

مطالعه ی خواص ساختاری- لومینسانسی نانو ذره  $\text{CaF}_2$  سنتز شده به روش هیدروترمال و سنتز

## کامپوزیت پلیمر- نانو ذره کلسیم فلوراید

نخعی، ام الفجر<sup>۱</sup>؛ شاه طهماسبی، ناصر<sup>۲</sup>؛ رضایی رکن آبادی، محمود<sup>۳</sup><sup>۱</sup>دانشکده فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد، میدان آزادی، مشهد<sup>۲</sup>مرکز تحقیقات نانو فناوری دانشگاه فردوسی مشهد<sup>۳</sup>گروه فیزیک، دانشگاه فردوسی، مشهد<sup>۳</sup>گروه فیزیک، دانشگاه فردوسی، مشهد

## چکیده

سنتز نانو ذره کلسیم فلوراید به روش هیدروترمال صورت گرفته است. سپس کامپوزیت این نانو ذرات در پلیمر PVA (پلی‌وینیل‌الکل) تولید شده است. مشخصه یابی نانو ذرات تولید شده توسط آنالیز XRD و میکروسکپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف UV-Vis، PL و FTIR صورت گرفته است. اندازه‌ی بلورهای  $\text{CaF}_2$  توسط فرمول دبی شری ۲۳-۳۲ نانومتر تخمین زده می‌شود و تصاویر TEM سایز نانو ذرات رشد یافته در کنار هم را ۵۰-۸۰ نانومتر نشان می‌دهد. منحنی جذب نانو ذرات دارای یک لبه ی جذب در ۳۱۰ نانومتر می‌باشد و طیف PL نانو ذرات دارای دو قله‌ی بارز در ۳۹۰ و ۷۹۰ نانومتر هنگامی که با طول موج ۳۹۴ نانومتر برانگیخته شده است، می‌باشد.

Structural and luminescence properties of  $\text{CaF}_2$  nanoparticle synthesis by hydrothermal method, and synthesis polymer-nanoparticle compositeNakhaei, Omolfajr<sup>1</sup>; Shahtahmassebi, Nasser<sup>2</sup>; Rezaei Roknabadi, mahmood<sup>3</sup><sup>1</sup> Department of Physics, Ferdowsi University, Mashhad<sup>2</sup> Nano technology Research center of Ferdowsi University, Mashhad<sup>2</sup> Department of Physics Ferdowsi University, Mashhad<sup>3</sup> Department of Physics Ferdowsi University, Mashhad

## Abstract

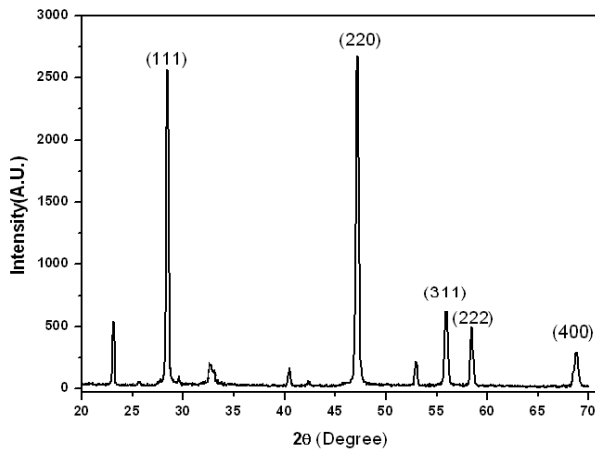
$\text{CaF}_2$  Nanoparticles were successfully synthesized using hydrothermal method, then this nanoparticles with polymer PVA (polyvinyl alcohol) made a good composite. The synthesized Nanoparticles were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), UV-Vis spectroscopy, Photoluminescence (PL) and FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy). The crystallite size estimated using Scherer's formula was found to be in the range 23-32 nm. TEM images reveal the growth of agglomerated Nanoparticles with average size of 50-80 nm. Optical absorption spectrum shows a strong absorption edge at 310 nm. The PL emission spectrum showed two prominent emission peaks at 390 and 790 nm when excited at 394.4 nm.

## مقدمه

فلوراید (فلورایت) می‌باشد. کلسیم فلوراید با فرمول شیمیایی  $\text{CaF}_2$  ماده‌ی به شدت منحصر به فرد از لحاظ اپتیکی می‌باشد [۱] و بخش عمده‌ی آن از توجه خاص به این ماده نیز به همین منظور می‌باشد. ذره  $\text{CaF}_2$  بخاطر خاصیت لومینسانسی و استفاده از آن به

خاصیت پرتوزایی سنگ های معدنی در سالهای اخیر مورد توجه خاصی قرار گرفته است از جمله این سنگ های معدنی کلسیم

و همچنین سایز نانو ذرات سنتز شده به روش هیدروترمال با استفاده از فرمول دبای\_ شرر [۷] ۲۳ تا ۳۲ نانومتر است. تمام قله‌ها مربوط به نانو ذره کلسیم فلوراید در فاز ساختار مکعبی و با گروه فضایی  $Fm3m$  می باشد.



شکل ۱- طیف پراش پرتو X نانوذرات کلسیم فلوراید

جدول ۱: اطلاعات حاصل از طیف پراش X نانوذرات کلسیم فلوراید

hkl	$2\theta(^{\circ})$	FWHM	Intensity (Cps)	Mean Grain Size (nm)
۱۱۱	۲۸/۳۴	۰/۲۸۱	۲۵۶۵	۳۲
۲۲۰	۴۷/۲	۰/۳۱۹	۲۶۸۳	۳۰/۱
۳۱۱	۵۵/۹	۰/۳۲۸	۷۶۶	۳۳/۴۶
۲۲۲	۵۸/۵۲	۰/۳۲	۴۹۶	۳۱/۶۲
۴۰۰	۶۸/۷۲	۰/۴۳۳	۲۹۶	۲۳/۰۴

## طیف UV-Vis

طیف UV-Vis گرفته شده از نانو ذرات که در شکل ۲ آمده است، نشان می دهد که نانو ذرات سنتز شده در طول موج ۳۱۰ نانومتر در محدوده‌ی ماوراءبنفش دارای یک ماکزیمم جذب می باشند. سطح

عنوان یک نانو ذره پایدار [۲] و دارای خاصیت آنتی رفلکس مورد توجه فراوان است. کلسیم فلوراید به میزان زیاد دارای خاصیت ترمولومینسانسی [۳] نیز می باشد یعنی هنگامی که در معرض گرما قرار می گیرد از خود، نور ساطع می کند. برخی از نمونه های این سنگ معدنی هنگامی که در معرض تابش فرابنفش قرار می گیرد از خود یک تابش قوی ساطع می کنند. علت این امر وجود ناخالصی ها از جمله عنصر ایریتیم و یا مواد آلی در شبکه بلوری این ماده می باشد، از جمله کاربرد های این ذره در دندانپزشکی [۴]، ساخت لیزر [۵]، شیشه، لنزهای اپتیکی و استفاده از آن به عنوان ماده‌ی روان ساز در صنعت می باشد [۶].

## بخش تجربی

### سنتز نانو ذرات $CaF_2$ و کامپوزیت نانوذره-پلیمر

ساخت نانو ذره  $CaF_2$  به روش هیدروترمال که یک روش شیمیایی می باشد، صورت گرفته است. در این روش ابتدا محلول کلرید کلسیم و فلوئورید آمونیوم در آب مقطر ساخته شده سپس در کوره به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۶۰ درجه سانتیگراد خشک می شود بعد از خشک شدن محلول در کوره ۵ مرتبه در سانتریفیوژ با دور ۵۰۰۰ به مدت ۱۰ دقیقه با الکل برای زدودن تمامی ناخالصیها شستشوداده می شود تا نانو ذره نهایی حاصل گردد.

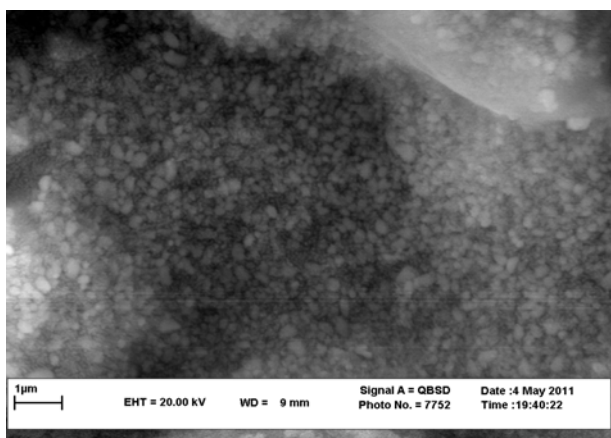
در سنتز کامپوزیت پلیمر-نانوذره، نانو ذره با نسبت وزنی ۱/۱۰۰ در پلیمر PVA (Polyvinyl alcohol) در محلول آب مقطر در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد حل می شود و در پتری دیش هایی با قطر ۱۰ سانتی متر ریخته شده و در کوره با دمای ۹۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت خشک می گردد.

## نتایج تجربی

### پراش پرتو X

طرح پراش پرتو X نانوذرات که در شکل ۱ نمایان است، در جدول ۱ اندازه‌ی نانوذرات و برخی از مشخصات بلورهای ساخته شده آمده است، همان گونه که مشخص است بیشترین شدت پراش مربوط به زاویه  $2\theta$  برابر با ۳۲/۸ می باشد.

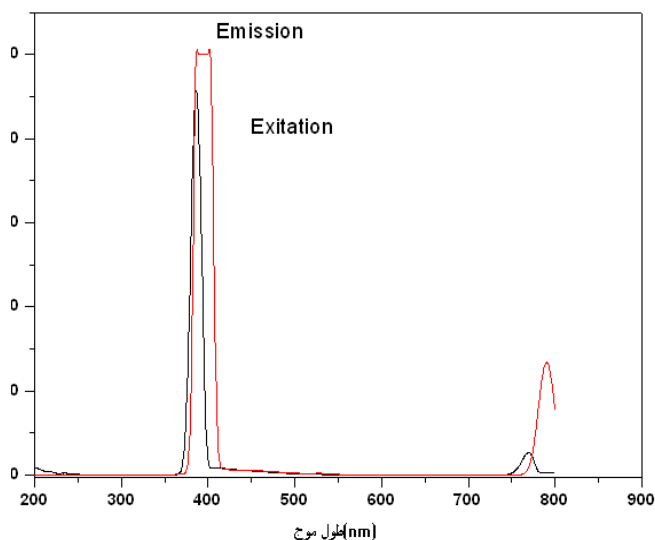
کنارهم است. همچنین مرز دانه‌ها در شکل به خوبی مشخص شده است.



شکل ۴- تصویر SEM نانو ذرات کلسیم فلوراید

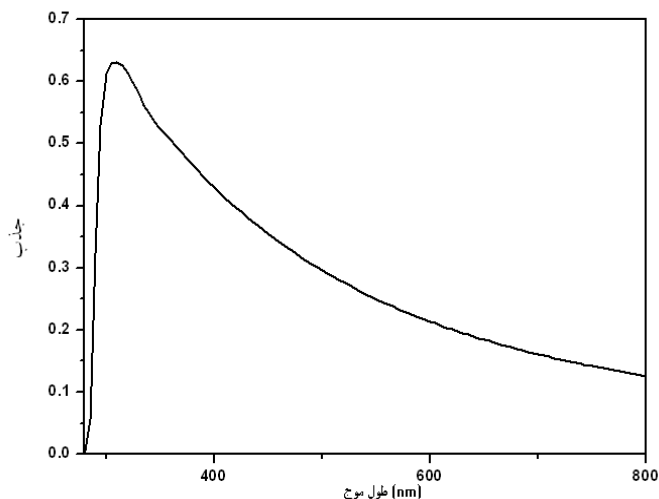
### طیف PL نانو ذرات کلسیم فلوراید

طیف فتولومینسانس برانگیختگی و تابش حاصل از نانو ذرات در شکل ۵ نشان داده شده است. طیف تابشی نانو ذرات دارای دو پیک عمده در طول موج‌های ۳۹۰ نانومتر (در محدوده‌ی فرابنفش) و ۷۹۰ نانومتر (در محدوده‌ی طول موج نورمرئی) که عمدتاً گذارهای الکترونی در طول موج‌های مختلف را نشان می‌دهد، هنگامی که نمونه با طول موج ۳۹۴ نانومتر برانگیخته شده است می‌باشد.



شکل ۵- طیف فتولومینسانس نانو ذرات کلسیم فلوراید

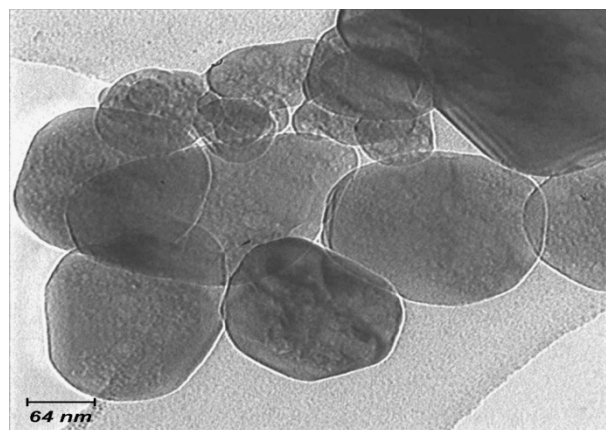
نانو ذرات دارای نواقصی از قبیل پیوندهای آزاد سطحی، جایجایی‌ها و ناخالصی‌ها می‌باشد که منجر به جذب اپتیکی نانو ذرات می‌گردد [۲].



شکل ۲- نمودار جذب اپتیکی نانو ذرات کلسیم فلوراید سنتز شده

### تصاویر TEM و SEM

در تصاویر TEM گرفته شده از نانو ذرات در شکل ۳، شکل دانه‌ها و اندازه آن‌ها مشخص شده است، تصاویر TEM اندازه نانو ذرات را بین ۵۰-۸۰ نانومتر نشان می‌دهد.



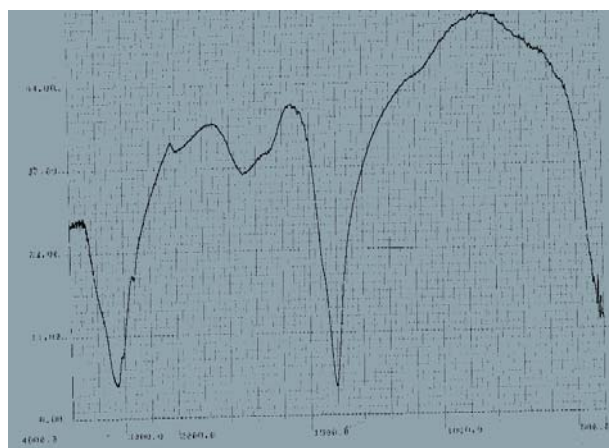
شکل ۳- تصاویر TEM نانو ذره کلسیم فلوراید

تصویر SEM گرفته شده از نانو ذرات که در شکل ۴ آمده است نشان دهنده‌ی مورفولوژی سطح و تجمع خوب نانو ذرات در

- [1] A. Bensalaha, M. Mortiera, G. Patriarcheb, P. Gredinc, D. Vivien, *Solid State Chemistry* **179**, (2006) 2636–2644.
- [2] C. Pandurangappaa, B.N. Lakshminarasappab, B.M. Nagabhushanac ; *Alloys and Compounds*, **489** (2010) 592–595.
- [3] Y. Fukuda ; *Radiation Measurements*, **43** (2008) 455 – 458.
- [4] Limin Sun and Laurence C. Chow ; *dental materials*, **24** (2008) 111–116.
- [5] Peter Maushake ; *optic & photonic*, **2**, june 2008.
- [6] Libo Wang, Bo Wang, Xiaobo Wang, Weimin Liu ; *Tribology International* **40** (2007) 1179–1185.
- [7] منشی، احمد؛ سلطان عطار، سینا؛ به کارگیری روش نوین در اندازه گیری نانو ذرات با استفاده از رابطه شرودرپاش پرتو ایکس،  
A- monshi@cc.iut.ac.ir

## طیف FTIR نانو ذرات کلسیم فلوراید

شکل ۶ نمایش دهنده طیف FTIR نانو ذرات می باشد، که محور افقی آن معرف فرکانس بر حسب  $(\text{cm}^{-1})$  و محور عمودی نشان دهنده میزان جذب IR است. دو جذب عمده در محدوده فرکانس های  $(\text{cm}^{-1})$  ۳۱۰۰ و  $(\text{cm}^{-1})$  ۱۵۰۰ در شکل نمایان است، که به ترتیب مربوط به پیوندهای O-H و  $\text{NO}_2$  می باشد.



شکل ۶- طیف FTIR نانو ذرات کلسیم فلوراید

## نتیجه گیری

ساخت نانو ذره  $\text{CaF}_2$  با موفقیت در مرکز تحقیقات نانو تکنولوژی دانشگاه فردوسی مشهد به انجام رسیده است، و توسط آزمون های FTIR, XRD, UV-Vis, TEM, SEM, PL مشخصه یابی شده است. توجه به طیف UV-Vis و PL نانو ذرات نشان دهنده کاربدهای منحصر به فرد این نانو ذرات در محدوده طول موجهای فرابنفش و مرئی است.

امروزه مواد کامپوزیتی در بسیاری از کاربردها، جایگزین مواد معمولی شده اند به همین علت سنتز کامپوزیت پلیمر-نانوذره برای اولین بار و به علت وزن سبک همراه با خواص بهبود یافته، در زمینه ساخت محصولات اپتیکی و حتی زیستی با موفقیت به انجام رسید.

## مراجع