

# همایش ملی توسعه فناوری نانو

۱۶ اسفند ۱۳۹۶ - دانشگاه آزاد اسلامی واحد علی آباد کتول

National Conference on Nanotechnology Development



## اولین همایش ملی توسعه فناوری نانو The 1<sup>st</sup> National Conference on Nanotechnology Development

باسمه تعالی

گواهی ارائه مقاله

شماره ثبت: ۴۸۹۵  
کد مقاله: ۲۳۷۳۷

بدینوسیله گواهی می شود مقاله علمی پژوهشی **سکارف نام مهر عرب**

با مشارکت نویسندگان: **احمد کمالی و غلامحسین ترمزی**

با عنوان: بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نانو پودرهای  $Zn_{1-x}O_x$  (x=۰/۰۵، ۰/۱) سنتتزشده به روش سل-ژل اصلاح شده در اولین همایش ملی توسعه فناوری نانو که در تاریخ ۱۶ اسفند ماه سال ۱۳۹۶ در دانشگاه آزاد اسلامی واحد علی آباد کتول برگزار گردید، پذیرفته و ارائه شده و در مجموعه مقالات به چاپ رسیده است.

توفیق روزافزون شما را در راستای اعتلای هرچه بیشتر سطح علمی مهندسان عزیزمان ایران از خداوند متعال آرزو مندیم.

دکتر مهدی مهمام

رئیس هیئت علمی همایش

دکتر روح اله سمیعی

معاون پژوهش و فناوری

دانشگاه آزاد اسلامی واحد علی آباد کتول





# همایش ملی توسعه فناوری نانو

۱۶ اسفند ۱۳۹۶ - دانشگاه آزاد اسلامی واحد علی آباد کتول

National Conference on Nanotechnology Development

بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نانو پودرهای  $Zn_{(1-x)}Cr_xAl_2O_4$  ( $x=0/0, 0/5, 0/1$ ) سنتز شده به روش

## سل-ژل اصلاح شده

عرب، مطهره<sup>۱\*</sup>؛ کمپانی، احمد<sup>۲</sup>؛ خرمی، غلامحسین<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه فیزیک دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی، مشهد  
Motahare.arab@yahoo.com

<sup>۲</sup> استادگروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی، مشهد

<sup>۳</sup> استادیار گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بجنورد، بجنورد

### چکیده

نانوپودرهای آلومینات روی به صورت خالص و آلیاژ با کروم با فرمول شیمیایی  $Zn_{(1-x)}Cr_xAl_2O_4$  ( $x=0/0, 0/5, 0/1$ ) به روش سل-ژل اصلاح شده در دمای تکلیس ۸۰۰ درجه سانتیگراد سنتز شدند. نیترات روی و نیترات آلومینیم به عنوان مواد اولیه و نیترات کروم به عنوان منبع ناخالصی کروم استفاده شدند. همچنین، ژلاتین به عنوان عامل پلیمریزاسیون و آب یون زدایی شده به عنوان حلال بکار گرفته شدند. نمودارهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ها نشان دادند که ساختار نمونه‌ها برای همه درصدها ساختار اسپینل مکعبی می‌باشد. اندازه بلورکها با استفاده از فرمول دبای-شرر و نمودار اندازه-کرنش محاسبه شد. با استفاده از تصویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی متوسط اندازه ذرات نمونه خالص آلومینات روی بدست آمد. از طیفسنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis) برای بررسی خواص اپتیکی نمونه‌های سنتز شده استفاده شد و گاف انرژی نمونه‌ها با رابطه‌های کیوبلکا-مانک و تاوک محاسبه گردید.

کلمات کلیدی: نانو ذره، آلومینات روی، سل-ژل اصلاح شده، خواص نوری.

### ۱. مقدمه

اسپینل‌های اکسید فلزی به سبب دارا بودن مقاومت مکانیکی بالا و پایداری گرمایی و شیمیایی خوب از جمله سرامیک‌هایی هستند که دارای خواص جالب مکانیکی، الکتریکی و نوری قابل توجه می‌باشند. آلومینات روی با فرمول شیمیایی  $ZnAl_2O_4$ ، از مهم‌ترین سرامیک‌های اکسیدهای فلزی است، که گاهنیت<sup>۱</sup> هم نامیده می‌شود. این ماده یک نیمرسانا با گاف انرژی در حدود ۳/۸ الکترون ولت است. ساختار آلومینات روی اسپینل نرمال با گروه فضایی FD3M می‌باشد [۱-۲]. یون‌های  $Zn^{2+}$  در مکان‌های چهار ضلعی و یون‌های  $Al^{3+}$  مکان‌های هشت ضلعی سلول پایه را اشغال می‌کنند. این ماده برای طول موج‌های بالاتر از ۳۲۰ نانومتر شفاف است. بلورهای مکعبی آلومینات روی کاربرد‌های وسیعی در زمینه کاتالیست‌ها، سرامیک‌ها، مواد رسانای الکتریکی و نیز در ابزارهای فوتو الکترونی دارند [۳].

اسپینل آلومینات روی را می‌توان با اضافه کردن ناخالصی (عناصر واسطه، کمیاب خاکی) و تغییر در گاف انرژی در محدوده‌ی نور مرئی به عنوان یک نانوکاتالیست جهت حذف آلودگی‌های موجود در آب بکار برد. علاوه بر این، به عنوان رنگدانه نیز در صنعت رنگ و پوشش مورد استفاده قرار می‌گیرد. آلیاژ این ماده با برخی از عناصر فلزی می‌تواند خواص اپتیکی و فتوکاتالیستی آلومینات روی را به نحو

<sup>۱</sup> Gahnite



# همایش ملی توسعه فناوری نانو

۱۶ اسفند ۱۳۹۶ - دانشگاه آزاد اسلامی واحد علی آباد کتول

National Conference on Nanotechnology Development

مطلوب بهبود بخشد [۴-۵-۶]. روش های متعددی برای سنتز گاهنیت وجود دارد که می توان به روش واکنش حالت جامد<sup>۱</sup> [۱]، هم رسوبی<sup>۲</sup> [۸]، سل-ژل<sup>۳</sup> [۶،۴]، هیدروترمال<sup>۴</sup> [۹] و احتراق<sup>۵</sup> [۵] اشاره کرد. از میان این روش ها، سل-ژل به دلیل توانایی در تولید نانو ذراتی با کیفیت بالا و توزیع اندازه ذرات تقریباً یکسان روش نسبتاً ارزانی است که می تواند برای تهیه مقادیر انبوه از نانو ساختارها مورد استفاده قرار گیرد [۴]. در این پژوهش از روش سل-ژل اصلاح شده، روش سبز، (با استفاده از ژلاتین) برای سنتز نانو ذرات  $Zn_{(1-x)}Cr_xAl_2O_4$  ( $x=0/0, 0/0.5, 0/1$ ) استفاده شد و اثر آلاینده کروم بر ویژگی های ساختاری و اپتیکی آلومینات روی بررسی گردید.

## ۲. روش آزمایش

برای تهیه پودرهای آلومینات روی با فرمول های شیمیایی  $Zn_{(1-x)}Cr_xAl_2O_4$  ( $x=0/0, 0/0.5, 0/1$ ) به روش سل ژل اصلاح شده، با استفاده از ژلاتین، و پیش ماده های نیتрат روی ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  - شرکت مرک) به عنوان منبع روی، نیترات آلومینیم ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  - شرکت مرک) به عنوان منبع تأمین کننده آلومینیم و نیترات کروم ( $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  - شرکت مرک) به عنوان منبع ناخالصی کروم استفاده شدند. ژلاتین به عنوان عامل پلیمریزاسیون با نسبت دو به یک (۲:۱) و آب یون زدایی شده به عنوان حلال استفاده شدند.

محلول های آبی نیترات روی، نیترات آلومینیم و نیترات کروم را به محلول آبی ژلاتین (سل) در دمای  $60^\circ C$  اضافه شد. سپس در مدت ۵ ساعت تحت دمای  $80^\circ C$  و با هم زدن دائم، محلول به صورت ژل شفاف در آمد. ژل حاصل در کوره با دمای تکلیس  $800^\circ C$  به مدت ۳ ساعت خشک گردید. نمونه حاصل بعد از تکلیس به خوبی در هاون دستی ساییده و به صورت پودر در آمدند.

## ۳. نتایج

### ۱.۳ طرح پراش اشعه ایکس

طرح پراش پرتو X پودرهای آلومینات روی با فرمول شیمیایی  $Zn_{(1-x)}Cr_xAl_2O_4$  ( $x=0/0, 0/0.5, 0/1$ ) در گستره  $2\theta = 20-80^\circ$  در شکل ۱ آورده شده است. همان طور که طرح های پراش نشان می دهند، تمام نمونه ها دارای ساختار بلوری با قله های پراش یکسان هستند که مربوط به ساختار مکعبی وجه مرکزدار (fcc)، اسپینل آلومینات روی می باشند. قله های پراش با توجه به کد استاندارد (JCPDS ۸۲-۱۰۴۳) اندیس گذاری شدند. در طرح پراش هیچ قله اضافی مربوط به فازهای ناخالصی و ناخواسته دیده نمی شود. عدم وجود قله اضافی نمایانگر این است که اتم های کروم به خوبی جایگزین اتم های روی شده اند.

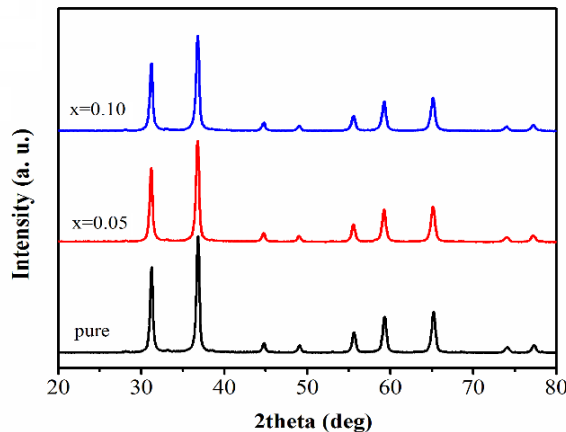
<sup>1</sup> Solid state reaction

<sup>2</sup> Co-operation

<sup>3</sup> Sol-gel

<sup>4</sup> Hydrothermal

<sup>5</sup> Combustion



شکل ۱: طرح پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده.

تخمین اندازه بلورک‌ها با استفاده از فرمول دبای-شرر<sup>۱</sup>

اندازه بلورک‌های نمونه‌های سنتز شده با استفاده از فرمول دبای-شرر معین شدند، بطوری که:

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

که در آن  $D$  اندازه نانوبلورک‌ها برحسب نانومتر،  $k$  ثابتی است که به مورفولوژی بلورک‌ها بستگی دارد که در این پژوهش مقدار آن برابر با  $0.9$  در نظر گرفته شده است،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس فرودی ( $1.5406 \text{ \AA}$  برای  $\text{Cu K}\alpha$ )،  $\theta$  زاویه برگ بر حسب درجه و  $\beta$  پهنا در نیم ارتفاع بیشینه بر حسب رادیان است.

## روش نمودار اندازه-کرنش<sup>۲</sup>

در این روش، برای تعیین اندازه بلورک‌ها و کرنش موجود در شبکه از چند قله پراش استفاده می‌شود و لذا در مقایسه با روش دبای-شرر، که در آن تنها یک قله به کار گرفته می‌شود، از دقت بیشتری برخوردار است. در روش SSP، از رابطه ۲ برای محاسبه اندازه بلورک‌ها و کرنش موجود در شبکه استفاده می‌شود:

$$(d_{hkl} \beta \cos \theta)^2 = \frac{K}{D} (d_{hkl}^2 \beta \cos \theta) + \left(\frac{\epsilon}{2}\right)^2 \quad (2)$$

در این رابطه  $\beta$  پهنا در نیم ارتفاع (برحسب رادیان)،  $K$  مقدار ثابت برابر با  $4/3$  است و  $d_{hkl}$  فاصله بین صفحات بلوری می‌باشد. با رسم نمودار  $(d_{hkl} \beta \cos \theta)^2$  بر حسب  $(d_{hkl}^2 \beta \cos \theta)$  برای تمام قله‌ها و برازش خطی نقاط، کرنش شبکه با استفاده از عرض از مبدا که برابر با  $\left(\frac{\epsilon}{2}\right)^2$  است و اندازه نانوبلورک‌ها با استفاده از شیب نمودار که برابر با  $\frac{K}{D}$  می‌باشد، تعیین می‌شوند. شکل ۳ نمودارهای مربوطه را نشان می‌دهد. خلاصه نتایج حاصل از محاسبه اندازه بلورک‌ها و کرنش موجود در شبکه برای نمونه‌های تهیه شده در جدول ۱ آورده شده است. همان‌طور که در جدول ۱ دیده می‌شود، با اضافه کردن ناخالصی کروم اندازه ذرات کوچکتر شده است که این می‌تواند به دلیل کوچکتر بودن شعاع یونی کروم ( $0.63 \text{ \AA}$ ) نسبت به شعاع یونی روی ( $0.74 \text{ \AA}$ ) باشد.

<sup>1</sup> Debay-scherre formula

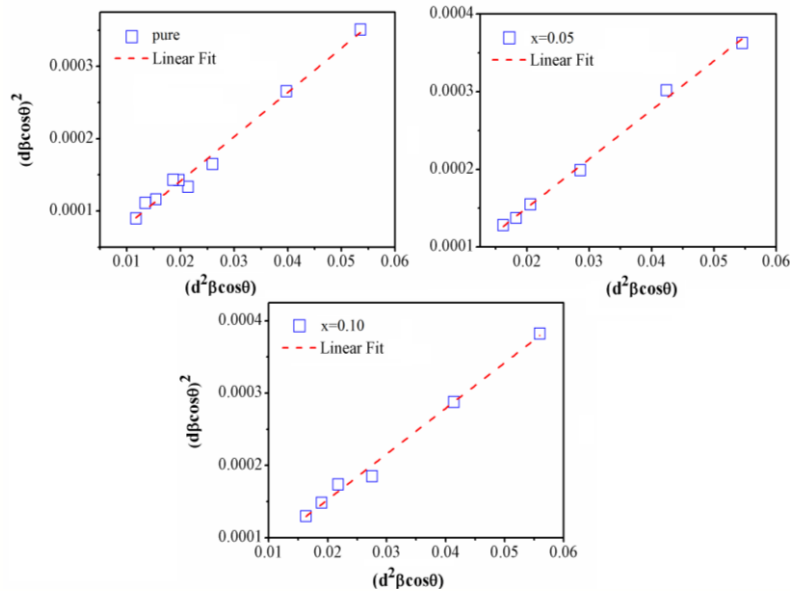
<sup>2</sup> Size-Strain Plot



# همایش ملی توسعه فناوری نانو

۱۶ اسفند ۱۳۹۶ - دانشگاه آزاد اسلامی واحد علی آباد کتول

National Conference on Nanotechnology Development



شکل ۳: نمودارهای اندازه-کرنش نمونه خالص و آلیاژده با کروم  $Zn_{(1-x)}Cr_xAl_2O_4$ .

جدول ۱: اندازه بلورک‌های بدست آمده از فرمول شرر و روش اندازه-کرنش در نمونه های سنتز شده.

روش		ترکیب	
نمودار اندازه-کرنش	شرر		
$10^{-5} \times \epsilon$	D(nm)	D(nm)	
۲	۲۱/۸۵	۲۱/۶۵	$ZnAl_2O_4$
۲	۲۱/۱۵	۲۰/۳۴	$Zn_{0.95}Cr_{0.05}Al_2O_4$
۳	۲۱/۱۵	۲۰/۸۲	$Zn_{0.90}Cr_{0.10}Al_2O_4$

## 2.3 میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی<sup>۱</sup> FESEM

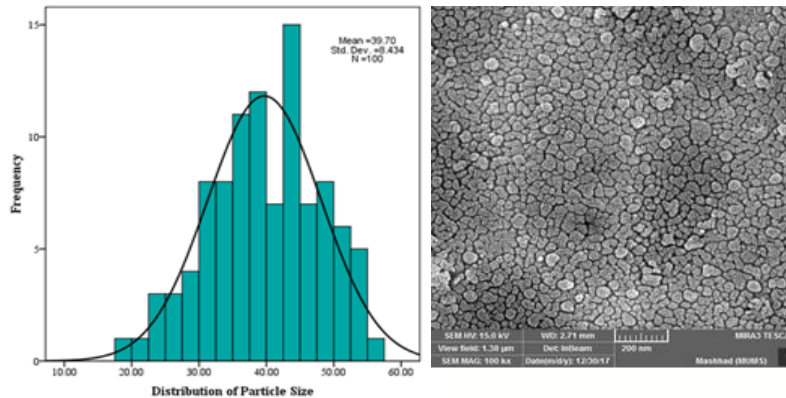
در این پژوهش از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی برای بررسی مورفولوژی و تعیین اندازه ذرات نمونه خالص تهیه شده، استفاده شده است. نمودار هیستوگرام با استفاده از نرم افزارهای Image Tools و SPSS رسم شد. اندازه متوسط نانو ذرات در حدود ۳۹/۷ نانومتر بدست آمد.

<sup>1</sup> Field Emission Scanning Electron Microscope



# همایش ملی توسعه فناوری نانو

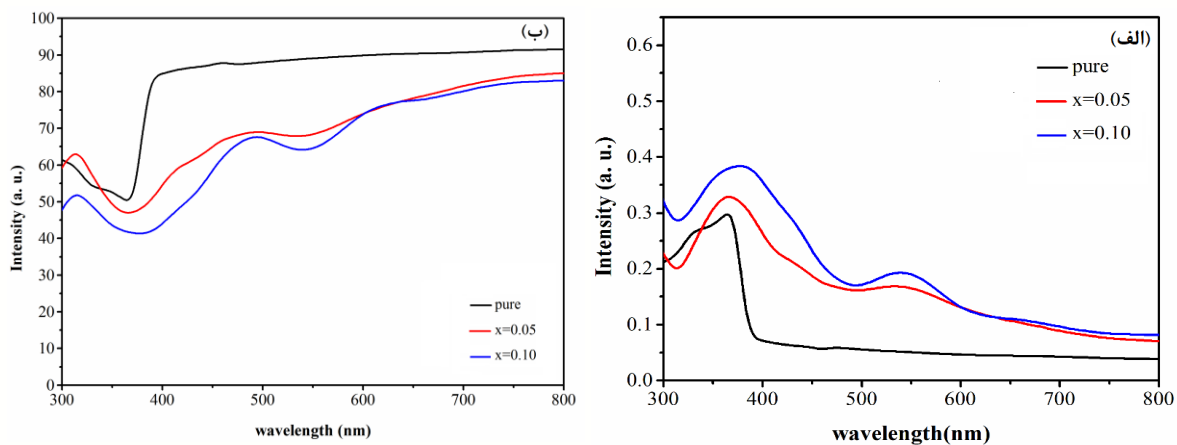
۱۶ اسفند ۱۳۹۶ - دانشگاه آزاد اسلامی واحد علی آباد کتول  
National Conference on Nanotechnology Development



شکل ۴: تصویر FESEM و نمودار هیستوگرام مربوط به نمونه خالص.

## ۳.۲ خواص اپتیکی

به منظور بررسی ویژگی‌های مربوط به جذب نور نمونه‌های سنتز شده و تعیین گاف‌های نواری ( $E_g$ ) آن‌ها، از طیف‌سنجی بازتاب پخششی<sup>۱</sup> (DRS) استفاده شد. طیف جذب و بازتاب UV-Vis نانوپودر های سنتز شده در شکل ۵ آورده شده است.



شکل ۵: (الف) طیف جذب و (ب) طیف بازتاب نمونه های سنتز شده در دمای  $800^{\circ}\text{C}$ .

در طیف جذبی نمونه‌ی خالص آلومینات روی، یک نوار در گستره ۴۰۰-۳۲۰ نانومتر مشاهده می شود که قله جذب آن در حدود ۳۶۵ نانومتر می باشد که می تواند مربوط به گذار الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش باشد. در نمونه های آلیبده شده با کروم نیز یک نوار جذبی در گستره ی طول موجی ۴۵۰-۳۲۰ نانومتر با بیشینه ای در طول موج ۳۶۶ و ۳۷۰ نانومتر به ترتیب برای نمونه های ۵ و ۱۰ درصد آلیبده مشاهده می شود. از آنجا که این نوار جذبی در تمام نمونه ها موجود است لذا می تواند مربوط به ماده میزبان یعنی آلومینات روی باشد. علاوه بر این، یک نوار جذبی با شدت کمتر در گستره ی طول موج های ۶۰۰-۴۹۰ نانومتر دیده می شود می تواند مربوط به گذار جذبی تراز های الکترونی یون کروم  $\text{Cr}^{3+}$  باشد [7].

<sup>1</sup> Diffuse reflectance spectroscopy



# همایش ملی توسعه فناوری نانو

۱۶ اسفند ۱۳۹۶ - دانشگاه آزاد اسلامی واحد علی آباد کتول

National Conference on Nanotechnology Development

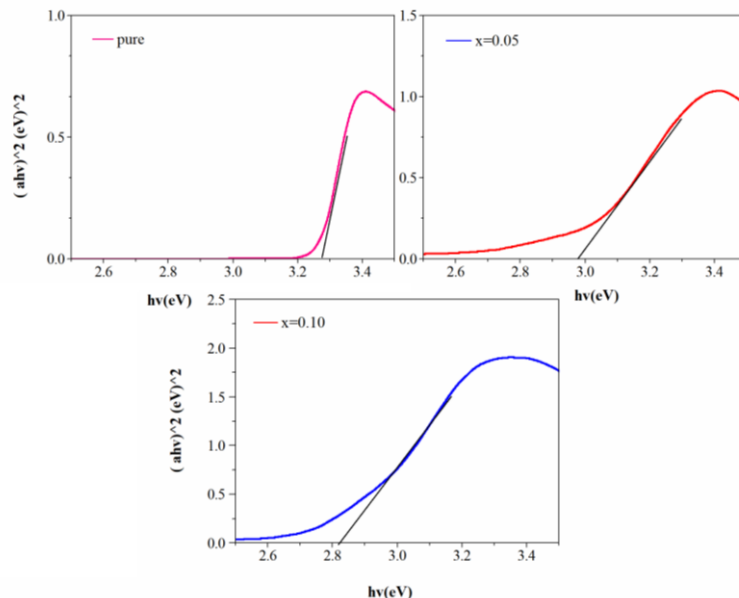
با استفاده از طیف بازتابی در شکل ۵ و با کمک رابطه تاوک<sup>۱</sup> و نیز مدل کیوبلکا-مانک<sup>۲</sup> ضریب جذب محاسبه شد. گاف اپتیکی نمونه های سنتز شده با رسم نمودار  $(h\nu\alpha)^n$  بر حسب  $h\nu$  با استفاده از رابطه ۳ تعیین می شود:

$$(ah\nu) = B(h\nu - E_g)^{1/n} \quad (3)$$

که  $\alpha$  ضریب جذب،  $h\nu$  انرژی فوتون فرودی،  $E_g$  گاف اپتیکی،  $B$  یک ثابت و  $n = 0.5$  (گاف مستقیم) انتخاب شد. ضریب جذب نیز با استفاده از مدل کیوبلکا-مانک بر طبق رابطه زیر محاسبه می شود:

$$\alpha = \frac{(1-R')^2}{2R'} \quad , \quad R' = \frac{R}{100} \quad (4)$$

که در این رابطه  $R$  مقدار بازتاب اپتیکی نانوپودرها می باشد. محل تلاقی خط مماس بر نمودار  $(h\nu\alpha)^n$  بر حسب  $h\nu$  با محور انرژی، اندازه گاف انرژی را به دست می دهد، شکل ۶.



شکل ۶: نمودارهای  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  برای نمونه های سنتز شده.

همان طور که در نمودارهای شکل ۶ دیده می شود میزان گاف اپتیکی ( $E_g$ ) نمونه خالص در حدود  $3.27$  الکترون ولت و برای نمونه های ۵ و ۱۰ درصد به ترتیب  $2.97$  و  $2.85$  الکترون ولت بدست می آید. اضافه کردن ناخالصی کروم باعث جابه جایی لبه جذب به سمت طول موج های بزرگتر و کاهش گاف انرژی می شود. که با کارهای گزارش شده دیگران مطابقت خوبی دارد [۷]، [۱۰].

## نتیجه گیری

نانوپودرهای  $Zn_{(1-x)}Cr_xAl_2O_4$  به روش سل ژل اصلاح شده سنتز و با استفاده از روش های مشخصه یابی UV-Vis، TEM، XRD ساختار، مورفولوژی و گاف انرژی اپتیکی نمونه ها مشخص شدند. نتایج XRD نشان دادند که ساختار مکعبی آلومینات روی بدون هیچ

<sup>1</sup> Kubelka-Mank model

<sup>2</sup>Tauc realation



# همایش ملی توسعه فناوری نانو

۱۶ اسفند ۱۳۹۶ - دانشگاه آزاد اسلامی واحد علی آباد کتول

*National Conference on Nanotechnology Development*

قله اضافی برای تمام نمونه‌ها تشکیل شده است. اندازه بلورک‌ها با دو روش فرمول دبای - شر و روش نمودار اندازه- کرنش محاسبه و در حدود ۲۰-۲۲ نانومتر بدست آمدند. تصویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی FESEM نشان داد که متوسط اندازه نانوذرات برای نمونه خالص در حدود ۳۹/۷ نانومتر می باشد. گاف اپتیکی مستقیم نمونه ها از مدل کیوبلکا-مانک با استفاده از طیف جذبی UV-Vis در حدود ۳/۲۷ تا ۲/۸۵ الکترون ولت محاسبه شد.

## مراجع

- [۱] Davar F, Salavati-Niasari M. Synthesis and characterization of spinel-type zinc aluminate nanoparticles by a modified sol-gel method using new precursor. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011 Feb 3;509(5):2487-92.
- [۲] Chen L, Sun X, Liu Y, Zhou K, Li Y. Porous ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized by a modified citrate technique. *Journal of alloys and compounds*. 2004 Aug 11;376(1-2):257-61.
- [3] Menon SG, Hebbar DN, Kulkarni SD, Choudhari KS, Santhosh C. Facile synthesis and luminescence studies of nanocrystalline red emitting Cr ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphor. *Materials Research Bulletin*. 2017 Feb 1;86:63-71.
- [۴] Motloun SV, Dejene FB, Swart HC, Ntwaeaborwa OM. Effects of Pb<sup>2+</sup> ions concentration on the structure and PL intensity of Pb-doped ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals synthesized using sol-gel process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2014 Jun 1;70(3):422-7.
- [۵] Singh V, Chakradhar RP, Rao JL, Kim DK. Characterization, EPR and luminescence studies of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Mn phosphors. *Journal of Luminescence*. 2008 Mar 1;128(3):394-402.
- [۶] Duan X, Yuan D, Sun Z, Luan C, Pan D, Xu D, Lv M. Preparation of Co<sup>2+</sup>-doped ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by citrate sol-gel method. *Journal of alloys and compounds*. 2005 Jan 11;386(1-2):311-4.
- [7] Miron I, Grozescu I. Hydrothermal synthesis of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Cr<sup>3+</sup> nanocrystals. *Optoelectronics And Advanced Materials-Rapid Communications*. 2012 May 1;6(5-6):673-5.
- [8] Battiston S, Rigo C, Severo ED, Mazutti MA, Kuhn RC, Gündel A, Foletto EL. Synthesis of zinc aluminate (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) spinel and its application as photocatalyst. *Materials Research*. 2014 Jun;17(3):734-8.
- [۹] Chen XY, Ma C, Zhang ZJ, Wang BN. Ultrafine gahnite (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanocrystals: Hydrothermal synthesis and photoluminescent properties. *Materials Science and Engineering: B*. 2008 Jul 25;151(3):224-30.
- [10] Wang SF, Sun GZ, Fang LM, Lei L, Xiang X, Zu XT. A comparative study of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized from different aluminum salts for use as fluorescence materials. *Scientific reports*. 2015 Aug 4;5:12849.