲)) در ۴۰ml آب نایونیده بدست آمد. سپس KH_2PO_4 با نسبت مولی $KH_2PO_4:Ti^{4+}$ = ۱:۱ به محلول آبی تیتانیوم اضافه گردید، پس از هم زدن کانی کاملاً یکنواخت می‌شود. سپس آن را به درون محفظه اتوکلاو انتقال داده و پس از بستن درب آن، درون کوره‌ی از پیش گرم شده در دمای ۱۷۰ °C به مدت ۴۸ h قرار داده شد. محلول نهایی با آب دوبار تقطیر برای حذف ناخالصی‌ها چندین بار شسته و در دمای ۱۰۰°C خشک شد. دو نوع پودر بدست آمده با استفاده از مواد اولیه‌ی متفاوت (نمونه‌های H(۱) و H(۲)) در هاون ساییده شدند و بالاخره در ۷۰۰ °C به مدت ۲h کلسینه شدند.

همنهشت به روش هم رسوبی

در این روش محلول آبی پتاسیم دی هیدروژن فسفات به آرامی و قطره قطره به محلول آبی تیتانیل کلراید همراه با همزدن پیوسته نسبت مولی KH_2PO_4 به یون TiO^{2+} برابر واحد به دست آمد و در پایان pH محلول با استفاده از HCl(6N) روی درجه‌ی ۶ تنظیم شد و رسوب سفید رنگی به دست آمد که چندین بار با آب دیونایونیده برای از بین بردن یون‌های ناخالص کلراید شسته و در دمای ۱۰۰ °C خشک شد. پودر اولیه‌ی به دست آمده ساختار بی‌شکل را نشان داد. با کلسینه کردن این پودر در دمای ۷۰۰ °C به مدت ۲h نانوبلورهای KTP تولید شدند (نمونه‌ی C(۱)).

سرشت‌یابی

نمونه‌های تولید شده از هر دو روش و با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس با پراش سنج پرتو ایکس مدل Bruker D8، با پرتو Cu Kα (= ۱٫۵۴A°) و با سرعت پویش ۰٫۰۶۵ min^{-1} بررسی شد. اندازه‌ی ذرات، فاز ساختاری و پارامترهای شبکه نانوذرات KTP تولید شده با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس به دست آمد. طیف تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) نمونه‌ها با قرص KBr ثبت شد. این طیف در گستره‌ی ۴۰۰ cm^{-1} - ۴۰۰۰ و با استفاده از 8400S-Shimadzu به دست آمد. ساختار نانوذرات به دست آمده با استفاده از این آنالیز تعیین شد. از آنجا که اندازه‌گیری طیف عبوری نوری UV-Vis روشی مهم و مفید برای بررسی خواص نوری نانوذرات از قبیل میزان گذردهی نوری، کیفیت نوری (تعیین حضور یون خارجی و یا نقص بلوری در ساختار)، طول موج لبه جذب و گاف انرژی، طیف گذردهی نوری محلول نمونه‌ها در اتانول با استفاده از طیف‌سنج مرئی مدل UV-1601Shimadzu ثبت شد. ریخت‌شناسی نانوساختارهای به دست آمده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل HIIACHIS4160 مشاهده و ثبت شد و نخست نمونه‌ها روی یک زیرلایه‌ی مسی توزیع شدند و سپس با یک لایه از طلا پوشش داده شدند تا برای بررسی FE-SEM رسانا شوند.

بحث و بررسی

پراش پرتو ایکس

الگوهای پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های همنهشت شده با هر دو روش در شکل ۱ آورده شده‌اند.

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-04-25]

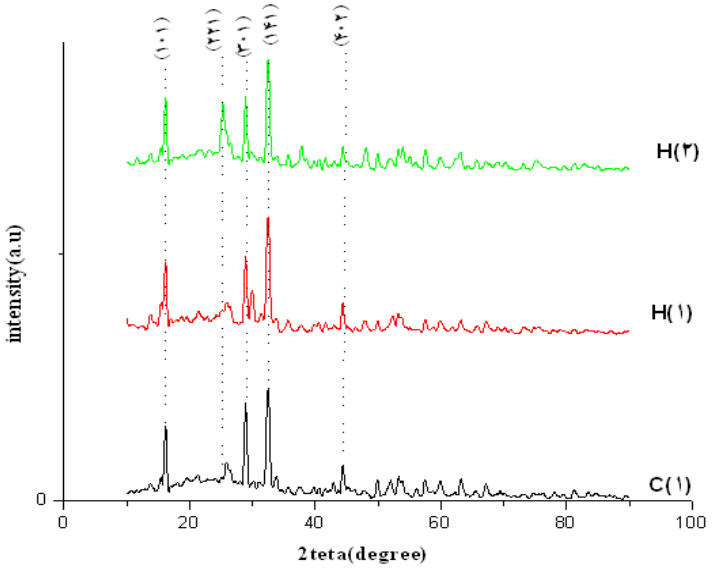
میانگین اندازه‌ی نمونه پودرهای تولید شده با اندازه‌گیری پهن-شدگی قله‌های XRD با معادله‌ی شرر (معادله‌ی ۱) محاسبه شد.

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta \qquad (۱)$$

در این معادله D اندازه‌ی ذرات، λ طول موج پرتو (λ= ۱٫۵۴Å) Cu Kα، K مقدار ثابت (۰٫۹۴)، β مقدار پهن‌شدگی قله و θ زاویه‌ی براگ است. اندازه ذرات KTP به دست آمده با هر دو روش در جدول ۱ آورده شده‌اند. طیف XRD نمونه‌ها با داده-های کارت ۰۸۰۲-۳۵ همخوانی داشته و تشکیل نانوذرات KTP با ساختار راست لوزی و ثابت‌های شبکه‌ی a = ۱۰٫۵۸ Å , b = ۱۲٫۸۱Å, c = ۶٫ ۴۰Å را تایید می‌کند. چنانکه در شکل ۱ دیده می‌شود، میزان پهن شدگی قله‌های سرشتی در نانوذرات همنهشت شده به روش گرمابی بزرگتر بوده و در نتیجه اندازه‌ی ذرات کوچکتر است. با توجه به طیف-های XRD به دست آمده، نمونه‌ی H (۲) بیشترین میزان بلورینگی را نشان می‌دهد. در طیف تفرق پرتو ایکس نمونه‌ی H (۱)، قله‌های موجود در ۲۳ و ۳۰ درجه‌ی وابسته به باقیمانده‌ی مواد آلی هستند که پس از کلسینه شدن به طور کامل حذف نشده‌اند. طیف‌های UV-Vis و FT-IR نیز حضور ناخالصی را در این ساختار تایید می‌کنند.

طیف تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)

شکل۲ طیف FT-IR نمونه‌های همنهشت شده را نشان می-دهد. پیوندهای سرشتی ساختار KTP در محدوده‌ی طول موج ۶۰۰-۱۲۰۰ cm^{-1} آشکار می‌شود. شش پیوند قرار گرفته در ۱۱۲۶ cm^{-1} و ۹۷۴، ۹۹۵، ۱۰۲۷، ۱۰۵۰، ۱۱۰۰ نشان دهنده نوسانات کششی نامتقارن υ_3 (υ_3 نوسان با تبهگنی سه گانه است) در واحد PO_4 است [۱۶]. سه پیوند در ۷۸۵، ۷۱۲ و ۸۲۰ cm^{-1} به نوسانات پیوند Ti-O در ساختار TiO_6نسبت داده می‌شود. قله‌های باقیمانده در ناحیه‌ی بین ۶۶۰cm^{-1}-۳۵۰ به مدهای نوسانی PO_4(υ_2 وυ_4) نسبت داده می‌شوند [۱۷].

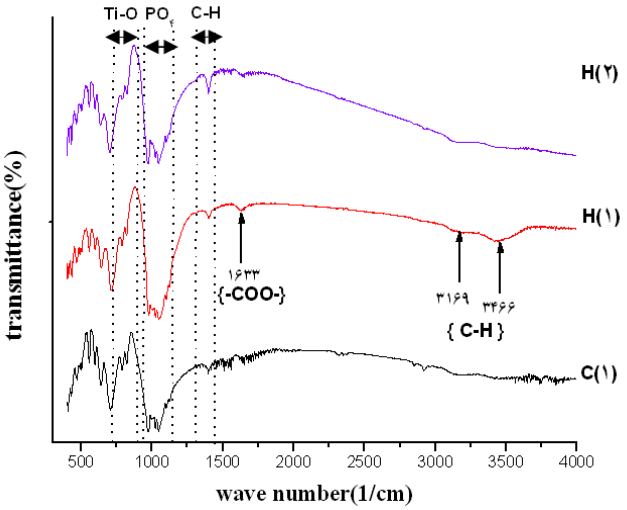


شکل۱ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده به هر دو روش.

جدول ۱ اندازه‌ی ذره، طول موج لبه جذب، گاف انرژی و درصد گذردهی نوری برای نمونه‌های همنهشت شده به هردو روش.

نمونه	اندازه ذره بدست آمده با استفاده از معادله شرر (nm)	*طول موج لبه جذب (nm)*	*گاف انرژی* (eV)	*درصد عبوردهی نوری*
C(۱)	۳۴٫۶۵	۲۰۷٫۷۵	۵٫۹۷	۸۵
H(۱)	۱۲٫۵۴	۱۹۳٫۶۲	۶٫۴۰	۹۸-۵۰
H(۲)	۹٫۶	۱۹۰٫۷۹	۶٫۵۰	۹۸-۸۳

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-04-25]



شکل ۲ طیف‌های تبدیل فوریه فروسرخ برای نمونه‌های همنهشت شده به هر دو روش.

مطابق شکل ۲، طیف‌های FT-IR نانوذرات همنهشت شده با هردوروش، شکل‌گیری ساختار KTP پس از کلسینه‌شدن در دمای ۷۰۰°C به مدت ۲h را تایید می‌کند. پیوندهای سرشتی ساختار KTP در طیف ثبت شده برای همه‌ی نمونه‌ها دیده شده‌اند. در نمونه‌های H(۱) و H(۲) حضور ناخالصی در طیف ثبت شده مشاهده شدند. قله‌های مشاهده شده در ۱۴۰۴ cm^{-1} و ۱۶۳۳ و ۳۱۶۹ و ۳۴۶۶ نشان دهنده‌ی مدهای خمشی C-H و -COO– در ساختار H(۱) و قله‌ی مشاهده شده در ۱۳۹۷ cm^{-1} نشان دهنده‌ی مدهای خمشی C-H در H(۲) هستند. طیف FTIR وابسته به H(۱) ضعیف شدن نوسان‌های کششی υ_3 واحد PO_4 را نشان می‌دهد که می‌تواند به نواقص بلوری در ساختار KTP نسبت داده شود.

طیف عبوردهی نوری UV-Vis

شکل ۳ طیف UV-Vis نمونه‌های KTP به دست آمده با هر دو روش را نشان می‌دهد. گاف انرژی نانوذرات به‌دست آمده با استفاده از معادله‌ی زیر محاسبه شد.

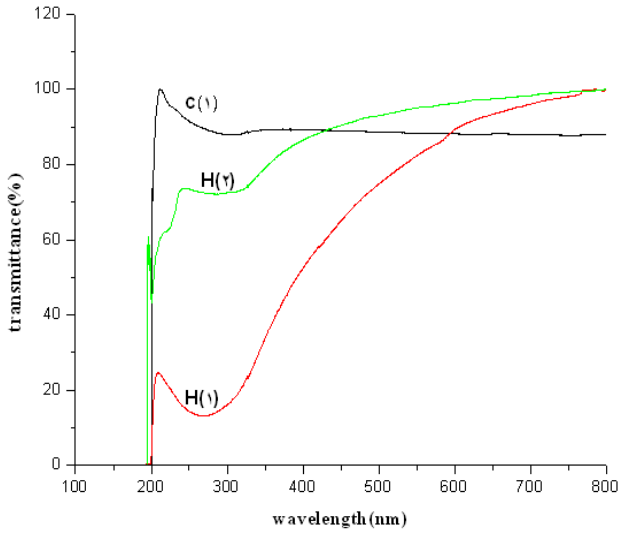
$$E_g = h_c/\lambda_{onset} = 1241/\lambda_{onset}(nm) \qquad (۲)$$

λ_{onset} از برون‌یابی لبه‌ی جذب بر روی محور طول موج محاسبه می‌شود. مقدار گذردهی نوری، طول موج لبه جذب و گاف انرژی برای نمونه‌های هنهشت شده در جدول ۱ آورده شده است. چنانکه در جدول ۱ مشاهده می‌شود تعیین گاف انرژی نانوذرات همنهشت شده در توافق با تغییر اندازه‌ی ذرات حاصل از آنالیز XRD است. لبه‌ی جذب در بلورهای توده‌ای KTP در ۳۵۰ nm است، ولی در نانوذرات به دست آمده در گستره‌ی ۲۰۷/۷۵ - ۱۹۰/۷۹ تغییر می‌کند که این کاهش با کاهش ابعاد این بلورها در حد نانو همخوانی دارد. بنابر شکل۳ طیف عبوردهی نوری نانوذرات همنهشت شده به روش هم رسوبی (C(۱)) دارای لبه‌ی جذب تیزتری است که این نشان دهنده ساختار کاملتر این نانوذرات است، ولی لبه‌ی جذب وابسته به نمونه‌های H(۱) و H(۲) تیز نیستند. طیف‌های گذردهی نوری نمونه‌های H(۱) و H(۲) به ترتیب در ۲۷۳nm و ۲۸۷nm قله-هایی را نشان می‌دهند که نشان دهنده حضور ناخالصی و نقص بلوری در این ذرات است که این نتیجه به روش آنالیز FT-IR نیز تایید شد، ولی میزان گذردهی نوری در نمونه‌های همنهشت شده به روش گرمابی برای طول موج‌های بزرگتر بیشتر از نمونه C(۱) است.

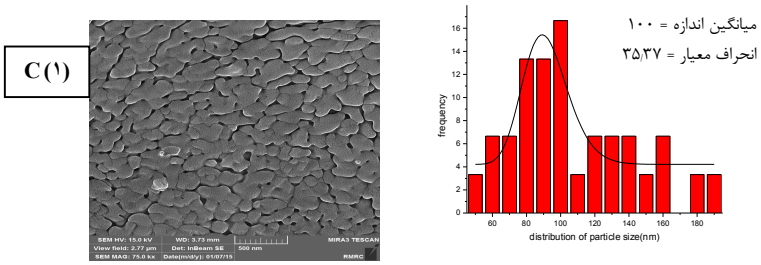
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)

شکل۴ تصاویر FE-SEM نمونه‌های سنتز شده به هردو روش را نشان می‌دهد. این تصاویر تشکیل نانوذرات دمبلی شکل، مکعبی و کروی را با میانگین اندازه‌های ۱۰۰ nm، ۶۰ nm و ۴۰ nm به ترتیب برای نمونه‌های C(۱)، H(۱) و H(۲) نشان می‌دهد. چنانکه نمودار توزیع مشاهده می‌شود. نمونه‌ی H(۲) توزیع اندازه‌ی یکنواخت‌تری را نشان می‌دهد.

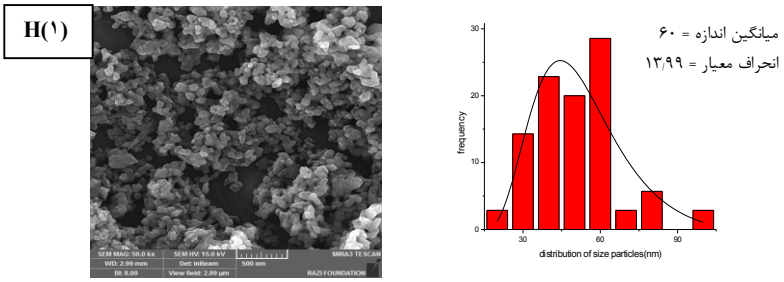
[Downloaded from ijcm.ir on 2024-04-25]



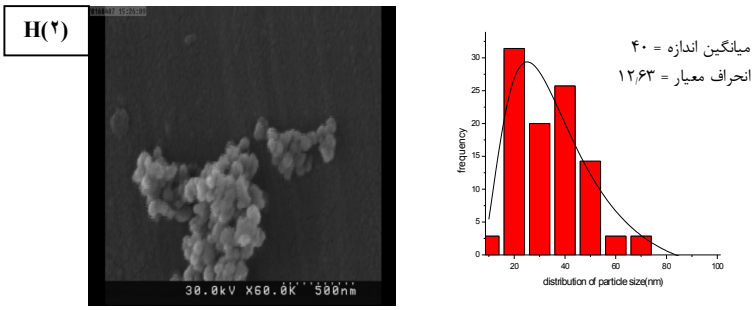
شکل۳ طیف عبوردهی نوری نمونه‌های سنتز شده به هردو روش.



(الف)



(ب)



(پ)

شکل ۴ تصاویر FE-SEM همراه با نمودارهای توزیع اندازه‌ی ذرات همنهشت شده به روش‌های الف) هم رسوبی، ب) و پ) گرمابی.

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-04-25]

برداشت

نانوذرات KTP به دو روش گرمابی و هم رسوبی همنهشت شدند. آنالیزهای UV-Vis, FT-IR, XRD و FE-SEM برای ارزیابی نانوذرات همنهشت شده مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد نانوذرات همنهشت شده به روش گرمابی دارای ابعاد کوچکتر و توزیع یکنواخت‌تری هستند. این نانوذرات میزان عبوردهی نوری بالاتری نسبت به نانوذرات همنهشت شده به روش هم رسوبی داشتند. ولی بررسی‌های FT-IR و UV-Vis حضور ناخالصی کربن و هیدروژن را در این ذرات تایید کرد. همچنین بررسی‌های انجام شده معلوم شد که نانوذرات همنهشت به روش گرمابی با استفاده از تترابوتیل اورتو تیتانات دارای خواص ساختاری و کیفی بهتری هستند.

مراجع

[1] Malekfar R., Ahmadi G., Cheraghi A., Rohollahnejad J., Sahraiyan F., Khanzadeh M., *"Micro-Raman scattering of KTP ($KTiOPO_4$) nanocrystallites synthesized by modified sol–gel Pechini method",* Acta Physica Polonica A, 51(2009) , 308–312.

[2] Gharibshahian E., Jafar Tafreshi M., fazli M., *"Growth of $KTiOPO_4$ cryctalls by flux technique and their characterization",* Indian Journal of Pure and Applied Physics ,47(2009),356-361.

[3] Blessi S., Maria Lumina Sonia M., Vijayalakshmi S., Pauline S., *" Preparation and characterization of SnO_2 nanoparticles by hydrothermal method",* International Journal of ChemTech Research, No.3, 16(2014), 2153-2155

[4] Xuan L.L., Chauvat D., Slablab A., Roch J. R., *" $KTiOPO_4$ Single Nanocrystal for Second-Harmonic Generation Microscopy", "Nanocrystals",* Yoshitake Masuda (Ed.), (2010), ISBN: 978-953-307-126-8

[5] Abrabri M., Larbot A., Persin M., Sarrazin J., Rafiq M., Cot L., *"Potassium titanyl phosphate membranes : Surface properties and application to ionic solution filtration",* Journal of membrane science, 39 (1975) 275-283

[6] Christophe J. B., Mark A. H., George W.S., *"Sol-Gel synthesis of Potassium Titanyl Phosphate: Solution Chemistry and Gelation ",* Journal of Sol-Gel Science and Technology, 9(1997) 183-199.

[7] Kanno Y., *"Synthesis and sintering of $KTiOPO_4$ via mechanochemical mixing route",* Journal of Alloys and Compounds, 210(1994) 45-50.

[8] Arul Dhas N., Patil K.C., *"Synthesis of $AIPO_4$, $LaPO_4$ and $KTiOPO_4$ by flash combustion",* Journal of Alloys and Compounds, 202(1993), 137-141.

[9] Kanti Biswas S., Pathak A., Pramanik P., *"Synthesis of Nanocrystalline $KTiOPO_4$ Powder by Method",* Journal of the American Ceramic Society 90 (2007) 1071-1076.

[10] Alaei M., Rashidi A. M., Bakhtiari I., *"Preparation of High Surface Area ZrO_2 Nanoparticles",* Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering ,No. 2,33(2014), 47-53

[11] Harish K., Manisha and Poonam S., *"Synthesis and Characterization of MnO_2 Nanoparticles using Co-precipitation Technique",* International Journal of Chemistry and Chemical Engineering, No. 3, 3 (2013) 155-160.

[12] Benyang W., Qifeng W., Shiliang Q., "Synthesis and Characterization of Uniform and Crystalline Magnetite Nanoparticles via Oxidation-precipitation and Modified co-precipitation Methods", International Journal of Electrochemical Science, 8 (2013) 3786 – 3793

[13] Kavitha M., Gopinathan C., Pandi P., *"Synthesis and Characterization of TiO_2 Nanopowders in Hydrothermal and Sol-Gel Method",* International Journal of Advancements in Research & Technology, 2 (2013) 102-108

[14] Chen K., Lin J., Wang W., Zhang Y., Wang X., Su H.,*" Effectsof surfactants on microstructure and photocatalytic activity of TiO_2 nanoparticles prepared by the hydrothermal method"* , Materials Science in Semiconductor Processing, 15 (2012) 20–26.

[15] Aneesh P.M., Vanaja K.V., Jayaraj M.K., *"Synthesis of ZnO nanoparticles by Hydrothermal method",* Nanophotonic Materials IV, 6639 (2007) 66390J1-9·

[16] Jacco J.C., *''The Infrared Spectra of $KTiOPO_4$ and A K_2O–P_2O_5–TiO_2 Glass'',* Materials Research Bulletin, 21 (1986),1189–94.

[17] Kannan C.V, *"Investigations on the growth of $KTiOPO_4$, $RbTiOPO_4$ and LiB_3O_5 single crystals and their electrical and optical characterization",* Ph.D. Thesis. Crystal Growth Center, Anna University, Madras, India (2002).

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-04-25]