



سنتز نانوذرات محلول جامد $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ به روش سل ژل خود-احتراقی و سنجش ویژگی‌های ساختاری و نوری آن

فاطمه اشرفی^۱، حسین مختاری^{۱*}، امیر الحاجی^۲ و سید جواد هاشمی فر^۳

۱. دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد،

۲. دانشکده مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

۳. دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

پست الکترونیکی: Phmh.mokhtari@yazd.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۵/۲۱؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۳/۲۹)

چکیده

در این پژوهش، نانو پودر محلول جامد $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ در نسبت مولی، x ، در محدوده $0/1 \leq x \leq 0/4$ با استفاده از روش جدید سل ژل خود-احتراقی غیر آلکیلوکسیدی سنتز شد. در این روش از $\text{gM}(\text{HC}^3\text{OOC})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{iN}(\text{ON}^3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و اسید سیتریک به ترتیب به عنوان منابع یون‌های Mg^{2+} ، Ni^{2+} ، عامل ژل‌ساز و همچنین سوخت استفاده شد. سپس، از طریق تحلیل گرما وزن سنجی (TGA) روند واکنش و معادله آن تعیین شد، همچنین دمای مناسب برای تشکیل ترکیب محلول جامد $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ پایدار را نیز مشخص کردیم. تأثیر نسبت مولی (x) بر خصوصیات ساختاری و نوری نمونه‌ها توسط پراش پرتوی ایکس (DRX)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FESEM)، بیناب‌سنجی انعکاس پخش (DRS)، بیناب‌سنجی نورتابی (PL) و بیناب‌سنجی تبدیل فوریه ریزموج (FTIR) مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش در کسر مولی x در نمونه‌ها، ثابت شبکه (a) و اندازه بلورک‌ها (D) کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده آرایش ساختار اکسید منیزیم به نیکل و تشکیل محلول جامد $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ است. گاف انرژی با افزایش غلظت آلاینده، کاهش می‌یابد که نشان می‌دهد جانشانی یون‌های Ni^{2+} در ساختار MgO باعث ایجاد برخی از تغییرات در سطح انرژی و خصوصیات جذب نوری مرتبط با انواع مراکز رنگی F در اثر وجود جاخالی‌های اکسیژن می‌شود.

واژه‌های کلیدی: محلول جامد، $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ ، نانوذرات، سل ژل خود-احتراقی، ویژگی‌های نوری، ساختار نواری

۱. مقدمه

[۲]. در بین روش‌های شیمیایی در دسترس، سل ژل خود-احتراقی به دلیل داشتن یک فرایند سریع، ساده، کم هزینه و همه کاره، امکان سنتز مؤثر طیف گسترده‌ای از نانو و میکرو مواد را فراهم می‌آورد. روش سل ژل خود-احتراقی که در آن فرایند سل ژل و احتراق در

در سال‌های اخیر، به دلیل پاسخ بی نظیر نانو ساختار به تغییرات در ابعاد یا اشکال آنها در مقیاس نانو، به علت اثرات محدودیت کوانتومی، توجه ویژه‌ای به سنتز نانوذرات معطوف شده است [۱ و

الکترون ولت تا $7/8$ الکترون ولت با تغییر در مقدار X متغیر است [۱۸-۲۰]. مقالات متعددی روی سنتز $NixMg_{1-x}O$ منتشر شده است، اما پیش‌ماده‌های آنها تنها به نمک‌های استات یا نیترات محدود شده‌اند [۲۱ و ۲۲]. از سوی دیگر، موضوعات آنها به طور عمده بر خاصیت کاتالیزوری، سمیت و آشکارسازی آن در محدوده طول موج VU تمرکز دارد [۲۳-۲۵]. در تحقیق حاضر، از آنجا که در طی واکنش، نمک‌های استات می‌توانند به عنوان منبع کربن و همچنین اهدا کننده الکترون و نمک نیترات به عنوان گیرنده الکترون عمل کنند، ما همزمان از این دو نمک در سنتز نانوذرات $NixMg_{1-x}O$ استفاده کرده‌ایم تا اطمینان حاصل کنیم که تمام یون‌های نیکل در واکنش شرکت کرده و می‌تواند در ماتریس MgO قرار گیرند و واکنش میان استات منیزیم و نیترات نیکل نیز تا زمان خاتمه آنها ادامه می‌یابد. بنابراین، علی‌رغم تعداد زیادی از مقالات که در تهیه و بررسی ویژگی‌های محلول جامد $NixMg_{1-x}O$ با استفاده از روش‌های مختلف شیمیایی و مکانیکی منتشر شده است [۲۶-۲۸]، هیچ مقاله‌ای در تجزیه و تحلیل تأثیر درصد آلاینده با استفاده همزمان از نمک استات و نیترات در حضور اسید سیتریک به عنوان سوخت، برای بهبود واکنش خود-احتراقی و بررسی خصوصیات نوری آن یافته نشد.

بنابراین، در این مقاله، روش سل ژل خود-احتراقی برای سنتز نانوپودرهای محلول جامد $NixMg_{1-x}O$ با استفاده از نمک‌های نیترات و استات و اسید سیتریک به عنوان عامل چنگاله گزارش شده، سپس تشکیل محلول جامد با بررسی خصوصیات ساختاری آن مورد تایید قرار خواهد و در نهایت ویژگی‌های نوری آن به طور مبسوط مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲. بخش تجربی

۲.۱. مواد و تجهیزات

برای سنتز محلول جامد $NixMg_{1-x}O$ در کسر مولی $0 \leq x \leq 0.4$ به روش سل ژل خود-احتراقی، از پیش‌ماده‌های استات منیزیم $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ، نیترات نیکل $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و اسید سیتریک $C_6H_8O_7$ ، با درجه خلوص آزمایشگاهی، استفاده شد.

ترکیب هستند، پتانسیل بسیار خوبی در تهیه نانو مواد نشان داده است و از این روش برای سنتز ترکیبات بسیار متفاوت استفاده شده است [۳-۵]. همچنین بسته به نوع پیش‌ماده‌ها، این واکنش تک مرحله‌ای، می‌تواند منجر به سنتز نانومواد همگن آلاییده با طیف وسیعی از یون‌های ناخالصی شود. محلول جامد حاصل، با اندازه نانو برای طیف گسترده‌ای از کاربردها از جمله حسگرها [۶]، آشکارسازها [۷] و سرامیک شفاف [۸] کاربرد دارد. در میان مطالعات انجام شده روی روش سل ژل خود-احتراقی، برخی تحقیقات برای بررسی تأثیر نوع عامل ژل ساز (مانند گلیسین، اوره و اسید سیتریک) بر پارامترهای واکنش مانند: آهنگ واکنش، دمای توقف واکنش، فازهای ناخالصی و غیره انجام شده است [۹-۱۱]. این مطالعات نشان می‌دهند که استفاده از اسید سیتریک به عنوان عامل احتراقی و کنترل کننده اندازه، نمودار یکنواخت‌تری را در آزمایش TGA ایجاد می‌کند، که نشان دهنده کاهش وزن یکنواخت‌تر نمونه است. همچنین با استفاده از سه کمپلکس اسید سیتریک، اوره و گلیسین، دمای توقف واکنش تشکیل ماده نهایی، تغییر می‌کند. استفاده از اسید سیتریک، منجر به مشاهده ناخالصی کربن در ساختار می‌شود، با این وجود به دلیل تولید مقدار بیشتر گرما در آزمایش‌های حاوی اوره و گلیسین، آگلومره شدن و افزایش اندازه ذرات رخ می‌دهد که فرایندی نامطلوب در تولید نانوذرات محسوب می‌شود [۱۲-۱۴].

اکسید منیزیم (MgO) یک نیم‌رسانای گاف مستقیم با پهنای گاف حدود $7/8$ الکترون‌ولت است [۸]. برای مدت زمان طولانی پیش از این، MgO مورد توجه قرار گرفته است و در سال‌های اخیر، مطالعات روی آن تجدید شده است. ساخت محلول جامد از MgO و NiO به عنوان آلاینده، که ساختارهای مکعبی سنگ نمک مشابه و ثابت‌های شبکه با کمتر از 0.8% عدم تطابق (0.421 نانومتر برای MgO و 0.417 نانومتر برای NiO) دارند [۱۵-۱۷]، یک بستر امیدوار کننده برای استفاده در زمینه‌هایی همچون، حسگر گازی و سرامیک شفاف محلول جامد $NixMg_{1-x}O$ در محدوده مرئی را فراهم می‌آورد. به علاوه، پیش‌بینی می‌شود که گاف انرژی نانوذرات $NixMg_{1-x}O$ ، از مقدار گاف انرژی NiO تا MgO یعنی از $3/7$

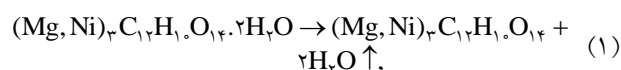
گرمادهی آغاز شد و تا رسیدن به یک ژل سبز رنگ چسبناک ادامه داده شد. در ادامه، ژل سیترات حاصل را در دمای 200°C در طول شب در اجاق تحت تفجوشی قرار داده که منجر به فومی شدن آن شد. فوم خشک حاصل را با استفاده از هاون کوبیده و سپس در دمای 1100°C به مدت یک ساعت با آهنگ افزایش دمای $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در اتمسفر هوا، کلسینه کردیم. در نهایت مجدداً در هاون کوبیده و از الک میکرومتری عبور داده شد و برای مشخصه‌یابی مورد استفاده قرار گرفت.

نوآوری مطالعه انجام شده ما نسبت به سایر روش‌های سنتز سل‌ژل محلول جامد $\text{NixMg}1-x\text{O}$ ، استفاده از نمک‌های متفاوت پیش ماده‌ها و همچنین امکان عدم کنترل Hp محلول سل و تنها با استفاده از اسید سیتریک به عنوان کنترل کننده واکنش است. اسید سیتریک یک عامل کی‌لیت کننده است و علاوه بر پیش برد فرایند واکنش، نقش مهار کنندگی اندازه نانوذرات را نیز دارد. مزیت دیگر پژوهش حاضر، بررسی مبسوط ویژگی‌های نوری از جمله بیناب جذب و نورتایی نمونه‌ها است.

۳. نتایج و بحث

۳.۱. تشکیل محلول جامد $\text{NixMg}1-x\text{O}$

تحلیل گرما وزن سنجی (TGA) برای جمع آوری اطلاعات در مورد پایداری گرمایی و تشکیل ساختار استفاده می‌شود. برای این منظور، تغییرات وزن محلول جامد سنتز شده (مقدار اولیه 0.541 گرم) را در حین افزایش دما با آهنگ $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ از 100°C تا 900°C در اتمسفر هوا بررسی می‌شود. در شکل ۱ تغییرات درصد و مشتق وزنی محلول جامد $\text{NixMg}1-x\text{O}$ در کسر مولی $X=0.1$ نشان داده شده است. بر این اساس، اولین کاهش وزن در حدود $11/5\%$ و در محدوده دمایی 236°C - 110 با بیشینه در 143°C رخ داده است. این کاهش وزن را می‌توان به حذف آب در حال تبلور از مخلوط سیترات منیزیم و نیکل $(\text{Mg},\text{Ni})_3\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{14} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ نسبت داد [۲۹] که واکنش زیر را دنبال می‌کند:



از آب مقطر دوبار تقطیر شده برای آماده‌سازی محلول‌ها و از اجاق 300°C و کوره 1400°C برای عملیات پخت و تفجوشی استفاده شد. ویژگی‌های بلوری ماده پودری با استفاده از تحلیل پراش پرتو ایکس (XRD) و پراش سنج $\text{IIC MAX ukagiR D Philips}$ با کارایی در 50 V و 20 Am در طول موج $\lambda=1/541\text{ \AA}$ ($\text{K}\alpha\text{-uC}$) با سرعت روبش 2min^{-1} بررسی شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FESEM) با استفاده از دستگاه تهیه شدند. به علاوه، مطالعات بیناب‌سنجی تبدیل فوریه ریز موج (FTIR) نمونه‌ها با استفاده از طیف سنج اسپکتروم-مر-پرکین^۱ FTIR XG ($4000-6000\text{ cm}^{-1}$) انجام شد. بیناب انعکاس پخشی (DRS) و بیناب‌سنجی نورتایی (LP) نمونه‌ها نیز به ترتیب توسط طیف‌سنج‌های مرئی/فرابنفش اوسپک آوانتس^۲ TEC2048، واسپکترومتر Uv-Vis، پرکین المر T70 تهیه شد. تحلیل گرما وزن سنجی (TGA) هم با استفاده از دستگاه تی جی ۱- پرکین پیریس^۳ اندازه‌گیری شد.

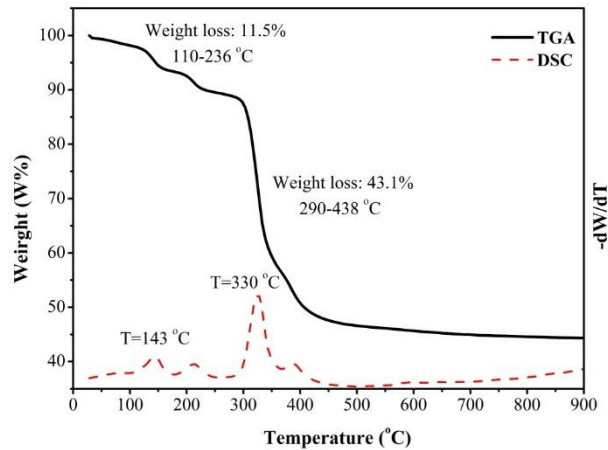
۲.۲. روش آزمایش

برای سنتز محلول جامد $\text{NixMg}1-x\text{O}$ به روش سل‌ژل خود احتراقی به طور خلاصه مراحل زیر طی شد. از آنجا که نمک‌های نیترات و استات در دماهای پایین در آب حل می‌شوند و می‌توانند به خوبی به صورت اکسند-های CH_3COO - NO_3 عمل کنند، پیش ماده‌های استات منیزیم و نیترات نیکل در دمای محیط و در آب دو بار تقطیر با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت 20 دقیقه، به طور جداگانه حل شدند. سپس، محلول نیترات نیکل به آهستگی، در نسبت مولی X ، 0.1 ، 0.2 ، 0.3 و 0.4 به محلول آبی استات منیزیم افزوده شد و به صورت پیوسته با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت یک ساعت در دمای محیط همزده شد. این عمل برای مخلوط شدن کامل استات منیزیم و نیترات نیکل انجام شد. سپس در همان حال، محلول حاوی اسید سیتریک در نسبت مولی اسید سیتریک به نمک‌ها ۱:۱ به مخلوط اولیه اضافه شد و در دمای 90°C

۱. Spectrum-Elmer-Perkin

۲. Avaspec Avantes

۳. TGA-Perkin Elmer Pyris 1



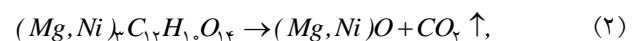
شکل ۱. نمودار TGA تغییرات درصد وزنی (W/%) بر حسب دما (T) و آهنگ تغییرات درصد وزنی (dW/dT) بر حسب دما (T) برای محلول جامد $Ni_xMg_{1-x}O$ سنتز شده به روش سل ژل خود-احتراقی در $x=0/1$ با کد S₁.

برای دمای بالاتر از $500^\circ C$ برای تفجوشی این محلول جامد گزارش شده است [۲۳، ۳۰ و ۳۱]. قابل ذکر است، به منظور بررسی اثر کسر مولی x یا همان غلظت ناخالصی بر اندازه نانوذرات و ویژگی‌های نوری و ساختاری نمونه‌ها، تعداد ۴ نمونه با کسر مولی $0/4 \leq x \leq 0/1$ سنتز شد. مشخصات کامل نمونه‌ها همراه با کدهای نامگذاری آنها در جدول ۱ آورده شده است.

۳. ۲. ویژگی‌های ساختاری و ریخت‌شناسی

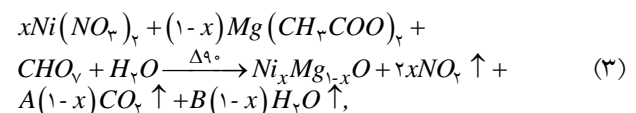
الگوهای XRD پودرهای آماده شده در درصدهای مختلف در شکل ۲، همه قله‌های پراش با ساختار CCF محلول جامد $Ni_xMg_{1-x}O$ را به خوبی نشان می‌دهند (کارت مرجع (ON 1049-47 SDPCJ). الگوهای XRD به دست آمده از پودر محلول‌های جامد MgO و $Ni_xMg_{1-x}O$ ، نشان داده شده در شکل ۲. الف، به طور دقیق مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و مشخص شد که نمونه‌ها گروه فضایی (mf-۳m) 225 دارند و قله‌ها در $74/33$ ، $62/32$ ، $42/96$ ، $37/14$ و $78/21$ به ترتیب مربوط به بازتاب‌های (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) از MgO قرار دارند و با مشخصه یک ساختار مکعبی پلی کریستالی و خالص مطابقت دارند. با افزایش مقدار NiO در ساختار $Ni_xMg_{1-x}O$ ، زاویه پراش این قله‌ها کمی

در مرحله بعد، کاهش وزن ۴۳/۱٪ در دمای $290-438^\circ C$ (با پیشینه‌ای در $330^\circ C$) مشاهده شد که به طور منطقی بر جدا شدن CO_2 از ترکیب سیترات بی آب منطبق است. واکنش بالا را می‌توان به صورت زیر نوشت.



اختلاف ناچیز در کاهش وزن را می‌توان از این طریق درک کرد که حذف آب در مرحله اول به صورت جزئی انجام می‌شود و باقیمانده آن در محدوده دمایی $290-438^\circ C$ خارج می‌شود. در دمای بیش از $500^\circ C$ تغییر وزن ظاهری، از دست دادن وزن یا افزایش آن، مشاهده نمی‌شود.

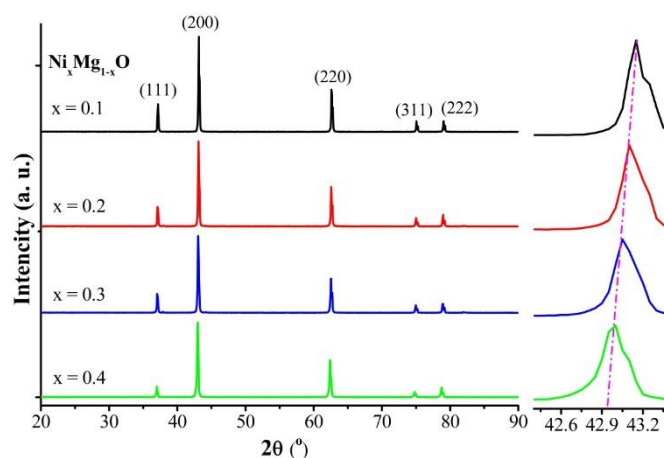
بنابراین به طور کلی در مطالعه حاضر، به نظر می‌رسد اسید سیتریک با حل کردن کامل پیش ماده‌ها، واکنش را به سمت تشکیل کمپلکس‌های سیترات-کاتیون (Mg^{2+} ، Ni^{2+}) پیش می‌برد. در نتیجه، تشکیل محلول جامد $Ni_xMg_{1-x}O$ با استفاده از واکنش کلی زیر صورت می‌گیرد:



در نهایت، نمودار TGA نشان می‌دهد که محصول نهایی به حدود ۴۵٪ وزن اولیه خود کاهش یافته است. بر این اساس، دمای بالاتر از $500^\circ C$ را می‌توان برای تشکیل یک ترکیب پایدار در محلول جامد $Ni_xMg_{1-x}O$ انتخاب کرد. نتایج مشابه

جدول ۱. ثابت شبکه (a)، اندازه بلوکها (D) و اندازه دانههای (G) محلول جامد $Ni_xMg_{1-x}O$ سنتز شده به روش سل ژل خود-احتراقی [۴۲]

کد نمونه	کسر مولی x	a (Å)	D (nm)	G (nm)	Band gap (eV)	
					E_g	E_{Tg}
MgO	۰	۴/۲۱۲	۱۰/۵	---	۷/۸	---
S_1	۰/۱	۴/۲۱۰	۱۰/۳	۳۴۰	۵/۳۵	۵/۶۸
S_2	۰/۲	۴/۲۰۰	۹/۱۲	۲۲۵	۵/۲۰	۵/۴۶
S_3	۰/۳	۴/۱۸۳	۸/۶۰	۲۲۱	۴/۹۵	۵/۲۴
S_4	۰/۴	۴/۱۸۰	۷/۹۱	۹۲	۴/۸۶	۵/۰۲
NiO	۱	۴/۱۷۲	۴/۳۱	---	۳/۷	---



(ب)

(الف)

شکل ۲. (الف) روند جابه‌جایی قله بزرگنمایی شده در راستای (200) با تغییر در کسر مولی x و (ب) الگوهای XRD از نمونه‌های محلول جامد $Ni_xMg_{1-x}O$ با تغییر در کسر مولی x .

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (5)$$

λ تابع طول موج پرتو ایکس، θ زاویه پراش و n مرتبه پراش است. همچنین، اندازه بلورکها (D) که یکی از پارامترهای ساختاری مهم در نانو ساختارها است، توسط رابطه شرر داده می‌شود:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_{\theta} \cos \theta}, \quad (6)$$

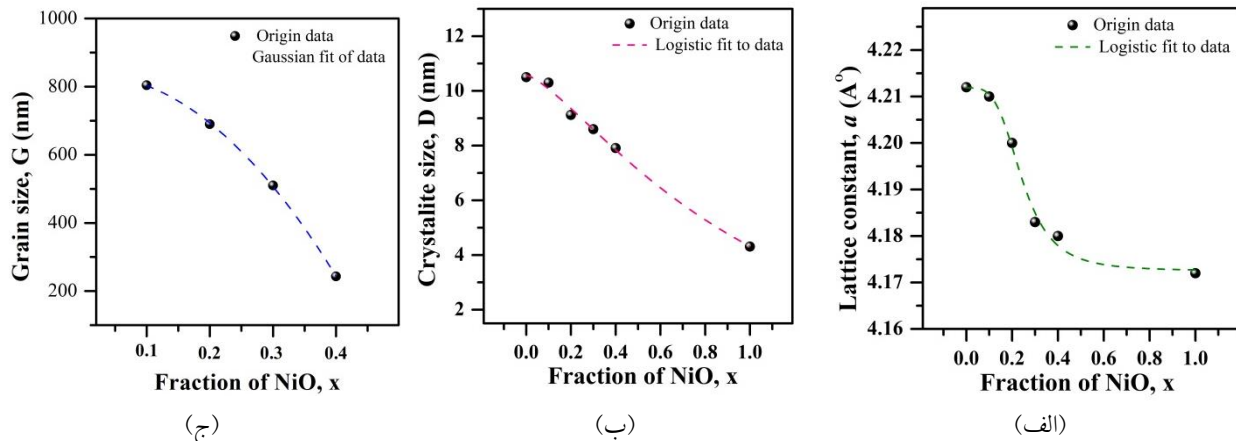
که در آن، D_{hkl} میانگین اندازه بلورکها برای برجسته‌ترین قله پراش، k ثابت تناسب و برابر 0.94 و β_{θ} پهنای خط پراش در نیم بیشینه شدت (FWHM) در زاویه پراش θ با شاخص‌های

افزایش می‌یابد، در حالی که ویژگی ساختار مکعبی حفظ شده است. این روند در شکل ۲. ب بیشتر قابل مشاهده است که بخشی از الگوی XRD را در اطراف قله اصلی (200) در $2\theta \approx 43^\circ$ بزرگنمایی شده است.

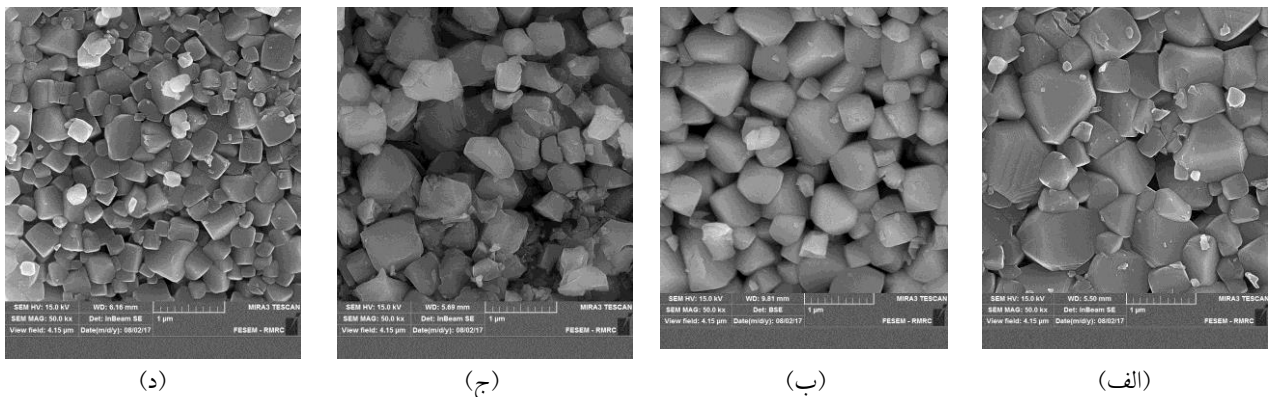
ثابت شبکه (a) در ساختار مکعبی، با رابطه زیر تعیین می‌شود [۳۲]:

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (4)$$

در اینجا، h ، k و l شاخص‌های میلر هستند و d که فاصله میان صفحات براگ است از رابطه زیر تعیین می‌شود:



شکل ۳. نمودار تغییرات (الف) ثابت شبکه a ، (ب) اندازه بلورکها D و (ج) اندازه دانه‌های G محلول جامد $Ni_xMg_{1-x}O$ بر حسب x

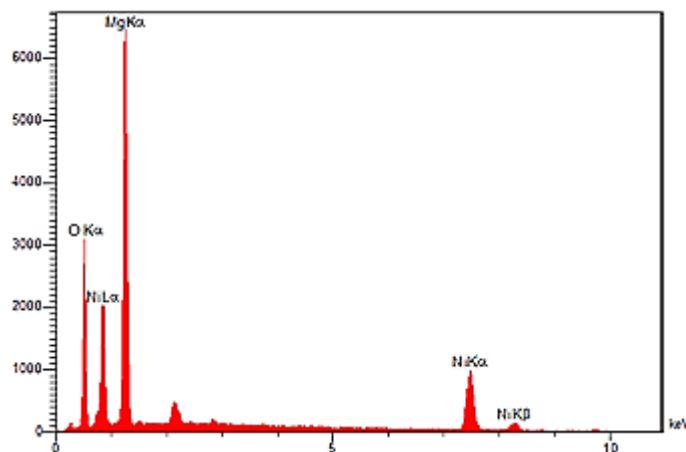
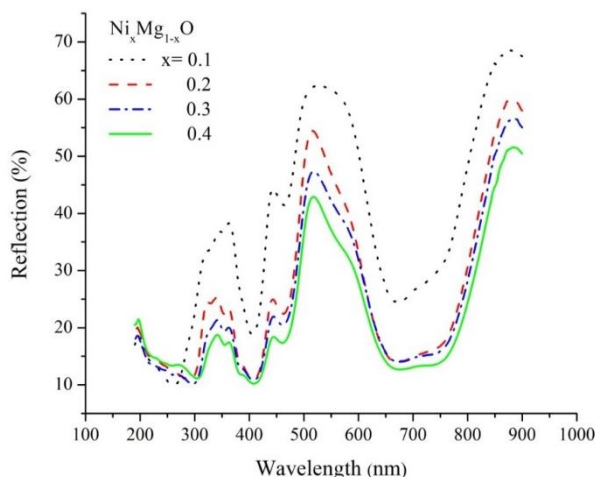


شکل ۴. تصاویر FESEM نمونه‌های محلول جامد $Ni_xMg_{1-x}O$ (الف) S_1 ، (ب) S_2 ، (ج) S_3 و (د) S_4 .

مؤید آرایش منبیا به نیکل و تشکیل محلول $Ni_xMg_{1-x}O$ است.

تصاویر FESEM نمونه‌ها در شکل ۴ آورده شده است. اندازه دانه‌ها G از FESEM نیز به دست آمد که در جدول ۱ گزارش شده است. ریخت شناسی نمونه‌های سنتز شده $Ni_xMg_{1-x}O$ با افزایش در غلظت نیکل تغییر می‌کند، با افزایش غلظت نیکل، اندازه دانه‌ها G کاهش می‌یابد. این مشاهده با روند تغییرات در ثابت شبکه و اندازه بلورکها تطابق خوبی دارد، به این ترتیب که با افزایش در کسر مولی یون Ni^{2+} که شعاع کوچک‌تری نسبت به یون Mg^{2+} دارد، ثابت شبکه کاهش یافته و منجر به کوچک شدن اندازه بلورکها می‌شود، در نتیجه، اندازه دانه‌ها (که از یک یا چند بلورک تشکیل شده‌اند) کاهش می‌یابد. تصاویر FESEM نشان می‌دهد که پودرهای S_1 و S_2

میلر (hkl) است [۳۲]. نتایج برای تمامی نمونه‌ها در جدول ۱ خلاصه شده است. همچنین نمودار تغییرات a و D بر حسب x در شکل ۳ آورده شده است. ثابت شبکه تمام نمونه‌های محلول جامد $Ni_xMg_{1-x}O$ به ثابت شبکه MgO خالص نزدیک است؛ این اختلاف کم، نشان دهنده انحلال کامل NiO در بلور MgO با جایگزینی یون‌های Ni^{2+} در جایگاه‌های یون‌های Mg^{2+} است. با افزایش غلظت نیکل، یک کاهش خطی در اندازه ثابت شبکه a مشاهده می‌شود که به دلیل کوچک‌تر بودن اندازه یون‌های نیکل نسبت به یون منبیم است. این پدیده، ساختار حاصل را به سمتی هدایت می‌کند که ثابت شبکه کل ساختار کوچک‌تر شود؛ به علاوه همانطور که در نتایج XRD در شکل ۲ مشاهده شد، با افزایش میزان آلاینده نیکل در محلول جامد، قلّه‌ها به سمت زوایای بزرگ‌تر جابه‌جا می‌شوند. این دو پدیده،

شکل ۵. طیف پراش انرژی محلول جامد $Ni_xMg_{1-x}O$ شکل ۶. بیناب DRS نمونه‌های محلول جامد $Ni_xMg_{1-x}O$ با تغییر در کسر مولی X برای محلول‌های جامد S_1, S_2, S_3 و S_4

است نیز به طور واضح نشان از وجود عناصر Ni و Mg در نمونه‌های سنتز شده دارد (شکل ۵).

۳.۳ ویژگی‌های نوری

۳.۳.۱. بیناب‌نمایی انعکاس پخش (DRS)

مطالعه جذب فرابنفش-مرئی یک روش قوی برای بررسی اثرات ناخالصی‌ها بر ویژگی‌های نوری نیم‌رساناها یا عایق‌های نانو ساختار است. انتظار می‌رود، نانو ساختارهای آلاییده در مقایسه با ساختارهای غیر آلایش یافته ویژگی‌های نوری متفاوتی داشته باشند بیناب تمام نمونه‌ها در محدوده طول موجی ۱۹۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شدند. شکل ۶ نمودار

شامل ذرات مکعبی بسیار صاف و بدون تخلخل هستند و توزیع اندازه دانه در آنها یکنواخت و به ترتیب برابر با ۲۰۰-۵۵۰ نانومتر و ۱۰۰-۳۵۰ نانومتر است. از سوی دیگر، نمونه‌های S_3 و S_4 توزیع اندازه دانه و شکل غیریکنواختی را از خود نشان می‌دهند که در نمونه S_4 تشدید شده است. همچنین، ذرات غبارمانندی نیز در آنها مشاهده می‌شود، اندازه دانه‌های این نمونه‌ها به ترتیب ۷۰-۳۵۰ نانومتر با متوسط ۲۲۱ نانومتر و ۳۵-۵۰۰ نانومتر با متوسط ۹۲ نانومتر تخمین زده شد. روند تغییرات اندازه دانه‌ها در شکل ۳ ج مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت آلاینده، اندازه دانه‌ها روند کاهشی دارد. بیناب پراش انرژی نمونه‌ها که از تحلیل FESEM-EDS به دست آمده

نواری در نظر گرفته می‌شود. برای تعیین دقیق گاف انرژی نیاز به مشخص کردن نوع گذار در یک ماده است. روش مکین^۱ که برای مشخص کردن نوع گذار مورد استفاده قرار می‌گیرد، به ترتیب زیر است [۳۶]:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n, \quad (7)$$

که در اینجا A یک مقدار ثابت و E_g گاف انرژی است. توان n توسط نوع گذار تعیین می‌شود: برای گذارهای مجاز مستقیم برابر با ۰/۵، برای گذارهای غیرمجاز مستقیم برابر با ۱/۵، برای گذارهای مجاز غیر مستقیم برابر با ۲ و برای گذارهای غیر مستقیم غیر مجاز برابر با ۳ است.

تحلیل داده‌های به دست آمده از مشخصه‌یابی DRS از طریق روش ارائه شده توسط کوبلکا-مونک^۲ انجام می‌گیرد که ترکیبی از داده‌های حاصل از بازتاب با ضریب جذب است و در رابطه (۸) آورده شده است:

$$F(R) = \frac{\alpha}{s} = \frac{(1-R)^2}{2R}, \quad (8)$$

که در اینجا F(R) تابع K-M، R بازتابش، S ضریب پراکندگی و α ضریب جذب است. از آنجایی که ضریب پراکندگی مستقل از طول موج است، F(R) و α متناظر هستند [۳۷]. چون که F(R) متناسب با α است، می‌توان توان n را از طریق رسم $(F(R).hv)^n$ برحسب hv تعیین کرد. برای ماده‌ای با گاف انرژی مستقیم و گذارهای مجاز، بهترین برازش به یک خط صاف و مستقیم نزدیک به لبه جذب، برای $n=0/5$ به دست می‌آید که نشان دهنده گذار مستقیم مجاز است. بنابراین رابطه (۷) به رابطه زیر تبدیل می‌شود [۳۶]:

$$F(R).hv = A(hv - E_g)^{1/2}, \quad (9)$$

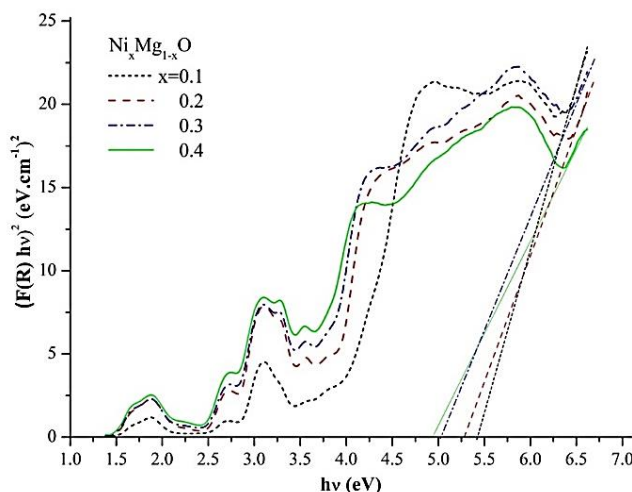
در این صورت بزرگی گاف نواری نمونه‌ها را با برون‌یابی بخش خطی نمودار تابع کوبلکا-مونک اصلاح شده $(F(R).hv)^n$ برحسب انرژی فوتون (vh) می‌توان به دست آورد (شکل ۷). مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار کسر مولی اکسید نیکل در محلول جامد $NixMg_{1-x}O$ ، پهنای گاف نواری کاهش می‌یابد

DRS نانوذرات محلول جامد $NixMg_{1-x}O$ با تغییر در کسر مولی X در کدهای S1 تا S4 بر حسب طول موج را نشان می‌دهد. انتظار می‌رود، نانساختارهای آلاییده در مقایسه با ساختارهای غیر آلایش یافته ویژگی‌های نوری متفاوتی داشته باشند. با توجه به این که در بیناب‌نمایی انعکاسی پخشی از پودرها، قله‌های جذب با کمینه‌های DRS متناظر هستند، هفت قله جذب برای نمونه‌ها مشاهده می‌شود. بیشینه‌های جذب در ۷۵۰، ۶۵۰، ۴۶۵، ۴۱۰، ۳۷۰، ۳۴۵ و حدود ۲۹۰ نانومتر هستند. نسبت میان قله‌های مختلف تنها کمی با تغییر در غلظت تغییر می‌کند. برای مثال قله ۶۵۰ نانومتر در غلظت بیشتر و قله ۷۵۰ نانومتر در غلظت کمتر، شدت بالاتری دارند. این چنین قله‌های جذب در کارهای مطالعاتی دیگران که از یون‌های نیکل به عنوان آلاینده در یک ماتریس میزبان استفاده کرده‌اند، مشاهده شده است [۳۳ و ۳۴]. به علاوه با افزایش کسر مولی نیکل، به طور جزئی، قله‌های جذب به سمت طول موج‌های بالاتر جابه‌جایی قرمز پیدا کرده‌اند. این پدیده در طول موج در حدود ۲۹۰ نانومتر با قوت بیشتری مشاهده می‌شود که می‌تواند به دلیل تغییر در شانه جذب و در نتیجه تغییر در نوار گاف کل محلول جامد با بیشتر شدن سهم اکسید نیکل و تمایل سیستم به سمت گاف نواری آن باشد. در نهایت، از مطالب بالا می‌توان نتیجه گرفت که این قله‌ها در نانساختار محلول جامد $NixMg_{1-x}O$ می‌تواند به دلیل فرایندهایی باشد که در آن پیکربندی الکترونی یون Ni^{2+} تغییر کرده و برانگیخته شده است [۳۵] و از آنجایی که Ni^{2+} پوسته ناکامل d دارد (۳d۸)، این فرایند انرژی نسبتاً کمی هم نیاز دارد. ادامه بررسی این موضوع به بعد از بررسی پهنای گاف نواری و ضریب شکست محلول جامد سنتز شده، در بخش توصیف بیناب نورتایی موکول خواهد شد.

روش‌های گوناگونی برای استخراج گاف انرژی از داده‌های حاصل از اندازه‌گیری بازتابش پخشی وجود دارد. با این حال، یک روش ساده برای تعیین گاف انرژی، رسم بازتابش بر حسب طول موج است. در این روش، جایی که شروع افزایش خطی در نمودار بازتابش صورت می‌گیرد، به عنوان انرژی گاف

۱. McLean

۲. Kubelka-Munk



شکل ۷. منحنی های تابع کوبلکا-مونک بر حسب انرژی نمونه های محلول جامد $Ni_xMg_{1-x}O$ برای محاسبه گاف نواری برای نمونه های S_1 ، S_2 ، S_3 و S_4

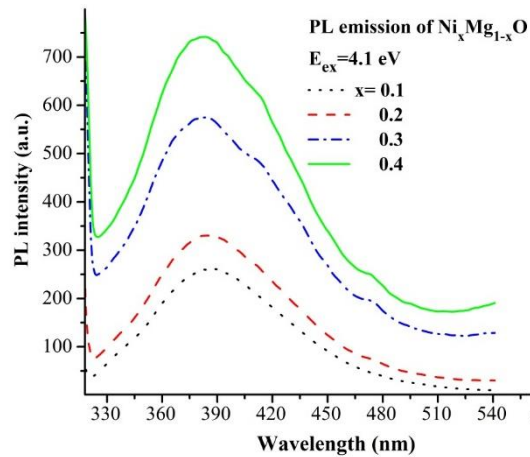
محلول جامد، نیکل به صورت اکسید نیکل در ماتریس میزبان حضور خواهد داشت. اکسید نیکل گاف کوچک تری ($3/7$ Ve) نسبت به MgO دارد و بنابراین گاف نواری محلول جامد به سمت گاف NiO کاهش می یابد. رابطه تئوری میان گاف نواری محلول جامد و فازهای تشکیل دهنده آنها وجود دارد. در اکثر آلیاژها و محلول های جامد، این رابطه به صورت سهموی است [۴۰]. با این وجود، نیدرمایر و همکاران، یک پارامتر خمش ناچیز را در محلول جامد $Ni_xMg_{1-x}O$ مشاهده کردند و از این رو، یک مدل خطی را برای درون یابی گاف انرژی (TgE) این محلول جامد پیشنهاد کردند [۴۱]:

$$E_{gT}(x) = xE_g^{NiO} + (1-x)E_g^{NiMgO}, \quad (10)$$

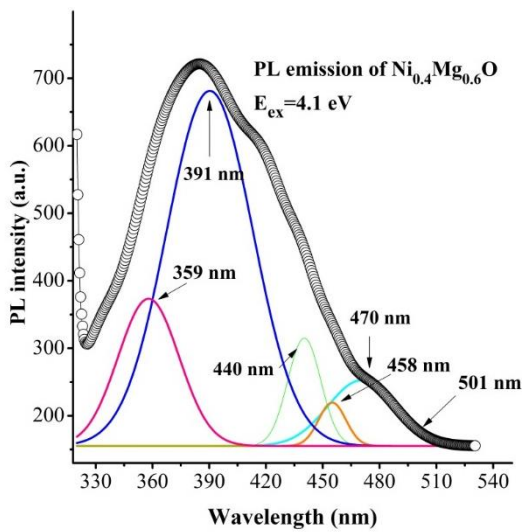
که در آن $OiNgE$ و $gENiMgO$ به ترتیب گاف انرژی NiO (برابر با $3/7$ Ve) و گاف انرژی محلول جامد $Ni_xMg_{1-x}O$ (برابر با $5/91$ Ve) یک مقدار بسیار ناچیز Ni (در این کار $x=0/05$) (برابر با $5/91$ Ve) است. ما از این مدل استفاده کردیم تا گاف انرژی محلول جامد $Ni_xMg_{1-x}O$ را در چهار کسر مولی مربوطه محاسبه کنیم (TgE در جدول ۱). با مقایسه نتایج محاسبه تئوری و گاف انرژی حاصل از نتایج آزمایشگاهی خود، مشاهده می شود که مقادیر گاف انرژی TgE و gE با اختلاف حدود $0/3$ درصد، تطابق بسیار خوبی با یکدیگر دارند. بنابراین

و از مقادیر نزدیک به بزرگی گاف MgO به گاف NiO میل می کند.

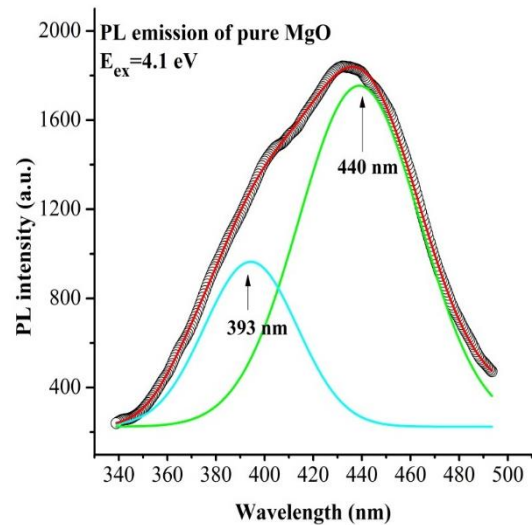
مقادیر به دست آمده برای گاف نواری با استفاده از بهترین انطباق بر نمودارهای تابع کوبلکا-مونک برای gE از $5/35$ Ve تا $4/86$ Ve به ترتیب برای S_1 تا S_4 به دست آمد. این نتایج در جدول ۱ آورده شده است. قابل ذکر است، مشاهده پهنای گاف MgO به دلیل قرار گرفتن در محدوده فرابنفش نیاز به استفاده از دستگاه اندازه گیری UV خلأ است که در دسترس ما نبود. بنابراین تنها به استفاده از مقدار گاف MgO ارائه شده در کارهای مطالعاتی تأیید شده دیگران بسنده می شود. ولی سایر ویژگی های MgO (یعنی $x=0$) و NiO (یعنی $x=1$)، همچون ثابت شبکه و اندازه بلورکها از داده های آزمایشگاهی حاصل از سنتر این دو ماده در مقاله حاضر است. همچنین، گاف نواری NiO نیز اندازه گیری شد. مشاهده شد که با افزایش در غلظت یون Ni^{2+} در ساختار $Ni_xMg_{1-x}O$ بزرگی گاف نواری کاهش یافته است. بنابراین، می توان گفت در نتیجه ایجاد محلول جامد $Ni_xMg_{1-x}O$ ، پهنای گاف MgO خالص ($7/8$ Ve) به مقدار $5/35$ Ve کاهش یافته است، این پدیده در کارهای مطالعاتی دیگران نیز مشاهده شده است [۳۸ و ۳۹]. پس از آرایش اکسید منیزیم با یون های نیکل و با تشکیل



(الف)



(ج)



(ب)

شکل ۸ بیناب نورتابی (LP) نانوپودر (الف) MgO، (ب) محلول جامد $Ni_xMg_{1-x}O$ نمونه‌های S_1 ، S_2 ، S_3 ، S_4 ؛ و (ج) تجزیه بیناب PL نمونه S_4 به قله‌های گوسی با انرژی برانگیختگی ۴/۱ eV.

شده نیز در شکل ۸ ب آورده شده است. برای مشخص شدن قله‌های موجود در بیناب‌های PL، در شکل ۸ ب و ج به ترتیب تجزیه نمودارهای گسیل نورتابی MgO و $Ni_xMg_{1-x}O$ به قله‌های گوسی با $(r_2 = 0.9836$ و $0.9801)$ آورده شده است. در بیناب گسیل LP محلول جامد $Ni_xMg_{1-x}O$ یک نوار پهن گسیلی در محدوده ۳۲۰ تا ۵۲۰ نانومتر مشاهده می‌شود و در بیناب نمونه خالص MgO، دو قله دیده می‌شود، قله قوی‌تر در طول موج ~۴۴۰ نانومتر و قله ضعیف‌تر در طول موج ~۳۹۱ نانومتر قرار دارند. از آنجا که اختلاف کمی میان شعاع یونی نیکل (0.69 \AA) و منیزیم (0.72 \AA) وجود دارد، احتمالاً عنصر

به صورت تئوری و آزمایشگاهی تشکیل مورد تأیید قرار گرفت و مقادیر به دست آمده از TgE، مقادیر gE را به عنوان گاف انرژی محلول جامد به خوبی پشتیبانی می‌کند.

۲.۳.۳. بیناب‌نمایی نورتابی (PL)

بیناب‌نمایی LP برای شناسایی نقایص موجود در محلول جامد و پاسخ آن به انرژی فوتون تابیده به نقص انجام می‌شود. بیناب PL اندازه‌گیری شده از نمونه‌های محلول جامد $Ni_xMg_{1-x}O$ با انرژی برانگیختگی ۴/۱ eV در شکل ۸ الف نشان داده شده است. برای مقایسه کردن، بیناب LP پودر MgO خالص سنتز

شدت کمتر در ۳۹۳ نانومتر است. منشأ آنها به دلیل وجود جاخالی‌های اکسیژن که یک الکترون را نگه داشته‌اند برمی‌گردد، که به اصطلاح به آنها مراکز رنگی F+ و همچنین دیامرها F+ (یا F²⁺) گفته می‌شود. مرکز F یا مرکز رنگ نوعی نقص کریستالوگرافی است که در آن یک جای خالی آنیونی در یک شبکه بلوری توسط یک یا چند الکترون بدون جفت، اشغال می‌شود. در بیناب MgO خالص، گسیل مشاهده شده در طول موج‌های ۳۹۱ نانومتر (۳/۱۷ Ve) به دلیل ریلکس مراکز رنگی برانگیخته (F+*) به حالت پایه آنها طی گذار $1gA \rightarrow 2B1u$ است که قابل مقایسه با نتایج ارائه شده توسط روزنبلات و همکارانش برای گسیل ۳۹۰ نانومتر است [۴۸]. گسیل موجود در طول موج ۴۴۰ نانومتر (۲/۸۱ Ve) متعلق به مراکز F²⁺ است (که از جفت شدن دو مرکز F+ نزدیک به هم تشکیل شده‌اند) و با گذار $2A1g \rightarrow 2T1u$ قابل بیان است. وجود مراکز F²⁺ بیانگر تراکم زیاد مراکز F+ در ساختار MgO است. کومار و همکاران این قله را در [۴۹] ۴۴۳ و [۵۰] یک همکاران آن را در ۴۲۵ نانومتر مشاهده کرده‌اند [۵۰]. یک گسیل کم شدت نیز در ۵۰۱ نانومتر مشاهده می‌شود که به مرکز رنگی F اختصاص داده می‌شود. با مشخص شدن ماهیت گسیل در ساختار MgO به بررسی بیناب گسیل LP محلول جامد $NixMg_{1-x}O$ می‌پردازیم.

بیناب LP محلول‌های جامد سنتر شده در چهار کسر مولی در شکل ۸ الف نشان داده شده است. شش قله گوسی ناشی از تجزیه بیناب به دست آمد که در شکل ۸ ج برای نمونه S^۴ رسم شده است. قله‌های انتشار در ۳۵۹، ۳۹۱، ۴۴۰، ۴۵۸، ۴۷۰ و ۵۰۱ نانومتر ظاهر شده‌اند و تغییر چشم‌گیری در مکان و شدت نسبی قله‌ها با تغییر در کسر مولی نیکل مشاهده نمی‌شود. در مقام مقایسه با بیناب گسیل اکسید منیزیم خالص، شدت گسیل در ۴۴۰ کاهش یافته و در عین حال گسیل در ۳۹۱ نانومتر به قله اصلی تبدیل شده است. همانطور که ذکر شد، بیناب گسیل ساختار آلاییده $NixMg_{1-x}O$ متعلق به اثر حضور یون نیکل بر کل بیناب گسیل است. به علاوه، با جانشانی نیکل در جایگاه‌های منیزیم و یکسان بودن بار یونی آنها، یون‌های

آلاینده جایگزین عنصر میزبان در MgO می‌شود، این ادعا را توسط نتایج XRDهای تهیه شده از نمونه‌ها و بررسی تغییرات ثابت شبکه آنها در بخش قبل اثبات کردیم. شباهت‌های زیادی میان بیناب گسیل MgO و $NixMg_{1-x}O$ وجود دارد که امری منطقی است. برای اثبات این امر به مطالعه‌ای که روی MgO آلاییده به Dy³⁺ انجام شده است اشاره می‌شود. در بیناب نورتایی MgO:YD³⁺ دو قله گسیل در ۴۸۰ و ۵۷۵ نانومتر دیده شده است که به ترتیب به دلیل گذارهای $6H15/2 \rightarrow 4F9/2$ و $6H13/2 \rightarrow 4F9/2$ ظاهر می‌شوند [۴۳]. در واقع یون‌های YD³⁺ به دلیل تفاوت بسیار در شعاع آن (۰/۹۱ Å) با یون‌های Mg²⁺، در تعویض جایگاه اتمی با Mg²⁺ با مشکل روبرو می‌شوند. بنابراین اساساً روی سطح یا مرزخانه‌ها قرار می‌گیرند، در نتیجه در بیناب گسیل LP این ساختار آلاییده، یون‌های YD³⁺ قله‌های گسیل مختص خود را در ۵۷۵ نانومتر دارند. ولی یون‌های Ni²⁺ می‌توانند جایگاه‌های Mg²⁺ را به راحتی اشغال کنند و نه تنها گسیل منحصر به خود را داشته باشند بلکه در کل بیناب گسیلی تغییرات ماهیتی ایجاد کنند [۲۹]. بنابراین در ابتدا به بررسی بیناب LP از MgO خالص می‌پردازیم و قله‌های ماهیتی آن را بررسی کرده و سپس بیناب گسیلی محلول جامد را با آن مقایسه کرده و اثرات وجود یون نیکل را شرح می‌دهیم.

تا کنون طی مطالعات مختلف روی اکسید منیزیم، علت‌های مختلف برای به دام انداختن الکترون‌ها در آن پیشنهاد شده است، که مهم‌ترین آنها مربوط به جاخالی‌های اکسیژن است [۴۴-۴۷]. دام‌هایی که شامل یک الکترون تنها هستند، ماهیت پارامغناطیسی داشته و توسط تشدید پارامغناطیسی الکترون (EPR) قابل ردیابی هستند. از سوی دیگر، حالت‌های جایگزیده‌ای را که به دلیل نقص‌ها در پایین نوار رسانش ایجاد می‌شوند و ویژگی‌های نوری از جمله بیناب جذب و نورتایی را تغییر می‌دهند، می‌توان با بررسی بیناب LP بررسی کرد.

بنابراین همان‌طور که گفته شد، MgO دو قله گسیلی را نشان می‌دهد، یکی با شدت بالاتر در ۴۴۰ نانومتر و دیگری با

مربوط به جذب حالت‌های برانگیخته یون Ni^{2+} یعنی Ni^{2+*} هستند که در اثر تغییر در پیکربندی الکترونی آن در به دلیل قرار گرفتن در جایگاه‌های یون Mg^{2+} و تغییر در میدان بلوری اطراف آنها است. بنابراین جذب‌های مشاهده شده در بیناب محلول جامد، متعلق به وجود حالت‌های برانگیخته یون Ni^{2+} در آن است. این توصیف در شکل ۹ به صورت نمادین رسم شده است. از میان شش جذب دیده شده، چهار طول موج جذب، هیچ گذار فسفرسانس متناظری در گسیل LP در شکل ۸. ج ندارند که عبارتند از طول موج‌های ۳۴۵، ۴۱۰، ۶۵۰ و ۷۵۰ نانومتر. در مطالعات دیگر نیز، مشاهده مشابه در ایجاد چند تراز جذبی توسط یک یون که تنها یک یا چندتای آنها نوارهای نورتایی متناظر نیز داشته باشند، گزارش شده است (۵۲-۵۴). ولی دو قله دیگر یعنی جذب در ۳۵۴ و ۴۵۶ نانومتر، گسیل نورتاب متناظر در بیناب LP دارند و طی یک گذار نورتاب بازترکیب شده و گسیل در طول موج ۳۵۹ و ۴۵۸ نانومتر در بیناب PL در شکل ۸. ج را باعث می‌شود این گذارها با پیکان رو به پایین در شکل ۹ نشان داده شده است.

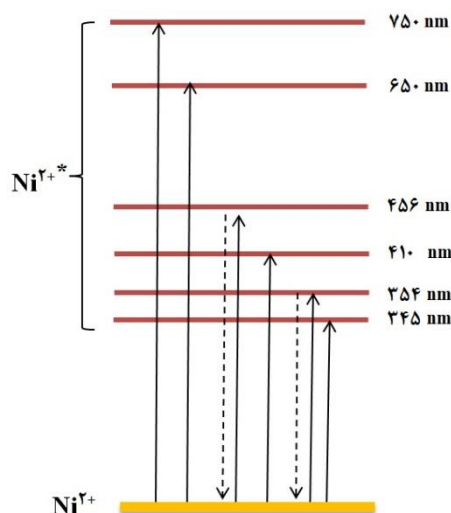
در مطالعه‌ای دیگر، گسیل در ۴۵۸ نانومتر را بوبتا و همکارانش در سال ۲۰۱۱، به دلیل حفره‌های به دام افتاده در جاخالی یون منیزیم نیز قلمداد کردند (۵۵) که در کار حاضر به دلیل عدم مشاهده آن در بیناب گسیل MgO، این پدیده را (به دلیل رفتار یکسان یون Ni^{2+} در جایگاه یون Mg^{2+}) به حفره‌های به دام افتاده در جاخالی Ni^{2+} نسبت می‌دهیم.

در اینجا این نکته قابل ذکر است که طیف گسیل یک ماده باید جابه‌جایی استوکس یا پاد استوکس داشته باشد و این امر در گسیل‌های که اخیراً ذکر شده به طور کامل برقرار نیست. این امر می‌تواند نشان دهنده وجود خطای دستگاهی باشد.

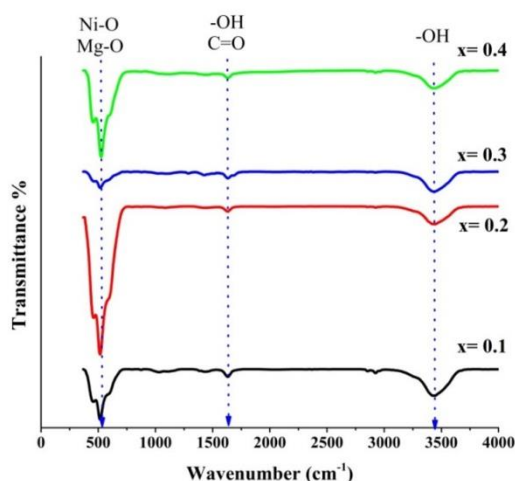
در انتها، بر اساس نتایج LP و DRS نمونه‌های سنتز شده، می‌توان چنین جمع‌بندی کرد که در ساختار محلول جامد $NixMg_{1-x}O$ و MgO مراکز رنگی F ، F^+ و F^{2+} به طور مشابه وجود دارند و به ترتیب قله‌های گسیل در ۵۰۱، ۳۹۱ و ۴۴۰ نانومتر را نشان می‌دهند با این تفاوت که این مراکز در محلول جامد تعداد متفاوتی نسبت به اکسید منیزیم خالص

نیکل توانایی نشان دادن خصوصیتی نزدیک به ویژگی‌های یون‌های میزبان را دارد. بنابراین می‌توان گفت با جانشینی یون‌های Ni^{2+} در جایگاه Mg^{2+} ، تعداد دیامرهای F^+ (یعنی F^{2+}) موجود در ساختار MgO خالص کاهش یافته (گسیل در ۴۴۰ نانومتر) و همزمان تعداد مراکز F^+ افزایش می‌یابد (گسیل در ۳۹۱ نانومتر). این تغییر می‌تواند به دلیل تغییر در تقارن جایگاهی و نیز حالت‌های ارتعاش در اطراف مراکز رنگی باشد که در نتیجه آلودگی اکسید منیزیم با یون‌های نیکل است. این بدین معنی است که با افزایش غلظت یون نیکل در ماتریس اکسید منیزیم، از ۰ تا ۱، تعداد دیامرهای F^{2+} کاهش یافته و بر تعداد F^+ افزوده شده است. این امر باعث می‌شود شدت نسبی قله ۴۴۰ نانومتر که در MgO خالص بالاترین شدت را دارد، کاهش یافته و بر شدت قله ۳۹۱ نانومتر که مربوط به مراکز رنگی F^+ است افزوده شود. این تغییر در شدت قله‌ها را کومار نیز مشاهده کرده است و به "انتقال شدت" تعبیر می‌کند (۵۱)، که به دو طریق رخ می‌دهد: (۱) تبدیل F^{2+} به دو مرکز رنگی F^+ ، یا (۲) تبدیل F^{2+} به یک مرکز رنگی F^+ و انتقال الکترون اضافه به یون نیکل و انجام فرایند $Ni^{2+} \rightarrow Ni^+$. بنابراین وجود گسیل بیشینه در ۳۸۹ نانومتر نشان می‌دهد که نانوبلور $NixMg_{1-x}O$ حاوی تعداد زیادی مراکز F^+ است. به طور مشابه با ساختار MgO، گسیل مشاهده شده در ۵۰۱ نانومتر متعلق به وجود مراکز رنگی F در ساختار است.

علاوه بر سه قله گسیل ذکر شده، که میان دو ساختار MgO و $NixMg_{1-x}O$ مشترک هستند، گسیل‌های ۳۵۹، ۴۵۸ و ۴۷۰ صرفاً متعلق به ساختار محلول جامد هستند که برای مطالعه آنها نیاز به بیناب DRS به عنوان مکمل است. همان‌طور که گفته شد، برای بررسی اثرات ناخالصی‌ها بر ویژگی‌های نوری، از مطالعه بیناب جذب نمونه‌ها استفاده می‌شود. با توجه به این که کمینه‌های بازتاب در بیناب‌نمایی DRS، بیشینه‌های جذب محسوب می‌شوند، می‌توان در شکل ۶، هفت قله جذب مشاهده کرد که شانه جذب در طول موج در حدود ۲۹۰ نانومتر مشخصه گاف نواری کل محلول جامد است. شش تای دیگر که در ۷۵۰، ۶۵۰، ۴۵۶، ۴۱۰، ۳۵۴ و ۳۴۵ نانومتر قرار دارند



شکل ۹. طرحواره‌ای از حضور Ni^{2+} در ماتریس MgO در محلول جامد $Ni_xMg_{1-x}O$ همراه با گذارهای رخ داده در فرایند جذب و نورتابی. Ni^{2+} حالت‌های برانگیخته یون نیکل هستند.



شکل ۱۰. بیناب FTIR نمونه‌های محلول جامد $Ni_xMg_{1-x}O$ با تغییر در کسر مولی X.

در شکل ۱۰ نشان داده شده است. عامل‌های مولکولی مربوط به هر یک از قله‌های جذبی در شکل نشان داده شده است. از جمله، یک جذب قوی در عدد موج 503 cm^{-1} وجود دارد که به مد ارتعاشی مشخصه تقارن هشت وجهی NiO و MgO نسبت داده می‌شود؛ در حالی که قله موجود در عدد موج 910 cm^{-1} مربوط به پیوند Mg-O-Mg در تمام نمونه‌ها است. جذب در 1630 cm^{-1} متناظر با مد انبساطی لیگاند CO است که منشأ آن مولکول‌های CO_2 جذب شده در کاتیون‌های فلزی است. به علاوه، قله پهن موجود در $\sim 3445\text{ cm}^{-1}$ نشان دهنده مد

دارند که به دلیل ورود یون نیکل در میدان بلوری جدید است. علاوه بر این تغییر در ماتریس میزبان، این آرایش موجب تغییراتی در میهمان نیز می‌شود که منجر به برانگیختگی در یون-های نیکل شده که خود باعث مشاهده دو گسیل نورتاب در طول موج‌های ۳۵۹ و ۴۵۸ نانومتر می‌شود.

۳.۳.۳. بیناب‌سنجی تبدیل فوریه ریز موج (FTIR)

نمودار حاصل از اندازه‌گیری بیناب FTIR نمونه‌های $Ni_xMg_{1-x}O$ پودری سنتز شده بر حسب عدد موج (cm^{-1}).

این مقادیر همخوانی بسیار خوبی با نتایج نظری دارد. همچنین، با استفاده از نتایج DRS مشخص شد که جذب نوری در محلول جامد $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ سنتز شده به دلیل حضور یون نیکل در جایگاه‌های یون منیزیم بوده و در اثر گذار به حالت‌های برانگیخته یون‌های نیکل است. از میان شش قله جذب در محلول جامد $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ ، دو قله ۳۵۴ و ۴۵۶ نانومتر گسیل نورتایی متناظر در بیناب LP دارند. از سوی دیگر، در بیناب LP محلول جامد $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ و همچنین اکسید منیزیم، قله‌های گسیل در ۵۰۱، ۳۹۱ و ۴۴۰ نانومتر به طور مشابه وجود دارند که به ترتیب به دلیل وجود مراکز رنگی F^+ ، F^{2+} هستند. البته این تفاوت وجود دارد که در محلول جامد، شدت قله ۴۴۰ نانومتر (گذار $2\text{A}1\text{g} \rightarrow 2\text{T}1\text{u}$) کمتر شده و بر شدت قله مجاور آن، ۳۹۱ نانومتر (گذار $1\text{gA} \rightarrow 2\text{B}1\text{u}$)، افزوده شده است که به دلیل تغییر در میدان بلوری اطراف یون نیکل و در نتیجه کاهش تعداد مراکز F^{2+} در اثر تبدیل آنها به مراکز F^+ است. در انتها، در مشخصه‌یابی FTIR، علاوه بر وجود مدهای ارتعاشی، مشخصه تقارن هشت وجهی و پیوند میان اکسیژن و یون‌های فلزی منیزیم و نیکل، رد پای وجود رطوبت با مشاهده قله $\sim 3445\text{ cm}^{-1}$ تأیید شد.

کششی HO ناشی از H_2O های جذب سطحی شده روی بلورهای اکسیدهای فلزی است.

۴. نتیجه گیری

در این پژوهش، سنتز نانوپودرهای $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ با روش سل-ژل خود-احتراقی و با استفاده از نمک‌های نیترات و استات در حضور اسید سیتریک در $0/1 \leq X \leq 0/4$ با موفقیت انجام شد. تحلیل GAT نشان داد که ساختار محلول جامد با موفقیت تشکیل شده و دمای تشکیل 500°C یا بالاتر دمایی مناسب برای تشکیل ساختار پایدار است. با استفاده از نتایج XRD و FESEM مشخص شد که تمامی نمونه‌ها شبکه NaCl داشته و با افزایش در کسر مولی Ni از ۰/۱ به ۰/۴ اندازه بلورک‌ها و دانه‌ها کاهش یافتند، که به سبب کوچک‌تر بودن شعاع یونی Ni^{2+} نسبت به Mg^{2+} است. به علاوه، روند کاهشی تغییرات ثابت شبکه نمونه‌ها با افزایش کسر مولی آلاینده نیکل از ۰/۱ به ۰/۴، نشان دهنده قرار گرفتن یون‌های نیکل در ماتریس منیزیم و تشکیل ساختار آلایده $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ است. در بررسی ویژگی‌های نوری با استفاده از بیناب‌نمایی DRS به خوبی مشخص شد با آرایش ماتریس اکسید منیزیم به یون‌های نیکل، گاف انرژی نمونه‌ها از مقدار $4/86\text{ eV}$ تا $5/35\text{ eV}$ کاهش یافته که

مراجع

1. D Sumanth Kumar, et al., "Synthesis of Inorganic Nanomaterials", Woodhead Publishing (2018).
2. M A Virji, et al., "Comprehensive Materials Processing", Elsevier, Oxford, (2014).
3. S T Aruna and A S Mukasyan, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **12** (2008) 44.
4. J Azadmanjiri, et al., *Materials Letters* **61** (2007) 84.
5. A Sutka, et al., *Physica Scripta* **83** (2011) 025601.
6. W Chen, "Doped Nanomaterials and Nanodevices", American Scientific Publishers **3** (2010).
7. R N Bhargava, *USA Patent No.* US5446286A (1994).
8. J McCloy, et al., "Infrared-Transmitting Glass-Ceramics: A Review", **8708** (2013).
9. A C F M Costa, et al., *Journal of Alloys and Compounds* **495** (2010) 503.
10. C- C Hwang, J- S Tsai and T- H Huang, *Materials Chemistry and Physics* **93** (2005) 330.
11. A C F M Costa, et al., *Journal of Alloys and Compounds* **483** (2009) 37.
12. C- C Hwang, et al., *Materials Science and Engineering B* **111** (2004) 49.
13. K H Wu, et al., *Materials Science and Engineering B* **123** (2005) 227.
14. P Hu, et al., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **323** (2011) 569.
15. O Madelung, U Rössler, and M Schulz "NiO: lattice parameter, thermal expansion: Datasheet from Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **41D** (1999).
16. O Madelung, U Rössler, and M Schulz, "Magnesium oxide (MgO) crystal structure, lattice parameters, thermal expansion", Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **32A** (1999).
17. L G Ferguson, F Dogan, *Materials Science and Engineering: B* **83** (2001) 35.

18. R J Powell, W E Spicer, *Physical Review B* **2** (1970) 2182.
19. I V Abarenkov, I M Antonova, *physica status solidi (b)* **92** (1979) 389.
20. Y Guo, *et al.*, *Thin Solid Films*, **558** (2014) 311.
21. T Liu, R Stokes and C Li, *Journal of the American Ceramic Society* **47** (2006) 276
22. R Kumar, *et al.*, *AIP Conference Proceedings*, 1728 (2016).
23. M Jafarbegloo, *et al.*, *Catalysis Letters* **146** (2016) 238.
24. Y Zhang, *et al.*, *Materials Science-Poland* **28** (2010) 21.
25. Y Hu, *Catalysis Today* **148** (2009) 206.
26. Z Ji, *et al.*, *Journal of Crystal Growth* **273** (2005) 446.
27. J W Mares, *et al.*, *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, **7603** (2010).
28. M Jafarbegloo, *et al.*, *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **27** (2015) 1165.
29. N Budiredla, *et al.*, *ISRN Nanomaterials* **2012** (2012) 865373.
30. R Zanganeh, M Rezaei and A Zamaniyan, *Advanced Powder Technology* **25** (2014) 1111.
31. J Deng, *et al.*, *Journal of Applied Physics* **112** (2012) 123703.
32. C Kittel, "Introduction of solid state physics", Wiley Eastern Ltd, New Delhi (1979).
33. W A Weyl, *Journal of Applied Physics* **17** (1946).
34. G L Roberts and F H Field, *Journal of the American Chemical Society*, **72** (1950).
35. F Kröger, H Vink and J Boomgaard, *Physica*, **18** (1952) 77.
36. J I Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", Dover Publications Inc., New York, DOI (1971).
37. A L Companion, "Theory and Applications of Diffuse Reflectance Spectroscopy", Springer US, Boston, MA, DOI (1965).
38. M V Iverson, J C Windscheif, and W A Sibley, *Applied Physics Letters* **36** (1980) 183.
39. R C Boutwell, *et al.*, *Thin Solid Films*, **520** (2012) 4302.
40. N Hiroki, *et al.*, *Applied Physics Express* **8** (2015) 105801.
41. C A Niedermeier, *et al.*, *Scientific Reports* **6** (2016) 31230.
42. W J Tropf, M E Thomas and T J Harris, "Optical and physical properties of materials", McGraw-Hill , INC., New York, **2** (1995).
43. F Gu, *et al.*, *Journal of Crystal Growth*, **260** (2004) 507.
44. J L G P V Sushko and A L Shluger, *J. Phys. Chem.B* **106** (2002) 2269.
45. L Ojamäe and C Pisani, *The Journal of Chemical Physics* **109** (1998) 10984.
46. D Ricci, *et al.*, *The Journal of Chemical Physics*, **117** (2002) 2844.
47. H- M Benia, *et al.*, *Physical Review B* **81** (2010) 241415.
48. G H Rosenblatt, *et al.*, *Physical Review B*, **39** (1989) 10309.
49. A Kumar, *et al.*, *Journal of Luminescence*, **131** (2011) 640.
50. K Uchino and S Nomura, *Ferroelectrics*, **17** (1978) 505.
51. A Kumar, *et al.*, *Research Journal of Chemical Sciences*, **5** (2015) 1.
52. O Deutschbein, *Annalen der Physik*, **406** (1932) 712.
53. G Huber, *et al.*, *Journal of Luminescence*, **39** (1988) 259.
54. S P S Porto, D L Wood, *Applied Optics*, **1** (1962) 139.
55. A M C M Boubeta, *et al.*, *Solid State Commun.* **151** (2011) 175.