



مواد و فناوری های پیشرفته

مجله علمی پژوهشی

شاپا چاپی: ۲۷۸۳-۰۸۱۰
شاپا الکترونیکی: ۲۷۸۳-۰۸۲۹

دوره ۱۱، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۱

- ۱-۱۸ تأثیر افزودن عسل بر خواص نانوذرات CoFe_2O_4 تولیدشده به روش سل-ژل
خوداحتراقی
بهاره فلاح، سعید حسنی، علیرضا مشرقی
- ۱۹-۲۹ تقویت نورزایی هیبریدهای آلی-معدنی دوبعدی با پوشش دهی توسط لایه های نازک
طلا و پلاتین در دمای پایین
زهره عباسخانی، صغری میرارشادی، فرهاد ستاری
- ۳۱-۴۴ سنتز و مشخصه یابی نانوالیاف پلیمری کیتوزان/پلی وینیل الکل حاوی عصاره گیاه کاسنی
به روش الکتروریسی و ارزیابی خواص ضدباکتریایی آن
فاطمه هدایتی طبری، حبیب حمیدی نژاد، محمد کریمیان، احسان نظیفی
- ۴۵-۵۴ مطالعه خواص نوری لایه های نازک سولفید تنگستن بازپخت شده در محیط های
مختلف شامل آرگون، آرگون/هیدروژن، آمونیاک/آب و اکسیژن
فرشاد قلی زاده، علی ریحانی، سیده زهرا مرتضوی، پرویز پروین
- ۵۵-۶۴ تهیه تیتانات زیرکونات سرب به روش حالت جامد دو مرحله ای و بررسی اثر افزودنی
اکسید نیوبیم بر خواص الکتریکی آن
محاسنات حسینی، علیرضا آقایی، رضا ایران خواه، اعظم موسوی کاشی، رضا طبرزدی
- ۶۵-۸۵ بررسی تراکم، فشرده سازی و خواص مکانیکی کامپوزیت های سرامیکی برپایه نیتريد
سیلیسیم
امیرحسین کوچکی فروشانی، آیدا فایقی نیا، سید علی طیبی فرد، علی صداقت آهنگری حسین زاده، سید
سلیمان سیدافقهی

نشریه مواد و فناوری های پیشرفته

مدیر مسئول

حمید امیدوار

دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

سر دبیر

سعید حصارکی

پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

مدیر اجرایی

علیرضا کلاهی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

هیئت تحریریه

محمدرضا اکبرپور آرباطان، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران	احسان طاهری نساج، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
علی اصغر بهنام قادر، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران	سید فرشید کاشانی بزرگ، دانشگاه تهران، تهران، ایران
محمد پازوکی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران	محسن کاظمی نژاد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران
عباس چرخچی، دانشگاه ملی هنرها و صنایع دستی، پاریس، فرانسه	مرتضی مرادی البرزی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران
سعید حصارکی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران	صاحبعلی منافی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران
علی زمانیان، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران	نادر نظامی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران
منصور سلطانی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران	محمدرضا نورانی، دانشگاه علوم پزشکی بقیه...، تهران، ایران

عضو مشورتی هیئت تحریریه

فاطمه سادات ترک نیک

کارشناس نشریه

مریم فولادیان

ویراستار ادبی

مژگان صفری، زهره خرمایی

ویراستار انگلیسی

مریم سبزواری

صفحه آرا

فاطمه حاجی زاده

گروه اجرایی

وحید حاج عبدالعلی بزاز، اسماعیل پولادی، روح... چالویی

رد مسئولیت

مسئولیت صحت و سقم داده ها و نتیجه گیری های مقالات منتشر شده در نشریه مواد و فناوری های پیشرفته بر عهده نویسندگان مقالات است. نقل از این نشریه با ذکر مأخذ بلامانع است. استفاده از جداول، نمودارها و تصاویر، مستلزم کسب مجوز از نویسندگان است.

نشریه مواد و فناوری های پیشرفته (شاپا چاپی: ۰۸۱۰-۲۷۸۳) (شاپای الکترونیکی: ۰۸۲۹-۲۷۸۳)

پایگاه وب: www.jamt.ir، پست الکترونیکی: office@jem.ir و office@jamt.ir

شماره تماس: ۰۹-۳۶۲۸۰۰۴۰ (۰۲۶) داخلی ۳۸۱، دورنگار: ۰۲۶(۳۶۲۸۰۱۸۸)

پژوهشگاه مواد و انرژی

فهرست

- ۱-۱۸ تأثیر افزودن عسل بر خواص نانوذرات CoFe_2O_4 تولیدشده به روش سل-ژل
خودآحترافی
بهاره فلاح، سعید حسینی، علیرضا مشرفی
- ۱۹-۲۹ تقویت نورزایی هیبریدهای آلی- معدنی دوبعدی با پوشش‌دهی توسط لایه‌های نازک
طلا و پلاتین در دمای پایین
زهره عباسخانی، صغری میرارشادی، فرهاد ستاری
- ۳۱-۴۴ سنتز و مشخصه‌یابی نانوالیاف پلیمری کیتوزان/پلی‌وینیل‌الکل حاوی عصاره گیاه کاسنی
به روش الکترورسی و ارزیابی خواص ضدباکتریایی آن
فاطمه هدایتی‌طبری، حبیب حمیدی‌نژاد، محمد کریمیان، احسان نظیفی
- ۴۵-۵۴ مطالعه خواص نوری لایه‌های نازک سولفید تنگستن بازپخت شده در محیط‌های
مختلف شامل آرگون، آرگون/هیدروژن، آمونیاک/آب و اکسیژن
فرشاد قلی‌زاده، علی ریحانی، سیده زهرا مرتضوی، پرویز پروین
- ۵۵-۶۴ تهیه تیتانات زیرکونات سرب به روش حالت جامد دومرحله‌ای و بررسی اثر افزودنی
اکسید نیویم بر خواص الکتریکی آن
محیاسادات حسینی، علیرضا آقایی، رضا ایران‌خواه، اعظم موسوی کاشی، رضا طبرزدی
- ۶۵-۸۵ بررسی تراکم، فشرده‌سازی و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های سرامیکی برپایه نیتريد
سیلیسیم
امیرحسین کوچکی‌فروشانی، آیدا فایقی‌نیا، سید علی طیبی‌فرد، علی صداقت‌آهنگری حسین‌زاده، سید
سلمان سیدافقهی



Original Research Article - Extended Abstract

The Effect of Honey Addition on the Properties of CoFe_2O_4 Nanoparticles Synthesized by the Sol-Gel Auto-Combustion Method

Bahareh Fallah ¹, Saeed Hasani ^{2*}, Alireza Mashreghi ²¹ M. Sc., Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Yazd, Iran² Associate Professor, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Yazd, Iran*Corresponding Author's Email: hasani@yazd.ac.ir (S. Hasani)**Paper History:**

Received: 2022-10-19

Revised in revised form: 2022-12-04

Scientific Accepted: 2023-03-11

Keywords:Cobalt Ferrite,
Sol-Gel,
Coercivity,
Saturation Magnetization,
Honey

Abstract In recent years, cobalt ferrite nanoparticles have attracted the attention of many researchers due to their vast industrial applications. In this regard, the current study aimed to synthesize CoFe_2O_4 nanoparticles in the presence of different amounts of honey (0, 0.5, 1, 1.5, 2, and 2.5 g) through the sol-gel auto-combustion method. In order to investigate the microstructure as well as the structural and magnetic properties of the synthesized samples, XRD, DTA/TG, FTIR, FESEM, and VSM analyses were carried out. The phase analysis confirmed that the high-purity cobalt ferrite nanoparticles were formed after the calcination process. The FTIR results showed that the intensity of the organic bands was significantly reduced by adding honey. However, the presence of this agent caused severe changes in the morphology of nanoparticles and also their magnetic properties. Reducing the particle and average grain sizes of the nanoparticles by the addition of honey caused an increase in their coercivity and consequently, their magnetic parameters were enhanced to about 1580 Oe in the sample containing 1.5 g of honey. In addition, the saturation magnetization increased in the presence of honey, compared to the raw sample.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.365599.1254>URL: https://www.jamt.ir/article_168524.html

1. INTRODUCTION

The spinel cobalt ferrite (CoFe_2O_4) is characterized by an inverse spinel structure where the tetrahedral sites (A-sites), as well as half of the octahedral sites (B-sites), are occupied with Fe^{3+} ions. In contrast, Co^{2+} ions are distributed over the octahedral B-sites [1]. This ferrite is characterized by a high coercivity (H_c), large magnetocrystalline anisotropy, moderate saturation magnetization (M_s), high chemical stability, and good mechanical hardness [2]. Hence, these magnetic nanoparticles are used in different applications such as the magnetic data storage [3], ferrofluids [4], sensors [5], catalysts [5], and biomedical applications (i.e., hyperthermia [6]). Among the synthesis methods, the sol-gel auto-combustion method is one of the suitable methods for the ferrite synthesis due to its simpler procedure, lower annealing temperature and time, feasibility of the synthesis of nanoparticles with high purity, and lower cost than those of other methods. It should be noted that different parameters (i.e., pH [7], calcination temperature [8], dopants [10], solvent [9], and agents [11]) can affect these properties. It has been already acknowledged that the presence of additional agents would improve the properties of this ferrite. In this regard, the effects of the presence of agarose [12], apple cider vinegar [13], urea [14], glucose [15], and starch [16] as the additional agents were investigated. However, the effect of honey addition on the properties of CoFe_2O_4 has not been investigated yet. In this regard,

this study primarily aimed to synthesize CoFe_2O_4 nanoparticles through the auto-combustion sol-gel method in the presence of honey.

2. MATERIALS AND METHODS

In the present study, the initial solutions were prepared by dissolving $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (in a stoichiometric ratio of 2:1) and citric acid in deionized water at the room temperature. Different amounts of honey (0 (A), 0.5 (B), 1 (C), 1.5 (D), 2 (E), and 2.5 (F) g) were added to study the effect of its presence. To adjust the pH value at 6, NH_3 solution was added. The obtained sol was then heated at 80 °C to convert it into a viscous brown gel. Then, to start a self-propagating combustion process, the prepared gels were heated at 120 °C for three hours. A DTA/TG analysis (STA504, Bahr) was used to characterize the thermal behavior of the flaky loose powder. In the next stage, the precursors were heated at 800 °C for three hours to calcination and to get the pure cobalt ferrite nanoparticles. For the structural and microstructural investigations, the XRD, FTIR, and FESEM analyses were carried out using a Philips diffractometer (MPD-XPET model), FE-SEM (Mira3, TESCAN), and FT-IR spectroscopy (Thermo, Avatar), respectively. The magnetic properties were investigated using a VSM (Meghnatis Kavir Kashaan) test.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Please cite this article as: Fallah, B., Hasani, S., Mashreghi, A. R., "The effect of honey addition on the properties of CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized by the sol-gel auto-combustion method", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 4, (2023), 1-18. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.365599.1254>).



The XRD patterns related to the synthesized samples are presented in Figure 1. As observed, assigned to (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1), and (4 4 0) planes, the prominent peaks are observed at 2θ values of 30, 35, 37, 43, 53, 57, and 63°, respectively. The close match of the observations with the standard XRD

pattern (JCPDS Card No. 96-591-0064) confirms the formation of a cubic spinel-type lattice of CoFe_2O_4 . In addition, no additional peaks were observed in these patterns, indicating the high phase purity of the specimens.

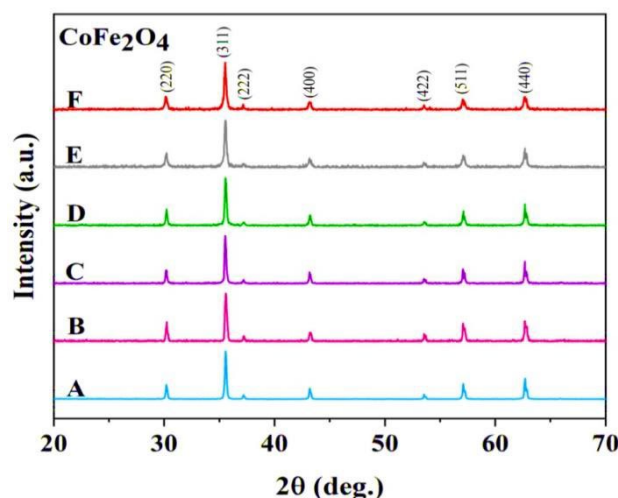


Figure 1. XRD patterns related to the samples (synthesized in the presence of various amounts of honey)

The magnetic parameters of the samples were extracted from the M–H hysteresis curves and values of M_s , M_r , and H_c and then summarized in Table 1. According to this table, the H_c and M_s vary in the range of 820-1580 Oe and 65.5-75.8 emu/g, respectively, confirming the hard-magnetic character of the particles. The M_s changes from 65.5 emu/g in the honey-free sample to 75.8 emu/g in sample C. However, this magnetic parameter decreases significantly with further

addition of honey. The change in M_s results from the weakening of AB-exchange interactions (cation distribution), where A and B correspond to the Co^{2+} and Fe^{3+} cations, respectively.

On the contrary, the coercivity increases from 820.5 Oe (in the honey-free sample) to 1579.4 Oe (for sample D). However, this magnetic parameter decreases with further addition of honey due to the alteration in the average crystallite/grain size.

Table 1. Magnetic properties of the synthesized samples

Sample code	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
A	65.54	33.97	820.47
B	69.46	24.44	609.35
C	75.80	37.69	1156.42
D	68.42	36.97	1579.41
E	72.78	38.00	1410.87
F	70.10	42.12	1310.98

4. CONCLUSION

In this study, the effect of the addition of honey on the structural and magnetic properties of the cobalt ferrite nanoparticles synthesized through the sol-gel auto-combustion methods was investigated. The phase analysis confirmed the synthesis of these nanoparticles without any impurities. The microstructural observations revealed that the average particle size decreased followed by adding this agent. The results indicated that the natural honey acted as the fuel and/or reducing agent. The initial molecular matrix for Co^{2+} and Fe^{3+} ions can be provided by the hydroxyl and amine groups present in the honey. In addition, the presence of honey contributes to an increase in M_s and H_c from 65.54 emu/g and 820.47 Oe (in the honey-free

sample) up to 68.42 emu/g and 1579.41 Oe (in the sample containing 1.5 g honey), respectively.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank Yazd University, especially the Advanced Materials Synthesis Laboratory, for their support throughout this research.

REFERENCES

- Amaliya, A. P., Anand, S., Pauline, S., "Investigation on structural, electrical, and magnetic properties of titanium substituted cobalt ferrite nanocrystallites", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 467, (2018), 14-28. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.07.058>
- Hossain, A., Sarker, M. S. I., Khan, M. K. R., Khan, F. A., Kamruzzaman, M., Rahman, M. M., "Structural, magnetic, and

- electrical properties of sol-gel derived cobalt ferrite nanoparticles", *Applied Physics A*, Vol. 124, (2018), 608. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2042-2>
3. Dippong, T., Cadar, O., Levei, E. A., Leostean, C., Barbu Tudoran, L., "Effect of annealing on the structure and magnetic properties of $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{:SiO}_2$ nanocomposites", *Ceramics International*, Vol. 43, (2017), 9145-9152. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.063>
 4. Amirabadizadeh, A., Salighe, Z., Sarhaddi, R., Lotfollahi, Z., "Synthesis of ferrofluids based on cobalt ferrite nanoparticles: Influence of reaction time on structural, morphological and magnetic properties", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 434, (2017), 78-85. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.03.023>
 5. Falsafi, F., Hashemi, B., Mirzaei, A., Fazio, E., Neri, F., Donato, N., Leonardi, S. G., Neri, G., "Sm-doped cobalt ferrite nanoparticles: A novel sensing material for conductometric hydrogen leak sensor", *Ceramics International*, Vol. 43, (2017), 1029-1037. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.035>
 6. Dey, C., Baishya, K., Ghosh, A., Goswami, M. M., Ghosh, A., Mandal, K., "Improvement of drug delivery by hyperthermia treatment using magnetic cubic cobalt ferrite nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 427, (2017), 168-174. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.11.024>
 7. Safi, R., Ghasemi, A., Shoja-Razavi, R., Tavousi, M., "The role of pH on the particle size and magnetic consequence of cobalt ferrite", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 396, (2015), 288-294. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.08.022>
 8. Nikmanesh, H., Eshraghi, M., Karimi, S., "Cation distribution, magnetic and structural properties of $\text{CoCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$: Effect of calcination temperature and chromium substitution", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 471, (2019), 294-303. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.09.102>
 9. Sajjia, M., Oubaha, M., Prescott, T., Olabi, A. G., "Development of cobalt ferrite powder preparation employing the sol-gel technique and its structural characterization", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 506, (2010), 400-406. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.015>
 10. Imanipour, P., Hasani, S., Afshari, M., Sheykh, S., Seifoddini, A., Jahanbani-Ardakani, K., "The effect of divalent ions of zinc and strontium substitution on the structural and magnetic properties on the cobalt site in cobalt ferrite", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 510, (2020), 166941. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166941>
 11. Hashemi, S. M., Hasani, S., Jahanbani Ardakani, K., Davar, F., "The effect of simultaneous addition of ethylene glycol and agarose on the structural and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles prepared by the sol-gel auto-combustion method", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 492, (2019), 165714. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165714>
 12. Rouhani, A. R., Esmail-Khanian, A. H., Davar, F., Hasani, S., "The effect of agarose content on the morphology, phase evolution, and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles prepared by sol-gel autocombustion method", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 15, (2018), 758-765. <https://doi.org/10.1111/ijac.12832>
 13. Afshari, M., Rouhani Isfahani, A. R., Hasani, S., Davar, F., Jahanbani Ardakani, K., "Effect of apple cider vinegar agent on the microstructure, phase evolution, and magnetic properties of CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 16, No. 4, (2019), 1612-1621. <https://doi.org/10.1111/ijac.13224>
 14. Pourgolmohammad, B., Masoudpanah, S. M., Aboutalebi, M. R., "Effects of the fuel type and fuel content on the specific surface area and magnetic properties of solution combusted CoFe_2O_4 nanoparticles", *Ceramics International*, Vol. 43, (2017), 8262-8268. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.158>
 15. Ansari, F., Sobhani, A., Salavati-Niasari, M., "Simple sol-gel synthesis and characterization of new $\text{CoTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite by using liquid glucose, maltose and starch as fuel, capping and reducing agents", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 514, (2018), 723-732. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.12.083>
 16. Yadav, R. S., Havlica, J., Hnatko, M., Šajgalík, P., Alexander, C., Palou, M., Bartoničková, E., Boháč, M., Frajkorová, F., Masilko, J., Zmrzlý, M., Kalina, L., Hajdúchová, M., Enev, V., "Magnetic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrite nanoparticles synthesized by starch-assisted sol-gel autocombustion method and its ball milling", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 378, (2015), 190-199. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.11.027>



مقاله کامل پژوهشی

تأثیر افزودن عسل بر خواص نانوذرات CoFe_2O_4 تولیدشده به روش سل - ژل خوداحتراقی

بهاره فلاح^۱، سعید حسنی^{۲*}، علیرضا مشرقی^۲

^۱کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، یزد، ایران

^۲دانشیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، یزد، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۷/۲۷

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۱/۰۹/۱۳

پذیرش علمی: ۱۴۰۱/۱۲/۲۰

کلیدواژه‌ها:

فریت کبالت،

سل - ژل،

نیروی وادارندگی مغناطیسی،

مغناطش اشباع،

عسل

چکیده در طی سال‌های اخیر، توجه بسیاری از پژوهشگران به نانوذرات فریت کبالت به‌منزله یک ماده مغناطیسی پرکاربرد در ساخت تجهیزات الکترونیکی، مغناطیسی و پزشکی جلب شده است. بر این اساس، در پژوهش حاضر نیز، فرایند تولید این نانوذرات با استفاده از روش سل - ژل در حضور عسل بررسی شد. به این منظور، نمونه‌هایی در حضور ۰، ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲ و ۲/۵ گرم عسل تولید شدند. به‌منظور ارزیابی خواص ساختاری، ریزساختاری و مغناطیسی نانوذرات تولیدشده، آزمون‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) و وزن‌سنجی حرارتی (TG)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) و آزمون مغناطش سنج نمونه نوسانی (VSM) بر روی نمونه‌ها انجام شد. بررسی‌های فازشناسی نشان داد که یک ساختار بلوری و تک‌فاز از فریت کبالت در حضور عسل تشکیل می‌شود. همچنین، نتایج آزمون FTIR نشان داد که در حضور عسل به میزان چشمگیری از شدت باندهای آلی کاسته می‌شود. از سوی دیگر، حضور این عامل به‌واسطه افزایش پایداری ژل و همچنین افزایش حرارت تولیدی در مرحله پخت سبب ایجاد تغییرات شدیدی در اندازه، شکل ظاهری و همچنین خواص مغناطیسی نانوذرات تولیدی شد. افزودن عسل، با کاهش اندازه ذرات نانوبلورک‌ها و نانوذرات تولیدشده، افزایش نیروی وادارندگی مغناطیسی را به همراه داشت، به گونه‌ای که در نمونه حاوی ۱/۵ گرم عسل، این پارامتر مغناطیسی تا حدود ۱۵۸۰ اورستد افزایش یافت. همچنین، مغناطش اشباع نیز در حضور عسل بیشتر از نمونه خام بود.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.365599.1254> URL: https://www.jamt.ir/article_168524.html

۱- مقدمه

اسپینلی در عرصه پزشکی نیز کاربرد دارد که ازجمله این کاربردها می‌توان به دارورسانی هدفمند، جداسازی مغناطیسی، حامل‌های داروی حساس به دما، تصویربرداری تشدید مغناطیسی و نیز گرمادرمانی اشاره کرد [۴].

در بین فریت‌ها، فریت کبالت (CoFe_2O_4) ماده‌ای مغناطیسی با ساختار مکعبی و با ویژگی‌های منحصربه‌فردتر از سایر فریت‌ها است که از آن جمله می‌توان به مغناطش اشباع مناسب، نیروی وادارندگی مغناطیسی بالا، سختی مکانیکی، پایداری شیمیایی بالا و دمای کوری کنترل‌پذیر اشاره کرد [۵]. نانوذرات فریت کبالت به‌دلیل پایداری شیمیایی مناسب در کنار ویژگی‌های مغناطیسی مطلوب دارای کاربردهای ویژه‌ای در

با توجه به نقش نانوذرات و به‌ویژه نانوذرات مغناطیسی در بهبود کیفیت زندگی انسان، توجه بسیاری از پژوهشگران در طی سال‌های اخیر به این دسته از مواد جلب شده است [۱ و ۲]. در این بین، فریت‌ها دسته مهمی از نانوذرات مغناطیسی هستند که کاربردهای متعددی در صنایع مهندسی، نانوفناوری، داروسازی و پزشکی دارند. جزء اصلی تشکیل‌دهنده فریت‌ها اکسید آهن است که خاصیت فری مغناطیس دارد [۳]. از کاربردهای نانوفریت‌ها می‌توان به آهن‌رباهای دائمی، دستگاه ذخیره‌ساز اطلاعات و فروسیال‌ها اشاره کرد. نانوذرات فریت

*عهده دار مکاتبات: سعید حسنی

نشانی: ایران، یزد، دانشگاه یزد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، تلفن: ۰۳۵-۳۱۲۳۳۱۱۷، دورنگار: -

پیام‌نگار: hasani@yazd.ac.ir

۲- روش تحقیق

در این پژوهش، به منظور بررسی تأثیر حضور عسل در ریزساختار و خواص مغناطیسی نانوذرات فریت کبالت، نمونه‌هایی در حضور مقادیر ۰، ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲ و ۲/۵ گرم عسل (حاوی ۱۲ درصد ساکارز) با استفاده از روش سل-ژل خوداحتراقی تولید شدند و به ترتیب با نام‌های A، B، C، D، E و F نام‌گذاری شدند. به این منظور، از مواد با مشخصات ارائه شده در جدول ۱ استفاده شد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود از پودرهای نیترات آهن $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ و نیترات کبالت $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ به ترتیب با نسبت ۲ به ۱ به منزله پیش‌ماده‌های آهن و کبالت استفاده شد. همچنین، سیتریک اسید $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$ به دلیل قدرت ژل‌سازی بالا و دمای احتراق پایین، به ترتیب به منزله عاملی ژل‌ساز و سوخت استفاده شد. مقدار مولی سیتریک اسید استفاده شده در هر نمونه دو برابر مجموع مولی نیترات‌های فلزی موجود در محلول بود. همچنین، عسل مورد استفاده در این پژوهش نیز عسلی کاملاً طبیعی بود و از بازار تهیه شد. به منظور تنظیم pH محلول اولیه (در مقدار ۶) از آمونیاک استفاده شد. گفتنی است انحلال مواد اولیه در حجم کل ۱۰۰ میلی‌لیتر از آب دو بار تقطیر انجام شد. طرح‌واره‌ای از فرایند تولید در شکل ۱ ارائه شده است.

همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، در ابتدا پیش‌ماده‌های اولیه شامل نیترات آهن نه‌آبه و نیترات کبالت شش‌آبه در آب مقطر در دمای حدود ۳۰ درجه سلسیوس و به کمک هم‌زن مغناطیسی با دور مناسب حل شدند و در نتیجه محلولی همگن حاصل شد. در مرحله بعد، سیتریک اسید و مقادیر گوناگونی از افزودنی عسل در دمای حدود ۴۰ درجه سلسیوس به محلول اضافه شدند و فرایند هم‌زدن تا انحلال کامل ادامه یافت. سپس، با افزودن آمونیاک، pH محلول در حدود ۶ تنظیم شد. این مرحله برای تثبیت محلول حاصل به منظور عدم ته‌نشینی و جدایش عوامل بسیار مهم است. با کنترل و نگهداری دما در حدود ۸۰ درجه سلسیوس، به مرور آب اضافی محلول تبخیر شد و سل تشکیل شده به ژل چسبناکی با رنگی نزدیک به قهوه‌ای تیره تبدیل شد. در ادامه، با افزایش درجه

تولید سیال‌های مغناطیسی [۶]، قطعات ماکروویو، نانوکاتالیزورها [۷ و ۸]، حسگر گازها [۹ و ۱۰]، ذخیره‌سازهای مغناطیسی [۱۱] و همچنین برای تمام کاربردهای پزشکی مخصوصاً در گرمادرمانی [۱۲ و ۱۳] هستند.

با توجه به اهمیت نانوذرات فریت کبالت در طی سال‌های اخیر، پژوهشگران متعددی سعی کرده‌اند، با بررسی پارامترهای مؤثر در خواص این دسته از مواد، امکان استفاده از آن‌ها را برای کاربردهای جدید در زمینه مهندسی، نانوفناوری، پزشکی و غیره فراهم کنند. از این رو، به تأثیر عوامل گوناگونی مانند pH [۱۴ و ۱۵]، دما و زمان پخت [۱۶ و ۱۷]، آلیاژ با عناصر آلیاژی [۱۸-۲۰] و حضور عوامل افزودنی [۲۱ و ۲۲] در خواص نانوذرات فریت کبالت توجه شده است. در این بین، حضور عوامل افزودنی، نتایج بسیار چشمگیری در پی داشته است، به گونه‌ای که در بیشتر موارد حضور این عوامل با تغییر خواص مغناطیسی و ریزساختاری شدیدی همراه بوده است. در بین عوامل افزودنی، دسته‌ای از آن‌ها عوامل طبیعی هستند که با توجه به ماهیت طبیعی‌شان برای موارد پزشکی نیز خطرآفرین نیستند. ذکر این نکته مهم است که استفاده از روش‌های سنتز سبز بدون استفاده از مواد شیمیایی، به منظور تولید نانوذرات زیست‌سازگار، با خواص ویژه، اهمیت بسیاری دارد. ژل آلونه‌ورا [۱]، اوره [۲۳]، گلوکز [۲۴]، سرکه سیب [۲۵]، آگارز [۲۶ و ۲۷] و نشاسته [۲۸] از جمله این موارد هستند. از آنجاکه تاکنون به تأثیر افزودن عسل توجه کافی نشده است، هدف از این پژوهش بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی نانوذرات فریت کبالت در حضور عامل افزودنی عسل است. بدین منظور، در این پژوهش، نانوذرات فریت کبالت در حضور مقادیر گوناگونی از عسل تولید شدند و به منظور مشخصه‌یابی ساختاری و مغناطیسی نانوذرات تولید شده و بررسی نحوه تأثیرگذاری عسل در آن‌ها از آزمون‌های پراش پرتو ایکس^۱ (XRD)، آنالیز حرارتی افتراقی و وزن‌سنجی حرارتی^۲ (DTA/TG)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز^۳ (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۴ (FESEM) و آزمون مغناطش سنج نمونه نوسانی^۵ (VSM) استفاده شد.

^۴ Field Emission Scanning Electron Microscopy

^۵ Vibrating Sample Magnetometry

^۱ X-Ray Diffraction

^۲ Differential Thermal Analysis/Thermogravimetry

^۳ Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

۱/۵۴۰۶ Å استفاده شد. همچنین، ولتاژ و آمپر مورد استفاده به ترتیب برابر ۴۰ کیلوولت و ۴۰ میلی آمپر و طول هر گام ۰/۰۵ درجه و زمان هر گام یک ثانیه تنظیم شد. اندازه متوسط بلورکها از مهم ترین پارامترهای قابل اندازه گیری برای نانوذرات است که با استفاده از نتایج XRD محاسبه می شود. یکی از معروف ترین روابط ارائه شده به این منظور معادله دبای - شرر است.

$$D_{XRD} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

در این رابطه، D_{XRD} متوسط اندازه بلورکها و واحد آن معمولاً آنگسترم یا نانومتر است. همچنین، K فاکتور ثابتی برابر با ۰/۸۹، λ طول موج پرتو ایکس (۰/۱۵۴۰۵۶ نانومتر)، β پهنای قله در نصف ارتفاع (FWHM) برحسب رادیان و θ زاویه تفرق برحسب درجه است. همچنین، با هدف تعیین پارامتر شبکه نمونه های تولید شده از معادله ۲ استفاده شد. در این رابطه، λ طول موج پرتو ایکس، h ، k و l اندیس های میلر صفحات تفرق و θ زاویه تفرق مربوط به صفحه (hkl) است. همچنین، در ادامه، با استفاده از پارامتر شبکه به دست آمده از معادله ۲، چگالی پودرهای تولیدی نیز از معادله ۳ محاسبه شدند. در این رابطه عدد ۸ تعداد واحد مولکولها در سلول واحد اسپینل، M وزن مولکولی فریت کبالت، a پارامتر شبکه و N_a عدد آووگادرو است.

$$a = d \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{\sin \theta} \quad (2)$$

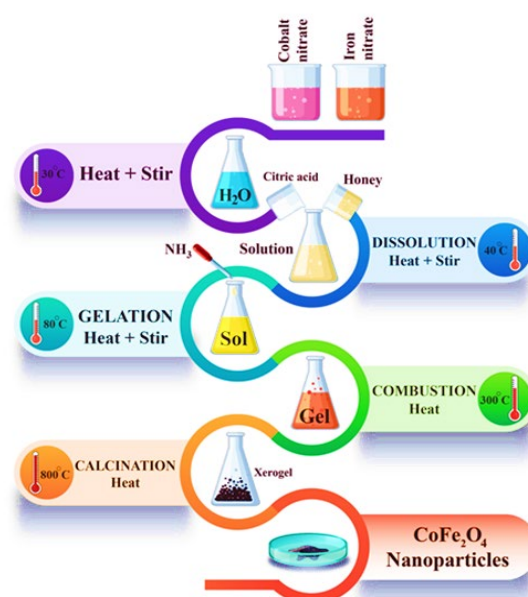
$$\rho_{th} = \frac{8M}{N_a \cdot a^3} \quad (3)$$

همچنین، با هدف تعیین مشخصه های ساختاری محصولات، آزمون ریتولد^۱ نیز با استفاده از نرم افزار Xpert نسخه ۳/۰/۵ انجام شد. به منظور بررسی ریزساختار و تعیین اندازه آنها، از تجهیز FESEM مدل MIRA III ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک بود استفاده شد. همچنین، برای شناسایی پیوندهای بین مولکولی و به خصوص گروه های عاملی

حرارت تا دمای حدود ۳۰۰ درجه سلسیوس در ژل خشک شده فرایند احتراق رخ داد و، در طی آن، توده ای متخلخل (پفکی) به رنگ سیاه حاصل شد. به منظور تکمیل فرایند و تولید نانوذرات با ساختار کاملاً متبلور، به فرایند کلسینه کردن نیاز است. بدین منظور، پودرهای تشکیل شده در مرحله قبل، در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس، به مدت سه ساعت در کوره الکتریکی حرارت دهی شدند و، در طی آن، نانوذرات پودری $CoFe_2O_4$ تشکیل شد.

جدول ۱. مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش

ترکیب شیمیایی	مقدار (g)	درصد خلوص	شرکت تولیدکننده
$Fe(NO_3) \cdot 9H_2O$	۰/۱۸	۹۹	Merck
$(Co(NO_3))_2 \cdot 6H_2O$	۰/۸۷	۹۹	Merck
$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	۳/۴۵	۹۹/۵	Merck
NH_3	—	۲۵	Merck

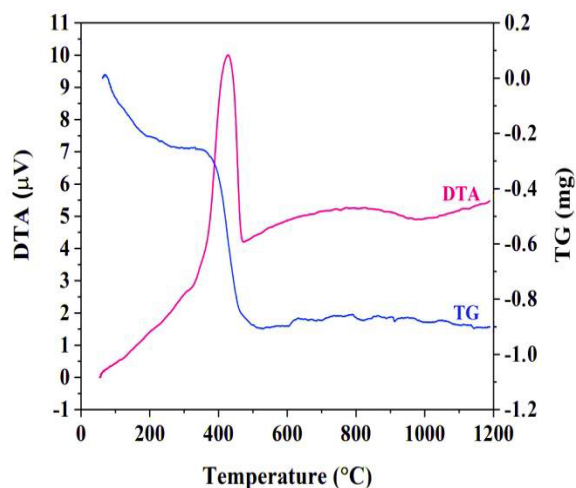


شکل ۱. طرح واره ای از فرایند تولید نانوذرات فریت کبالت در

حضور غسل در این پژوهش

نانوذرات تولید شده در ابتدا با استفاده از آزمون XRD از نظر فازشناسی بررسی شد. به این منظور، از دستگاه XRD مدل Bruker S4 با استفاده از لامپ $CuK\alpha$ و طول موج (λ) معادل

¹ Rietveld Refinement Analysis



شکل ۲. منحنی‌های DTA-TG مربوط به نمونه C

درواقع، در کاهش وزن مرحله اول، همزمان آب محبوس شده در تخلخل‌های بسته و همچنین آب ساختمانی موجود در ساختار حذف می‌شوند و به‌علاوه سایر مواد فرار نیز تا دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس حذف می‌شوند که تمام این مراحل واکنش‌های گرماگیر در نظر گرفته می‌شوند. افزون بر این، سوختن برخی از این عوامل فرار نیز ممکن است واکنش‌های گرمازا در نظر گرفته شوند، درحالی‌که کاهش وزن مرحله دوم به انجام فرایند احتراق و شکل‌گیری فاز اسپینل مرتبط است. کاهش وزن شدید این مرحله و قله گرمای متناظر با آن نیز به همین دلیل رخ می‌دهد. از سوی دیگر، همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، فرایند احتراق در دمای حدود ۴۸۰ درجه سلسیوس کامل می‌شود. لذا انجام فرایند پخت در دماهای بالاتر از این دما به‌خوبی می‌تواند به تشکیل فاز فریت اسپینل بینجامد.

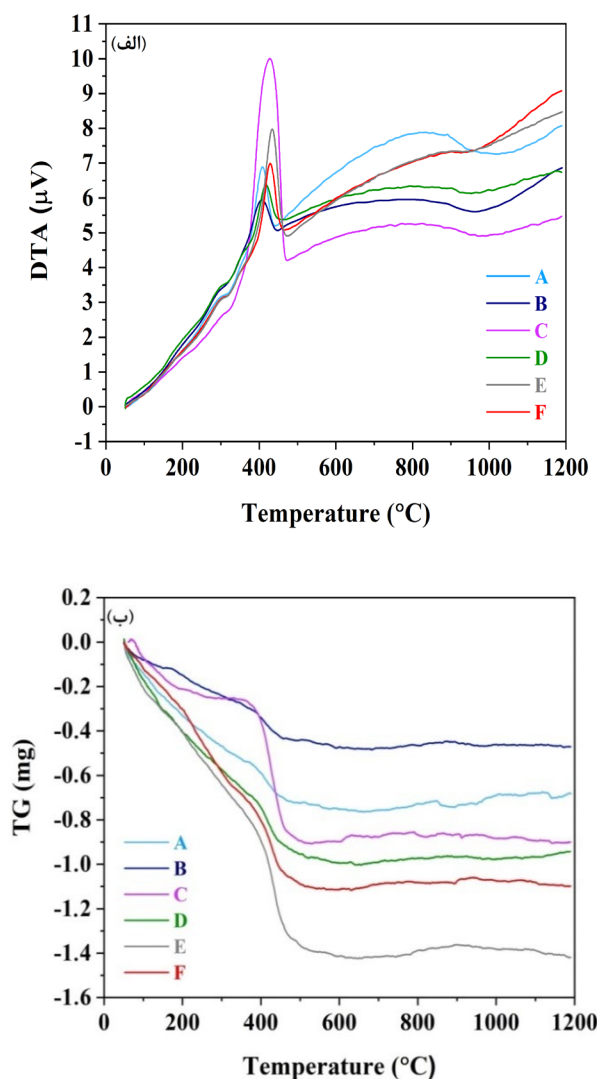
به‌منظور بررسی تأثیر حضور عسل در سازوکار انجام این فرایند، پیش‌ماده حاصل از سوختن ژل برای تمامی نمونه‌های حاوی مقادیر گوناگون عسل نیز تحت آزمون حرارتی DTA-TG قرار گرفتند که منحنی‌های مربوط به آن‌ها در شکل ۳ ارائه شده است. در این شکل، منحنی‌های DTA و TG مربوط به نمونه‌های A، B، C، D، E و F مشاهده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۳ (الف) نشان داده می‌شود، دو قله اصلی گرمازا به‌ترتیب در محدوده‌های دمایی ۴۸۰-۳۵۰ و ۱۰۰۰-۵۰۰ درجه سلسیوس وجود دارد. با توجه به شکل ۳ (ب)، مشاهده می‌شود که اولین قله گرمازا با کاهش وزن زیادی همراه است که همان‌گونه که ذکر شد به‌دلیل تجزیه هیدروکسیدهای فلزی و تشکیل فاز فریت اسپینل در طی فرایند احتراق می‌باشد. قله دوم گرمازا در منحنی‌های DTA، که به‌صورت

موجود در آن‌ها، از دستگاه FTIR ساخت شرکت Thermo امریکا (مدل AVATAR) استفاده شد. این آزمون برای تمام نمونه‌ها در محدوده طول موج $4000-400\text{ cm}^{-1}$ انجام شد. به‌منظور آنالیز حرارتی افتراقی/وزن‌سنجی، از دستگاه DTA/TG (مدل Bahr, STA504)، تحت اتمسفر هوا و با نرخ گرمایش ۲۰ درجه سلسیوس بر دقیقه و در محدوده دمایی ۵۰-۱۲۰۰ درجه سلسیوس استفاده شد. وزن نمونه‌های مورد آزمایش نیز در محدوده ۳/۶۵ تا ۳/۸۵ گرم لحاظ شد. درنهایت، نیز با هدف تعیین خواص مغناطیسی محصولات، آزمون VSM برای تمامی نمونه‌های تولیدشده با استفاده دستگاه VSM ساخت شرکت مغناطیس کویر کاشان با حداکثر شدت میدان ۱ T در دمای اتاق انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمون آنالیز حرارتی

یکی از بهترین روش‌ها برای بررسی رفتار حرارتی مواد و همچنین مطالعه سیستیک و سازوکار تحولات گوناگون آنالیزهای حرارتی مختلفی مانند DTA و TG است [۲۹]. شکل ۲ منحنی‌های DTA-TG مربوط به نمونه C را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، منحنی TG، کاهش وزن را در طی دو مرحله نشان می‌دهد. کاهش وزن اول از محدوده دمای محیط تا دمای حدود ۳۵۰ درجه سلسیوس و کاهش وزن دوم نیز بلافاصله پس از آن و تا حدود ۴۸۰ درجه سلسیوس امتداد دارد. براساس منحنی TG ارائه‌شده در شکل ۲، به‌خوبی مشاهده می‌شود که کاهش وزن مرحله دوم در مقایسه با کاهش وزن مرحله نخست به‌مراتب شدت بیشتری دارد. همچنین، در منحنی DTA نیز یک قله گرمازا در محدوده دمایی منطبق بر کاهش وزن مرحله دوم مشاهده می‌شود. البته، در این منحنی، یک قله گرمای خفیف‌تر و پهن نیز در محدوده دمایی ۱۰۰۰-۵۰۰ درجه سلسیوس مشاهده می‌شود، درحالی‌که برای کاهش وزن مرحله اول قله خاصی در منحنی DTA مشاهده نمی‌شود. نکته مهم این است که کاهش وزن مرحله اول می‌تواند ناشی از وقوع هم‌زمان فرایندهای گوناگونی باشد که ممکن است برخی از آن‌ها گرمازا یا گرماگیر باشند و ازاین‌رو وقوع هم‌زمان آن‌ها می‌تواند باعث عدم‌مشاهده قله گرمازا یا گرماگیر مشخصی در منحنی DTA شود. در خصوص کاهش وزن مرحله اول نتایج مشابهی در سایر مقالات [۳۰] مشاهده می‌شود و ازاین‌رو انطباق خوبی با آن‌ها برقرار است.



شکل ۳. منحنی های (الف) DTA و (ب) TG مربوط به حرارت دهی پیش ماده های اولیه

۳-۲- بررسی فازشناسی

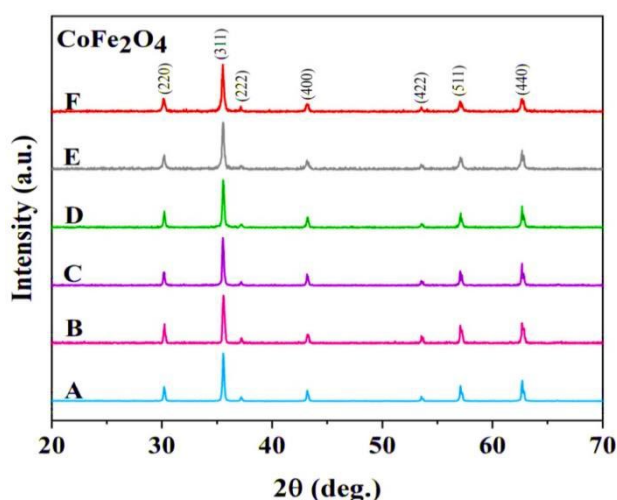
یکی از مهم ترین مراحل در فرایند سل - ژل مرحله کلسینه کردن یا پخت است. در این مرحله، فریت اسپینل با ساختار بلوری تشکیل می شود. به منظور بررسی تأثیر این مرحله در تشکیل محصول نهایی، دو نمونه C و F، که به ترتیب حاوی ۱ و ۲/۵ گرم عسل بودند، انتخاب شدند. شکل ۴ الگوهای XRD مربوط به این دو نمونه را قبل و بعد از انجام مرحله پخت نشان می دهد.

همان گونه که در این الگوها مشاهده می شود، قبل از فرایند پخت، در هر دو نمونه فاز اسپینل به طور ناقص تشکیل می شوند. در واقع، انجام مرحله پخت باعث حذف مواد آلی باقی مانده و همچنین متبلور شدن فاز اسپینل تشکیل شده می شود. شدت الگوهای مربوط به نمونه های کلسینه شده (پخته شده)

برجستگی نسبتاً پهنی در محدوده دمایی ۵۰۰-۱۰۰۰ درجه سلسیوس ظاهر می شود، به تراکم و تبلور پودر نسبت داده می شود. در واقع، بر اثر وقوع واکنش احتراق در قله گرمای مرحله اول، نانوذرات با اندازه های بسیار ریز تولید می شوند. با افزایش دما، به دلیل انرژی سطحی نسبتاً زیاد این نانوذرات، پدیده تراکم (کلوخه ای شدن) در آن ها رخ می دهد. همچنین، به دلیل کاهش سطح آزاد این نانوذرات تولید شده، مقداری انرژی آزاد می شود که این انرژی به صورت قله ای گرمازا خود را نشان می دهد. همانند منحنی TG مربوط به نمونه C، که در شکل ۲ نشان داده شد، در شکل ۳ نیز مشاهده می شود که کاهش وزن در طی دو مرحله رخ می دهد. مرحله اول کاهش وزن با تبخیر آب باقی مانده در پیش ماده و همچنین حذف آب به دام افتاده و سایر گازهای محبوس آغاز می شود و تا دمای حدود ۳۵۰ درجه سلسیوس ادامه می یابد. در این مرحله، بیشترین کاهش وزن در بین نمونه ها مربوط به نمونه E است. با توجه به منحنی های TG، مرحله دوم کاهش وزن در محدوده دمایی ۴۶۰-۳۷۰ درجه سلسیوس رخ می دهد که مربوط به تجزیه نیترا تها و سایر ترکیبات آلی و همچنین تشکیل فریت اسپینل است. همان طور که مشاهده می شود، این مرحله از کاهش وزن با یک قله گرمای شدید در منحنی های DTA برای همه نمونه ها همراه است که تأیید می کند این واکنش ها با تجزیه مولکول های آلی باقی مانده همراه هستند.

همان گونه که مشاهده می شود، با افزودن عسل، اولین قله گرمازا در منحنی DTA بلندتر و گسترده تر می شود. در این مرحله، یک واکنش حالت جامد بین اکسیدهای آهن و کبالت با افزایش دما اتفاق می افتد که به تشکیل اسپینل های نانوذرات فریت کبالت منجر می شود. عسل به منزله عامل سوخت می تواند به افزایش مساحت قله گرمای احتراق در منحنی DTA بینجامد. بنابراین، در حضور عسل، شدت واکنش احتراق افزایش می یابد که این موضوع نشان می دهد عسل به منزله سوخت باعث تشدید حرارت آزاد شده در مرحله احتراق می شود. البته، گفتنی است که افزایش سطح زیر قله اول در منحنی های DTA با افزودن عسل تا نمونه C افزایش می یابد و پس از آن مجدداً کاهش می یابد. برای بررسی دلیل این موضوع به آزمون های تکمیلی نیاز است که در بخش های بعدی به آن پرداخته خواهد شد. از سوی دیگر، همان طور که در منحنی های TG نشان داده شده است، هیچ گونه کاهش وزنی در دماهای بالاتر از ۵۰۰ درجه سلسیوس مشاهده نمی شود که نشان می دهد نانوذرات خالص می توانند در دماهای بالاتر از این دما تشکیل شوند.

الگوهای پراش به دست آمده با الگوی استاندارد JCPDS مربوط به شبکه اسپینل مکعبی فریت کبالت، با شماره کارت ۰۶۴-۹۶-۵۹۱، تشکیل این شبکه در ذرات فریت کبالت تولید شده را به خوبی تأیید می‌کند. قله‌های شاخص به ترتیب در زوایای ۳۰، ۳۵، ۳۷، ۴۳، ۵۳، ۵۷ و ۶۳ درجه مشاهده می‌شوند که به ترتیب به صفحات بلوری (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) مربوط هستند. علاوه بر این، هیچ قله اضافی در این الگوها مشاهده نمی‌شود که این موضوع نشان می‌دهد نمونه‌های تولید شده خلوص فازی بالایی دارند. بنابراین، فاز خالص فریت کبالت می‌تواند در این دما تشکیل شود که مطابقت خوبی با نتایج به دست آمده از آزمون DTA-TG دارد.

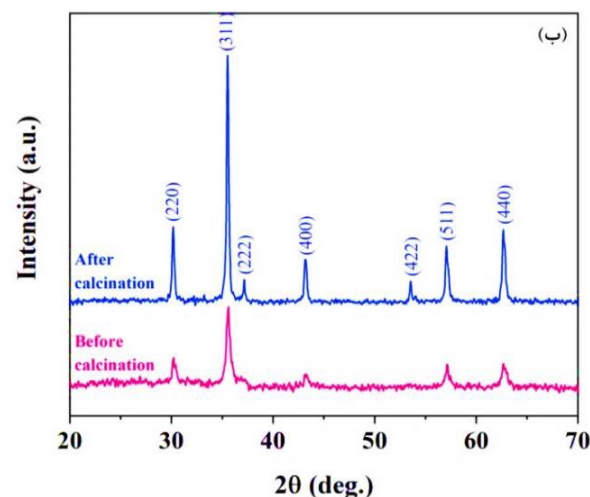
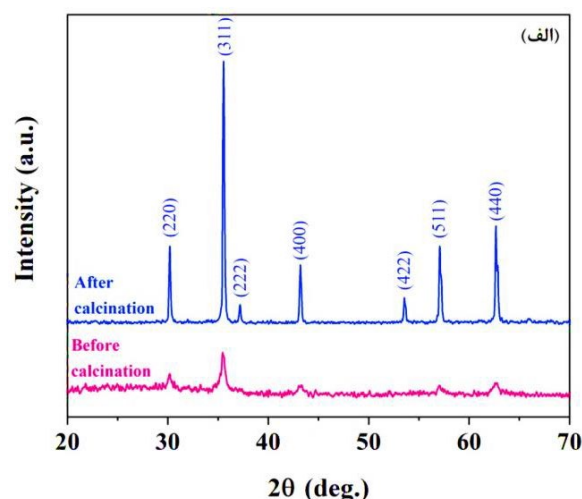


شکل ۵. الگوهای XRD نمونه‌های CoFe_2O_4 تولید شده در حضور مقادیر گوناگون عسل

با استفاده از موقعیت و پهنای قله پراش حداکثری که در این نمونه‌ها مربوط به صفحه (۳۱۱) است، میانگین اندازه بلورک‌های نانوذرات فریت کبالت تولید شده با استفاده از رابطه دبای شرر (رابطه ۱) قابل محاسبه هستند. همچنین، پارامتر شبکه و چگالی تئوری برای نانوذرات تولید شده به ترتیب با استفاده از روابط ۲ و ۳ محاسبه شدند. میانگین اندازه بلورک‌ها، چگالی تئوری و پارامتر شبکه برای کلیه نانوذرات تولید شده در جدول ۲ ارائه شده است.

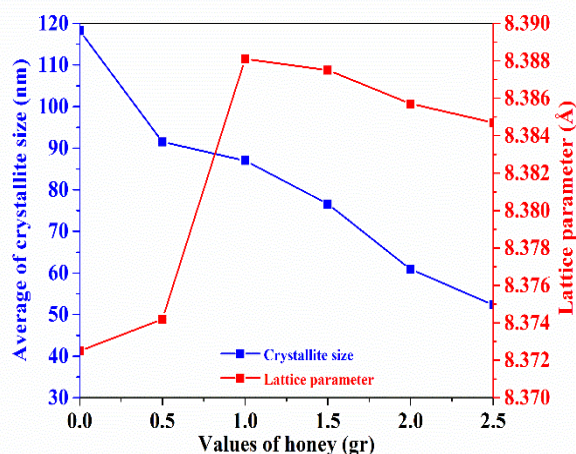
همان گونه که در نتایج ارائه شده در این جدول مشاهده می‌شود، با افزودن میزان عسل، اندازه بلورک‌ها به طور محسوسی کاهش می‌یابد، در حالی که چگالی نمونه‌ها، با افزودن عسل، تغییر محسوسی نمی‌کند. از سوی دیگر، پارامتر شبکه با افزودن عسل

به خوبی گویای این مطلب است. نکته مهم دیگر در خصوص این نمونه‌ها آن است که، در حضور مقادیر بالاتر عسل، شدت قله‌های مربوط به فاز فریت اسپینل تشکیل شده حتی قبل از مرحله پخت نیز افزایش می‌یابد که این موضوع نشان می‌دهد، در مرحله احتراق، عسل موجود مانند سوخت عمل می‌کند، به گونه‌ای که افزایش دمای احتراق کسر فاز فریت اسپینل متبلور شده را افزایش می‌دهد.



شکل ۴. بررسی تأثیر فرایند پخت در الگوهای XRD در حضور (الف) ۱ و (ب) ۲/۵ گرم عسل

به منظور بررسی تأثیر میزان عسل در مشخصه‌های ساختاری فاز فریت اسپینل تشکیل شده نمونه‌های تولید شده، در حضور مقادیر گوناگون عسل، توسط XRD آنالیز شدند که نتایج آن در شکل ۵ ارائه شده است. همان طور که در این شکل مشاهده می‌شود، در تمام نمونه‌ها، فاز فریت اسپینل به خوبی و با خلوص بالا تشکیل شده است. به عبارت دیگر، مطابقت خوب



شکل ۶. تغییرات میانگین اندازه بلورک‌ها و پارامتر شبکه برحسب میزان عسل افزودنی

۳-۳-۳- مشاهدات ریزساختاری

به‌منظور بررسی تأثیر حضور عسل در شکل ظاهری و اندازه نانوذرات تشکیل‌شده، در شکل ۷، تصاویر FESEM نمونه‌های A، B، D و F ارائه شده است. در این شکل، توزیع اندازه ذرات و همچنین شکل هندسی آن‌ها به‌خوبی مشاهده می‌شود. همان‌گونه که قبلاً اشاره شد، یکی از مهم‌ترین مزایای روش سل - ژل تولید نانوذرات با اندازه ذرات همگن است که این موضوع در نتایج ارائه‌شده در شکل ۷ به‌خوبی نشان داده می‌شود. همچنین، در تصاویر ارائه‌شده در شکل ۷، مشاهده می‌شود که افزودن عسل به‌شدت در شکل نانوذرات تولیدی تأثیرگذار است، به‌گونه‌ای که شکل نانوذرات از حالت چندوجهی در حضور ۰/۵ گرم عسل (شکل ۷-الف)) به حالت نیمه‌کروی در حضور ۱/۵ گرم عسل (شکل ۷-ب)) تبدیل می‌شوند و درنهایت با افزایش مقدار عسل به ۲/۵ گرم شکل نانوذرات تولیدشده به حالت کروی (شکل ۷-ج)) تغییر می‌کند. این تغییر می‌تواند ناشی از تغییر انرژی سطحی نانوذرات در حضور عسل باشد، به‌گونه‌ای که انرژی سطحی نانوذرات با افزودن عسل افزایش می‌یابد و در نتیجه شکل ذرات به شکلی هندسی با کمترین نسبت سطح به حجم (کروی شکل) انتقال می‌یابد.

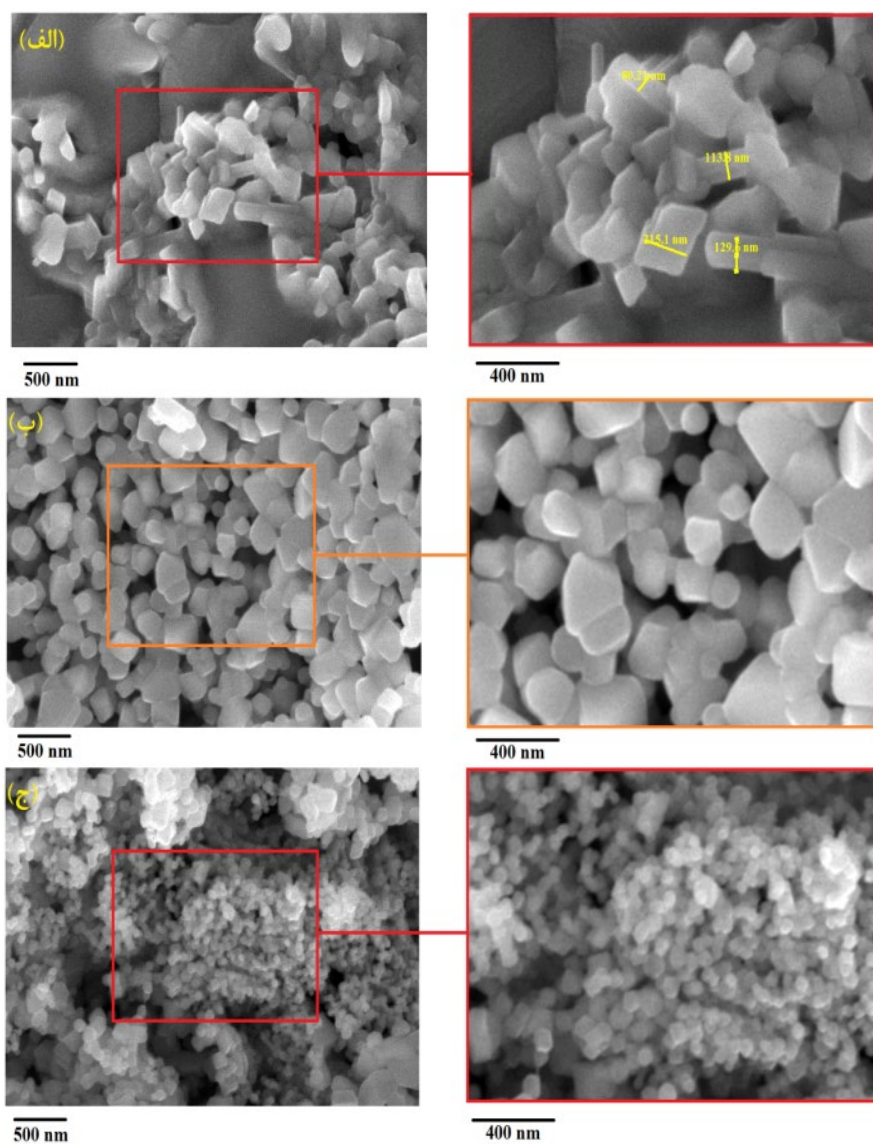
به‌منظور بررسی دقیق‌تر چگونگی توزیع اندازه ذرات در نمونه‌های گوناگون به‌طور میانگین ۵ تصویر از هر نمونه انتخاب و با استفاده از نرم‌افزار MIP بررسی شدند و نتایج حاصل از آن در شکل ۸ ارائه شد.

در ابتدا افزایش می‌یابد، ولی در ادامه با افزودن مقادیر بیشتر عسل این پارامتر مجدداً کاهش می‌یابد. به‌منظور تأیید اندازه بلورک‌ها و پارامتر شبکه نانوذرات تولیدشده، الگوهای XRD به‌دست‌آمده تحت آنالیز ریتولد نیز قرار گرفتند که جهت مقایسه نتایج آن نیز در جدول ۵ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، انطباق خوبی بین نتایج محاسبه‌شده با استفاده از روابط و آنالیز ریتولد برقرار است.

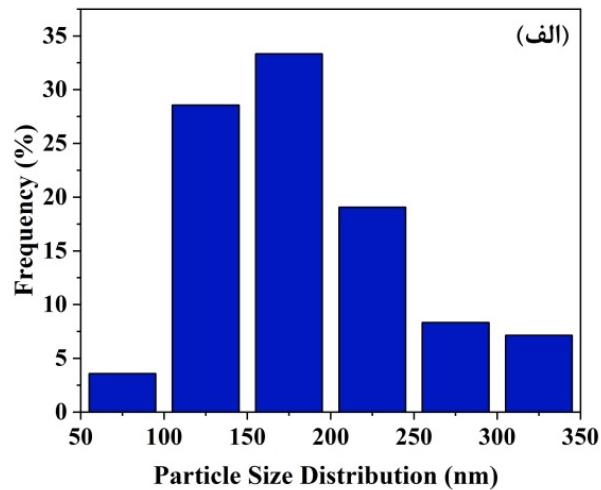
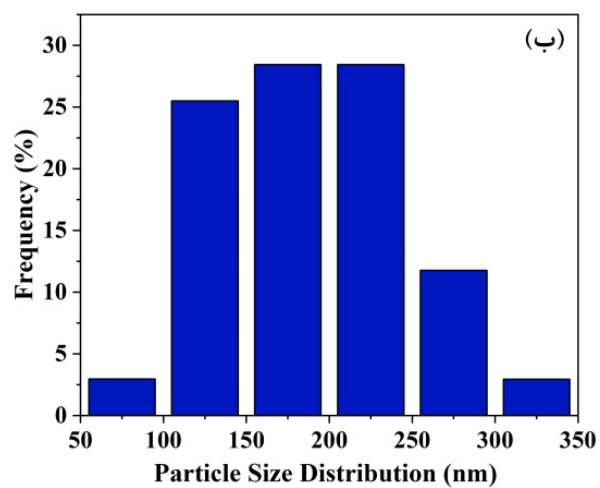
جدول ۲. پارامترهای ساختاری نانوذرات فریت کبالت تولیدشده

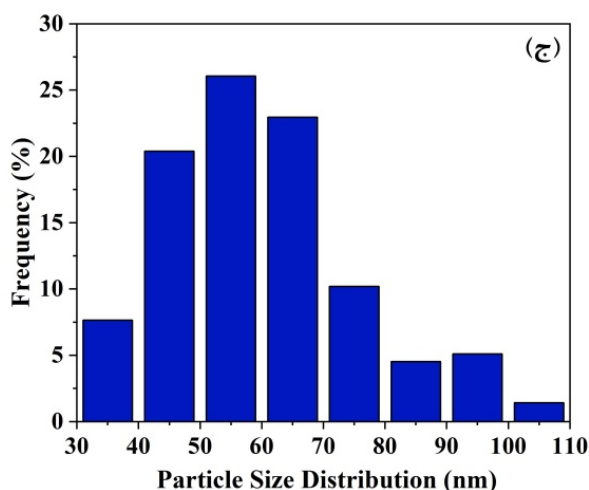
کد نمونه	اندازه بلورک (nm)		پارامتر شبکه		چگالی (g/cm ³)
	رابطه ۱	ریتولد	رابطه ۲	ریتولد	
A	۹۰/۱	۱۱۸/۲	۸/۳۶۶	۸/۳۷۲	۵/۳۱
B	۸۵/۶	۹۱/۵	۸/۳۷۰	۸/۳۸۴	۵/۲۹
C	۸۱/۷	۸۷/۰	۸/۳۷۸	۸/۳۸۸	۵/۲۸
D	۶۵/۸	۷۶/۶	۸/۳۷۷	۸/۳۸۷	۵/۲۸
E	۶۰/۹	۵۶/۲	۸/۳۷۴	۸/۳۸۵	۵/۲۸
F	۵۲/۳	۴۱/۸	۸/۳۷۲	۸/۳۸۴	۵/۲۹

در شکل ۶، تغییرات پارامتر شبکه و میانگین اندازه بلورک‌ها ارائه شده است. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، افزودن عسل میانگین اندازه بلورک‌ها را به‌شدت کاهش می‌دهد، به‌گونه‌ای که از حدود ۱۱۸ (در نمونه بدون عسل) به حدود ۴۲ نانومتر (برای نمونه حاوی ۲/۵ گرم عسل) تغییر می‌کند. وجود عسل به‌منزله عاملی تثبیت‌کننده و ژل‌ساز با ساختاری سه‌بعدی می‌تواند رشد نانوذرات را محدود کند. از سوی دیگر، با افزودن عسل، پارامتر شبکه تحت تأثیر تغییر توزیع کاتیون‌ها در ابتدا افزایش و پس از آن مجدداً کاهش می‌یابد. تغییر پارامتر شبکه و حجم سلول واحد با افزایش مقدار عسل می‌تواند به‌دلیل جایگزینی کاتیون‌های Co^{2+} با شعاع یونی بزرگ‌تر ($0.87 \text{ \AA}$) با کاتیون‌های Fe^{3+} با شعاع یونی کوچک‌تر ($0.64 \text{ \AA}$) باشد. به عبارت دیگر، جابه‌جایی جزئی یون‌های Fe^{3+} از سایت A به B همراه با انتقال متقابل تعداد معادل یون‌های Co^{2+} از سایت B به A می‌تواند در تغییر پارامتر شبکه تأثیرگذار باشد [۳۱].



شکل ۷. تصاویر FESEM از نانوذرات تولیدشده در نمونه‌های (الف) B، (ب) D و (ج) F نشان‌دهنده نحوه توزیع اندازه نانوذرات و شکل ظاهری آن‌ها است

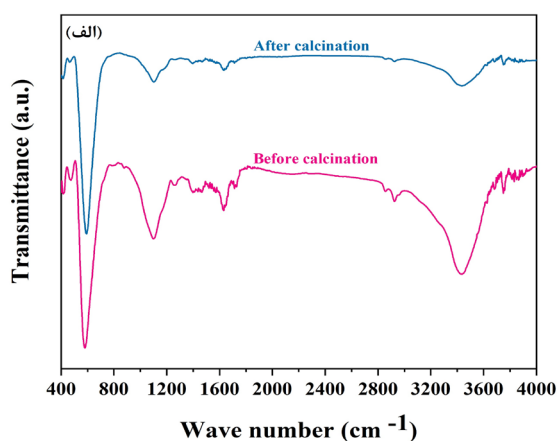




شکل ۸. نمودار ستونی توزیع اندازه ذرات برای نمونه‌های (الف) B، (ب) D و (ج) F

۳-۴- بررسی‌های FTIR

با هدف بررسی تغییر ساختار مولکولی در مرحله پخت و همچنین تأثیر حضور عسل در ساختار مولکولی محصولات، از آنالیز FTIR استفاده شد. شکل ۹ طیف‌های FTIR مربوط به دو نمونه C و F را که به ترتیب حاوی ۱ و ۲/۵ گرم عسل بودند، نشان می‌دهد. ارتعاشات باند جذبی اکسیژن-فلز در طول موج‌های پایین در هر دو نمونه به خوبی مشاهده می‌شود. درواقع، دو قله در محدوده طول موج‌های پایین $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ و $\sim 410-460 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش کششی باندهای فلز-اکسیژن بازمی‌گردد. کاتیون‌های فلزی در داخل شبکه فاز فریت اسپینل در دو موقعیت هشت‌وجهی و چهاروجهی قرار می‌گیرند که مشاهده این دو قله نیز به این موضوع ارتباط می‌یابد. درواقع، ارتعاش کششی در موقعیت‌های چهاروجهی از باندهای موجود در موقعیت‌های هشت‌وجهی بیشتر است و لذا طول موج جذب‌های متفاوتی را از خود نشان می‌دهند. در ادامه این بخش، ماهیت این دو باند بیشتر بررسی می‌شوند.



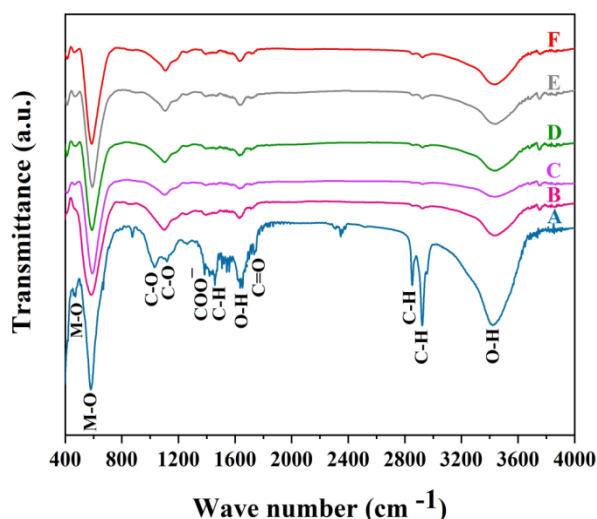
همچنین، نتایج حاصل از محاسبه میانگین اندازه ذرات برای این نمونه‌ها در جدول ۳ ارائه شده است. گفتنی است، به‌منظور مقایسه با نتایج حاصل از آنالیز ریتولد، میانگین اندازه نانوبلورک‌های محاسبه‌شده برای این نمونه‌ها توسط آنالیز ریتولد نیز در این جدول ارائه شده است. با توجه به نتایج ارائه‌شده در این جدول، به‌خوبی مشاهده می‌شود که اندازه نانوذرات و همچنین نانوبلورک‌ها با افزودن عسل هم‌زمان کاهش می‌یابند که این موضوع احتمال نظریه قفس توسط عوامل آلی موجود در عسل در طی مرحله ژل‌سازی را تقویت می‌کند.

علاوه بر این، همان‌طور که در نتایج ارائه‌شده در جدول ۳ مشاهده می‌شود، میانگین اندازه نانوذرات اندازه‌گیری‌شده توسط تصاویر FESEM از میانگین نانوبلورک‌های محاسبه‌شده با استفاده از الگوهای XRD به‌مراتب بزرگ‌تر است. ذکر این نکته مهم است که هر ذره با تجمع تعداد زیادی بلورک تشکیل می‌شود. لذا بدیهی است که مقادیر محاسبه‌شده برای نانوذرات با مقادیر به‌دست‌آمده برای نانوبلورک‌ها تفاوت داشته باشد.

جدول ۳. مقایسه متوسط اندازه نانوذرات به‌دست‌آمده با استفاده از تصاویر FESEM با اندازه نانوبلورک‌های محاسبه‌شده توسط آنالیز ریتولد

کد نمونه	میانگین اندازه نانوذرات (nm)	میانگین اندازه نانوبلورک‌ها (nm)
B	۱۸۸/۹	۹۱/۵
D	۱۸۴/۶	۷۶/۶
F	۶۱/۷	۴۱/۸

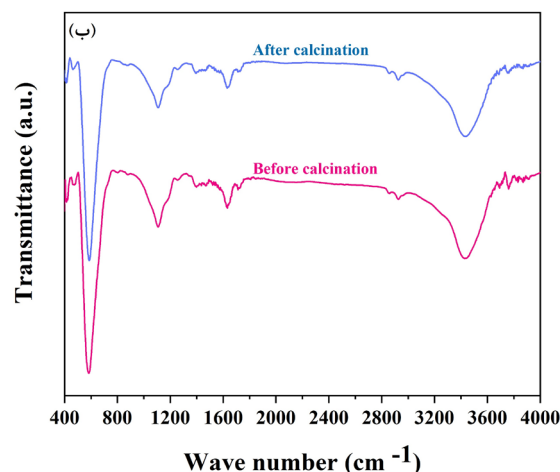
به پیوند بین یون‌های اکسیژن و کاتیون‌های آهن در موقعیت‌های چهاروجهی (Mtetra-O) در عدد موج 600 cm^{-1} مشاهده می‌شوند، درحالی‌که تأثیر ارتعاش پیوندها بین یون‌های اکسیژن و کاتیون‌های آهن در موقعیت‌های هشت‌وجهی (Mocta-O) در عدد موج 460 cm^{-1} قابل مشاهده است. همچنین، در محدوده عدد موج $410\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ قله مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای بین یون‌های اکسیژن و کاتیون‌های کبالت در فضاهای هشت‌وجهی مشاهده می‌شود [۳۳ و ۳۴]. ازاین‌رو، تشکیل پیوندهای بین فلز و اکسیژن (M-O) و در نتیجه تشکیل فاز فریت در تمام نمونه‌ها توسط این طیف‌ها تأیید می‌شود که با نتایج به‌دست‌آمده در بخش‌های قبلی همخوانی خوبی دارد.



شکل ۱۰. طیف FTIR از نانوذرات فریت کبالت تولیدشده در حضور مقادیر گوناگون عسل

ذکر این نکته مهم است که موقعیت دو قله مربوط به باندهای فلز - اکسیژن به‌نوعی بیانگر توزیع کاتیونی در فاز فریت اسپینل است و به‌واسطه بررسی تغییرات موقعیت آن‌ها می‌توان اطلاعات خوبی درخصوص نحوه تغییرات توزیع کاتیونی با افزودن عسل به دست آورد و در مقالات متعددی نیز این موضوع بررسی شده است [۳۵ و ۳۶]. ازاین‌رو، در جدول ۴، موقعیت مربوط به این دو قله در نمونه‌های گوناگون ارائه شده است.

در شکل ۱۱ نیز، منحنی تغییرات مربوط به موقعیت‌های پیوندهای فلز - اکسیژن در فضاهای چهاروجهی و هشت‌وجهی برحسب مقادیر مختلف عسل رسم شده است. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، با افزودن عسل، شدت موقعیت این

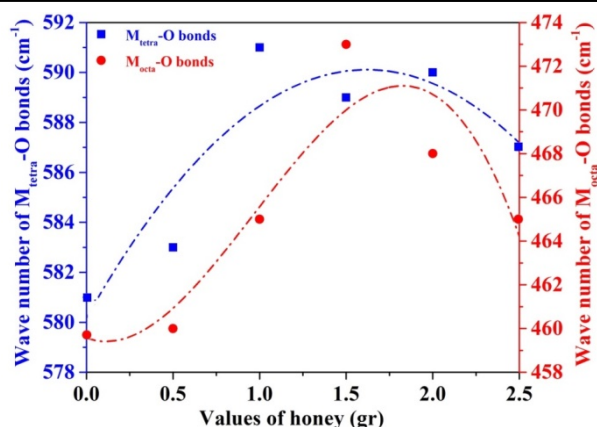


شکل ۹. مقایسه طیف FTIR نمونه‌های حاوی (الف) ۱ و (ب) ۲/۵ گرم عسل قبل و بعد از عملیات کلسینه‌کردن

نکته مهم دیگری که در شکل ۹ مشاهده می‌شود حضور باندهای مولکولی متعدد در نمونه‌های قبل از فرایند پخت است، درحالی‌که بیشتر آن‌ها بعد از انجام این فرایند حذف می‌شوند. درواقع، این باندها به پیوندهای آلی موجود در مواد مانند پیوندهای موجود در نیترات‌ها و اسید سیتریک بازمی‌گردند که بیشتر آن‌ها در حین فرایند پخت حذف می‌شوند، درحالی‌که شدت قله‌های مربوط به فلز - اکسیژن در هنگام فرایند پخت تغییر چندانی نمی‌کنند. این موضوع نشان می‌دهد که این باندها در پیش‌ماده‌ای که در نتیجه سوختن ژل حاصل شده است تشکیل شده‌اند. همچنین، مقایسه دو شکل ۹- (الف) و (ب) به‌خوبی نشان می‌دهد که با افزودن مقدار عسل، به میزان ۲/۵ گرم، حضور باندهای مربوط به پیوندهای آلی باقی‌مانده در محصولات پس از فرایند پخت افزایش می‌یابد. این موضوع اثبات می‌کند که افزودن بیش از حد عسل می‌تواند باعث افت کیفیت محصول نهایی شود.

به‌منظور بررسی تأثیر میزان عسل در محصولات تولیدشده، تمام نمونه‌ها بعد از مرحله پخت تحت آنالیز FTIR قرار گرفتند که در شکل ۱۰ نتایج حاصل از آن نشان داده شده است.

همان‌گونه که اشاره شد، طیف FTIR فریت‌های اسپینل از دو باند جذبی خاص در محدوده $600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ تشکیل می‌شود که به لرزش باند ترکیبات بین‌فلزی از جمله پیوند بین یون‌های اکسیژن و کاتیون‌های فلزی در موقعیت‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی مربوط است [۳۲]. ارتعاش‌های کششی مربوط



شکل ۱۱. منحنی تغییرات مربوط به موقعیت‌های پیوندهای فلز - اکسیژن در فضاهای چهاروجهی و هشت‌وجهی برحسب مقادیر گوناگون عسل

۳-۵- خواص مغناطیسی

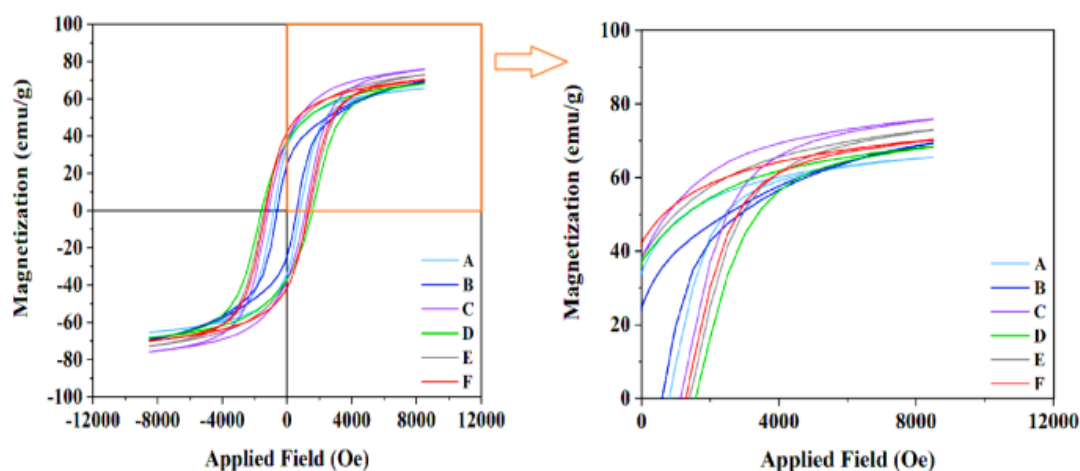
خواص مغناطیسی یک ماده مغناطیسی، علاوه بر ماهیت ذاتی آن ماده، تحت تأثیر عوامل دیگری مانند اندازه ذرات، چگالی عیوب ساختاری، نوع فرایند تولید و عوامل افزودنی است. در پژوهش حاضر، برای بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌ها و مشاهده رفتار مغناطیسی آن‌ها در حضور مقادیر گوناگونی از عسل، از آزمون VSM استفاده شد. در شکل ۱۲، منحنی‌های پسماند نمونه‌های تولیدشده در حضور مقادیر گوناگونی از عسل ارائه شده است. همچنین، مقادیر پارامترهای مغناطیسی شامل نیروی پسماندزاد مغناطیسی، مغناطش اشباع و مغناطش باقی‌مانده نیز، که از این منحنی‌ها استخراج شدند، در جدول ۵ ارائه شده است. همان‌طور که در منحنی‌های پسماند ارائه‌شده در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود، تمام نمونه‌ها رفتار فرومغناطیس از خود نشان می‌دهند و تنها تفاوت آن‌ها در مقادیر مشخصه‌های مغناطیسی است، به‌طوری که میزان M_s و H_c در آن‌ها به ترتیب در محدوده ۱۵۷۹-۶۰۹ اورستد و ۷۵/۸۰-۶۵/۵۴ emu/g تغییر می‌کنند. مقدار M_s از ۶۵/۵۴ emu/g در نمونه فاقد عسل به ۷۵/۸۰ emu/g در نمونه حاوی یک گرم افزایش می‌یابد، درحالی‌که این پارامتر با افزودن مقادیر بیشتری از عسل کاهش چشمگیری می‌یابد. این افزایش در M_s با افزودن عسل را می‌توان به قراردادن یون‌هایی با گشتاور مغناطیسی بزرگ به جای یون‌هایی با گشتاور مغناطیسی کوچک در موقعیت‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی نسبت داد. به عبارت دیگر، ترجیح توزیع کاتیون‌های فلزی در نمونه‌ها می‌تواند عامل اصلی تغییر

دو قله تغییر می‌کند، به‌گونه‌ای که در ابتدا، با افزودن عسل، هر دو موقعیت به سمت عدد موج‌های بالاتر منتقل می‌شوند و سپس، با افزودن مقادیر بیشتر این عامل افزودنی، مجدداً عدد موج مربوط به قله‌ها کاهش می‌یابد. در طیف FTIR ارائه‌شده در شکل ۱۰، علاوه بر قله‌های مربوط به پیوندهای فلز - اکسیژن، قله‌های دیگری نیز مشاهده می‌شود. برای مثال، دو قله پهن در عدد موج $3400 \sim$ و $1630 \sim \text{cm}^{-1}$ به ترتیب به حالت‌های کششی و خمشی مولکول‌های آب اختصاص داده می‌شود [۳۷]. قله‌های واقع‌شده در عدد موج‌های ۱۴۵۰، ۲۸۵۰ و $2900 \sim \text{cm}^{-1}$ به ترتیب نشان‌دهنده خمش، ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های CH_2 هستند [۳۸]. همان‌طور که نشان داده شده است، با افزودن عسل، شدت قله‌های مربوط به این گروه‌های عاملی به شدت کاهش یافته است. همچنین، حالت‌های ارتعاش گروه کربوکسیلات (COO^-) در محدوده طول موج‌های ۱۱۰۰، ۱۲۵۰ و $1730 \sim \text{cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود که به ترتیب به خمش و کشش ارتعاشی C-O و کشش پیوند C=O ارتباط دارد [۳۹ و ۴۰]. از سوی دیگر، قله‌های مشاهده شده در عدد موج‌های ۱۳۸۰ و $1730 \sim \text{cm}^{-1}$ ممکن است به ترتیب نشان‌دهنده گروه‌های COO^- متقارن و نامتقارن سیتریک اسید باشند. علاوه بر این، یک باند منفرد در نمونه A در $1020 \sim \text{cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود که می‌تواند مربوط به ارتعاش کششی C-O از گروه‌های کربوکسیلات یا استر باشد.

جدول ۴. موقعیت‌های مربوط به پیوندهای فلز - اکسیژن در فضاهای چهاروجهی و هشت‌وجهی در حضور مقادیر گوناگون عسل

کد نمونه	عدد موج مربوط به فضای قرارگیری کاتیون‌های آهن (cm^{-1})	
	چهاروجهی	هشت‌وجهی
A	۵۸۱	۴۶۰
B	۵۸۳	۴۶۰
C	۵۹۱	۴۶۵
D	۵۸۹	۴۷۳
E	۵۹۰	۴۶۸
F	۵۸۷	۴۶۵

مغناطیسی تأثیرگذار است. گفتنی است که در نانوذرات مغناطیسی در مقایسه با نمونه حجیم مغناطش اشباع کمتر است که دلیل اصلی آن افزایش نسبت تعداد اتم‌های سطحی به حجمی است. مغناطش اشباع به دست آمده در این مطالعه مطلوب‌تر از سایر مطالعه‌های قبلی است و این موضوع نشان می‌دهد که حضور عسل نقش مثبتی در این زمینه ایفا می‌کند.



شکل ۱۲. منحنی‌های پسماند نمونه‌های تولید شده در حضور مقادیر گوناگونی از عسل

جدول ۵. پارامترهای مغناطیسی نانوذرات فریت کبالت استخراج شده

از منحنی‌های پسماند

کد نمونه	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
A	۶۵/۵۴	۳۳/۹۷	۸۲۰/۴۷
B	۶۹/۴۶	۲۴/۴۴	۶۰۹/۳۵
C	۷۵/۸۰	۳۷/۶۹	۱۱۵۶/۴۲
D	۶۸/۴۲	۳۶/۹۷	۱۵۷۹/۴۱
E	۷۲/۸۷	۳۸/۰۰	۱۴۱۰/۸۷
F	۷۰/۱۰	۴۲/۱۲	۱۳۱۰/۹۸

جدول ۶. مقایسه نتایج به دست آمده در این پژوهش با سایر

پژوهش‌های قبلی

عامل/عوامل افزودنی	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	مرجع
آگارز	۷۱-۶۷	۹۹۸-۱۰۷۶	[۲۶]
سرکه سیب	۵۹-۴۶	۸۲۶-۱۰۳۸	[۲۵]
نشاسته سیب‌زمینی	۶۵	۴۷	[۴۱]
پلی‌وینیل الکل	۹۶-۷۸	۹۶۱-۱۱۱۴	[۴۲]
پلی‌اتیلن گلیکول، اوره	۵۸-۵۱	۳۱۱-۲۱۱	[۴۳]
اتیلن گلیکول و آگارز	۷۲-۶۱	۱۱۳۳-۱۲۸۸	[۳۴]
عسل	۷۲-۶۵	۱۵۸۰-۶۰۹	پژوهش حاضر

این پارامتر در نظر گرفته شود. البته، باید در نظر داشت که کرنش شبکه و هرگونه بی‌نظمی ساختاری دیگر نیز می‌تواند باعث کاهش این پارامتر مغناطیسی شود. همچنین، کاهش اندازه دانه‌ها و در نتیجه افزایش نسبت تعداد اتم‌های سطحی به حجمی نیز می‌تواند به کاهش این پارامتر مغناطیسی منجر شود. آنچه مسلم است این است که مجموعه‌ای از عوامل گوناگون در این پارامتر

از سوی دیگر، H_c به منزله یک خاصیت مغناطیسی مهم، از خواص ساختاری متنوعی از قبیل اندازه بلورک‌ها، ساختار حوزه‌های مغناطیسی، کرنش شبکه و ناهمسانگردی بلوری تأثیر می‌پذیرد. افزون بر این، اندازه بلورک‌ها/دانه‌ها یکی از مؤثرترین پارامترهای تأثیرگذار در H_c شناخته می‌شود. به طور کلی، با کاهش اندازه بلورک‌ها/دانه‌ها، H_c افزایش می‌یابد. نتایج بررسی‌های ساختاری و ریزساختاری به خوبی نشان داد که با افزایش میزان عسل، به ترتیب، اندازه نانوبلورک‌ها و دانه‌ها کاهش می‌یابد و در نتیجه انتظار می‌رود نیروی پسماندزاد مغناطیسی نیز افزایش یابد. همان‌گونه که در جدول ۵ مشاهده می‌شود، با افزودن عسل و کاهش اندازه دانه‌ها/بلورک‌ها، نیروی پسماندزاد مغناطیسی به طور کلی افزایش می‌یابد، هرچند این پارامتر در دو نمونه E و F کاهش جزئی پیدا می‌کند.

همچنین، خواص مغناطیسی نانوذرات فریت کبالت تولید شده در این پژوهش با سایر پژوهش‌ها در جدول ۶ مقایسه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، خواص به دست آمده در این پژوهش در مقایسه با سایر پژوهش‌های قبلی به مراتب شرایط مطلوب‌تری دارد.

۴- نتیجه‌گیری

مراجع

1. Routray, K. L., Saha, S., Behera, D., "Green synthesis approach for nano sized CoFe_2O_4 through aloe vera mediated sol-gel auto combustion method for high frequency devices", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 224, (2018), 29-35. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.11.073>
2. Mammo, T. W., Kumari, C. V., Margarette, S. J., Ramakrishna, A., Vemuri, R., Shankar Rao, Y. B., Vijaya Prasad, K. L., Ramakrishna, Y., Murali, N., "Synthesis, structural, dielectric and magnetic properties of cobalt ferrite nanomaterial prepared by sol-gel autocombustion technique", *Physics B Condensed Matter*, Vol. 581, (2020), 411769. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411769>
3. Yáñez-Vilar, S., Sánchez-Andújar, M., Gómez-Aguirre, C., Mira, J., Señaris-Rodríguez, M. A., Castro-García, S., "A simple solvothermal synthesis of MFe_2O_4 (M=Mn, Co and Ni) nanoparticles", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 182, No. 10, (2009), 2685-2690. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.07.028>
4. Vinosha, P. A., Manikandan, A., Preetha, A. C., Dinesh, A., Slimani, Y., Almessiere, M. A., Baykal, A., Xavier, B., Nirmala, G. F., "Review on recent advances of synthesis, magnetic properties, and water treatment applications of cobalt ferrite nanoparticles and nanocomposites", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 34, No. 4, (2021), 995-1018. <https://doi.org/10.1007/s10948-021-05854-6>
5. Amiri, S., Shokrollahi, H., "The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 33, No. 1, (2013) 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.09.003>
6. Amirabadizadeh, A., Salighe, Z., Sarhaddi, R., Lotfollahi, Z., "Synthesis of ferrofluids based on cobalt ferrite nanoparticles: Influence of reaction time on structural, morphological and magnetic properties", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 434, (2017), 78-85. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.03.023>
7. Al-Anazi, A., Abdelraheem, W. H., Han, C., Nadagouda, M. N., Sygellou, L., Arfanis, M. K., Falaras, P., Sharma, V. K., Dionysiou, D. D., "Cobalt ferrite nanoparticles with controlled composition- peroxymonosulfate mediated degradation of 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 221, (2018), 266-279. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.054>
8. Ghosh, B. K., Moitra, D., Chandel, M., Lulla, H., Ghosh, N. N., "Ag nanoparticle immobilized mesoporous TiO_2 -cobalt ferrite nanocatalyst: A highly active, versatile, magnetically separable and reusable catalyst", *Materials Research Bulletin*, Vol. 94, (2017), 361-370. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.06.015>
9. Falsafi, F., Hashemi, B., Mirzaei, A., Fazio, E., Neri, F., Donato, N., Leonardi, S. G., Neri, G., "Sm-doped cobalt ferrite nanoparticles: A novel sensing material for conductometric hydrogen leak sensor", *Ceramics International*, Vol. 43, No. 1, (2017), 1029-1037. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.035>
10. Joshi, S., Kamble, V. B., Kumar, M., Umarji, A. M., Srivastava, G., "Nickel substitution induced effects on gas sensing properties of cobalt ferrite nanoparticles", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 654, (2016), 460-466. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.119>
11. Jassal, V., Shanker, U., Shankar, S., "Synthesis, characterization and applications of nano-structured metal hexacyanoferrates: A review", *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, Vol. 2, No. 128, (2015), 2. <https://doi.org/10.41722380-2391.1000128>
12. Vamvakidis, K., Mourdikoudis, S., Makridis, A., Paulidou, E., Angelakeris, M., Dendrinos-Samara, C., "Magnetic hyperthermia efficiency and MRI contrast sensitivity of colloidal soft/hard ferrite nanoclusters", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 511, (2018), 101-109. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.10.001>
13. Shahbahrami, B., Rabiee, S. M., Shidpoor, R., "An overview of cobalt ferrite core-shell nanoparticles for magnetic hyperthermia applications", *Advanced Ceramics Progress*, Vol. 6, No. 1, (2020), 1-15. <https://doi.org/10.30501/acp.2020.105923>
14. Safi, R., Ghasemi, A., Shoja-Razavi, R., Tavousi, M., "The role of pH on the particle size and magnetic consequence of cobalt ferrite",

در این پژوهش، تأثیر حضور عسل در نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت تولیدشده به روش سل - ژل احتراقی بررسی شد که از مهم‌ترین نتایج این پژوهش می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- در حضور عسل، فاز فریت اسپینل با خلوص بالا و بدون حضور هیچ‌گونه ناخالصی تولید شد و عسل به‌منزله یک عامل پایدارکننده ژلی نقش‌آفرینی کرد، به‌گونه‌ای که ساختار سه‌بعدی مولکول‌های آلی موجود در این ماده طبیعی با ایجاد قفس‌هایی مانع از رشد هسته‌های اولیه شد و از این‌رو، با افزودن این عامل، اندازه نانوذرات تولیدشده کاهش چشمگیری یافت.
- بررسی‌های ریزساختاری انجام‌شده نشان داد که انرژی سطحی نانوذرات تولیدشده با افزودن عسل تغییر می‌کند و، متناسب با آن، نانوذراتی با شکل ظاهری متفاوت نیز تولید می‌شود. حضور این عامل، با افزایش انرژی سطحی، نانوذرات را افزایش داد و لذا شکل ظاهری آن‌ها به حالت کروی متمایل شد.
- همچنین، عسل نقش سوخت را نیز در هنگام فرایند پخت ایفا کرد. در حضور این عامل، حرارت تولیدشده در حین فرایند پخت افزایش یافت. این موضوع باعث کاهش شدت قله‌های FTIR مربوط به گروه‌های عاملی آلی باقی‌مانده پس از فرایند پخت شد.
- کاهش اندازه نانوذرات فریت کبالت تولیدشده در نتیجه افزودن عسل باعث افزایش نیروی پسماندزدای مغناطیسی شد، به‌گونه‌ای که در حضور تنها ۱/۵ گرم عسل این پارامتر مغناطیسی به حدود ۱۵۸۰ اورستد افزایش یافت.
- همچنین، کاهش شدت حضور گروه‌های عاملی آلی در نتیجه حضور عسل باعث افزایش نسبی مغناطش اشباع در فریت کبالت شد. در حضور یک گرم عسل، این پارامتر مغناطیسی به حدود ۷۵/۸۰ emu/g افزایش پیدا کرد.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از دانشگاه یزد و به‌طور خاص آزمایشگاه سنتز مواد پیشرفته این دانشگاه به‌دلیل فراهم‌آوردن امکانات لازم برای انجام این پروژه تشکر به عمل می‌آورند.

- Science*, Vol. 514, (2018), 723-732. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.12.083>
29. Jaafari, Z., Seifoddini, A., Hasani, S., Rezaei-Shahreza, P., "Kinetic analysis of crystallization process in $[(\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_{77}\text{Mo}_5\text{P}_9\text{C}_{7.5}\text{B}_{1.5}]_{100-x}\text{Cu}_x$ ($x = 0.1$ at.%) BMG", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 134, No. 3, (2018), 1565-1574. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7372-y>
 30. Imanipour, P., Hasani, S., Seifoddini, A., Farnia, A., Karimabadi, F., Jahanbani-Ardakani, K., Davar, F., "The possibility of vanadium substitution on Co lattice sites in CoFe_2O_4 synthesized by sol-gel autocombustion method", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 95, No. 1, (2020), 157-167. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05316-w>
 31. Yadav, R. S., Havlica, J., Kuřitka, I., Kozakova, Z., Palou, M., Bartoničková, E., Boháč, M., Frajkorová, F., Masilko, J., Kalina, L., Hajdúchová, M., Enev, V., Wasserbauer, J., "Magnetic properties of dysprosium-doped cobalt ferrite nanoparticles synthesized by starch-assisted sol-gel auto-combustion method", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 28, No. 7, (2015), 2097-2107. <https://doi.org/10.1007/s10948-015-3009-6>
 32. Samoilă, P., Cojocaru, C., Sacarescu, L., Dorneanu, P. P., Domocos, A. A., Rotaru, A., "Remarkable catalytic properties of rare-earth doped nickel ferrites synthesized by sol-gel autocombustion with maleic acid as fuel for CWPO of dyes", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 202, (2017), 21-32. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.012>
 33. Dippong, T., Levei, E. A., Cadar, O., Deac, I. G., Diamandescu, L., Barbu-Tudoran, L., "Effect of nickel content on structural, morphological and magnetic properties of $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 786, (2019), 330-340. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.363>
 34. Hashemi, S. M., Hasani, S., Ardakani, K. J., Davar, F., "The effect of simultaneous addition of ethylene glycol and agarose on the structural and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles prepared by the sol-gel auto-combustion method", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 492, (2019), 165714. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165714>
 35. Amaliya, A. P., Anand, S., Pauline, S., "Investigation on structural, electrical and magnetic properties of titanium substituted cobalt ferrite nanocrystallites", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 467, (2018), 14-28. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.07.058>
 36. Ali, M. B., El Maalam, K., El Moussaoui, H., Mounkachi, O., Hamedoun, M., Masrour, R., Hlil, E. K., Benyoussef, A., "Effect of zinc concentration on the structural and magnetic properties of mixed Co-Zn ferrites nanoparticles synthesized by sol/gel method", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 398, (2016), 20-25. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.08.097>
 37. Lynda, I., Durka, M., Dinesh, A., Manikandan, A., Jaganathan, S. K., Baykal, A., Antony, S. A., "Enhanced magneto-optical and photocatalytic properties of ferromagnetic $\text{Mg}_{1-y}\text{Ni}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.0 \leq y \leq 1.0$) spinel nano-ferrites", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 31, No. 11, (2018), 3637-3647. <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4623-x>
 38. Mirzaee, S., Shayesteh, S. F., Mahdavi, S., "Anisotropy investigation of cobalt ferrite nanoparticles embedded in polyvinyl alcohol matrix: A Monte Carlo study", *Polymer*, Vol. 55, No. 16, (2014), 3713-3719. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.06.039>
 39. Saravanakumar, B., Rani, B. J., Ravi, G., Thambidurai, M., Yuvakkumar, R., Yuvakkumar, "Reducing agent (NaBH_4) dependent structure, morphology and magnetic properties of nickel ferrite (NiFe_2O_4) nanorods", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 428, (2016), 78-85. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.12.017>
 40. Gharagozlu, M., "Synthesis, characterization and influence of calcination temperature on magnetic properties of nanocrystalline spinel Co-ferrite prepared by polymeric precursor method", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 486, No. 1-2, (2009), 660-665. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.07.025>
 41. Yadav, R. S., Havlica, J., Hnatko, M., Šajgalík, P., Alexander, C., Palou, M., Bartoničková, E., Boháč, M., Frajkorová, F., Masilko, J., Zmrzlý, M., Kalina, L., Hajdúchová, M., Enev, V., "Magnetic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrite nanoparticles synthesized by starch-assisted sol-gel autocombustion method and its ball milling", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 396, (2015), 288-294. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.08.022>
 15. Avazpour, L., Toroghinejad, M. R., Shokrollahi, H., "Synthesis of single-phase cobalt ferrite nanoparticles via a novel EDTA/EG precursor-based route and their magnetic properties", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 637, (2015), 497-503. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.041>
 16. Ngo, T. P. H., Le, T. K., "Polyethylene glycol-assisted sol-gel synthesis of magnetic CoFe_2O_4 powder as photo-fenton catalysts in the presence of oxalic acid", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 88, No. 1, (2018), 211-219. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4783-y>
 17. Nikmanesh, H., Eshraghi, M., "Cation distribution, magnetic and structural properties of $\text{CoCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$: Effect of calcination temperature and chromium substitution", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 471, (2019), 294-303. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.09.102>
 18. Imanipour, P., Hasani, S., Seifoddini, A., Farnia, A., Karimabadi, F., Jahanbani-Ardakani, K., Davar, F., "The possibility of vanadium substitution on Co lattice sites in CoFe_2O_4 synthesized by sol-gel auto combustion method", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 95, No. 1, (2020), 157-167. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05316-w>
 19. Shobana, M. K., Kwon, H., Choe, H., "Structural studies on the yttrium-doped cobalt ferrite powders synthesized by sol-gel combustion method", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 324, No. 14, (2012), 2245-2248. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.02.110>
 20. Imanipour, P., Hasani, S., Seifoddini, A., Nabielek, M., "Synthesis and characterization of zinc and vanadium co-substituted CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized by using the sol-gel auto-combustion method", *Nanomaterials*, Vol. 12, No. 5, (2022), 752. <https://doi.org/10.3390/nano12050752>
 21. Topkaya, R., Kurtan, U., Junejo, Y., Baykal, A., "Sol-gel auto combustion synthesis of CoFe_2O_4 /1-methyl-2-pyrrolidone nanocomposite with ethylene glycol: Its magnetic characterization", *Materials Research Bulletin*, Vol. 48, No. 9, (2013), 3247-3253. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.04.071>
 22. Sivakumar, M., Kanagesan, S., Suresh Babu, R., Jesurani, S., Velmurugan, R., Thirupathi, C., Kalaivani, T., "Synthesis of CoFe_2O_4 powder via PVA assisted sol-gel process", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 23, No. 5, (2012), 1045-1049. <https://doi.org/10.1007/s10854-011-0545-0>
 23. Sumathi, S., Nehru, M., "Synthesis, characterization, and influence of fuel on dielectric and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 29, No. 9, (2016), 1317-1323. <https://doi.org/10.1007/s10948-016-3416-3>
 24. Sun, J., Wang, Z., Wang, Y., Zhu, Y., Shen, T., Pang, L., Wei, K., Li, F., "Synthesis of the nanocrystalline CoFe_2O_4 ferrite thin films by a novel sol-gel method using glucose as an additional agent", *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 177, No. 2, (2012), 269-273. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.12.017>
 25. Afshari, M., Rouhani Isfahani, A. R., Hasani, S., Davar, F., Jahanbani Ardakani, K., "Effect of apple cider vinegar agent on the microstructure, phase evolution, and magnetic properties of CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 16, No. 4, (2019) 1612-1621. <https://doi.org/10.1111/ijac.13224>
 26. Rouhani, A. R., Esmaeil-Khanian, A. H., Davar, F., Hasani, S., "The effect of agarose content on the morphology, phase evolution, and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles prepared by sol-gel autocombustion method", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 15, No. 3, (2018), 758-765. <https://doi.org/10.1111/ijac.12832>
 27. Ahmadi, R., Siefoddini, A., Hasany, M., Hasani, S., "Cobalt ferrite nanoparticles synthesis by sol-gel auto-combustion method in the presence of agarose: a non-isothermal kinetic analysis", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, (2022), 1-4. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11391-8>
 28. Ansari, F., Sobhani, A., Salavati-Niasari, M., "Simple sol-gel synthesis and characterization of new $\text{CoTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite by using liquid glucose, maltose and starch as fuel, capping and reducing agents", *Journal of Colloid and Interface*

-
43. Prabhakaran, T., Mangalaraja, R. V., Denardin, J. C., Varaprasad, K., "The effect of capping agents on the structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 29, No. 14, (2018), 11774-11782. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9276-9>
42. Sivakumar, M., Kanagesan, S., Chinnaraj, K., Suresh Babu, R., Nithiyanantham, S., "Synthesis, characterization and effects of citric acid and PVA on magnetic properties of CoFe_2O_4 ", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 23, (2013), 439-445. <https://doi.org/10.1007/s10904-012-9801-x>



Original Research Article - Extended Abstract

Enhancing the Luminosity of Two-Dimensional Organic-Inorganic Hybrids with Coating by Gold and Platinum Thin Films at Low Temperatures

Zohreh Abbaskhani¹, Soghra Mirershadi^{2*}, Farhad Sattari³¹ M. Sc., Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Ardabil, Iran² Associate Professor, Department of Engineering Sciences, Faculty of Advanced Technologies, University of Mohaghegh Ardabili, Namin, Ardabil, Iran³ Associate Professor, Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Ardabil, Iran*Corresponding Author's Email: s.mirershadi@uma.ac.ir (S. Mirershadi)**Paper History:**

Received: 2022-10-10

Revised in revised form: 2022-12-07

Scientific Accepted: 2022-12-20

Keywords:Two-Dimensional Organic-Inorganic Hybrid,
Luminescence,
Gold and Platinum Thin Film,
Low Temperature

Abstract In this paper, two-dimensional organic-inorganic hybrid structures with the general formulas of $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ and $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ as the luminescent materials are experimentally investigated. The luminosity properties of these organic-inorganic hybrid structures are also examined in the absence and presence of coating with thin layers of gold and platinum of 20 nm in thickness at different temperatures ranging from the room temperature to about 106 K under excitation by a light source with the wavelength of approximately 400 nm. According to the observations, illumination in the case of the $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ structure at 120 K can be enhanced by 12.9 times the illumination at room temperature. In addition, illumination in the case of the $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ structure coated with a 20 nm thick platinum layer at 173 K can be enhanced 12.2 times the illumination at room temperature. These results suggest that two-dimensional organic-inorganic hybrid structures (especially $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ and $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ structures) can be useful for the design of novel electronics and optoelectronics devices.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.364404.1247>URL: https://www.jamt.ir/article_169645.html

1. INTRODUCTION

Organolead-halide-perovskites are the most promising next-generation solar cell materials owing to their superior properties such as broad spectral absorption range, high absorption coefficient, high carrier mobility, long diffusion length, and relatively long carrier lifetime, to name a few [1]. However, up to now, the instability of the Organolead-halide-perovskites against moisture, heat, and ultraviolet exposure have remained the major obstacles in the commercialization of this technology [2]. To date, remarkable efforts have been made to improve the weak stability of devices made of perovskite materials [3]. One of the effective strategies for the stability enhancement with regard to the ambient environment is that of lowering the dimensionality of the perovskites from the 3D to 2D [4]. For this purpose, replacing the widely used methylammonium cation with long-chain organic cations in the perovskite crystal is an effective method to enhance the intrinsic stability of the perovskite materials. The general formula for the 2D layered perovskite materials is $(\text{RNH}_3)_2\text{A}_{n-1}\text{M}_n\text{X}_{3n+1}$, where RNH_3 is a primary aliphatic or aromatic alkylammonium cation, A a monovalent organic cation, M a divalent metal, and X a halide anion. It should be noted that Phenethylamine (PEA) was first used as a large-chain organic cation to improve the device stability. Layered perovskites possess a system of

multiple quantum wells in which the organic cations and inorganic layers act as the barriers and wells, respectively. Typically, in contrast to the metal halide, the organic cation has a low dielectric constant. More importantly, confining the halide perovskites in a 2D geometry provides opportunities to further tune the band gap, transport properties, charge carrier dynamics, chemical stability, etc. [5]. The current study introduced a novel 2D Layered Organic-Inorganic hybrids as a very promising emitter with good efficiency and excellent photostability to be used as luminophore. First, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ and $(\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$, as the 2D layered hybrids, were synthesized through a facile solvothermal method (abbreviated as $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ and $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$). Then, the plasmonic effect of gold and platinum nanoparticles on the luminosity enhancement of 2D layered hybrids was evaluated, and the relationship between the enhancement factor and temperature reduction was studied.

2. MATERIALS AND METHODS

2D layered organic-inorganic hybrids precursor with different organic cations ($(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ and $(\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$) were prepared using solution chemistry method. Generally, the synthesis process has two steps: synthesis of the ammonium salts and preparation of the organic-inorganic hybrid solution. To

Please cite this article as: Abbaskhani, Z., Mirershadi, S., Sattari, F., "Enhancing the luminosity of two-dimensional organic-inorganic hybrids with coating by gold and platinum thin films at low temperatures", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 4, (2023), 19-29. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.364404.1247>).



be specific, $C_4H_9NH_3I$ was first prepared by the reaction of Butylamine ($C_4H_9NH_2$, 99.5 %, Sigma Aldrich) with a stoichiometric amount of hydroiodic (HI, 57 %, Merck) - aqueous solution in a chilled glass bottle at 0 °C to remove the reaction heat. In this step, the $C_4H_9NH_3I$ ammonium salt is mixed with lead halide PbI_2 in the stoichiometric amount 6:1. All materials were used without any further purification. Each product was kept for 24 h at room temperature on a watch glass. Once the reactions were complete, the products were dried in a vacuum box at 70 °C for 4 h. Other 2D layered organic-inorganic hybrids, $(C_6H_5(CH_2)_2NH_3)_2PbI_4$ were synthesized using a similar process as that for $(C_4H_9NH_3)_2PbI_4$, except for Phenethylamine ($C_6H_5(CH_2)_2NH_2$, 99 %, Sigma Aldrich) was used as the organic cation instead of Butylamine.

In the next step, a thin luminescent film was fabricated by dispersing the 2D layered organic-inorganic hybrids as the fluorophore in a Dimethyl sulfoxide (DMSO, Merck). Followed by the evaporation of the solvent, a thin layer was deposited on a 35×15 mm glass substrate using the doctor blade technique. Next, layers of gold and platinum with the thickness of 20 nm were created by sputtering on the thin layers of 2D organic-inorganic hybrid materials studied in this research. Moreover, temperature-dependent photoluminescence spectra are obtained using a 400 nm laser diode, and a fiber spectrometer model Aurora 4000 is used for spectra

detection. To cool down the hybrid and control its temperature, liquid nitrogen is used.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 compares the typical X-Ray Diffraction (XRD) patterns of $(C_4H_9NH_3)_2PbI_4$ and $(C_6H_5(CH_2)_2NH_3)_2PbI_4$ hybrids (abbreviated as $(BA)_2PbI_4$ and $(PEA)_2PbI_4$). The plate-like 'layered' organic-inorganic hybrids were confirmed, by the XRD pattern, to be a 2D layered hybrid that was formed due to the incorporation of the BA or PEA cations into the precursor solutions. The crystal structure of the obtained 2D hybrids was also investigated, and the peaks were attributed to the scattering from (002), (004), (006), (008), (0010), and (0012) crystal planes of the 2D layered Organic-Inorganic hybrids [6].

The SEM micrographs of the $(BA)_2PbI_4$ 2D layered organic-inorganic hybrids are illustrated in Figure 2, showing a relatively uniform shape and size distribution of the nanoparticles. The nanoparticles exhibit both small mean size of 15.

Figure 3 shows the temperature-dependent PL spectra from 173 K to 298 K of the $(PEA)_2PbI_4$ organic-inorganic hybrids coated with a thin layer of platinum with the thickness of 20 nm.

Followed by reducing the temperature from the room temperature to 173 K, the amount of photoluminescence increase reached the significant amount of 12.2 times.

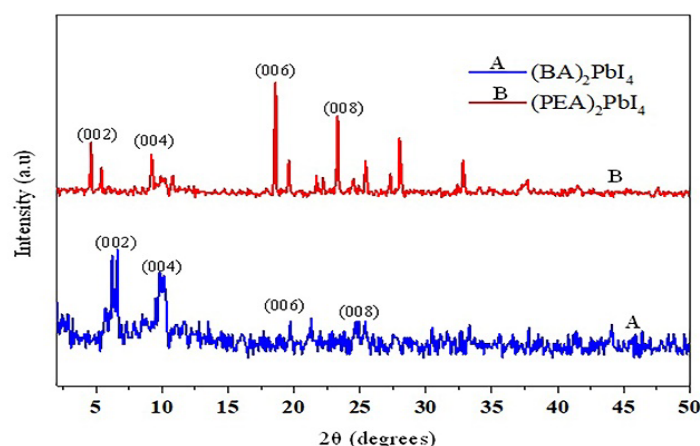


Figure 1. X-Ray diffraction pattern of (A): $(BA)_2PbI_4$, and (B): $(PEA)_2PbI_4$

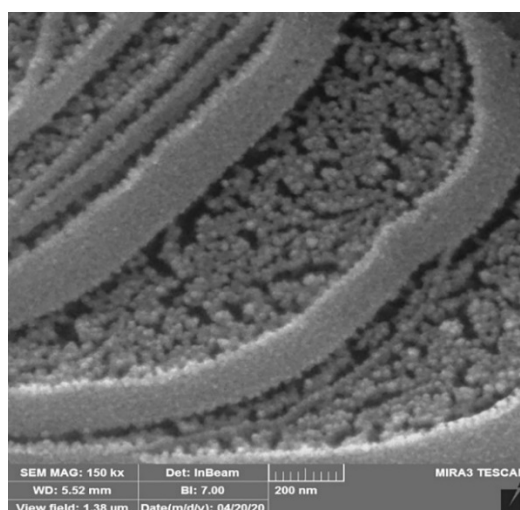


Figure 2. SEM image of $(BA)_2PbI_4$ nanoparticles

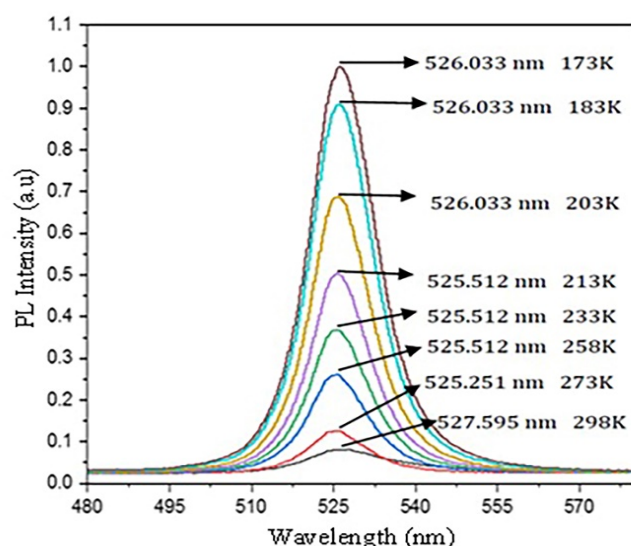


Figure 3. Temperature-dependent PL spectra of the (PEA)₂PbI₄ coated with 20 nm platinum

4. CONCLUSION

This research investigates the photoluminescence of the two-dimensional organic-inorganic hybrid materials (BA)₂PbI₄ and (PEA)₂PbI₄ with and without coating by thin layers of gold and platinum with the thickness of 20 nm in the temperature range of room temperature to lower temperatures. According to the observations, the highest level of photoluminescence enhancement in both structures was achieved at low temperature by coating with a thin layer of platinum with the thickness of 20 nm.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to express their gratitude to the University of Mohaghegh Ardabili for their cooperation and support.

REFERENCES

1. Safarzadeh, Z., Abdollahzadeh, F., Mirershadi, S., Sattari, F., "Study of band gap in 2D and 3D organic-inorganic hybrids", *The*

14th Condensed Matter Conference of Iranian Physics Society, Sahid Chamran University, (2017), 408-411. <https://www.psi.ir/upload/1397/cmc14/pages/proceedings/P66.pdf>

2. Hanamura, E., Nagaoka N., Kumagai, M., Takagahara, T., "Quantum wells with enhanced exciton effects and optical non-linearity", *Journal of Materials Science Engineering: B*, Vol. 1, No. 3-4, (1988), 255-258. [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(88\)90006-2](https://doi.org/10.1016/0921-5107(88)90006-2)
3. Ishihara, T., Takahashi, J., Goto, T., "Optical properties due to electronic transitions in two-dimensional semiconductors (C_n H_{2n+1} NH₃)₂PbI₄", *Physical Review B*, Vol. 42, No. 17, (1990), 11099-11107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.11099>
4. Zehtabchi, I., Ghayour, H., Zendehele, M., "Optimization of parameters from perovskite solar cells by ZnO aligned nanorods", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 4, No. 3, (2015), 53-64. <https://doi.org/10.30501/jamt.2637.70308>
5. Peng, B., Li, L., Li, Q., Loh, K. P., Li, Y., "Spin-valley locking effect in defect states of monolayer MoS₂", *RSC Advances*, Vol. 30, (2017), 2129-2136. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c00138>
6. Shekari, M. R., Sadeghzadeh, S. M., Golriz, M., "Study of long-term stability of perovskite solar cells: Highly stable carbon-based versus unstable gold-based PSCs", *Journal of Renewable Energy and Environment (JREE)*, Vol. 8, No. 2, (2021), 61-73. <https://doi.org/10.30501/jree.2021.240562.1132>



مقاله کامل پژوهشی

تقویت نورزایی هیبریدهای آلی - معدنی دوبعدی با پوشش‌دهی توسط لایه‌های نازک طلا و پلاتین در دمای پایین

زهره عباسخانی^۱، صغری میرارشادی^{۲*}، فرهاد ستاری^۳

^۱ کارشناس ارشد، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، اردبیل، ایران

^۲ دانشیار، گروه علوم مهندسی، دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه محقق اردبیلی، نمین، اردبیل، ایران

^۳ دانشیار، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، اردبیل، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۷/۱۸

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۱/۰۹/۱۶

پذیرش علمی: ۱۴۰۱/۰۹/۲۹

کلیدواژه‌ها:

هیبرید آلی - معدنی دوبعدی،

خاصیت نورزایی،

لایه نازک طلا و پلاتین،

دمای پایین

چکیده در این مقاله، ساختارهای هیبریدی آلی - معدنی دوبعدی با فرمول‌های عمومی $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ و $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ به‌منزله ماده نورزا بررسی شده است. خاصیت نورزایی و میزان تقویت نورزایی این ساختارهای آلی - معدنی با پوشش‌دهی و بدون پوشش‌دهی توسط لایه‌های نازکی از طلا و پلاتین با ضخامت ۲۰ نانومتر، تحت دماهای گوناگون، از دمای اتاق تا دمای حدود ۱۰۶ درجه کلوین، با تحریک توسط منبع نوری با طول موج تقریباً برابر ۴۰۰ نانومتر بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که برای ساختار $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ در دمای ۱۲۰ کلوین، می‌توان به تقویت ۱۲/۹ برابر نورزایی در دمای اتاق و برای ساختار $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ پوشش‌دهی‌شده با لایه نازک پلاتین به ضخامت ۲۰ نانومتر، در دمای ۱۷۳ کلوین، به تقویت نورزایی ۱۲/۲ برابر نورزایی در دمای اتاق دست یافت. این نتایج نشان می‌دهد که ساختارهای هیبریدی آلی - معدنی دوبعدی (مخصوصاً ساختارهای $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ و $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$) برای طراحی ادوات اپتوالکترونیک جدید مفید هستند.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.364404.1247> URL: https://www.jamt.ir/article_169645.html

۱- مقدمه

اولین بار، ساختار دوبعدی از لایه‌های معدنی احاطه شده توسط مولکول‌های آلی با انرژی گاف بالا و ثابت دی‌الکتریک پایین، به‌منظور افزایش انرژی پیوند اکسایتونی، توسط هانامورا^۱ و همکارانش در سال ۱۹۸۸ معرفی شد [۱]. در این ساختار، صفحات نیم‌رسانای معدنی، چاه‌های کوانتومی را به وجود می‌آورند و لایه‌های آلی به‌منزله سد پتانسیل عمل می‌کنند. ثابت دی‌الکتریک پایین‌تر مولکول‌های آلی به کاهش اثر پوششی سطحی حاملان بار در این لایه‌ها منجر می‌شود. در نتیجه، برهم‌کنش کولنی جفت الکترون - حفره را به صورت اکسایتون

مقید درمی‌آورد. هیبریدهای آلی - معدنی با ساختار لایه‌ای دارای فرمول عمومی $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{m-1} \text{M}_m\text{X}_{3m+1}$ هستند به‌طوری که M بیانگر فلزات دوظرفیتی جدول تناوبی مانند Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} و Eu^{2+} است و X از عناصر هالوژنی است. به‌دلیل وجود این ساختار لایه‌ای آلی - معدنی با انرژی بستگی اکسایتونی بالا، این مواد خواص فوتولومینسانس بالایی حتی در دمای اتاق از خود نشان می‌دهند. همین امر باعث شده تا این مواد کاندیدای مناسبی برای استفاده در ادوات اپتوالکترونیکی گوناگون مانند دیودهای نورگسیل باشند [۴-۲]. مواد هیبریدی آلی - معدنی خصوصیات مفید مواد آلی و مواد معدنی را در یک مقیاس مولکولی ادغام

^۱ Hanamura

*عهده دار مکاتبات: صغری میرارشادی

نشانی: ایران، اردبیل، نمین، دانشگاه محقق اردبیلی، دانشکده فناوری‌های نوین، گروه علوم مهندسی، تلفن: ۰۴۵-۳۱۵۰۵۱۹۶، دورنگار: -

پیام‌نگار: s.mirershadi@uma.ac.ir

تقویت‌های نورزایی بسیار چشمگیر تا حدود ۱۳ برابر دست یافته‌ایم.

۲- روش تحقیق

در مرحله نخست، ساختارهای هیبریدی آلی - معدنی دوبعدی $(PEA)_2PbI_4$ ، $(BA)_2PbI_4$ ، که کاتیون آلی بوتیل آمین $BA = CH_3(CH_2)_3NH_2$ و کاتیون آلی فنتیل آمین $PEA = C_6H_5(CH_2)_2NH_2$ در آن‌ها نشان داده شده، به روش شیمیایی خودسامان‌ده سنتز شدند [۱۱]. به‌منظور مشخصه‌یابی ساختارهای هیبریدی ساخته‌شده و همچنین بررسی خواص ساختار بلوری از روش پراش پرتو ایکس^۲ (XRD) توسط دستگاه پراش پرتو ایکس با مدل MPD 3000 (شرکت (GNA) itat structures) استفاده شد. همچنین، برای بررسی رفتار نوری هیبریدهای آلی - معدنی، تجهیزات و روش‌های گوناگونی مانند طیف‌سنجی جذب نوری فرابنفش مرئی (UV-Vis) و طیف بازتابی توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر SCINCO مدل S-4100 به کار گرفته شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد استفاده در این پژوهش به مدل MIRA3 FEG-SEM (شرکت Tescan) تعلق دارد و برای تجزیه و تحلیل ساختاری نمونه بوده است.

در ادامه، به‌منظور ساخت لایه‌های نازکی از مواد هیبریدی آلی - معدنی دوبعدی نورزای مورد مطالعه در پژوهش، مقداری از پودرهای سنتز شده این مواد در حلال دی‌متیل سولفواکساید حل و روی تعدادی لام ریخته شد. سپس، این لام‌ها به مدت حدود ۲۰ ساعت در دمای حدود ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند تا با تبخیر حلال، لایه‌های نازکی از آن‌ها بر روی لام‌های شیشه‌ای ایجاد شود. در ادامه، به روش اسپاترینگ لایه‌هایی از جنس طلا و پلاتین، با ضخامت ۲۰ نانومتر، بر روی لایه‌های نازک مواد هیبریدی آلی - معدنی دوبعدی نورزای مورد مطالعه در این پژوهش ایجاد شد.

برای بررسی فوتولومینسانس^۳ در دمای پایین، از چیدمان تجربی شامل دستگاه اسپکتروفوتومتر^۴ فیبر نوری مدل Aurora 4000 متصل به کامپیوتری مجهز به نرم‌افزار Spectral Analysis برای به دست آوردن و بررسی داده‌ها و همچنین کامپیوتر مجهز

می‌کنند. خواص نوری و الکترونیکی خاصی برای این دسته از مواد مشاهده شده است. مواد معدنی پتانسیل طیف وسیعی از خواص الکترونیکی همچون توانایی طراحی عایق‌ها، نیمه‌هادی‌ها و فلزات، انتقالات دی‌الکتریکی و مغناطیسی، سختی مکانیکی قابل توجه و پایداری حرارتی را ارائه می‌دهند. از سوی دیگر، مولکول‌های آلی می‌توانند بازده فلورسانس بالا، قطبش‌پذیری زیاد، سهولت پردازش و تنوع ساختاری را نشان دهند [۵ و ۶]. همچنین، نانوذرات فلزی از جمله نانوذرات طلا و نقره دارای خواص زیادی مانند خواص ویژه نوری و الکتریکی و مغناطیسی هستند که، از میان این خواص ویژه، خاصیت نوری آن‌ها بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. خواص نوری نانوذرات فلزی بر اثر پدیده تشدید پلاسمونیک سطحی حاصل می‌شود [۷]. تشدید پلاسمونیک سطحی، مخصوصاً برای فلزات نجیبی چون طلا و نقره که فرکانس تشدید آن‌ها در محدوده نور مرئی است، اهمیت می‌یابد. زمانی که نور به سطوح فلزی با اندازه ذرات گوناگون برخورد می‌کند، امواج نور قسمتی از انرژی خود را به الکترون‌های سطحی می‌دهند و باعث ارتعاش آن‌ها می‌شوند. در نانوذرات، پلاسمون سطحی در فضای کوچکی قرار می‌گیرد، به‌طوری که الکترون‌ها در این فضای محدود به سمت عقب و جلو نوسان می‌کنند. این اثر، رزونانس پلاسمون سطحی موضعی^۱ (LSPR) نامیده شده است. هنگامی که فرکانس این نوسانات با فرکانس نور حاصل‌کننده پلاسمون یکسان باشد، پلاسمون در رزونانس با نور برخوردی است. در این صورت، گفته می‌شود که تشدید پلاسمونیک سطحی رخ داده است. انرژی LSPR به عملکرد دی‌الکتریک ماده و محیط اطراف، شکل و اندازه نانوذرات و همچنین به تغییر فاصله بین نانوذرات حساس است. همچنین، یکی از نتایج اثر LSPR در نانوذرات فلزی قابلیت جذب بسیار عالی امواج مرئی به دلیل نوسانات منسجم پلاسمون‌ها است [۸-۱۰].

در این پژوهش، خواص ساختاری و نوری هیبریدهای آلی - معدنی دوبعدی مطالعه شده و میزان تقویت نورزایی این ساختارها با پوشش‌دهی توسط لایه‌های نازک طلا و پلاتین، در دماهای اتاق تا دماهای بسیار پایین‌تر بررسی شده است و به

³ Photoluminescence

⁴ Spectrophotometer

¹ Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR)

² X-Ray Diffraction (XRD)

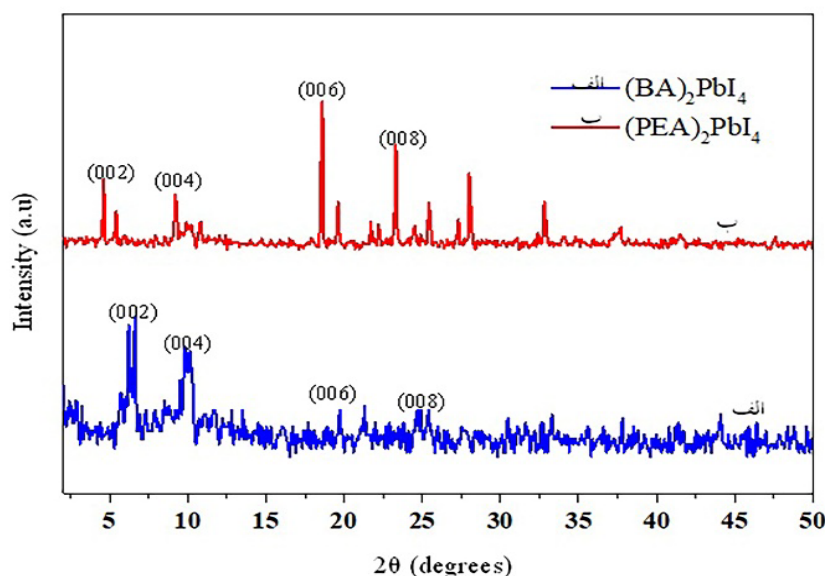
طیف جذب ساختارهای سنتز شده در شکل ۲ آورده شده است. این طیف‌ها در دمای اتاق به دست آمده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، آغاز جذب از طول موج ۴۵۶ نانومتر برای ساختارهای دوبعدی $(BA)_2PbI_4$ به وجود آمده است. همچنین، آغاز جذب از طول موج ۵۷۵ نانومتر برای ساختارهای دوبعدی $(PEA)_2PbI_4$ مشاهده شده است. این تفاوت در آغاز طول موج جذب می‌تواند بیانگر تفاوت گاف انرژی در ساختارهای سنتز شده باشد که به دلیل تغییر ماده آلی در ساختار دوبعدی هیبریدی آلی - معدنی است.

برای تعیین گاف انرژی، با استفاده از تئوری موت و داویس (Mott and Davis) [۱۳]، منحنی تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) رسم شده است (شکل ۳). با رسم خط مماس بر نمودار در ناحیه خطی، گاف انرژی برای ساختارهای هیبریدی دوبعدی سنتز شده تعیین شده است. همان‌گونه که شکل ۳ نشان می‌دهد، گاف انرژی به ترتیب در حدود ۲/۸۴ و ۳/۰۶ الکترون ولت برای ساختار هیبریدی دوبعدی $(BA)_2PbI_4$ و $(PEA)_2PbI_4$ بوده است. نتایج نشان می‌دهد که، با تغییر ماده آلی در این ساختارها، گاف انرژی کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر، با تغییر ماده آلی می‌توان گاف انرژی چنین ساختارهایی را کنترل کرد. از آنجایی که یکی از اهداف مهم صنایع اپتیک و الکترواپتیک دسترسی به مواد پیشرفته با گاف انرژی تنظیم‌پذیر است، این ساختارها می‌توانند نویدبخش پیشرفت این صنایع باشند.

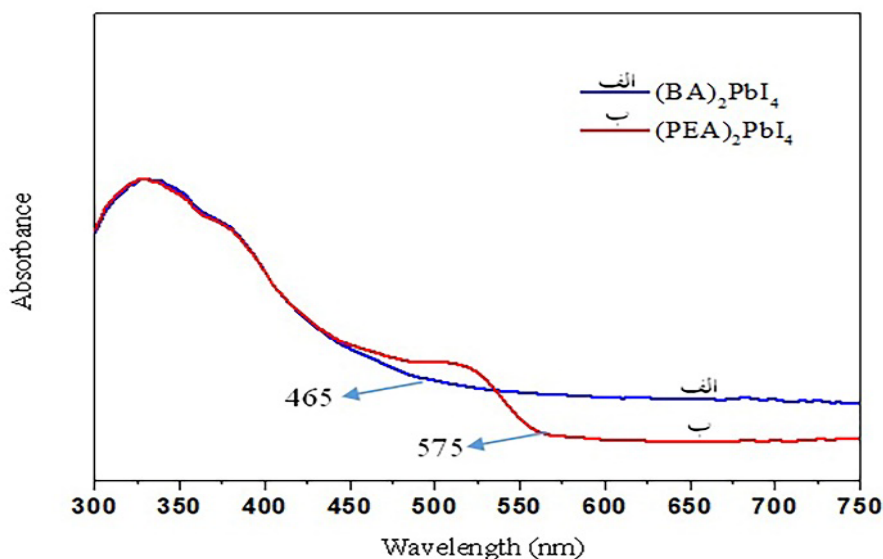
به نرم‌افزار اندازه‌گیری دما و یک جعبه عایق مخصوص برای نگهداری نیتروژن مایع و رسیدن به دماهای بسیار پایین و منبع نوری با طول موج ۴۰۰ نانومتر به منظور تحریک نمونه‌ها استفاده شده است. ابتدا طیف حاصله از نمونه‌ها در دمای اتاق گرفته شد و سپس، با خنک‌سازی محیط اطراف نمونه، با استفاده از ریختن نیتروژن مایع در ظرف عایق مخصوص، که نمونه مورد مطالعه نیز نزدیک به فیبر نوری دستگاه اسپکتروفتومتر و همچنین داخل ظرف عایق قرار داشت، و اندازه‌گیری دمای حاصله با سنسور مخصوص، دمای نزدیک نمونه و متصل شده به کامپیوتر مجهز به نرم‌افزار اندازه‌گیری دما بررسی و مطالعه شد.

۳- نتایج و بحث

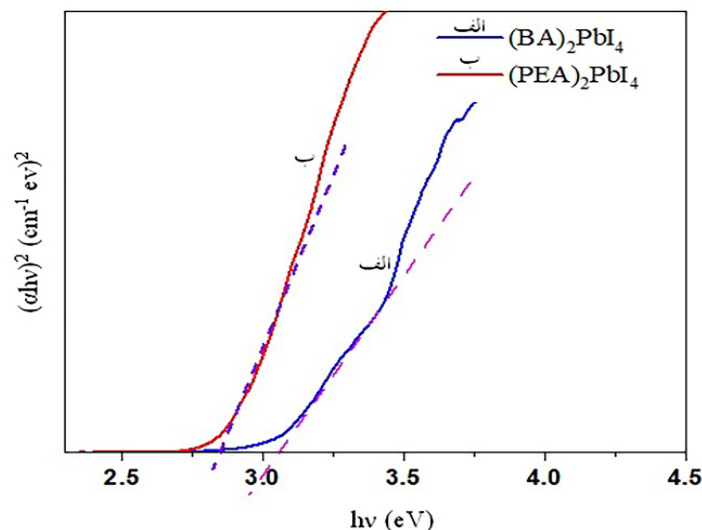
شکل ۱ طیف‌های XRD نمونه‌ها را نشان می‌دهد. تحلیل داده‌ها نشان می‌دهد که قله‌های ظاهر شده در طیف‌ها مربوط به ساختارهای دوبعدی سنتز شده است و با نتایج گزارش شده در مقالات معتبر هماهنگی دارد [۱۲]. به طور خلاصه، قله‌های ظاهر شده در زوایای 2θ ۶/۳، ۸/۱۲، ۹/۱۹، ۹/۲۵ و ۵/۳۲ به ترتیب مربوط به صفحات میلر با شاخص‌های $\langle 002 \rangle$ ، $\langle 004 \rangle$ ، $\langle 006 \rangle$ ، $\langle 008 \rangle$ و $\langle 010 \rangle$ برای ساختارهای هیبریدی دوبعدی و ساختارهای سنتز شده دارای جهت‌گیری $\langle 001 \rangle$ بودند و در ساختارهای سنتز شده دیده شدند. این جدایی بین صفحات می‌تواند به دلیل حضور کاتیون بزرگ‌تر یا گروه آلکیلی بلندتر در بخش آلی باشد.



شکل ۱. طیف XRD ساختارهای هیبریدی دوبعدی الف) $(BA)_2PbI_4$ و ب) $(PEA)_2PbI_4$



شکل ۲. طیف جذب ساختارهای هیبریدی دوبعدی الف) $(BA)_2PbI_4$ ، ب) $(PEA)_2PbI_4$



شکل ۳. منحنی تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) در ساختارهای هیبریدی دوبعدی الف) $(BA)_2PbI_4$ و ب) $(PEA)_2PbI_4$

شده است.

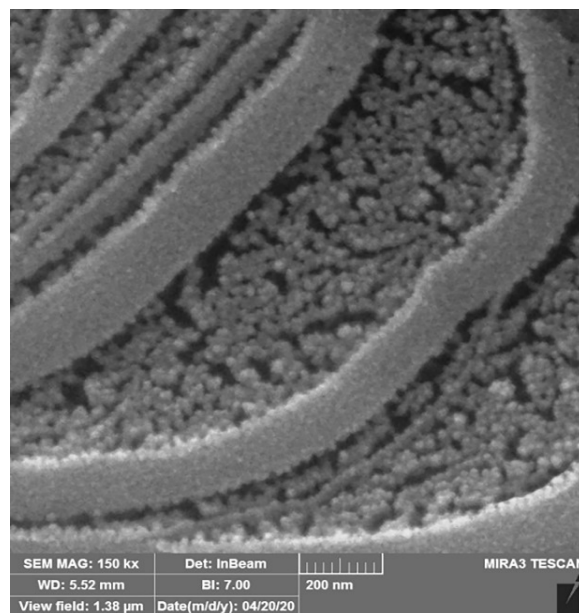
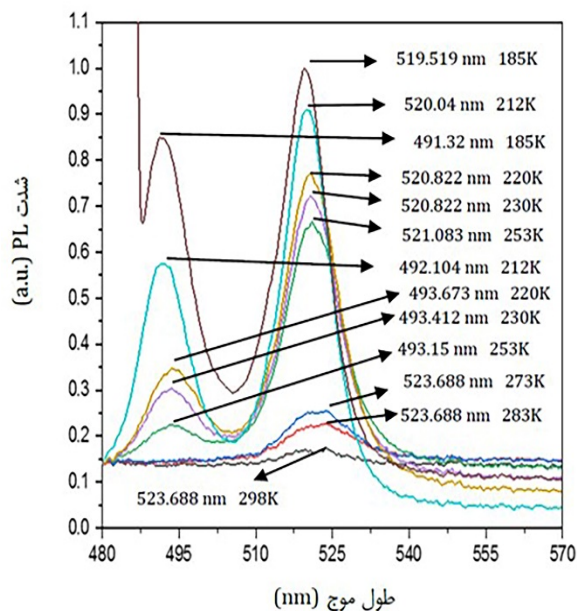
نمودارهای شدت نورزایی برحسب طول موج، برای نمونه‌های بدون پوشش‌دهی و پوشش‌دهی‌شده توسط لایه‌های نازک طلا و پلاتین به ضخامت ۲۰ نانومتر، تحت دماهای مختلف از دمای اتاق تا دماهای بسیار پایین‌تر، با تحریک توسط منبع نوری‌ای با طول موج حدود ۴۰۰ نانومتر آورده شده است.

در شکل ۵، نمودار شدت نورزایی برحسب طول موج برای ساختار $(BA)_2PbI_4$ ، از دمای ۲۹۸ کلوین تا دمای ۱۲۰ کلوین، نشان داده شده است. میزان نورزایی در دمای ۱۲۰ کلوین، به افزایش قابل توجه ۱۲/۹ برابری، در مقایسه با نورزایی در دمای اتاق، به دست آمده است.

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به ساختار هیبریدی دوبعدی $(BA)_2PbI_4$ در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که این تصویر نشان می‌دهد و با استفاده از نرم‌افزارهای تحلیل آماری توزیع، اندازه ذرات تقریباً یکنواخت و در حدود ۱۵ نانومتر بود.

در ادامه، به بررسی اثر کاهش دما بر خاصیت نورزایی لایه‌های نازکی از ساختارهای هیبریدی آلی-معدنی دوبعدی $(BA)_2PbI_4$ و $(PEA)_2PbI_4$ (که کاتیون آلی بوتیل آمین $PEA=C_8H_{11}N$ و $BA=CH_3(CH_2)_3NH_2$ و کاتیون آلی فنتیل آمین) بدون پوشش‌دهی و با پوشش‌دهی توسط لایه‌های نازکی از طلا و پلاتین به ضخامت ۲۰ نانومتر پرداخته

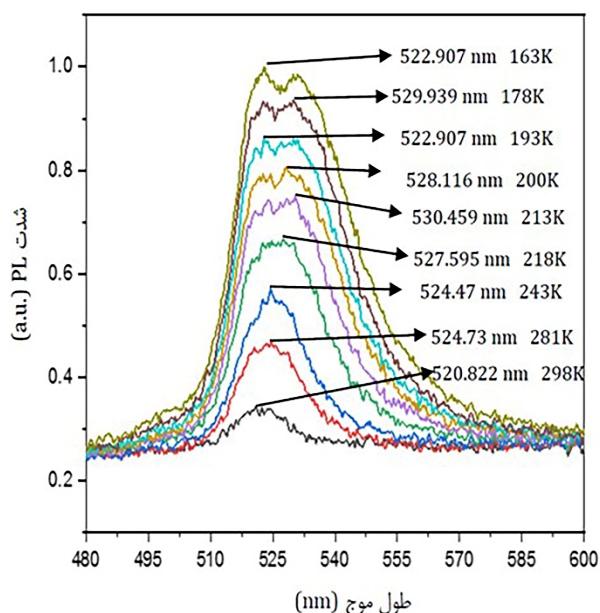
کلوین)، دو قله نورزایی مشاهده شده است. شدت نورزایی در دمای ۱۸۵ کلوین، در مقایسه با دمای اتاق، برای طیف اول، ۴/۸ برابر و، برای طیف دوم، ۵/۶۹ برابر به دست آمده است.



شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به ساختار

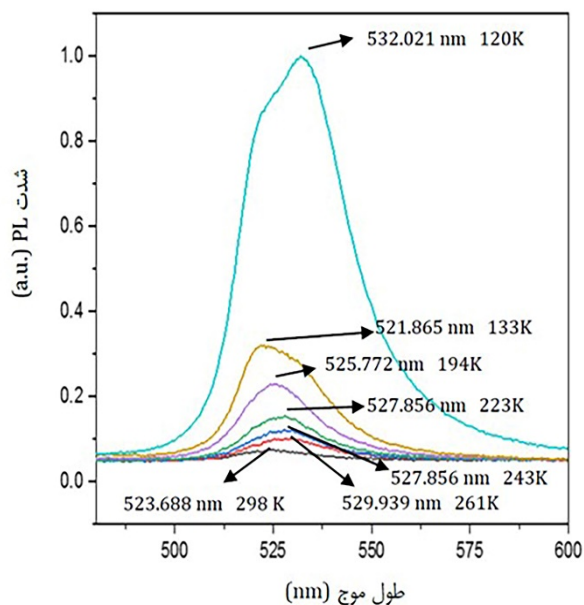
هیبریدی دوبعدی $(BA)_2PbI_4$

شکل ۶. نمودار شدت نورزایی برحسب طول موج، از دمای اتاق تا دمای ۱۸۵ کلوین، برای نمونه $(BA)_2PbI_4$ پوشش‌دهی شده توسط لایه نازک پلاتین به ضخامت ۲۰ نانومتر



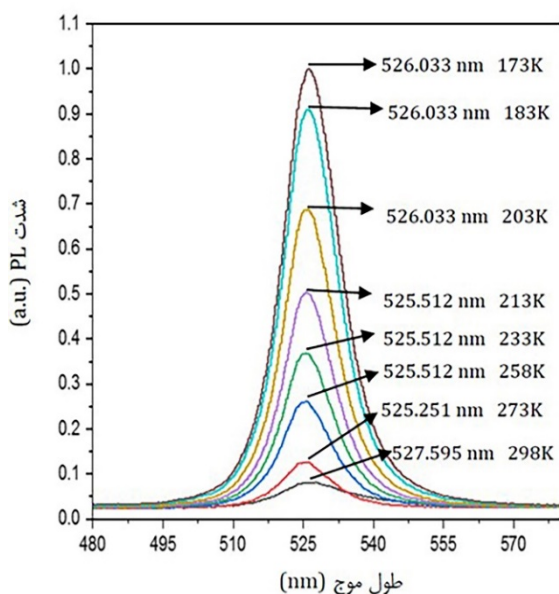
شکل ۷. نمودار شدت نورزایی برحسب طول موج، از دمای اتاق تا دمای ۱۶۳ کلوین، برای نمونه $(BA)_2PbI_4$ پوشش‌دهی شده توسط لایه نازک طلا به ضخامت ۲۰ نانومتر

در شکل ۷، نمودار شدت نورزایی برحسب طول موج

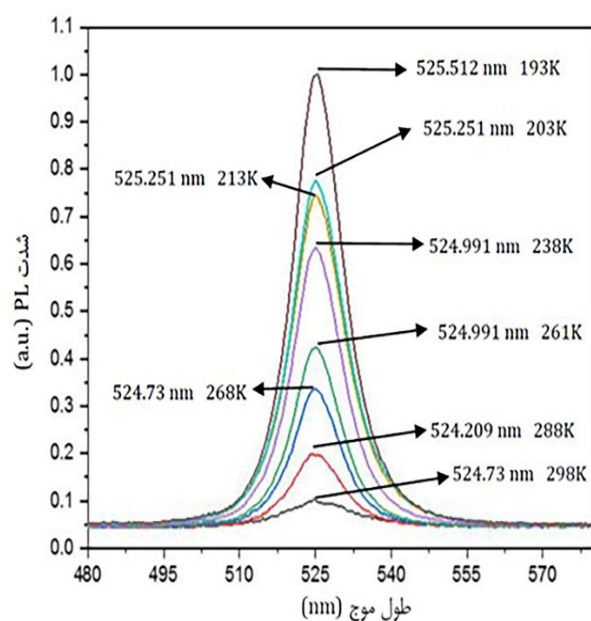


شکل ۵. نمودار شدت نورزایی برحسب طول موج از دمای اتاق (۲۹۸ کلوین) تا دمای ۱۲۰ کلوین برای نمونه حاوی لایه نازک ساختار لایه‌ای آلی - معدنی دوبعدی $(BA)_2PbI_4$

در شکل ۶، نمودار شدت نورزایی برحسب طول موج از دمای اتاق تا دمای ۱۸۵ کلوین، برای نمونه $(BA)_2PbI_4$ پوشش‌دهی شده با لایه نازکی از پلاتین به ضخامت ۲۰ نانومتر، آورده شده است. در دماهای اتاق (۲۹۸ کلوین)، ۲۸۳ کلوین و ۲۷۳ کلوین، یک قله نورزایی مشاهده شده و، در دماهای پایین‌تر از آن (۲۵۳ کلوین، ۲۳۰ کلوین، ۲۲۰ کلوین، ۲۱۲ کلوین و ۱۸۵



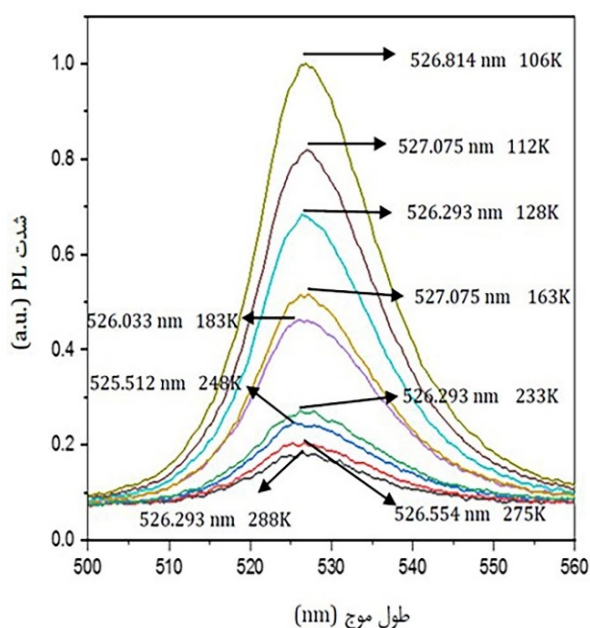
شکل ۹. نمودار شدت نورزایی برحسب طول موج، از دمای اتاق تا دمای ۱۷۳ کلوین، برای نمونه $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ پوشش‌دهی شده با لایه نازک پلاتین به ضخامت ۲۰ نانومتر



شکل ۱۰. نمودار شدت نورزایی برحسب طول موج، از دمای اتاق تا دمای ۱۹۳ کلوین، برای نمونه $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ پوشش‌دهی شده با لایه نازک طلا به ضخامت ۲۰ نانومتر

بنابراین، میزان تقویت نورزایی مواد هیبریدی آلی - معدنی دوبعدی $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ و $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ بدون پوشش‌دهی و با پوشش‌دهی توسط لایه‌های نازک طلا و پلاتین، با کاهش دما، از دمای اتاق تا دماهای بسیار پایین‌تر، بررسی شده است. با توجه به نتایج حاصله و بررسی تمامی نمونه‌های

برای لایه نازکی از ساختار $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ پوشش‌دهی شده با لایه نازکی از طلا به ضخامت ۲۰ نانومتر، از دمای اتاق تا دمای ۱۶۳ کلوین، نشان داده شده است. شدت نورزایی در دمای ۱۶۳ کلوین، در مقایسه با دمای اتاق، ۲/۹ برابر به دست آمده است. در شکل ۸، نمودار شدت نورزایی برحسب طول موج، از دمای ۲۸۸ تا دمای ۱۰۶ کلوین، برای نمونه $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ نشان داده شده است. با کاهش دما تا دمای ۱۰۶ کلوین، میزان افزایش نورزایی به مقدار ۵/۴ برابر رسیده است.



شکل ۸. نمودار شدت نورزایی برحسب طول موج، از دمای ۲۸۸ کلوین تا دمای ۱۰۶ کلوین، برای نمونه حاوی لایه نازک ساختار لایه‌ای آلی - معدنی دوبعدی $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$

در شکل ۹، نمودار شدت نورزایی برحسب طول موج برای نمونه $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ پوشش‌دهی شده با لایه نازک پلاتین به ضخامت ۲۰ نانومتر، از دمای اتاق تا دمای ۱۷۳ کلوین، نشان داده شده است. با کاهش دما از دمای اتاق تا دمای ۱۷۳ کلوین، میزان افزایش نورزایی به مقدار قابل توجه ۱۲/۲ برابر رسیده است.

در شکل ۱۰، نمودار شدت نورزایی برحسب طول موج، از دمای اتاق تا دمای ۱۹۳ کلوین، برای نمونه $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ پوشش‌دهی شده با لایه نازک طلا به ضخامت ۲۰ نانومتر نشان داده شده است. میزان افزایش نورزایی در دمای ۱۹۳ کلوین، در مقایسه با دمای اتاق، به مقدار قابل توجه ۹/۶ برابر رسیده است.

انرژی جفت‌شدگی تشدید^۱ به شکل تابشی در فضای آزاد منتشر خواهد شد. در مقابل، انرژی جفت‌شدگی تشدید با جذب نانوذره فلزی پراکنده می‌شود و به کاهش شدت نورزایی منجر می‌شود [۱۵].

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نورزایی مواد هیبریدی آلی - معدنی دوبعدی $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ و $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ با پوشش‌دهی و بدون پوشش‌دهی توسط لایه‌های نازکی از طلا و پلاتین به ضخامت ۲۰ نانومتر، از دمای اتاق تا دماهای بسیار پایین‌تر، بررسی شده است و مشاهده شد که، در هر دو ساختار، بیشترین میزان تقویت نورزایی، در دمای پایین و با پوشش‌دهی توسط لایه نازک پلاتین به ضخامت ۲۰ نانومتر حاصل شده است.

۵- سپاسگزاری

در این جا، بر خود لازم می‌دانیم از حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه محقق اردبیلی نهایت قدردانی را داشته باشیم.

مراجع

1. Safarzadeh, Z., Abdollahzadeh, F., Mirershad, S., Sattari, F., "Study of band gap in 2D and 3D organic-inorganic hybrids", *The 14th Condensed Matter Conference of Iranian Physics Society*, Sahid Chamran University, (2017), 408-411. <https://www.psi.ir/upload/1397/cmc14/pages/proceedings/P66.pdf>
2. Hanamura, E., Nagaoka N., Kumagai, M., Takagahara, T., "Quantum wells with enhanced exciton effects and optical non-linearity", *Journal of Materials Science Engineering: B*, Vol. 1, No. 3-4, (1988), 255-258. [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(88\)90006-2](https://doi.org/10.1016/0921-5107(88)90006-2)
3. Ishihara, T., Takahashi, J., Goto, T., "Optical properties due to electronic transitions in two-dimensional semiconductors $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ ", *Physical Review B*, Vol. 42, No. 17, (1990), 11099-11107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.11099>
4. Zehtabchi, I., Ghayour, H., Zendehtdel, M., "Optimization of parameters from perovskite solar cells by ZnO aligned nanorods", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 4, No. 3, (2015), 53-64. <https://doi.org/10.30501/jamt.2637.70308>
5. Peng, B., Li, L., Li, Q., Loh, K. P., Li, Y., "Spin-valley locking effect in defect states of monolayer MoS_2 ", *RSC Advances*, Vol. 30, (2017), 2129-2136. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c00138>
6. Shekari, M. R., Sadeghzadeh, S. M., Golriz, M., "Study of long-term stability of perovskite solar cells: Highly stable carbon-based versus unstable gold-based PSCs", *Journal of Renewable Energy and Environment (JREE)*, Vol. 8, No. 2, (2021), 61-73. <https://doi.org/10.30501/jree.2021.240562.1132>
7. Cao, G., *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Imperial College Press, London, (2004). <https://www.amazon.com/Nanostructures-Nanomaterials-Synthesis-Properties-Applications/dp/1860944809>

مورد مطالعه در دمای ۱۹۳ کلون، مشاهده شده است که میزان تقویت نورزایی برای ساختارهای $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ پوشش‌دهی شده توسط لایه نازک پلاتین، ساختار $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ پوشش‌دهی شده توسط لایه نازک طلا، ساختار $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ پوشش‌دهی شده با لایه نازک پلاتین (قله نورزایی دوم و سپس قله نورزایی اول)، ساختار $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ بدون پوشش، ساختار $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ پوشش‌دهی شده با لایه نازک طلا به ترتیب از بیشتر به کمتر به دست آمده است. در این کار، همچنین، با پایین آوردن دما تا دمای ۱۷۳ کلون برای نمونه $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ پوشش‌دهی شده توسط لایه نازک پلاتین، به تقویت نورزایی چشمگیر ۱۲/۲ برابر نورزایی در دمای اتاق و، با کاهش دما تا دمای ۱۲۰ کلون برای نمونه $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ ، به تقویت نورزایی چشمگیر ۱۲/۹ برابر دست یافته‌ایم. دستیابی به بهبود لومینسانس هیبریدهای آلی - معدنی دوبعدی توسط تطبیق انرژی پلاسماهای سطحی موضعی نانوذرات طلا و پلاتین و مطابق با انرژی شکاف نواری مواد پروسکایتی بسیار بااهمیت است و فرکانس رزونانس پلاسماونی با شکل ماده، اندازه، جزء و محیط نانوذرات ارتباط دارد [۱۴]. در نتیجه، استفاده بهینه از این عوامل برای به حداکثر رساندن LSPR (رزونانس پلاسماون سطحی موضعی) بسیار مهم است. به طور کلی، با توجه به این که تشدید پلاسماون سطحی موضعی به وسیله پراکندگی و جذب نور توسط نانوذره فلزی اتفاق می‌افتد، فرکانس تشدید پلاسماون به نانوذره فلزی تعبیه شده در مواد با دی‌الکتریک گوناگون بستگی دارد. برای توضیح اثر تشدید پلاسماون سطحی موضعی بر افزایش لومینسانس، سطح مقاطع جذب و پراکندگی توسط نانوذره طلا و پلاتین احاطه شده توسط فیلم هیبریدی آلی - معدنی از پارامترهای مهم هستند. هنگامی که نانوذره فلزی توسط نور انتشاری که با شرایط رزونانس پلاسماون سطحی موضعی اشباع شده است تحریک می‌شود، به شدت پراکنده و جذب خواهد شد. این امر به افزایش بهره خاموشی نور منجر می‌شود. هرچه اندازه نانوذره فلزی افزایش یابد، اثر پراکندگی بر نور انتشاری قوی‌تر از اثر جذب می‌شود. همچنین، سطح مقطع پراکندگی مربوط به افزایش میدان الکتریکی سطحی است. علاوه بر این، هنگامی که اثر پراکندگی نانوذره فلزی غالب می‌شود،

¹ Resonant Coupling

12. Mirershadi, S., Sattari, F., "Effect of organic cation composition and halogen atom type on 2D layered organic-inorganic hybrids for luminescent solar concentrator", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 32, (2021), 12939-12950. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04899-y>
13. Mott, N. F., Davis, E. A., *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, (1979).
14. Kelly, K. L., Coronado, L., Zhao, L., Schatz, G. C., "The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 107, No. 3, (2003), 668-677. <https://doi.org/10.1021/jp026731y>
15. Zhang, Y., Sun, H., Zhang, S., Li, S., Wang, X., Zhang, X., Liu, T., Guo, Z., "Enhancing luminescence in all-inorganic perovskite surface plasmon light-emitting diode by incorporating Au-Ag alloy nanoparticle", *Optical Materials*, Vol. 89, (2019) 563-567. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.01.074>
8. Omelyanovich, M., Makarov, S., Milichko, V., Simovski, C., "Enhancement of perovskite solar cells by plasmonic nanoparticles", *Materials Sciences and Applications*, Vol. 7, (2016), 836-847. <http://dx.doi.org/10.4236/msa.2016.712064>
9. Jain, P. K., Huang, X., El-Sayed, I. H., El-Sayed, M. A., "Review of some interesting surface plasmon resonance-enhanced properties of noble metal nanoparticles and their applications to biosystems", *Plasmonics*, Vol. 2, (2007), 107-118. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11468-007-9031-1>
10. Pal, A. K., Mohan, D. B., "Multi-angle ZnO microstructures grown on Ag nanorods array for plasmon-enhanced near-UV-blue light emitter", *Nanotechnology*, Vol. 28, (2017), 415707. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa7fb1>
11. Mitzi, D. B., Chondroudis, K., Kagan, C. R., "Organic-inorganic electronics", *IBM Journal of Research and Development*, Vol. 45, (2001), 29-33. <https://doi.org/10.1147/rd.451.0029>



Original Research Article - Extended Abstract

Synthesis and Characterization of Chitosan/Poly (Vinyl Alcohol) Polymer Nanofibers Containing Chicory Extract by Electrospun Method and Evaluation of Its Antibacterial Properties

Fatemeh Hedayati Tabari ¹, Habib Hamidinezhad ^{2*}, Mohammad Karimian ³, Ehsan Nazifi ⁴

¹ Ph. D. Student, Department of Solid State Physics, Faculty of Basic Sciences, University of Mazandaran, Babolsar, Mazandaran, Iran

² Associate Professor, Department of Solid State Physics, Faculty of Basic Sciences, University of Mazandaran, Babolsar, Mazandaran, Iran

³ Assistant Professor, Department of Cell and Molecular Biology, Faculty of Basic Sciences, University of Mazandaran, Babolsar, Mazandaran, Iran

⁴ Assistant Professor, Department of Plant Sciences, Faculty of Basic Sciences, University of Mazandaran, Babolsar, Mazandaran, Iran

*Corresponding Author's Email: h.hamidinezhad@umz.ac.ir (H. Hamidinezhad)

Paper History:

Received: 2022-12-27

Revised in revised form: 2023-01-15

Scientific Accepted: 2023-01-29

Keywords:

Electrospinning,
Nanofibers,
Chitosan,
Chicory,
Antibacterial

Abstract The primary objective of the current research is to produce polymeric nanofibers of chitosan and polyvinyl alcohol containing chicory plant extract and then evaluate their antibacterial effects. As remarked by numerous published articles, the chicory plant proved to be able to modulate the activity and growth of bacteria. For this reason, chicory plant extract was added to the fiber precursor in the amounts of 1, 2, and 3 %. Finally, the morphology and antibacterial properties of the resultant nanofibers were investigated. The results from Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) confirmed the formation of uniform fibers whose diameters decreased from 144 nm to 95 nm with an increase in the amount of the extract in the sample. In addition, Energy Dispersive X-ray (EDX) and X-map analyses confirmed the presence of elements of carbon, oxygen, nitrogen, chlorine, potassium, sodium, and copper in the precursor of the fibers containing the extract and their uniform distribution. In this study, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) helped identify the functional groups and chemical bonds in the synthesized nanofibers. According to the Ultraviolet-Visible thermometry (UV-VIS) results, one emission in the ultraviolet region with the wavelength of 263 nm and two emissions in the ultraviolet and visible regions with the wavelengths of 263 nm and 372 nm were observed in the absorption spectrum of nanofibers without and with the extract, respectively. examination of the antibacterial properties in the present study confirmed that upon increasing the amount of the extract in the sample, the antibacterial effect of the electrospun nanofibers would be intensified in exposure to both *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.378386.1261>

URL: https://www.jamt.ir/article_166009.html

1. INTRODUCTION

Given the potential role of wound dressings, biocompatible and mostly biodegradable polymer nanofibrous dressings have attracted many researchers' attention with regard to the infection reduction and wound healing process acceleration [1, 2]. In the last decade, such dressings have gained a significant potential to locally transfer the antibiotics and antibacterial agents in the wound region in order to control the probable infections [3]. In this regard, with the unfortunate and destructive evolution of antibiotic-resistant bacteria, replacement of the antibiotic delivery systems with antibacterial nanofiber wound dressings has been widely studied in recent years [4, 5]. Followed by mentioning the nanofiber production methods and confirming the superiority of the electrospinning method in the present research, we took advantage of the mentioned potential of nanofibers and focused on the electrospinning of polymeric nanofibers of polyvinyl alcohol and chitosan 0.5, 1 and 2 %. In the following, the alcoholic extract of chicory root was added to the fiber precursor as an antibacterial agent derived from

nature at different rate of 1, 2, and 3 %. After that, the characteristics and morphology of the resulting nanofibers and their antibacterial properties will be discussed and evaluated in laboratory conditions.

2. MATERIALS AND METHODS

Chitosan solution was prepared by adding 0.2 grams of the aforementioned polymer powder in 10 ml of 2 % acetic acid for 24 hours at room temperature under the rotation of a magnetic stirrer. In addition, polyvinyl alcohol solution was prepared by dissolving 1.5 grams of this polymer powder in 21 ml of deionized water at 80 °C for three hours on a magnetic stirrer. Then, two solutions containing chitosan and polyvinyl alcohol within the ratio range of 20-80 were prepared for 18 hours at room temperature on a magnetic stirrer. Then the chicory plant root extract was added in different amounts of 1, 2, and 3 % to the chitosan/polyvinyl alcohol solution and finally, it was put under a magnetic stirrer for one hour at room temperature. The prepared solutions were electrospun at the voltage of 16 kV, flow rate of 0.1 ml/h, and distance of 12 cm (the distance

Please cite this article as: Hedayati Tabari, F., Hamidinezhad, H., Karimian, M., Nazifi, E., "Synthesis and characterization of chitosan/poly (vinyl alcohol) polymer nanofibers containing chicory extract by electrospun method and evaluation of its antibacterial properties", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 4, (2023), 31-44. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.378386.1261>).



between the tip of the needle and collecting plate). Then, the resulting fibers were collected from the collecting plate. Finally, the antibacterial properties of the synthetic materials were measured by disk diffusion method.

3. RESULTS AND DISCUSSION

According to Figure 1, FESEM images of nanofibers without and with the extract can be seen as continuous

and regular fibers. PVA/CS, PVA/CS/Ex 1 %, PVA/CS/Ex 2 %, and PVA/CS/Ex 3 % nanofibers have average diameters of 144, 127, 113, and 95 nm, respectively. Therefore, according to the results of the FESEM images, both samples without and with the extract consist of a continuous and almost uniform structure in the form of fibers. The obvious difference between the two samples is the smaller diameter of nanofibers based on the plant extract as an antibacterial agent compared to nanofibers without plant extract.

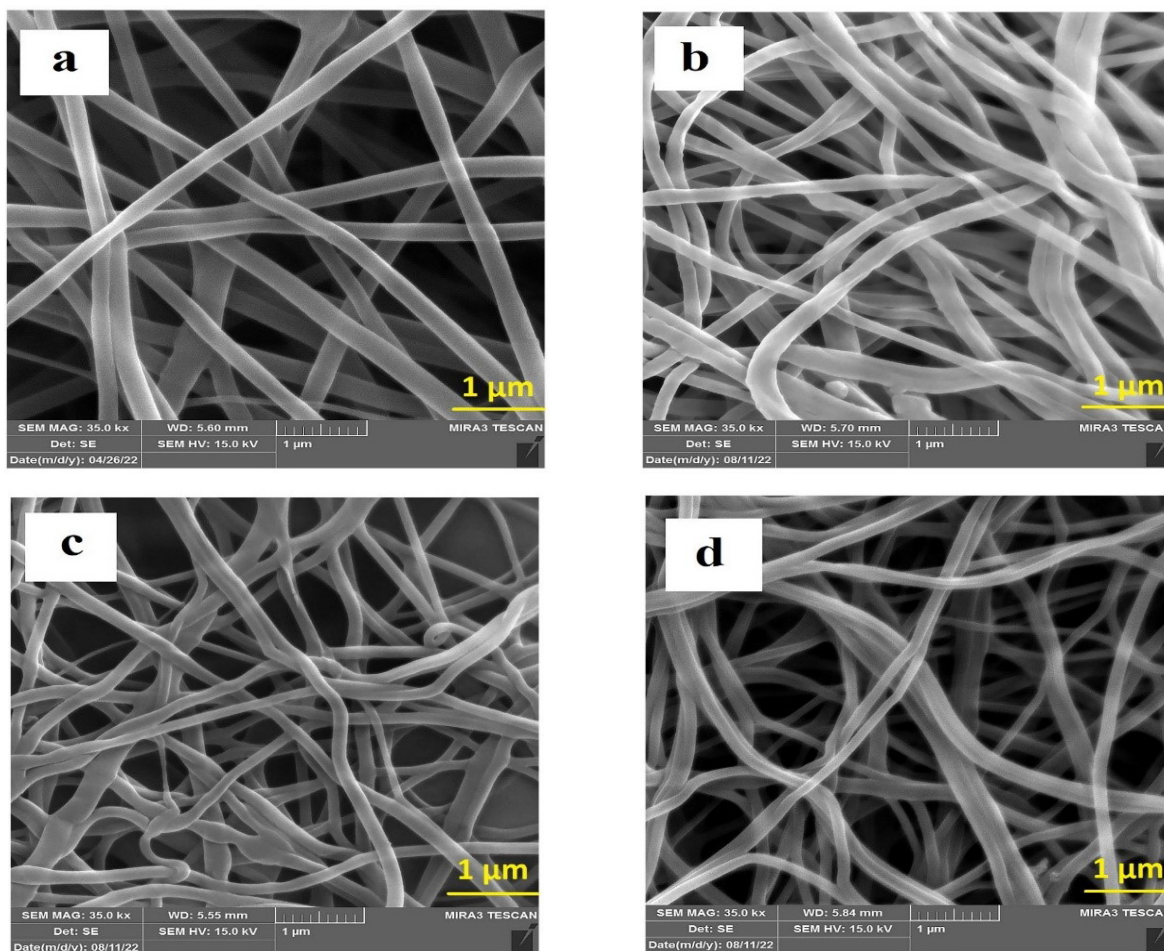


Figure 1. FESEM images of nanofibers, a) PVA/CS, b) PVA/CS/Ex 1 %, c) PVA/CS/Ex 2 % and d) PVA/CS/Ex 3 %

According to Figure 2, the antibacterial properties of the synthesized nanofibers with different amounts of extract at the same concentration of chitosan were evaluated and investigated against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* bacteria. Table 1 confirms that

upon increasing the extract amount in the nanofibers, their antibacterial property would also increase. Nanofiber containing PVA/CS/Ex 3% shows the maximum antibacterial effect against two studied bacteria.

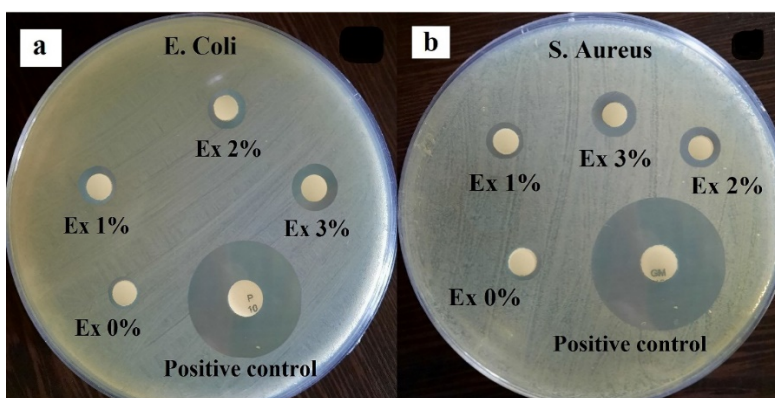


Figure 2. Images of the antibacterial properties of synthesized nanofibers containing 0, 1, 2 and 3 % extracts against two bacteria, a) *Escherichia coli* and b) *Staphylococcus aureus*

Table 1. The effect of the average diameter of the halo of non-growth of nanofibers against two bacteria *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*

Bacteria	The average microbial inhibition halo diameter size (mm)			
	PVA/CS	PVA/CS/Ex 1 %	PVA/CS/Ex 2 %	PVA/CS/Ex 3 %
E. Coli	6.5	8	10	12
S. Aureus	7	9	10.5	13

4. CONCLUSION

According to the results from the FESEM analysis, both continuous and uniform fibers were formed in this study, and the diameter of the fibers decreased from 144 nm to 95 nm with an increase in the extract amount in the sample. Examination of the antibacterial property showed that the antibacterial property of the nanofibers also increased with an increase in the extract amount. In fact, all the synthesized chitosan/polyvinyl alcohol nanofibers with and without extract are more active against the studied gram positive bacteria.

5. ACKNOWLEDGEMENT

We are very grateful to University of Mazandaran for their support in the advancement of this research.

REFERENCES

1. Raziyeve, K., Kim, Y., Zharkinbekov, Z., Kassymbek., K., Jimi, S., Saparov, A., "Immunology of acute and chronic wound healing", *Biomolecules*, Vol. 11, No. 5, (2021), 700. <https://doi.org/10.3390/biom11050700>
2. Tottoli, E. M., Dorati, R., Genta, I., Chiesa, E., Pisani, S., Conti, B., "Skin wound healing process and new emerging technologies for skin wound care and regeneration", *Pharmaceutics*, Vol. 12, No. 8, (2020), 735. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics12080735>
3. Sweeney, I. R., Miraftab, M., Collyer, G., "A critical review of modern and emerging absorbent dressings used to treat exuding wounds", *International Wound Journal*, Vol. 9, No. 6, (2012), 601-612. <https://doi.org/10.1111/j.1742-481X.2011.00923.x>
4. Vijayakumar, V., Samal, S. K., Mohanty, S., Nayak, S. K., "Recent advancements in biopolymer and metal nanoparticle-based materials in diabetic wound healing management", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 122, No. 1, (2019), 137-148. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.120>
5. Lim, C. T., "Nanofiber technology: Current status and emerging developments", *Progress in Polymer Science*, Vol. 70, (2017), 1-17. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.03.002>



مقاله کامل پژوهشی

سنتز و مشخصه یابی نانوالیاف پلیمری کیتوزان/پلی وینیل الکل حاوی عصاره گیاه کاسنی به روش الکتروریسی و ارزیابی خواص ضدباکتریایی آن

فاطمه هدایتی طبری^۱، حبیب حمیدی نژاد^{۲*}، محمد کریمیان^۳، احسان نظیفی^۴

^۱ دانشجوی دکتری، گروه فیزیک حالت جامد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر، مازندران، ایران

^۲ دانشیار، گروه فیزیک حالت جامد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر، مازندران، ایران

^۳ استادیار، گروه زیست شناسی سلولی و مولکولی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر، مازندران، ایران

^۴ استادیار، گروه علوم گیاهی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر، مازندران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۱۰/۰۶

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۱/۱۰/۲۵

پذیرش علمی: ۱۴۰۱/۱۱/۰۹

کلیدواژه ها:

الکتروریسی،

نانوالیاف،

کیتوزان،

کاسنی،

ضدباکتریایی

چکیده هدف از پژوهش حاضر ساخت نانوالیاف پلیمری کیتوزان و پلی وینیل الکل حاوی عصاره گیاه کاسنی به منظور ارزیابی خواص ضدباکتریایی آن است. گیاه کاسنی نیز توانایی خود را در تعدیل فعالیت و رشد باکتری ها با ارجاع به مقاله های متعدد منتشر شده آشکار می سازد. از این رو، عصاره گیاه کاسنی به میزان ۱، ۲ و ۳ درصد به پیش ماده الیاف افزوده شد. در نهایت، ریخت شناسی و خاصیت ضدباکتریایی نانوالیاف حاصل بررسی شد. نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM) گویای تشکیل الیاف یکنواخت است که، با افزایش میزان عصاره در نمونه، قطر الیاف از ۱۴۴ نانومتر به ۹۵ نانومتر کاهش می یابد. در طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) و آنالیز X-map، عناصر کربن، اکسیژن، نیتروژن، کلر، پتاسیم، سدیم و مس موجود در پیش ماده الیاف حاوی عصاره و توزیع یکنواخت آن ها تأیید شدند. در طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، گروه های عاملی و پیوندهای شیمیایی موجود در نانولیف های سنتز شده شناسایی می شوند. طبق نتایج مبتنی بر طیف سنجی فرابنفش - مرئی (UV-VIS)، یک گسیل در ناحیه فرابنفش با طول موج ۲۶۳ نانومتر و دو گسیل در ناحیه فرابنفش و مرئی با طول موج های ۲۷۰ و ۳۷۲ نانومتر در طیف جذبی نانوالیاف به ترتیب فاقد و حاوی عصاره رؤیت شده است. بررسی خواص ضدباکتریایی در پژوهش حاضر مؤید آن است که، با افزایش میزان عصاره در نمونه، خاصیت ضدباکتریایی نانولیف های الکتروریسی شده علیه دو باکتری اشریشیاکلی و استافیلوکوکوس اورئوس افزایش می یابد.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.378386.1261>

URL: https://www.jamt.ir/article_166009.html

۱- مقدمه

عفونت میکروبی، نقش بسزایی در روند ترمیم و بهبود زخم دارد، پانسمان زخم نیز در مدیریت انواع خاصی از زخم ها نقش اصلی را ایفا می کند. به همین دلیل، امروزه، طراحی و تولید پانسمان های ضدباکتریایی کارآمد برای زخم ها موضوع بسیاری از تلاش های پژوهشی است [۳ و ۴]. با توجه به پیشرفت های گسترده در حوزه نانوفناوری و تولید نانو ساختارها، تهیه پانسمان زخم از نانوالیاف مزایای بسیار بیشتری از فرایندهای معمولی

با توجه به گزارش ها و بررسی های به عمل آمده در دهه گذشته، که حاکی از عوارض مهلک و جان سپردن بسیاری از انسان ها به دلیل عفونت و مقاومت باکتریایی است، پژوهشگران برای دستیابی به درمانی مؤثر و نیز تولید دارویی با مواد کارآمد به منظور مهار رشد باکتری های زخم بسیار تلاش کرده اند [۱ و ۲]. از آنجایی که مراقبت فوری از زخم ها، به منظور جلوگیری از

*عده دار مکاتبات: حبیب حمیدی نژاد

نشانی: ایران، مازندران، بابلسر، دانشگاه مازندران، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک حالت جامد، تلفن: ۰۱۱-۳۵۳۰۲۴۸۵، دورنگار: -

پیامنگار: h.hamidinezhad@umz.ac.ir

دارد [۵]. به همین دلیل، الکتروریسی^۱، به منزله مقرون به صرفه‌ترین و ساده‌ترین روش برای تهیه الیافی با قطرهایی از چند میکرومتر تا ده‌ها نانومتر، توانسته توجه بیشتر پژوهشگران را به خصوص از دهه گذشته تاکنون به سوی خود جلب کند [۶]. توجه پژوهشگران به این روش به دلیل ویژگی‌های جدید و منحصر به فردی است که با کاهش اندازه به مقیاس نانو همراه است. همچنین، در خصوص الیاف، مزایای بی‌شماری در زمینه‌های زیست‌پزشکی از جمله نسبت بالای سطح به حجم، انعطاف بالا، تخلخل قابل تنظیم، به کارگیری گسترده مواد و عملکرد مکانیکی بهبود یافته (کشش و سختی) دارد [۷ و ۸].

پژوهش حاضر از دو پلیمر کیتوزان^۲ (CS) و پلی‌وینیل‌الکل^۳ (PVA) به منظور سنتز الیاف بهره برده است. کیتوزان به منزله پلیمری طبیعی به دلیل خواص زیست‌سازگاری، ضدباکتریایی، ضدالتهابی، سمیت کم، ضدسرطانی، آنتی‌اکسیدانی و تجزیه زیستی‌اش توجه بسیاری از پژوهشگران را برانگیخته است [۹]. علاوه بر آن، مواد زیستی مبتنی بر کیتوزان، به دلیل خواص ضد میکروبی ذاتی و همچنین توانایی آن در رساندن مؤثر ترکیبات ضد میکروبی خارجی به منطقه آلوده، ابزار مهمی در زمینه‌های پژوهشی به شمار می‌رود. از این رو، کیتوزان، به منزله پانسمان بیولوژیکی، کاربردی گسترده دارد و متعاقباً از کم‌آبی و آلودگی زخم جلوگیری می‌کند و شرایط را بهبود می‌بخشد. علاوه بر آن، قادر است عملکرد سلول‌های التهابی را تعدیل کند [۱۰-۱۲]. البته، عامل فراوانی این پلیمر بعد از سلولز در میزان علاقه پژوهشگران به استفاده از آن بی‌تأثیر نبوده است؛ چراکه منابع گوناگونی از کیتوزان مانند پوست سخت‌پوستان، دیواره سلولی قارچ‌ها و جلبک‌ها، اسکلت بیرونی حشرات و غیره وجود دارند [۱۳]. با وجود ویژگی‌های ارزشمند کیتوزان، الکتروریسی پلیمر مذکور برای پژوهشگران، به دلیل ویسکوزیته بالا و حلالیت کم آن در محلول‌های آبی، مشکلاتی به همراه داشته است [۱۴]. با این حال، پژوهشگران، به منظور کاهش ویسکوزیته و کشش سطحی محلول‌های کیتوزان، از حلال‌هایی همچون اسید استیک بهره بردند و توانستند آن را الکتروریسی کنند [۱۵]. پلی‌وینیل‌الکل نیز پلیمری مصنوعی است که از

امروزه، با وجود مشکلات و عوارض ناخواسته آنتی‌بیوتیک‌های شیمیایی، گیاهان نیز، به منزله منابع ضد میکروبی و آنتی‌بیوتیک‌های طبیعی در جهان، محبوبیت بسیاری دارند. مقاله‌های علمی متعدد منتشر شده در خصوص فعالیت‌های ضد میکروبی گیاهان بر این موضوع تأکید و آن را تأیید می‌کنند. به همین دلیل، طب مدرن بیش از پیش پذیرای استفاده از داروهای ضد میکروبی و سایر داروهای مشتق شده از گیاهان است [۲۰ و ۲۱]. در این میان، گیاه کاسنی از این قاعده مستثنی نیست و تاکنون بررسی‌های متعددی درباره بخش‌های گوناگون این گیاه به منظور کشف قابلیت آن در درمان بسیاری از بیماری‌های عفونی به عمل آمده و همچنین در مقاله‌های علمی به دفعات خاصیت ضد میکروبی آن گزارش شده است [۲۲ و ۲۳]. گیاه کاسنی، با نام علمی *Cichorium intybus* L.، یک گیاه مهم دارویی از خانواده مرکبات^۴ است. این گیاه با گلبرگ‌های آبی کم‌رنگ، لبه‌های تیز و برگ‌های سبز و بلند به ارتفاع ۰/۵ تا ۱/۵ متر و در برخی موارد بیش از ۲ متر به صورت خودرو رشد می‌کند. همچنین، دارای ریشه قوی به طول ۰/۵ تا ۱ متر به رنگ قهوه‌ای و زرد است. این گیاه در مناطق نسبتاً مرطوب در اکثر مناطق آسیا، اروپا، شمال آفریقا و شمال آمریکا می‌روید [۲۴]. بررسی‌ها نشان می‌دهد گیاه کاسنی ضدالتهاب، آنتی‌اکسیدان، آرام‌بخش، کاهش چربی خون، ضد دیابت، ضد سرطان، ضد میکروب و غیره است [۲۵]. همچنین، فعالیت ضد قارچی

پژوهش حاضر از دو پلیمر کیتوزان^۲ (CS) و پلی‌وینیل‌الکل^۳ (PVA) به منظور سنتز الیاف بهره برده است. کیتوزان به منزله پلیمری طبیعی به دلیل خواص زیست‌سازگاری، ضدباکتریایی، ضدالتهابی، سمیت کم، ضدسرطانی، آنتی‌اکسیدانی و تجزیه زیستی‌اش توجه بسیاری از پژوهشگران را برانگیخته است [۹]. علاوه بر آن، مواد زیستی مبتنی بر کیتوزان، به دلیل خواص ضد میکروبی ذاتی و همچنین توانایی آن در رساندن مؤثر ترکیبات ضد میکروبی خارجی به منطقه آلوده، ابزار مهمی در زمینه‌های پژوهشی به شمار می‌رود. از این رو، کیتوزان، به منزله پانسمان بیولوژیکی، کاربردی گسترده دارد و متعاقباً از کم‌آبی و آلودگی زخم جلوگیری می‌کند و شرایط را بهبود می‌بخشد. علاوه بر آن، قادر است عملکرد سلول‌های التهابی را تعدیل کند [۱۰-۱۲]. البته، عامل فراوانی این پلیمر بعد از سلولز در میزان علاقه پژوهشگران به استفاده از آن بی‌تأثیر نبوده است؛ چراکه منابع گوناگونی از کیتوزان مانند پوست سخت‌پوستان، دیواره سلولی قارچ‌ها و جلبک‌ها، اسکلت بیرونی حشرات و غیره وجود دارند [۱۳]. با وجود ویژگی‌های ارزشمند کیتوزان، الکتروریسی پلیمر مذکور برای پژوهشگران، به دلیل ویسکوزیته بالا و حلالیت کم آن در محلول‌های آبی، مشکلاتی به همراه داشته است [۱۴]. با این حال، پژوهشگران، به منظور کاهش ویسکوزیته و کشش سطحی محلول‌های کیتوزان، از حلال‌هایی همچون اسید استیک بهره بردند و توانستند آن را الکتروریسی کنند [۱۵]. پلی‌وینیل‌الکل نیز پلیمری مصنوعی است که از

³ Poly (Vinyl Alcohol)⁴ Compositae¹ Electrospinning² Chitosan

عصاره ریشه این گیاه نیز قبلاً گزارش شده است [۲۶]. مطالعات انجام‌شده نشان می‌دهد ریشه و برگ این گیاه خاصیت ضدباکتریایی قوی دارد [۲۷]. در پژوهشی در سال ۲۰۱۹، فعالیت ضدباکتریایی عصاره متانولی برگ، ساقه و دانه گیاه کاسنی در غلظت‌های مختلف بر روی اغلب باکتری‌های جداشده از عفونت‌های انسانی بررسی شد. طبق نتایج این پژوهش، در عصاره‌های متانولی تمام غلظت‌های ساقه و بذر، هیچ اثر بازدارنده‌ای بر روی تمامی گونه‌های باکتریایی آزمایش‌شده یافت نشد. بیشترین فعالیت ضدباکتریایی با غلظت هزار میلی‌گرم در میلی‌لیتر عصاره متانولی برگ در برابر استافیلوکوکوس اورئوس و سودوموناس آئروژینوزا و کمترین فعالیت بازدارندگی را در این غلظت در برابر اشریشیاکلی نشان داد [۲۸]. طبق مقایسه و بررسی‌هایی که بزرگا^۱ و همکاران در سال ۲۰۲۲ انجام داده‌اند، می‌توان بیشترین فعالیت ضدباکتریایی عصاره گیاه کاسنی را در قطبی‌ترین حلال‌ها (مانند اتانول و متانول) و قطبیت متوسط (مانند اتیل استات و کلروفرم) مشاهده کرد. همچنین، میکروارگانیزم‌هایی که بیشترین حساسیت را به عمل گیاه و اجزای شیمیایی آن داشتند باکتری‌های استافیلوکوکوس اورئوس، استرپتوکوک موتانس، سودوموناس آئروژینوزا، باسیلوس سوبتیلیس، استرپتوکوک سانگوئینیس و اکتینومیکوز بودند [۲۹].

به‌منظور سنتز نانولیف‌ها، در پژوهشی، مجموعه‌ای از محلول‌های پلیمری پلی‌وینیل‌الکل و کیتوزان با نسبت‌های مختلف وزنی الکترورسی شد. درنهایت، ریخت‌شناسی نانوالیاف حاصل تحت تأثیر نسبت وزنی محلول‌های پلیمری قرار گرفت. درواقع، هنگام افزایش محتوای کیتوزان در محلول، لیاف به‌سختی تشکیل شدند و، هنگامی که بیش از ۵۰ درصد محلول را کیتوزان تشکیل داد، الیافی حاصل نشد. این نتیجه به‌خوبی یادآور مشکل الکترورسی کیتوزان خواهد بود. همچنین، این پژوهش، به‌منظور یافتن الیافی یکنواخت و بدون دانه‌های پلیمری، نسبت بهینه پلی‌وینیل‌الکل به کیتوزان را ۸۰ به ۲۰ تعیین کرده است [۳۰]. در مطالعه‌ای دیگر، نانوالیاف کیتوزان و پلی‌وینیل‌الکل در غلظت‌ها و نسبت‌های مختلفی سنتز شدند. با بررسی ریخت‌شناسی نانولیف‌های سنتز شده، به این نتیجه

رسیده‌اند که قطر لیاف با افزایش محتوای کیتوزان در مخلوط افزایش می‌یابد. از سوی دیگر، نانوالیاف حاصل در آزمایش‌های کشت سلولی و خواص ضد میکروبی نتایج مثبت و کارآمدی را نشان دادند [۳۱]. در پژوهشی دیگر در سال ۲۰۲۲، نانوالیاف پلیمری کیتوزان و پلی‌وینیل‌الکل، حاوی ۰/۲۵، ۰/۵ و ۱ درصد وزنی عصاره الکلی ریشه گیاه کاسنی، سنتز شد. سپس، ریخت‌شناسی و خاصیت ضدباکتریایی آن مطالعه شد. این پژوهش نسبت بهینه ترکیب پلی‌وینیل‌الکل به کیتوزان را ۸۰ به ۲۰ در نظر گرفت. همچنین، بررسی خاصیت ضدباکتریایی بیانگر آن بود که نانولیف‌های حاوی ۰/۵ درصد عصاره دارای بیشترین خاصیت ضدباکتریایی علیه باکتری اشریشیاکلی است [۳۲].

لذا، با توجه به شیوع گسترده بیماری‌های ناشی از عفونت‌های باکتریایی و مقاومت آنتی‌بیوتیکی، هدف پژوهش حاضر بهره‌گیری از عامل ضدباکتریایی طبیعی و گیاهی به‌منظور کاهش آهنگ گسترش ناگوار و مخرب باکتری‌های مقاوم است. بدین‌منظور، در پژوهش حاضر نیز تلاش شده است نانوالیاف پلیمری کیتوزان و پلی‌وینیل‌الکل با امتزاج عصاره الکلی ریشه گیاه کاسنی به‌منزله عامل ضدباکتریایی برای پوشش زخم به روش الکترورسی تولید شود. سپس، ریخت‌شناسی و خصوصیات ضدباکتریایی نانوالیاف حاصل ارزیابی شد. با توجه به مطالب ذکر شده، انتظار می‌رود که ترکیب سه ماده فوق با اثر هم‌افزایی در برابر عفونت‌های میکروبی بتواند مسیر تولید نانو ساختاری مبتنی بر خاصیت ضدباکتریایی مؤثر را هموار سازد.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

در پژوهش حاضر، دو پلیمر کیتوزان با وزن مولکولی متوسط و پلی‌وینیل‌الکل با وزن مولکولی ۴۴ گرم بر مول از شرکت مرک^۲ آلمان تهیه شد. علاوه بر آن، از اسید استیک تولید شرکت دکتر مجللی و اتانول تولید شرکت هامون طب مرکزی استفاده شد. به‌منظور بررسی و مطالعه خواص ضدباکتریایی نانو ساختارهای سنتز شده، دو محیط کشت نوترینت آگار^۳ و

³ Nutrient Agar

¹ Bezerra et al.

² Merck

در دمای اتاق تحت چرخش همزن مغناطیسی تهیه شد. همچنین، محلول پلی‌وینیل‌الکل، با انحلال ۱/۵ گرم پودر این پلیمر در ۲۱ میلی‌لیتر آب مقطر، در دمای ۸۰ درجه سلسیوس، به مدت ۳ ساعت، بر روی همزن مغناطیسی تهیه شد. در ادامه، دو محلول کیتوزان و پلی‌وینیل‌الکل، با نسبت به ترتیب ۲۰ به ۸۰، به مدت ۱۸ ساعت، تحت دمای اتاق، بر روی همزن مغناطیسی تهیه شد. سپس، عصاره ریشه گیاه کاسنی در مقادیر مختلف ۱، ۲ و ۳ درصد حجمی به محلول کیتوزان/پلی‌وینیل‌الکل افزوده شد و در نهایت به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت.

۲-۴- فرایند الکتروریسی

به منظور دستیابی به هدف این پژوهش، نخستین گام بعد از تهیه محلول‌های الکتروریسی، به کارگیری دستگاه الکتروریسی، چینش اجزا و بررسی عوامل مؤثر در آن به منظور تهیه نانوالیاف با خصوصیات مطلوب و دلخواه است. فرایند الکتروریسی شامل کشیدگی محلول پلیمری منتقل شده به سرنگ به سوی صفحه جمع‌کننده به دلیل اعمال اختلاف پتانسیل میان نوک سوزن و صفحه جمع‌کننده است. لذا، به منظور برپایی این دستگاه به تجهیزاتی همچون منبع تغذیه، پمپ تزریق، صفحه جمع‌کننده و سرنگ نیاز است. پژوهش حاضر کوشیده است، با در نظر گرفتن پارامترهای الکتروریسی، تولید الیافی هموار و یکنواخت را میسر سازد. بدین منظور، این دستگاه با بهره‌گیری از سرنگ ۵ میلی‌لیتری، ولتاژ ۱۶ کیلوولت، نرخ تغذیه ۰/۱ میلی‌لیتر بر ساعت و تنظیم فاصله نوک سوزن تا صفحه جمع‌کننده، به اندازه ۱۲ سانتی‌متر، ریسندگی الیاف را آغاز کرد. در انتها، الیاف سنتز شده روی صفحه جمع‌کننده جمع‌آوری شدند.

۲-۵- آماده‌سازی و کشت باکتریایی

در این پژوهش، میزان خاصیت ضدباکتریایی نانولیف‌های الکتروریسی شده حاوی عصاره ریشه گیاه کاسنی به میزان ۰، ۱، ۲ و ۳ درصد، به منظور عقیم‌سازی و بازدارندگی رشد دو باکتری

نوترینت براث^۱ از شرکت ایبرسکو، دو باکتری اشریشیاکلی^۲ (E. Coli; ATCC 25922) و استافیلوکوکوس اورئوس^۳ (S. Aureus; ATCC 25923) از شرکت داروآش و دو دیسک آنتی‌بیوگرام پنی‌سیلین و جنتامایسین به منظور کنترل مثبت از شرکت پادتن طب خریداری شدند. همچنین، ریشه گیاه کاسنی نیز تهیه شد. دستگاه‌های مورداستفاده در پژوهش حاضر برای مشخصه‌یابی شامل میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان^۴ (TESCAN MIRA III, Czech Republic) (FESEM)، طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس^۵ (EDX)، آنالیز X-Map، طیف‌سنج تبدیل فوری مادون قرمز^۶ (FT-IR) (Thermo)، طیف‌سنج فرابنفش - مرئی^۷ (AVATAR, U.S.A) و طیف‌سنج فرابنفش - مرئی^۸ (UV-Vis) (Mecasys optizen POP) هستند. لوازم آزمایشگاهی مورداستفاده شامل دستگاه الکتروریسی، دستگاه روتاری تحت خلأ، ترازوی دیجیتالی، همزن مغناطیسی، اتوکلاو، هود میکروبی، انکوباتور و سمپلر است.

۲-۲- تهیه عصاره گیاهی

به منظور تهیه عصاره^۹ (Ex) الکلی ریشه گیاه کاسنی، ابتدا ریشه خشک گیاه کاسنی آسیاب شد و سپس ظرف حاوی ۵۰ گرم پودر ریشه گیاه و ۱۰۰ میلی‌لیتر اتانول ۷۰ درصد، به مدت ۲۴ ساعت، بر روی دستگاه همزن قرار گرفت. پس از طی ۲۴ ساعت، به منظور صاف کردن و جداکردن ذرات جامد از عصاره، محتویات ظرف از دو لایه کاغذ صافی عبور داده و سپس سانتریفیوژ شدند. در ادامه، دستگاه روتاری تحت خلأ در دمای ۴۰ درجه سلسیوس، به منظور جداسازی حلال از عصاره و تغلیظ‌سازی آن، به کار گرفته شد. بدین گونه، عصاره اتانولی ریشه گیاه کاسنی در پژوهش حاضر تهیه شد. در نهایت، عصاره در یخچال و در دمای ۴ درجه سلسیوس نگهداری شد.

۲-۳- تهیه محلول‌های الکتروریسی

محلول کیتوزان ۲ درصد با افزودن ۰/۲ گرم پودر پلیمر مذکور در ۱۰ میلی‌لیتر اسید استیک ۲ درصد به مدت ۲۴ ساعت

^۶ X-Ray Map

^۷ Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

^۸ Ultraviolet-Visible Spectrophotometry

^۹ Extract

^۱ Nutrient Broth

^۲ Escherichia coli

^۳ Staphylococcus aureus

^۴ Field Emission Scanning Electron Microscope

^۵ Energy Dispersive X-Ray

نمودارهای توزیع قطر، FTIR و UV-Vis از نرم‌افزار Origin استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج مطالعات میکروسکوپی

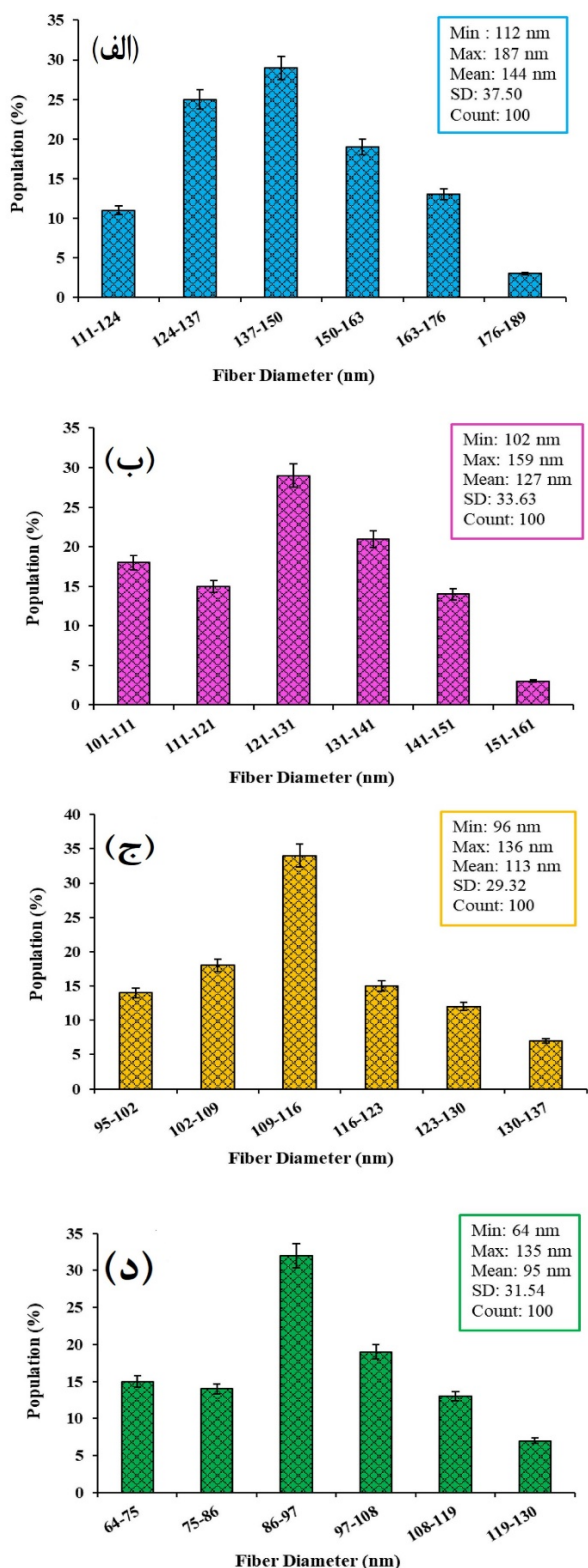
در پژوهش حاضر، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM) به‌منزله ابزاری توانمند در حیطه مطالعه و ارزیابی ریخت‌شناسی و ویژگی‌های نانوالیاف حاصل استفاده شد. با بهره‌گیری از آنالیز فوق، اطلاعات مفیدی درخصوص شکل و ساختار نانوالیاف در دسترس پژوهشگران قرار می‌گیرد. با توجه به شکل ۱-الف، تصویر FESEM نانوالیاف فاقد عصاره به‌صورت لیف‌هایی پیوسته و منظم قابل‌رؤیت است. همچنین، تصاویر FESEM مربوط به نانوالیاف حاوی عصاره گیاه، که به محلول پلیمری کیتوزان و پلی‌وینیل‌الکل افزوده شده‌اند، به‌منظور بررسی و مقایسه با نانوالیاف فاقد عصاره در شکل مذکور، قابل‌مشاهده است. علاوه بر آن، در شکل ۲، نمودارهای توزیع قطر نانولیف‌های سنتز شده نمایان است. طبق مطالعه و بررسی نمودارهای توزیع قطر، نانوالیاف PVA/CS، PVA/CS/Ex 1 %، PVA/CS/Ex 2 % و PVA/CS/Ex 3 % به‌ترتیب دارای قطر میانگین ۱۴۴، ۱۲۷، ۱۱۳ و ۹۵ نانومتر هستند. با ارزیابی تصاویر حاضر و مطالعه نمودارهای ذیل، تشکیل نانوالیافی پیوسته و تقریباً یکنواخت اما همراه با کاهش قطر در مقایسه با نانوالیاف فاقد عصاره مشهود است. نتیجه حاصل را می‌توان با کاهش ویسکوزیته محلول و افزایش میزان عصاره توجیه کرد؛ چراکه، با کاهش ویسکوزیته محلول، الیاف ظریف‌تری حاصل می‌شود [۳۳]. بنابراین، با توجه به نتایج حاصل از تصاویر FESEM، هر دو نمونه حاوی و فاقد عصاره از ساختاری پیوسته و تقریباً یکنواخت به‌صورت لیف تشکیل شده‌اند. تفاوت بارز میان دو نمونه قطر کمتر نانوالیاف حاوی عصاره گیاه، به‌منزله عامل ضدباکتریایی، از نانوالیاف فاقد عصاره گیاه است.

در شکل ۲، نمودارهای توزیع قطر نانولیف‌های سنتز شده قابل‌رؤیت هستند. طبق شکل مذکور، کمترین و بیشترین قطر، میانگین قطر و همچنین میزان انحراف استاندارد برای نانولیف‌های حاوی عصاره به میزان ۰، ۱، ۲ و ۳ درصد نمایان است.

بیماری‌زای اشریشیاکلی و استافیلوکوکوس اورئوس، به روش انتشار دیسک ارزیابی شد. بدین‌منظور، ابتدا دو محیط کشت نوترینت آگار و نوترینت براث مطابق با پروتکل‌های شرکت سازنده تهیه شدند. پس از آن، محیط کشت نوترینت آگار به پلیت‌های استریل منتقل شد و فرصت خشک‌شدن داده شد تا به شکل جامد درآید. در ادامه، پس از کشت باکتری‌ها و تهیه سوسپانسیون‌های دو باکتری مذکور در محیط کشت نوترینت براث، سوآپ استریل به سوسپانسیون‌های حاصل آغشته شد و سپس باکتری‌ها به‌صورت کاملاً یکنواخت بر روی محیط آگار در پلیت‌ها تلقیح شدند. پس از آن، نانولیف‌های الکترونیسی شده به‌صورت دایره‌هایی با قطر یکسان بر روی سطح محیط آگار آغشته به سوسپانسیون باکتری قرار گرفتند. همچنین، دیسک‌های آنتی‌بیوگرام جنتامایسین و پنی‌سیلین به‌منظور کنترل مثبت به کار گرفته شدند. سپس، پلیت‌های حاصل به‌مدت ۱۸ تا ۲۴ ساعت تحت دمای ۳۷ درجه سلسیوس انکوبه شدند و درنهایت قطر هاله عدم‌رشد باکتری اطراف نمونه‌ها اندازه‌گیری شد.

۲-۶- روش انجام آنالیزها

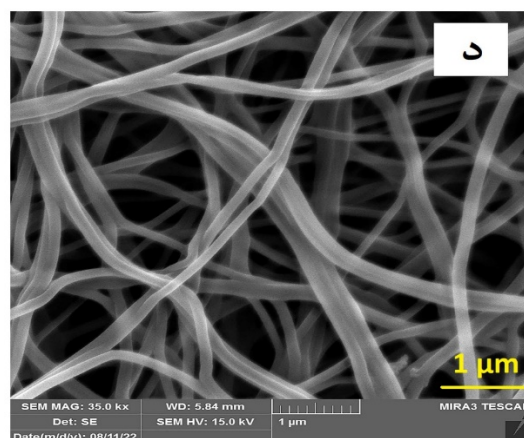
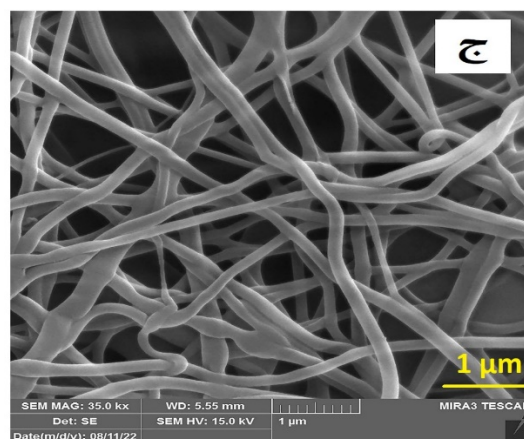
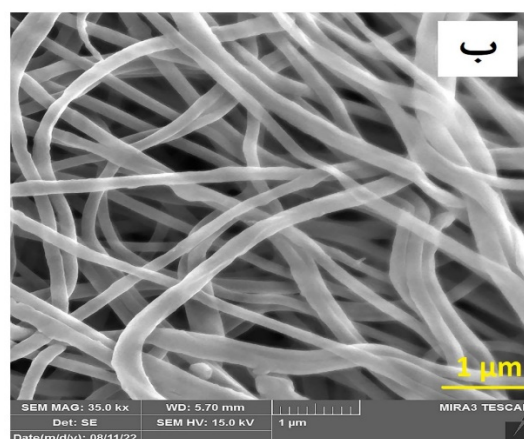
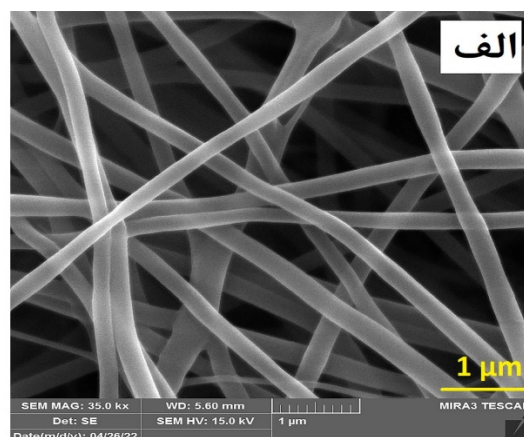
برای انجام دادن آنالیز FESEM، ابتدا به‌منظور جلوگیری از تجمع الکترونی، لایه‌نشانی بسیار نازکی از طلا بر روی سطح نانولیف‌ها به روش کندوپاش انجام شد. پس از مرحله لایه‌نشانی، نمونه برای تصویربرداری به داخل محفظه میکروسکوپ منتقل شد. همچنین، از آنالیزهای EDX و X-map، به‌منزله تجهیزات جانبی در میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان به‌ترتیب به‌منظور شناسایی، تعیین درصد عناصر موجود در نمونه و مطالعه نحوه توزیع و پراکندگی عناصر موجود استفاده شد. قطر نانوالیاف نیز توسط نرم‌افزار موجود در سامانه FESEM اندازه‌گیری شد. همچنین، نمودارهای EDX و نقشه‌های توزیع قطر X-map توسط نرم‌افزار موجود در سامانه به دست آمد. به‌منظور انجام دادن آنالیز FTIR، مقدار بسیار کمی از نانولیف‌های سنتز شده با KBr بسیار خالص، در یک هاون، پودر و یکنواخت شد. سپس، قرص نازکی از آن تحت فشار بسیار بالا میان دو قطعه فلزی صیقلی تهیه شد. درنهایت، قرص تهیه شده برای آنالیز در طیف‌سنج قرار داده شد. به‌منظور انجام دادن آنالیز UV-Vis، ابتدا محلولی از نمونه‌ها در آب دیونیزه تهیه و سپس به طیف‌سنج منتقل شد. برای رسم



شکل ۲. نمودار توزیع قطر نانوالیاف (الف) PVA/CS، (ب)

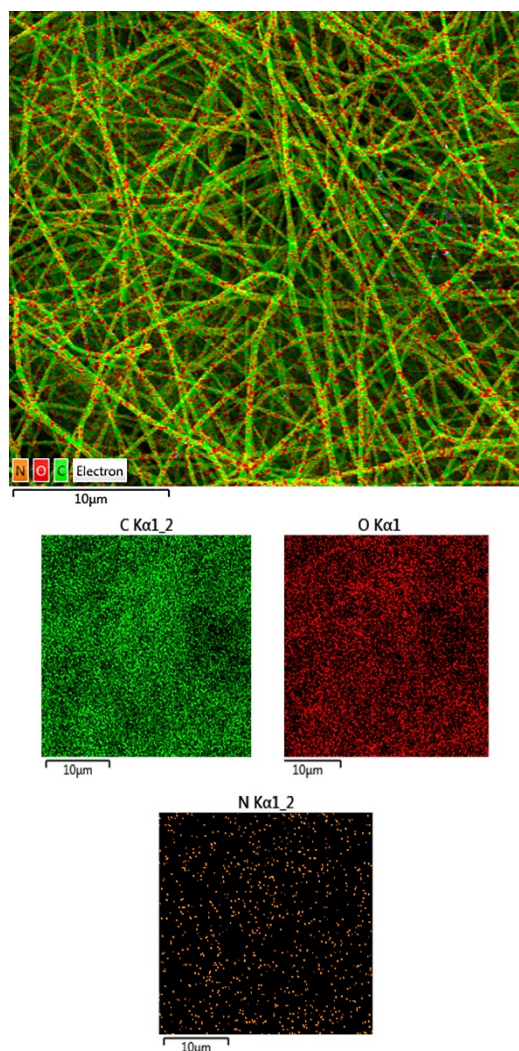
۱٪ PVA/CS/Ex، (ج) ۲٪ PVA/CS/Ex و (د) ۳٪ PVA/CS/Ex

نانولیف‌های سنتز شده با بهره‌گیری از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، به‌منظور شناسایی و تعیین میزان عناصر موجود، بررسی و از نظر عناصرشان ارزیابی شدند. مطابق نتایج حاصل از آنالیز نام‌برده برای نمونه فاقد عصاره PVA/CS



شکل ۱. تصاویر FESEM نانوالیاف (الف) PVA/CS، (ب)

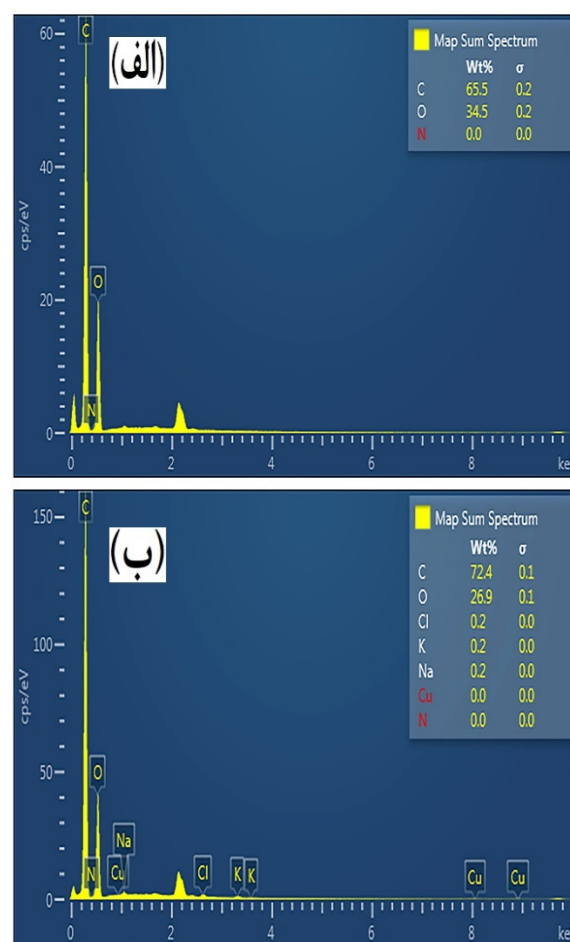
۱٪ PVA/CS/Ex، (ج) ۲٪ PVA/CS/Ex و (د) ۳٪ PVA/CS/Ex



شکل ۴. تصاویر X-map نانوالیاف PVA/CS حاوی عناصر کربن (سبز)، اکسیژن (قرمز) و نیتروژن (نارنجی)

۳-۲- نتایج حاصل از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) به‌منظور شناسایی و تعیین نوع پیوندهای موجود در عصاره خالص و نانولیف‌های حاوی و فاقد عصاره سنتز شده بهره برده شد. نتایج حاصل را در شکل ۶ می‌توان مشاهده کرد. با توجه به شکل مذکور، عصاره خالص دارای دو پیک در 3493 cm^{-1} و 2926 cm^{-1} است که به‌ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی O-H و C-H است. دو پیک در نواحی 1703 cm^{-1} و 1384 cm^{-1} نیز به‌ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی C=O و C-H₃ به چشم می‌خورد. علاوه بر آن، پیک آشکار محدوده 1044 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-O است. همچنین، پیک ناحیه 876 cm^{-1} مربوط به گروه C-C است [۳۶ و ۳۷]. در طیف FT-IR نانوالیاف PVA/CS، پیک بزرگی در ناحیه

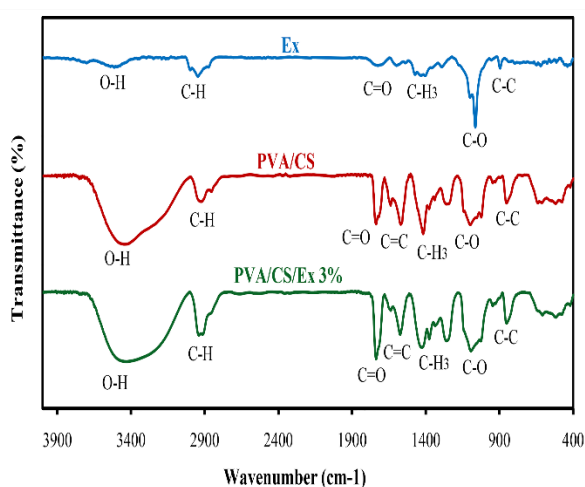
در شکل ۳-الف، حضور پیک‌های مرتبط به عناصر کربن، اکسیژن و نیتروژن رؤیت شد. همچنین، طبق شکل ۳-ب، در طیف‌های EDX، برای نمونه حاوی عصاره ۳٪ PVA/CS/Ex، حضور پیک‌های مرتبط به عناصر کربن، اکسیژن، نیتروژن، کالر، پتاسیم، سدیم و مس مشهود است. بلندترین پیک متناسب به عنصر کربن حاکی از این است که حضور این عنصر بیشتر از سایر عناصر در نمونه‌هاست. نتایج مبتنی بر این آنالیز به‌خوبی می‌تواند صحت پژوهش حاضر درخصوص استفاده از مواد حاوی عناصر فوق به‌منظور سنتز الیاف را اثبات کند [۳۴ و ۳۵].



شکل ۳. طیف EDX حاصل از نانوالیاف الف) PVA/CS و ب) PVA/CS/Ex 3 %

همچنین علاوه بر مشخص کردن میزان عناصر به‌کاررفته در نمونه، با بهره‌مندی از آنالیز X-map، نحوه پراکندگی و توزیع عناصر نام‌برده در نانولیف‌های الکترونیسی شده بررسی شدند. مطابق شکل‌های ۴ و ۵، نتایج حاصل از این آنالیز، برای نمونه‌های حاوی PVA/CS و ۳٪ PVA/CS/Ex، پراکندگی و توزیع نسبتاً منظم و یکنواختی از عناصر را به نمایش گذاشته‌اند.

طیف FT-IR، مربوط به نانوالیاف حاوی عصاره گیاهی، حاکی از تغییر ناچیزی در عدد موج و شدت پیک‌ها در مقایسه با طیف FT-IR نانولیف‌های فاقد عصاره است. نتایج حاصل از مطالعه طیف‌سنجی مذکور با تعیین نوع پیوندها مؤید آن است که حضور عصاره گیاهی در بستر پلیمری کیتوزان و پلی‌وینیل‌الکل به تغییری در پیک‌های مشخص دو پلیمر از جمله حذف یا حضور پیک جدید منجر نشده است. این پدیده گویای عدم شکل‌گیری واکنش بین پلیمر و عصاره گیاهی و همچنین عدم شکل‌گیری ترکیب جدید است.

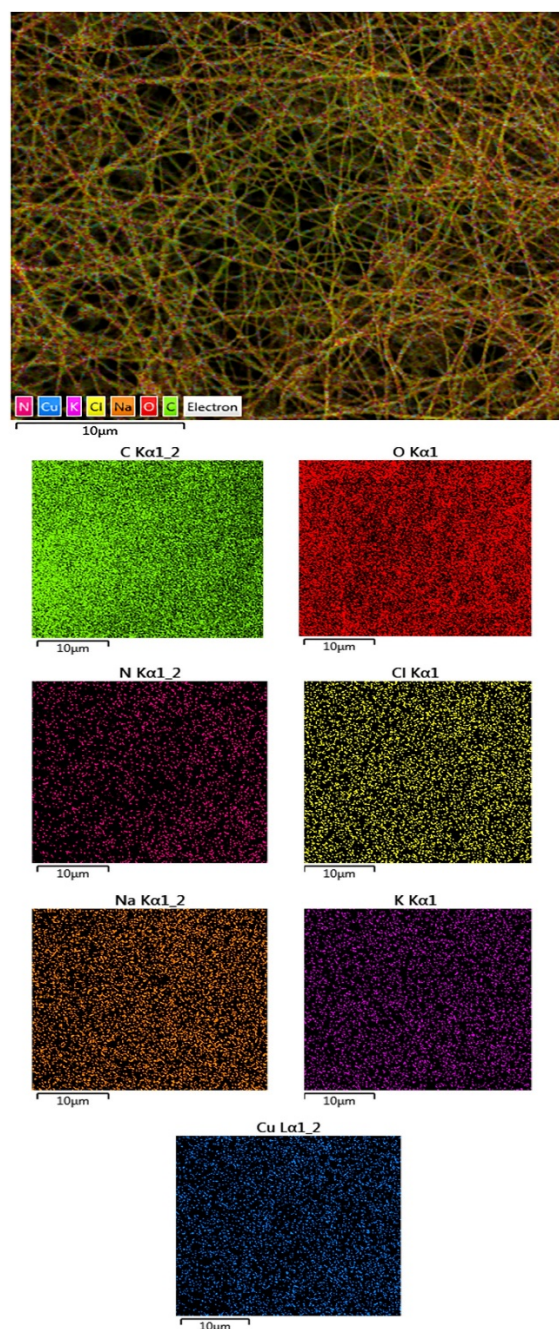


شکل ۶. طیف FT-IR مربوط به عصاره خالص، نانوالیاف PVA/CS و نانوالیاف PVA/CS/Ex 3 %

۳-۳- نتایج حاصل از طیف‌سنجی فرابنفش - مرئی

طیف‌های فرابنفش - مرئی را که به منظور ارزیابی خواص نوری عصاره و نانوالیاف الکترورسی شده به کار گرفته شدند می‌توان در شکل‌های ذیل مشاهده کرد. در شکل ۷-الف، دو گسیل در ناحیه فرابنفش و مرئی در طیف جذبی عصاره در طول موج‌های ۲۷۹ و ۳۱۶ نانومتر مشاهده می‌شوند. همچنین، در شکل ۷-ب، نانوالیاف فاقد عصاره PVA/CS حاوی گسیلی در محدوده فرابنفش با طول موج ۲۶۳ نانومتر، نانوالیاف PVA/CS/Ex 1 % دارای دو گسیل در ناحیه فرابنفش و مرئی با طول موج‌های ۲۷۰ و ۳۷۲ نانومتر، نانوالیاف PVA/CS/Ex 2 % دارای دو گسیل در ناحیه فرابنفش و مرئی با طول موج‌های ۲۷۲ و ۳۷۱ نانومتر و نانوالیاف PVA/CS/Ex 3 % نیز دارای دو گسیل در ناحیه فرابنفش و مرئی با طول موج‌های ۲۷۴ و ۳۷۰ مشاهده می‌شوند. بنابراین، طبق گزارش‌های حاصل از مطالعه نمودارهای

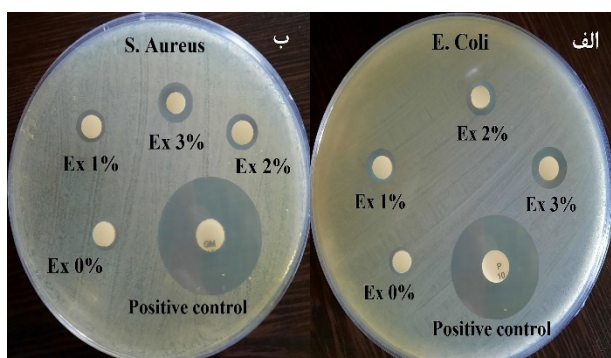
3447 cm^{-1} به چشم می‌خورد که مربوط به ارتعاشات کششی O-H است. دو پیک در نواحی 2923 cm^{-1} و 1736 cm^{-1} به ترتیب به دلیل برقراری پیوندهای کششی نامتقارن C=O و C-H است. همچنین، دو پیک در نواحی 1637 cm^{-1} و 1417 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی C=C و C-H₃ است. در انتها، دو پیک در نواحی 1098 cm^{-1} و 851 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوندهای C-O و C-C ملاحظه می‌شود. [۳۸ و ۳۹].



شکل ۵. تصاویر X-map نانوالیاف PVA/CS/Ex 3 % حاوی عناصر کربن (سبز)، اکسیژن (قرمز) و نیتروژن (صورتی)، کلر (زرد)، سدیم (نارنجی)، پتاسیم (بنفش) و مس (آبی)

۳-۴- نتایج تست ضدباکتریایی

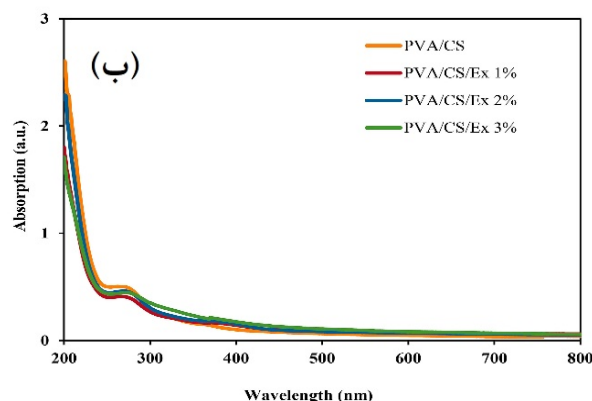
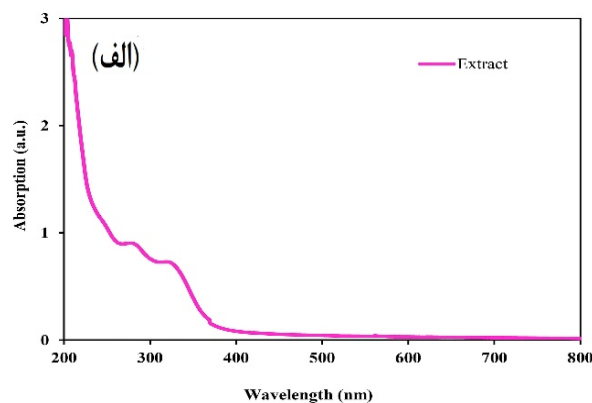
با توجه به روش ارائه‌شده، خاصیت ضدباکتریایی نانولیف‌های سنتز شده با میزان عصاره متفاوت در غلظت یکسان کیتوزان، علیه دو باکتری اشریشیاکلی و استافیلوکوکوس اورئوس مطابق شکل ۸ ارزیابی و بررسی شدند. جدول ۱ بیانگر آن است که، علاوه بر اثر ضدباکتریایی نانولیف فاقد عصاره (به دلیل حضور کیتوزان در نمونه)، با افزایش میزان عصاره در نانولیف، خاصیت ضدباکتریایی آن نیز افزایش می‌یابد. نانولیف حاوی ۳٪ PVA/CS/Ex دارای بیشترین اثر ضدباکتریایی علیه باکتری استافیلوکوکوس اورئوس با قطر ۱۳ میلی‌متر است. همچنین، بررسی‌های انجام‌شده مؤید آن است که تأثیر نانولیف‌ها در برابر باکتری گرم منفی اشریشیاکلی کمتر از باکتری گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس مورد مطالعه است.



شکل ۸. تصاویر سنجش خاصیت ضدباکتریایی نانولیف‌های

سنتز شده حاوی عصاره به میزان ۰، ۱، ۲ و ۳ درصد علیه دو باکتری (الف) اشریشیاکلی و (ب) استافیلوکوکوس اورئوس

فوق، می‌توان این چنین اظهار داشت که، با افزودن عصاره به نانولیف PVA/CS، گسیلی در ناحیه مرئی ظاهر می‌شود و هرچه میزان عصاره افزایش یابد، ادغام دو پیک عصاره و نانولیف فاقد عصاره در ناحیه فرابنفش، جابه‌جایی و نزدیکی پیک‌ها به پیک‌های طیف جذبی عصاره نیز بیشتر می‌شود.



شکل ۷. طیف فرابنفش - مرئی مربوط به (الف) عصاره خالص و (ب) نانولیف‌های سنتز شده

جدول ۱. اثر میانگین قطر هاله عدم رشد نانولیف‌ها علیه دو باکتری اشریشیاکلی و استافیلوکوکوس اورئوس

میانگین قطر هاله عدم رشد (میلی‌متر)				باکتری
PVA/CS/Ex 3 %	PVA/CS/Ex 2 %	PVA/CS/Ex 1 %	PVA/CS	
۱۲	۱۰	۸	۶/۵	اشریشیاکلی
۱۳	۱۰/۵	۹	۷	استافیلوکوکوس اورئوس

کیتوزان پرداخته شد. علاوه بر آن، فعالیت ضدباکتریایی عصاره ریشه گیاه کاسنی بسیار بحث‌برانگیز است و بسیاری از مطالعات به نتایج متناقضی دست یافته‌اند. در پژوهش حاضر، برای مطالعه بیشتر خاصیت ضدباکتریایی ریشه گیاه کاسنی، از آن به‌منزله عامل ضدباکتریایی طبیعی بهره برده شده است. بنابراین، عصاره الکلی ریشه گیاه کاسنی به میزان ۱، ۲، و ۳ درصد حجمی به

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به شیوع بیماری‌های ناشی از عفونت‌های باکتریایی، افزایش غیرمنتظره نرخ مقاومت میکروبی و همچنین نقش و اهمیت پانسمان زخم، در پژوهش حاضر، برای ادغام خواص فیزیکی ساختار نانولیف، خواص شیمیایی و ضدباکتریایی گیاهان، به ساخت نانولیف پلی‌وینیل‌الکل و

- inflammatory activities", *International Journal of Polymer Science*, Vol. 2018, (2018), 1708172. <https://doi.org/10.1155/2018/1708172>
10. Matica, M. A., Aachmann, F. L., Tøndervik, A., Sletta, H., Ostafe, V., "Chitosan as a wound dressing starting material: Antimicrobial properties and mode of action", *International Journal of Molecular Sciences*, Vol. 20, No. 23, (2019), 5889. <https://doi.org/10.3390/ijms20235889>
 11. Ardila, N., Daigle, F., Heuzey, M. C., Ajji, A., "Antibacterial activity of neat chitosan powder and flakes", *Molecules*, Vol. 22, No. 1, (2017), 100. <https://doi.org/10.3390/molecules22010100>
 12. Cui, C., Sun, S., Wu, S., Chen, S., Ma, J., Zhou, F., "Electrospun chitosan nanofibers for wound healing application", *Engineered Regeneration*, Vol. 2, (2021), 82-90. <https://doi.org/10.1016/j.engreg.2021.08.001>
 13. Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Torri, G., Crini, G., "Fundamentals and applications of chitosan", *Sustainable Agriculture Reviews*, Vol. 35, (2019), 49-123. https://doi.org/10.1007/978-3-030-16538-3_2
 14. Jin, E., Wu, M., Wang, S., Qiao, Z., Li, M., Linghu, W., "Preparation and application performance of graft-quaternization double modified chitosan electrospun antibacterial nanofibers", *Materials Today Communications*, Vol. 31, (2022), 103712. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103712>
 15. Elsabee, M. Z., Naguib, H. F., Morsi, R. E., "Chitosan based nanofibers, review", *Materials Science and Engineering*, Vol. 32, No. 7, (2012), 1711-1726. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.05.009>
 16. Tang, X., Alavi, S., "Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 85, No. 1, (2011), 7-16. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.01.030>
 17. Zhang, D., Zhou, W., Wei, B., Wang, X., Tang, R., Nie, J., Wang, J., "Carboxyl-modified poly (vinyl alcohol)-crosslinked chitosan hydrogel films for potential wound dressing", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 125, No. 10, (2015), 189-199. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.02.034>
 18. Jia, Y. T., Gong, J., Gu, X. H., Kim, H. Y., Dong, J., Shen, X. Y., "Fabrication and characterization of poly (vinyl alcohol)/chitosan blend nanofibers produced by electrospinning method", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 67, No. 3, (2007), 403-409. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.06.010>
 19. Rafique, A., Zia, K. M., Zuber, M., Tabasum, Sh., Rehman, S., "Chitosan functionalized poly (vinyl alcohol) for prospects biomedical and industrial applications: A review", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 87, (2016), 141-154. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.02.035>
 20. Kaur, R., Kanotra, M., Sood, A., Abdellatif, A. A. H., Bhatia, S., Al-Harrasi, A., Aleya, L., Vargas-De-La-Cruz, C., Behl, T., "Emergence of nutriment as a nascent complementary therapy against antimicrobial resistance", *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 29, No. 33, (2022), 49568-49582. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20775-0>
 21. Ahmed, W., Azmant, R., Chendouh-Brahmi, N., Ahmed, R., Naz, S., Qayyum, A., Askary, A. E., Gharib, A. F., Alrehaili, A. A., Ali, N., "Natural and commercial antibiotic comparison with drugs modeling cell integrity cell stability of bio-kinetics changes under morphological topographies", *Saudi Journal of Biological Sciences*, Vol. 29, No. 8, (2022), 103351. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2022.103351>
 22. Mohamed, A. E., Shetta, A., Kegere, J., Mamdouh, W., "Antibacterial and antioxidant properties of Cichorium intybus extract embedded in chitosan nanocomposite nanofibers", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 215, (2022), 387-397. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.06.088>
 23. Gharari, Z., Hanachi, P., Sadeghinia, H., Walker, T. R., "Cichorium intybus bio-calls synthesized silver nanoparticles: A promising antioxidant, antibacterial and anticancer compound", *International Journal of Pharmaceutics*, Vol. 625, (2022), 122062. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2022.122062>
 24. Wang, Q., Cui, J., "Perspectives and utilization technologies of chicory (Cichorium intybus L.): A review" *African Journal of Biotechnology*, Vol. 10, No. 11, (2011), 1966-1977. <https://doi.org/10.5897/AJB10.587>
 25. Perovića, J., Šaponjaca, V. T., Kojićb, J., Kruljb, J., Morenoc, D. A., Viguerac, C. G., Solarovb, M. B., Ilićb, N., "Chicory
- پیش‌ماده الیاف افزوده شد. با توجه به نتایج حاصل از آنالیز FESEM، الیاف پیوسته و یکنواختی تشکیل شده که، با افزایش میزان عصاره در نمونه، قطر الیاف از ۱۴۴ نانومتر به ۹۵ نانومتر کاهش می‌یابد. همچنین، دو آنالیز EDX و X-map حضور و پراکندگی یکنواخت عناصر پیش‌ماده الیاف حاوی و فاقد عصاره را تأیید کرده‌اند. بررسی خاصیت ضدباکتریایی نشان داد که، با افزایش میزان عصاره، خاصیت ضدباکتریایی نانولیف‌ها نیز افزایش می‌یابد. در این پژوهش، نانوالیاف ۳٪ PVA/CS/Ex، با میانگین قطر هاله عدم‌رشد ۱۲ و ۱۳ میلی‌متر به ترتیب علیه دو باکتری اشریشیاکلی و استافیلوکوکوس اورئوس، دارای بیشترین خاصیت ضدباکتریایی علیه دو باکتری مذکور است. درواقع، تمام نانولیف‌های سنتز شده کیتوزان/پلی‌وینیل‌الکل حاوی و فاقد عصاره عملکرد بیشتری از باکتری گرم مثبت مورد مطالعه دارند.
- ## ۵- سپاسگزاری
- از دانشگاه مازندران برای حمایت از پژوهش حاضر و کمک به پیشبرد آن بسیار سپاسگزاریم.
- ## مراجع
1. Raziyeve, K., Kim, Y., Zharkinbekov, Z., Kassymbek, K., Jimi, S., Saparov, A., "Immunology of acute and chronic wound healing", *Biomolecules*, Vol. 11, No. 5, (2021), 700. <https://doi.org/10.3390/biom11050700>
 2. Tottoli, E. M., Dorati, R., Genta, I., Chiesa, E., Pisani, S., Conti, B., "Skin wound healing process and new emerging technologies for skin wound care and regeneration", *Pharmaceutics*, Vol. 12, No. 8, (2020), 735. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics12080735>
 3. Sweeney, I. R., Mirafteb, M., Collyer, G., "A critical review of modern and emerging absorbent dressings used to treat exuding wounds", *International Wound Journal*, Vol. 9, No. 6, (2012), 601-612. <https://doi.org/10.1111/j.1742-481X.2011.00923.x>
 4. Vijayakumar, V., Samal, S. K., Mohanty, S., Nayak, S. K., "Recent advancements in biopolymer and metal nanoparticle-based materials in diabetic wound healing management", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 122, No. 1, (2019), 137-148. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.120>
 5. Lim, C. T., "Nanofiber technology: Current status and emerging developments", *Progress in Polymer Science*, Vol. 70, (2017), 1-17. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.03.002>
 6. Liu, X., Xu, H., Zhang, M., Yu, D. G., "Electrospun medicated nanofibers for wound healing", *Membranes*, Vol. 11, No. 10, (2021), 770. <https://doi.org/10.3390/membranes11100770>
 7. Nersisyan, H. H., Lee, J. H., Ding, J. R., Kim, K. S., Manukyan, K. V., Mukasyan, A. S., "Combustion synthesis of zero-, one-, two- and three-dimensional nanostructures: current trends and future perspectives", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 63, (2017), 79-118. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.07.002>
 8. Rasouli, R., Barhoum, A., Bechelany, M., Dufresne, A., "Nanofibers for biomedical and healthcare applications", *Macromolecular Bioscience*, Vol. 19, No. 2, (2019), 1800256. <https://doi.org/10.1002/mabi.201800256>
 9. Kim, S., "Competitive biological activities of chitosan and its derivatives: Antimicrobial, antioxidant, anticancer, and anti-

- International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 215, (2022), 387-397. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.06.088>
33. Neo, Y. P., Ray, S., Easteal, A. J., Nikolaidis, M. G., Quek, S. Y., "Influence of solution and processing parameters towards the fabrication of electrospun zein fibers with sub-micron diameter", *Journal of Food Engineering*, Vol. 109, No. 4, (2012), 645-651. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.11.032>
34. Haq, A. U., Abrar, M., Iqbal, T., Khan, M. N., Shafique, M., "Qualitative and quantitative discrimination of major elements in chitosan (natural polymer) using laser induced breakdown spectroscopy", *Optics & Laser Technology*, Vol. 154, (2022), 108222. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108222>
35. Zarroug, Y., Abdelkarim, A., Dorra, S. T., Hamdaoui, G., Felah, M. E. L., Hassouna, M., "Biochemical characterization of tunisian Cichorium intybus L. roots and optimization of ultrasonic inulin extraction", *Mediterranean Journal of Chemistry*, Vol. 6, No. 1, (2016), 674-685. <http://dx.doi.org/10.13171/mjc61/01611042220-zarroug>
36. El-Kholy, W. M., Aamer, R. A., Ali, A. N. A., "Utilization of inulin extracted from chicory (Cichorium intybus L.) roots to improve the properties of low-fat synbiotic yoghurt", *Annals of Agricultural Sciences*, Vol. 65, No. 1, (2020), 59-67. <https://doi.org/10.1016/j.aosas.2020.02.002>
37. Meng, X., Lv, H., Ding, X., Jian, T., Feng, X., Ren, B., Chen, J., "Sesquiterpene lactones with anti-inflammatory and cytotoxic activities from the roots of Cichorium intybus", *Phytochemistry*, Vol. 203, (2022), 113377. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2022.113377>
38. Wu, J. Y., Ooi, C. W., Song, C. P., Wang, C. Y., Liu, B. L., Lin, G. Y., Chiu, C. Y., Chang, Y. K., "Antibacterial efficacy of quaternized chitosan/poly (vinyl alcohol) nanofiber membrane crosslinked with blocked diisocyanate", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 262, (2021), 117910. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117910>
39. Wu, J. Y., Wang, C. Y., Chen, K. H., Lai, Y. R., Chiu, C. Y., Lee, H. C., Chang, Y. K., "Electrospinning of quaternized chitosan-poly (vinyl alcohol) composite nanofiber membrane: processing optimization and antibacterial efficacy", *Membranes*, Vol. 12, No. 3, (2022), 332. <https://doi.org/10.3390/membranes12030332>
- (Cichorium intybus L.) as a food ingredient—nutritional composition, bioactivity, safety, and health claims: A review", *Food Chemistry*, Vol. 336, (2021), 127676. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127676>
26. Häkkinen, S. T., Soković, M., Nohynek, L., Ćirić, A., Ivanov, M., Stojković, D., Tsitko, I., Matos, M., Baixinho, J. P., Ivasiv, V., Fernández, N., Santos, C. N. D., Caldentey, K. M. O., "Chicory extracts and sesquiterpene lactones show potent activity against bacterial and fungal pathogens", *Pharmaceuticals*, Vol. 14, No. 9, (2021), 941. <https://doi.org/10.3390/ph14090941>
27. Khalaf, H. A., El-Saadani, R. M., El-Desouky, A. I., Abdeldaiem, M. H., Elmehy, M. E., "Antioxidant and antimicrobial activity of gamma-irradiated chicory (Cichorium intybus L.) leaves and roots", *Food Measurement and Characterization*, Vol. 12, (2018), 1843-1851. <https://doi.org/10.1007/s11694-018-9798-0>
28. Abdullah, B. H., Al-Saedi, F., Salman, A. E., "Effects of Cichorium intybus methanolic extracts on some clinical bacterial isolates", *Indian Journal of Public Health Research & Development*, Vol. 10, No. 2, (2019), 829-833. <https://doi.org/10.5958/0976-5506.2019.00398.X>
29. Bezerra, M. S., Zeferino, K. S., Menezes, L. D., Bezerra, A. S., Lopes, L. Q. S., Marquezan, F. K., Marquezan, P. K., "Antimicrobial and antibiofilm activities of Cichorium intybus: A review", *Research, Society and Development*, Vol. 11, No. 2, (2022), e10911225384. <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v11i2.25384>
30. Jamnongkan, T., Wattanakornsiri, A., Pansila, P. P., Migliaresi, C., Kaewpirom, S., "Effect of poly (vinyl alcohol)/chitosan ratio on electrospun-nanofiber morphologies", *Advanced Materials Research*, Vol. 463, (2012), 734-738. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.463-464.734>
31. Bahrami, S. H., Nouri, M., "Chitosan-poly (vinyl alcohol) blend nanofibers: Morphology, biological and antimicrobial properties", *e-Polymers*, Vol. 9, No. 1, (2009), 133. <https://doi.org/10.1515/epoly.2009.9.1.1580>
32. Mohamed, A. E., Shetta, A., Kegere, J., Mamdouh, W., "Antibacterial and antioxidant properties of Cichorium intybus extract embedded in chitosan nanocomposite nanofibers",



Original Research Article - Extended Abstract

Study on the Optical Properties of WS₂ Thin Films Annealed in Various Atmospheres Including Ar, Ar/H₂, NH₃/H₂O, and O₂Farshad Gholizadeh ¹, Ali Reyhani ^{2*}, Seyedeh Zahra Mortazavi ², Parviz Parvin ³¹ M. Sc. Student, Department of Physics, Faculty of Science, Imam Khomeini International University, Qazvin, Qazvin, Iran² Associate Professor, Department of Physics, Faculty of Science, Imam Khomeini International University, Qazvin, Qazvin, Iran³ Professor, Department of Applied Physics, Faculty of Physics and Energy Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Tehran, Iran*Corresponding Author's Email: reyhani@sci.ikiu.ac.ir (A. Reyhani)**Paper History:**

Received: 2022-10-25

Revised in revised form: 2022-12-08

Scientific Accepted: 2022-12-05

Keywords:Tungsten Sulfide,
Thermal Chemical Vapor Deposition,
Optical Properties,
Heat Treatment

Abstract In this study, tungsten disulfide nanostructures are synthesized on the Si/SiO₂ substrates by thermal chemical vapor deposition in a three-zone furnace. For this purpose, sulfur and tungsten oxide powders are first placed under argon gas in the first and third regions of the furnace at 220 and 1100 °C, respectively. A scanning electron microscope is then used to evaluate the morphology of the grown layers. The images confirm the growth of WS₂ hexagonal flakes. The samples are then placed in a ceramic plant in the center of a single-zone furnace for re-annealing. The grown layers are reheated under different gases of Argon, Argon/Hydrogen, Oxygen, and Ammonia/Water at 450 °C for 30 minutes. To evaluate the annealing effect, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and Ultraviolet-Visible spectroscopy are employed. The results confirmed the effect of the Argon/Hydrogen atmosphere on the improvement in the optical and crystalline properties of the WS₂ synthesized layers.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.364505.1249>URL: https://www.jamt.ir/article_170658.html**1. INTRODUCTION**

Two-dimensional transition metal dichalcogenides (TMDCs), first experimentally synthesized in 2010, are expressed by the chemical formula of MX₂, where M and X represent a transition metal atom (Mo, Nb, W, Ti, ...) and a chalcogen atom (Se, S, Te), respectively. Typically, TMDCs are characterized by a bandgap in the range of 1 to 2.5 eV and a thickness of about 0.6-0.7 nm [1]. Among many 2D semiconductor materials, TMDCs are the most promising options for the development of technologies based on the 2D materials due to their suitable band gaps, good environmental stability, and excellent electrical and optical properties [2-4]. One of the remarkable features of the TMDC group members is the conversion of the indirect band gap to a direct band gap by decreasing the thickness of the multilayer to a single layer. This change in the optical properties resulted from the interaction of the adjacent layers [5].

In the monolayer structures of TMDCs, electron-hole pairs and excitons in the layer are quite limited and sensitive to the environment as well. Another interesting characteristic is photon absorption in a single layer of some TMDCs, which is indicative of an absorption coefficient of more than 10 % [6-8].

Among these materials, WS₂ has remarkable optoelectronic properties including the relatively high electron mobility, large exciton energy, layer-dependent band gap, strong spin-valley gap, and strong Photo-Luminescence (PL) properties. In this study, the effect of reannealing in different atmospheres on the optical

and crystalline properties of WS₂ sheet nanostructures is investigated.

2. MATERIALS AND METHODS

WS₂ nanostructures are synthesized by Thermal Chemical Vapor Deposition (TCVD) in a single step at 1100 °C under Argon gas. The nanostructures are reannealed in a single-zone furnace under Ar, Ar/H₂, NH₃/H₂O, and O₂ atmospheres at 450 °C. Scanning Electron Microscope (FESEM) is employed to examine the morphology of the samples and then, X-Ray Diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and UV-Visible spectroscopy are used to examine the crystalline and optical properties of the grown structures

3. RESULTS AND DISCUSSION**3.1. SEM images**

In this section, a scanning electron microscope is used to examine the morphology and shape of the obtained tungsten sulfide nanoplates. Figure 1 shows the images related to these nanosheets in the form of triangles and hexagons.

3.2. XRD analysis

The crystalline structures of the grown and reannealed samples under different environments are studied using XRD. According to the results, the distance between the crystalline planes for all atmospheres except for the O₂

Please cite this article as: Gholizadeh, F., Reyhani, A., Mortazavi, S. Z., Parvin, P., "Study on the optical properties of WS₂ thin films annealed in various atmospheres including Ar, Ar/H₂, NH₃/H₂O, and O₂", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 4, (2023), 45-54. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.364505.1249>).



atmosphere has decreased due to an increase in the diffraction angle according to the Bragg relationship ($n\lambda = 2d\sin\theta$). This phenomenon occurs as a result of a reduction in the oxygen impurity in the structure of the

nanoplates. To further investigate the grown layers, diffraction angles in the range of $15-50^\circ$ are analyzed. According to the obtained results, Ar and Ar/H₂ atmospheres are selected for reannealing the samples.

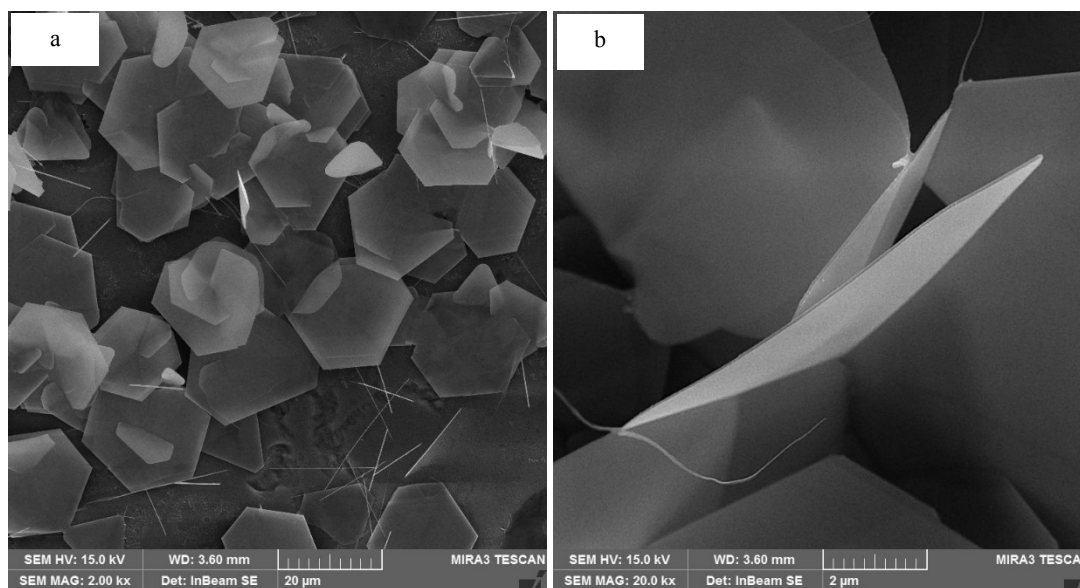


Figure 1. FESEM images related to WS₂ nanosheets at two magnifications of 20 (a) and 2 μ m (b)

3.3. Raman spectroscopy

The results of Raman spectroscopy confirmed a change in the vibrational properties of the sample after re-annealing under Ar/H₂ atmosphere while no significant results were obtained in other atmospheres.

3.4. UV-Visible spectra

UV-Visible absorption spectra of the synthesized and annealed layers under Ar/H₂ atmospheres are shown in Figure 2. The bandgap values for the layers before and after the reannealing process under the Ar/H₂ atmospheres are calculated as 1.95 and 1.98 eV, respectively, confirming the structural improvement of the layer under heat treatment.

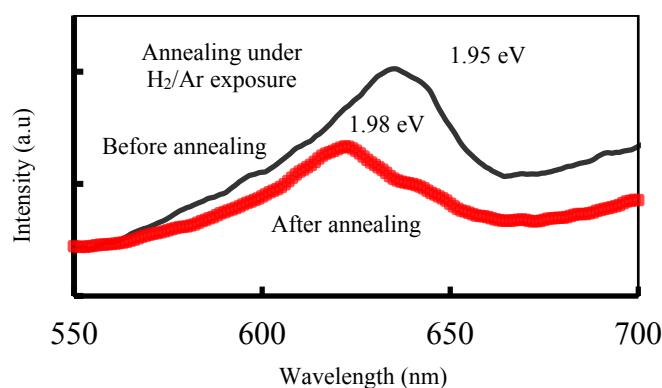


Figure 2. UV-Visible absorption spectrum of WS₂ sample grown and annealed in Ar/H₂ atmosphere

4. CONCLUSION

In this research, followed by the growth of two-dimensional WS₂ nanostructures, these nanostructures were annealed under Ar, Ar/H₂, NH₃/H₂O, and O₂. Characterization of the samples before and after annealing based on the XRD, UV-Visible absorption spectroscopy, and Raman spectroscopy highlighted the effect of the Ar/H₂ atmosphere on improving the crystal and optical properties of the synthesized layers. In addition, the XRD results revealed that the distance between the (002) plates decreased after annealing under Ar and Ar/H₂ gases, indicating an improvement in the layered structure of WS₂ and reduction in the oxygen impurity in their structure. Raman spectroscopy also

confirmed the XRD results. According to the UV-Visible absorption spectroscopy, the band gap increased after annealing in Ar/H₂, indicating an improvement in the structure of WS₂ layers under heat treatment and confirming the XRD results.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors gratefully acknowledge the financial support of Imam Khomeini International University.

REFERENCES

1. Dong, R., Kuljanishvili, I., "Review article: Progress in fabrication of transition metal dichalcogenides heterostructure

-
- systems", *Journal of Vacuum Science & Technology B*, Vol. 35, No. 3, (2017), 030803. <https://doi.org/10.1116/1.4982736>
2. Liu, B., Abbas, A., Zhou, C., "Two-Dimensional semiconductors: From materials preparation to electronic applications" *Advanced Electronic Materials*, Vol. 3, No. 7, (2017), 1700045. <https://doi.org/10.1002/aelm.201700045>
 3. Schaibley, J. R., Yu, H., Clark, G., Rivera, P., Ross, J. S., Seyler, K. L., Yao, W., Xu, X., "Valleytronics in 2d materials", *Nature Reviews Materials*, Vol. 1, No. 1, (2016), 16055. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.55>
 4. Kavintheran, T., Reduan, S. A., Tiu, Z. C., Ahmad, H., "Application of two-dimensional materials in fiber laser systems", *Nano-Optics*, Elsevier, (2020), 227-264. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818392-2.00009-3>
 5. Timothy, C., Berkelbach, M., Hybertsen, S., David, R., Reichman, R., "Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides", *Physical Review B*, Vol. 88, No. 4, (2013), 045318. <https://doi.org/10.1103/physrevb.88.045318>
 6. Krasnok, A., Lepeshov, S., Al'û, A., "Nanophotonics with 2d transition metal dichalcogenides", *Optics Express*, Vol. 26, No. 12, (2018), 15972-15994. <https://doi.org/10.1364/oe.26.015972>
 7. Schneider, C., Glazov, M. M., Korn, T., H'ofling, S., Urbaszek, B., "Two-Dimensional semiconductors in the regime of strong light-matter coupling", *Nature Communications*, Vol. 9, No. 1, (2018), 2695. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04866-6>
 8. Zhang, W., Huang, H., Zhang, W., Li, Y., "Two-Dimensional semiconductors with possible high room temperature mobility", *Nano Research*, Vol. 7, (2014), 1731-1737. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0532-x>



مقاله کامل پژوهشی

مطالعه خواص نوری لایه‌های نازک سولفید تنگستن بازپخت شده در محیط‌های مختلف شامل آرگون، آرگون/هیدروژن، آمونیاک/آب و اکسیژن

فرشاد قلی زاده^۱، علی ریحانی^{۲*}، سیده زهرا مرتضوی^۲، پرویز پروین^۳^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)، قزوین، قزوین، ایران^۲ دانشیار، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)، قزوین، قزوین، ایران^۳ استاد، گروه فیزیک کاربردی، دانشکده فیزیک و مهندسی انرژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۸/۰۳

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۱/۰۹/۱۷

پذیرش علمی: ۱۴۰۱/۰۹/۱۴

کلیدواژه‌ها:

دی سولفید تنگستن،

رسوب بخار شیمیایی گرمایی،

خواص نوری،

عملیات حرارتی

چکیده در این پژوهش، نانو ساختارهای دی سولفید تنگستن به روش رسوب بخار شیمیایی گرمایی در کوره سه ناحیه‌ای بر روی زیرلایه‌های SiO_2/Si سنتز شدند. بدین منظور پودرهای گوگرد و اکسید تنگستن به ترتیب در ناحیه‌های اول و سوم در دماهای ۲۲۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد تحت جریان گاز آرگون قرار گرفتند. جهت بررسی ریخت‌شناسی لایه‌های رشد یافته از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. تصاویر بدست آمده نشان دهنده رشد صفحات شش وجهی بود. سپس نمونه‌ها جهت بازپخت، در بوت‌های در مرکز کوره تک ناحیه‌ای قرار داده شدند. لایه‌های رشد یافته تحت گازهای مختلف آرگون، آرگون/هیدروژن، آمونیاک/آب و اکسیژن در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه دوباره پخت شدند. جهت بررسی اثر بازپخت، آزمون‌های پراش پرتو ایکس، طیف سنجی رامان و طیف سنجی فرابنفش-مرئی انجام شد. نتایج حاکی از تأثیر محیط آرگون/هیدروژن بر روی بهبود خواص نوری و بلوری لایه‌های سنتز شده است.


<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.364505.1249> URL: https://www.jamt.ir/article_170658.html

۱- مقدمه

فلزات واسطه دو بعدی دی کالکوژنیدها^۱ (TMDCs) که برای اولین بار در سال ۲۰۱۰ میلادی به صورت تجربی سنتز شدند، نیمه‌هادی‌های نازک اتمی از نوع MX_2 هستند که در آنها، M یک اتم فلز واسطه (Mo , Nb , W , Ti , ...) و X یک اتم کالکوژن (Se , S , Te) است. در جدول تناوبی، گروه‌های ۴ تا ۱۰ متعلق به فلزات واسطه هستند و دارای تعداد متفاوتی الکترون در لایه d هستند، که این تفاوت سبب ایجاد خواص مختلف الکتریکی مانند نیمه‌فلز، نیمه‌رسانا و حتی ابررسانا می‌شود [۱]. به طور معمول، TMDC ها دارای گاف نواری از مرتبه ۱ تا ۲/۵ الکترون‌ولت هستند که در گستره‌ای از مادون قرمز نزدیک تا

ناحیه نور آبی می‌باشد. تک لایه‌های TMDC دارای ضخامت بین ۰/۷ - ۰/۶ نانومتر هستند که از آرایش ۶ ضلعی از اتم فلزات واسطه که بین دو لایه اتم‌های کالکوژن قرار گرفته‌اند، تشکیل شده است. در TMDC ها، پیوندهای درون لایه‌های M-X بین اتم فلز واسطه و اتم‌های کالکوژن به‌عنوان پیوند اشتراکی در نظر گرفته می‌شود. لایه‌های منفرد MX_2 توسط نیروهای وان دروالسی بین لایه‌های غیر اشتراکی و ضعیف‌تر در کنار هم نگه داشته می‌شوند که امکان لایه‌برداری آسان در امتداد سطح یا سطوح لایه‌ها را فراهم می‌کند [۲]. در میان بسیاری از مواد نیمه‌هادی دو بعدی، TMDC ها به دلیل شکاف‌های نواری مناسب، پایداری خوب در محیط و ویژگی‌های الکتریکی و

^۱ Transition-Metal Dichalcogenide

*عهده دار مکاتبات: علی ریحانی

جمله می‌توان به فشار محفظه، جریان گاز، دمای محفظه و زمان رشد اشاره نمود [۱۷ و ۱۸].



در این پژوهش، اثر عملیات پخت در اتمسفرهای مختلف بر روی خواص اپتیکی و کریستالی نانو ساختارهای صفحه‌ای WS₂ مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲- روش تحقیق

در این پژوهش، نانو ساختارهای صفحه‌ای WS₂ با روش رسوب بخار شیمیایی گرمایی به صورت تک مرحله‌ای سنتز شدند. سپس در کوره تک ناحیه‌ای به روش حرارتی در محیط گازهای مختلف بازپخت می‌شوند. از میکروسکوپ الکترونی روبشی جهت بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌ها و از آزمون‌های مشخصه‌یابی‌های پراش پرتو X، طیف‌سنجی رامان و طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی جهت بررسی خواص بلوری و نوری ساختارهای رشدیافته، بهره گرفته شد.

در سامانه رشد تک مرحله‌ای در کوره ۳ ناحیه‌ای با گاز حامل آرگون، پودر WO₃ به مقدار ۰/۱ گرم در مرکز ناحیه سوم که نزدیک به قسمت خروجی گاز آرگون در دمای ۱۱۰۰ درجه سلسیوس و زیرلایه Si/SiO₂ با ضخامت اکسیدی حدود ۱۵۰ نانومتر در قسمت بالای پودر WO₃ با فاصله ۲ میلیمتر قرار گرفتند. پودر گوگرد به مقدار تقریباً ۲ گرم در مرکز ناحیه اول در دمای ۲۲۰ درجه سلسیوس قرار داده‌شد. در هنگام رشد از گاز آرگون به‌عنوان گاز حامل با جریان ۱۱۴ سانتیمتر مکعب بر دقیقه استفاده شد. کوره با شیب دمایی ثابت در مدت ۳۰ دقیقه به دماهای مورد نظر رسید و یک ساعت در این دماها پایدار و ثابت باقی ماند.

جهت بررسی اثر بازپخت بر روی خواص نوری و ساختاری لایه‌های رشد یافته در محیط‌های مختلف، نمونه‌های رشد یافته در بوت‌های در مرکز کوره تک‌ناحیه‌ای قرار داده شد و سپس توسط گازهای مختلف Ar/H₂، Ar، NH₃/H₂O و O₂ در جریان‌های به ترتیب ۱۰۰، ۱۰۰/۵۰، ۱۰۰ و ۱۰۰ سانتیمتر مکعب بر دقیقه در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس تحت عملیات

نوری عالی، امیدوارکننده‌ترین گزینه‌ها جهت توسعه فناوری‌ها بر پایه مواد دو بعدی هستند [۵-۳]. یکی از ویژگی‌های قابل توجه اعضای گروه TMDC، تبدیل‌گذار الکترونی غیرمستقیم از نوار ظرفیت به رسانش به گذار مستقیم با کاهش ضخامت ماده از چندلایه به تک‌لایه می‌باشد. این تغییر خواص نوری ناشی از برهم‌کنش لایه‌های مجاور است [۶].

مواد TMDC دارای اکسایتون‌های بسیار پایدار با انرژی در بازه ۱ - ۰/۵ الکترون‌ولت برای تک‌لایه‌ها در دمای اتاق هستند که باعث برگزیده شدن آن‌ها برای بسیاری از کاربردها شده است. در ساختارهای تک‌لایه، جفت الکترون-حفره و اکسیتون‌ها در لایه بسیار محدود و نسبت به محیط نور بسیار حساس هستند. خاصیت جالب دیگر جذب نور در تک‌لایه از برخی مواد TMDC است که می‌تواند به ضریب جذب بیشتر از ۱۰٪ اشاره نمود [۹-۷].

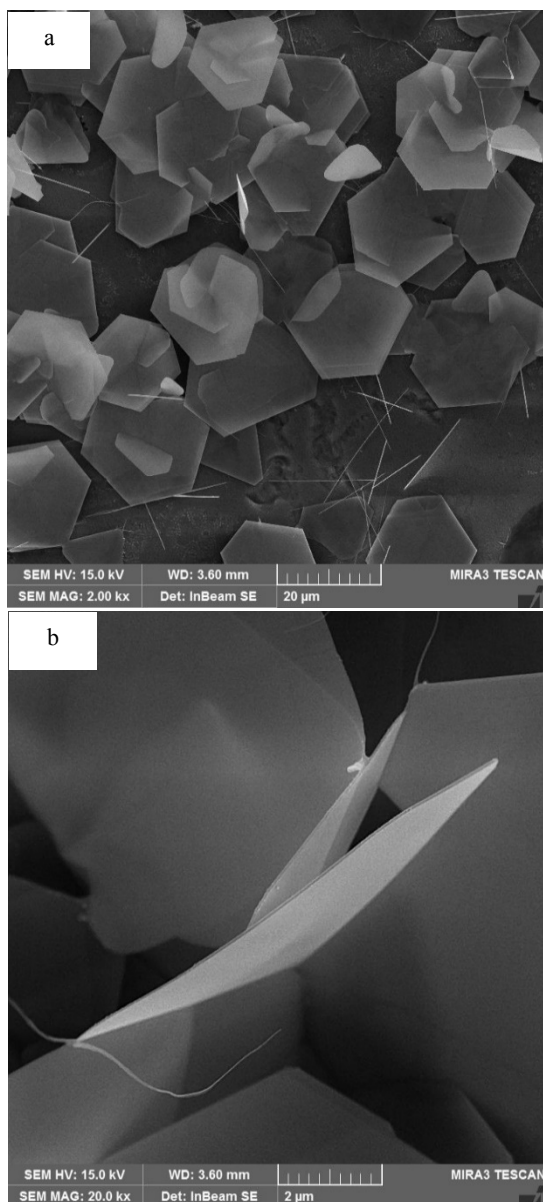
WS₂ یکی از دی کالکوژنیدهای فلزات واسطه است که در مقایسه با سایر TMDC ها، دارای خواص اپتوالکترونیکی قابل توجهی هستند که از این میان می‌توان به تحرک الکترونی نسبتاً بالا، انرژی اکسایتونی بزرگ، شکاف نوری وابسته به لایه، شکاف قوی اسپین-دره و خواص نورتایی^۱ (PL) قوی، اشاره نمود. در نتیجه این ویژگی‌ها، این ماده می‌تواند نامزد مناسبی برای طیف گسترده‌ای از کاربردها در ترانزیستورها، دیودها، دستگاه‌های تابش نوری (LED) و بسیاری موارد دیگر باشد [۱۵-۱۰]. از دیگر کاربردهای WS₂ می‌توان به کاربردهای آنها در ساخت ترانزیستورهای اثر میدانی، سلول‌های خورشیدی و آشکارسازهای نوری اشاره کرد. این خواص منحصر به فرد در مقایسه با سایر TMDC ها را می‌توان به چگالی و تحرک حامل بالا در این مواد مرتبط دانست [۱۶].

به منظور سنتز این مواد، روش‌های متفاوتی مورد استفاده قرار گرفته است که در میان آن‌ها، روش تولید رسوب بخار شیمیایی گرمایی^۲ (TCVD) بیشترین کاربرد را برای تولید TMDC ها با کیفیت بالا و مساحت وسیع رشد، داشته است. لایه‌های تولید شده بوسیله این روش دارای خواص کم‌نظیری در حوزه‌های الکترونیک و اپتوالکترونیک هستند.

عوامل مختلفی در فرآیند واکنش شیمیایی رشد لایه‌ها، که مراحل رشد آن در زیر آمده است، مؤثر می‌باشند که از آن

² Thermal Chemical Vapor Deposition

¹ Photoluminescence



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به لایه‌های نازک ستنز شده دی‌سولفید تنگستن در دمای ۱۱۰۰ درجه سلسیوس در دو بزرگ‌نمایی: (a) ۲۰ و (b) ۲ میکرومتر

همانگونه که از شکل ۲ مشخص است با توجه به رابطه براگ، فاصله صفحات برای تمام محیط‌ها به جز محیط O_2 با توجه به افزایش زاویه پراش مطابق رابطه براگ (رابطه ۱)، کاهش یافته است که می‌تواند به کاهش ناخالصی اکسیژن در ساختار نانوصفحات WS_2 وابسته باشد. البته نکته جالب توجه عدم تغییر شدت قله (۰۰۲) در محیط Ar/H_2 در مقایسه با سایر محیط‌های می‌باشد که نشان‌دهنده بهبود ساختاری لایه‌ها در حضور هیدروژن می‌باشد.

حرارتی قرار گرفتند. کوره با نرخ افزایش دمای مشخص در مدت ۱۵ دقیقه به دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس رسید و در این دما به مدت ۳۰ دقیقه نگه داشته شد. در محیط ترکیب آمونیاک/آب، آمونیاک به روش حباب توسط گاز آرگون با جریان ۱۰۰ سانتی متر مکعب بر دقیقه از داخل مایع آمونیاک/آب عبور داده شده و سرانجام در محیط کوره انتشار داده می‌شود. در ترکیب آرگون/هیدروژن، قبل از رسیدن کوره به دمای پایدار، گاز آرگون با جریان ۱۰۰ سانتی متر مکعب بر دقیقه در کوره جریان داشت اما با رسیدن به دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس، گاز هیدروژن نیز با جریان ۵۰ سانتی متر مکعب بر دقیقه به جریان ورودی اضافه شد.

در انتها، لایه‌های ستنز شده قبل و بعد از عملیات حرارتی در محیط‌های مختلف به وسیله آزمون‌های مشخصه‌یابی شامل پراش پرتو ایکس، طیف سنجی رامان و طیف سنجی فرابنفش-مرئی مورد بررسی قرار گرفتند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

جهت بررسی مورفولوژی و شکل نانوصفحات سولفید تنگستن به دست آمده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. شکل ۱، تصاویر وابسته به این نانوصفحات را نمایش می‌دهد. تصاویر مربوط به نانوساختارهای دی‌سولفید تنگستن که به شکل مثلث، شش ضلعی و اشکال دیگری که از روی هم افتادن مثلث‌ها به دست می‌آیند، مشاهده شدند.

۳-۲- بررسی و تحلیل پراش پرتو ایکس

نتایج حاصل از طیف های پراش پرتو X از نمونه‌های رشدیافته و پخت شده در محیط‌های مختلف، در شکل ۲ و ۳ آورده شده‌است.

در شکل ۲ قله اصلی پراش پرتو ایکس از لایه‌های WS_2 در $14/46^\circ$ وابسته به صفحه (۰۰۲) قبل و بعد از عملیات حرارتی در محیط های مختلف Ar/H_2 ، NH_3/H_2O ، O_2 و Ar نشان داده شده‌است.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

(معادله ۱)

بنابراین جهت بررسی بیشتر لایه‌های تولید شده، زوایای بزرگتر پراش از ۱۵ تا ۵۰ درجه با توجه به شکل ۳ مورد تحلیل قرار گرفت. با توجه به شکل ۳، در همه نمودارها به جز نمودار مربوط به لایه پخت شده در محیط Ar/H_2 ، شدت قله‌ها مربوط به WS_2 در مقایسه با قله زیر لایه Si/SiO_2 کاهش یافته است، البته این تغییرات برای نمونه‌های پخت شده در محیط‌های $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ و O_2 علاوه بر کاهش قله صفحه (۰۰۲)، به ترتیب شامل ظهور قله‌های دیگر وابسته به فلز تنگستن و WO_3 نیز می‌باشد.

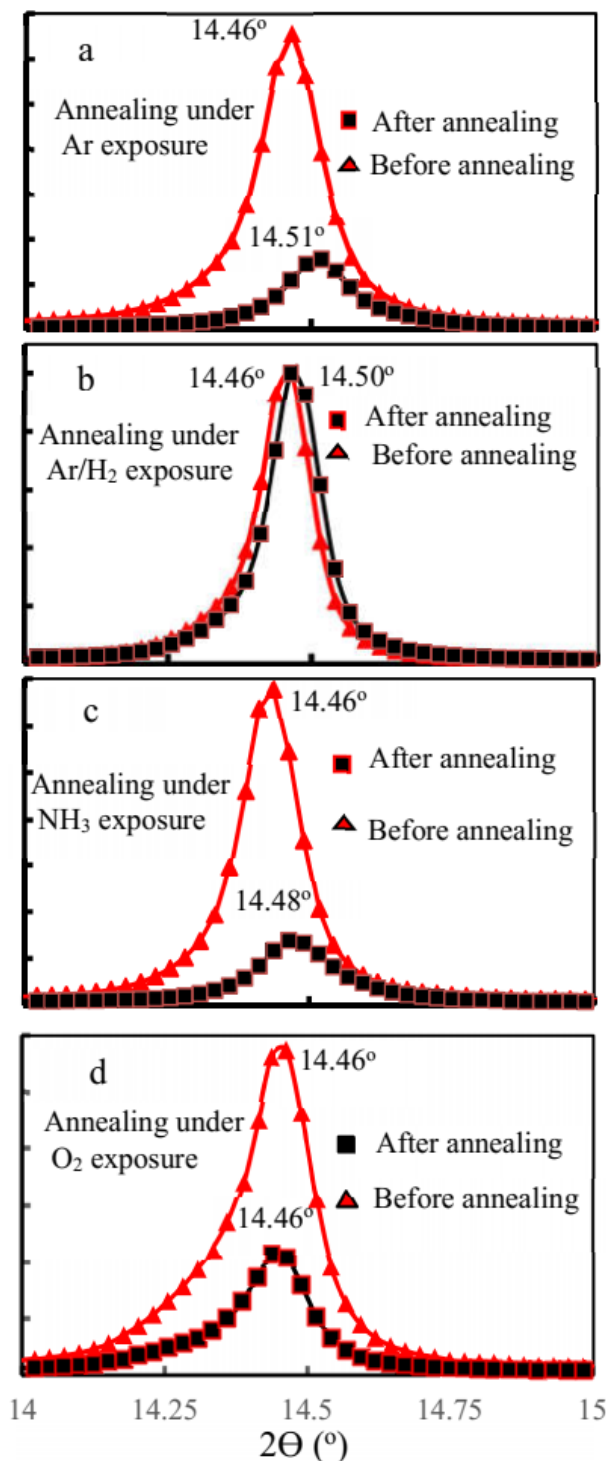
بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده، محیط‌های Ar و Ar/H_2 برای پخت نمونه‌ها انتخاب گردیدند.

۳-۳- آزمون رامان

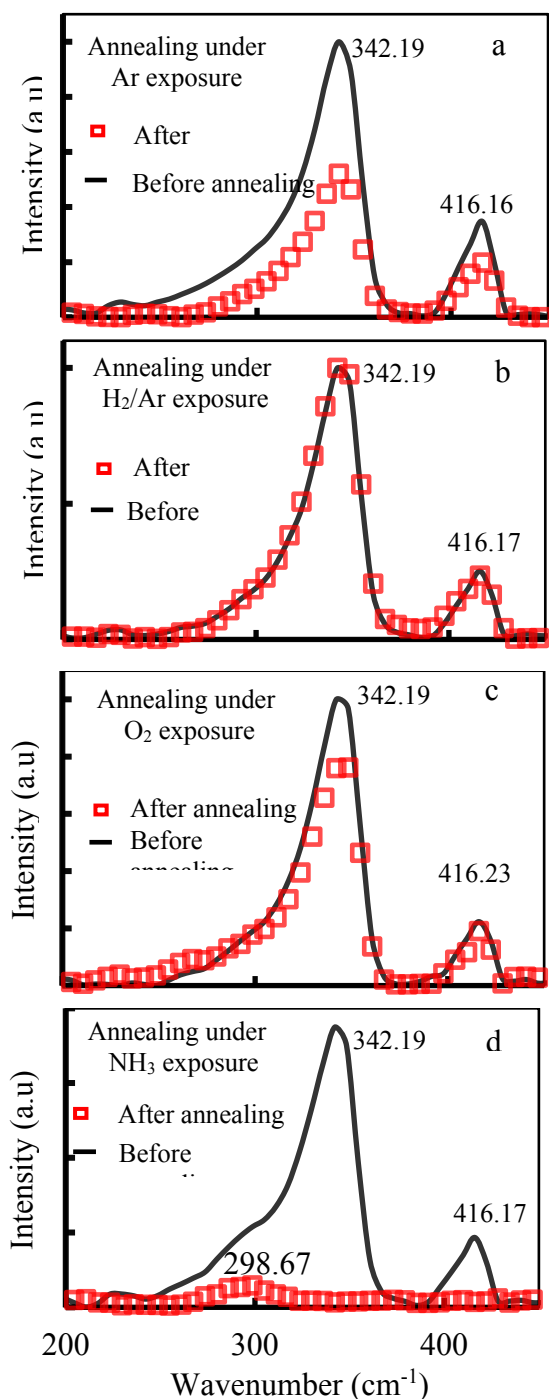
طیف رامان دی کالکوزنیدهای فلزات واسطه شامل دو قله غالب و مجزا است که شامل حالت A_{1g} (در حدود cm^{-1} ۱۶۰۰)، خارج از صفحه MX_2 ، که اتمهای X ، بالا و پایین اتم فلزی خارج از صفحه در جهات مخالف حرکت می‌کنند، درحالی که M ثابت است و حالت E_{2g}^1 داخل صفحه (در حدود cm^{-1} ۳۴۰۰)، که اتمهای M و X داخل صفحه در جهات مخالف حرکت می‌کنند. با کاهش ضخامت لایه، بسامد حالت A_{1g} کاهش و بسامد حالت E_{2g}^1 افزایش می‌یابد. انتقال موقعیت مکانی این قله‌ها سبب تعیین ضخامت لایه‌ها به کمک طیف سنجی رامان می‌شود. همچنین با افزایش اندازه بلوری، شدت قله‌های رامان نیز افزایش می‌یابد.

در شکل ۴، نمودارهای طیف‌های رامان مربوط به نمونه‌های رشد داده شده در کوره سه ناحیه‌ای با دماهای ۲۲۰ درجه سلیسیوس برای ناحیه پودر گوگرد و ۱۱۰۰ درجه سلیسیوس برای ناحیه پودر اکسید تنگستن با جریان ۱۱۴ سانتیمتر مکعب بر دقیقه گاز آرگون رشد داده شده‌اند و سپس در محیط‌های مختلف گازهای متفاوت آنیل شدند را نشان می‌دهد. نتایج تأیید می‌کنند که تغییر در خواص ارتعاشی نمونه بعد از عملیات حرارتی در محیط Ar/H_2 به هیچ عنوان رخ نداده است، لذا این محیط جهت پخت در مقایسه با آرگون مناسب خواهد بود. در این نمودارها حالت‌های فونونی مرتبه اول در مرکز منطقه شبکه معکوس (بریلوئن)، همچنین اختلاف بسامد این دو قله مشخص شده است. اختلاف قله‌های اول و

بصورت معمول، مواد توده یا بالک قله‌های زیادی به دلیل بازتاب صفحات شبکه‌ای از خود نشان می‌دهند اما در نانو صفحات WS_2 شامل تک یا چندلایه فقط قله (۰۰۲) مربوط به WS_2 به وضوح قابل مشاهده است و بقیه صفحات شدت کمتری دارند یا حذف شده‌اند.



شکل ۲. مقایسه نمودارهای پراش اشعه ایکس رشدیافته و بازپخت در محیط‌های مختلف: (a) Ar ، (b) Ar/H_2 ، (c) $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ و (d) O_2 برای قله در صفحه (۰۰۲) از نانو صفحات سولفید تنگستن

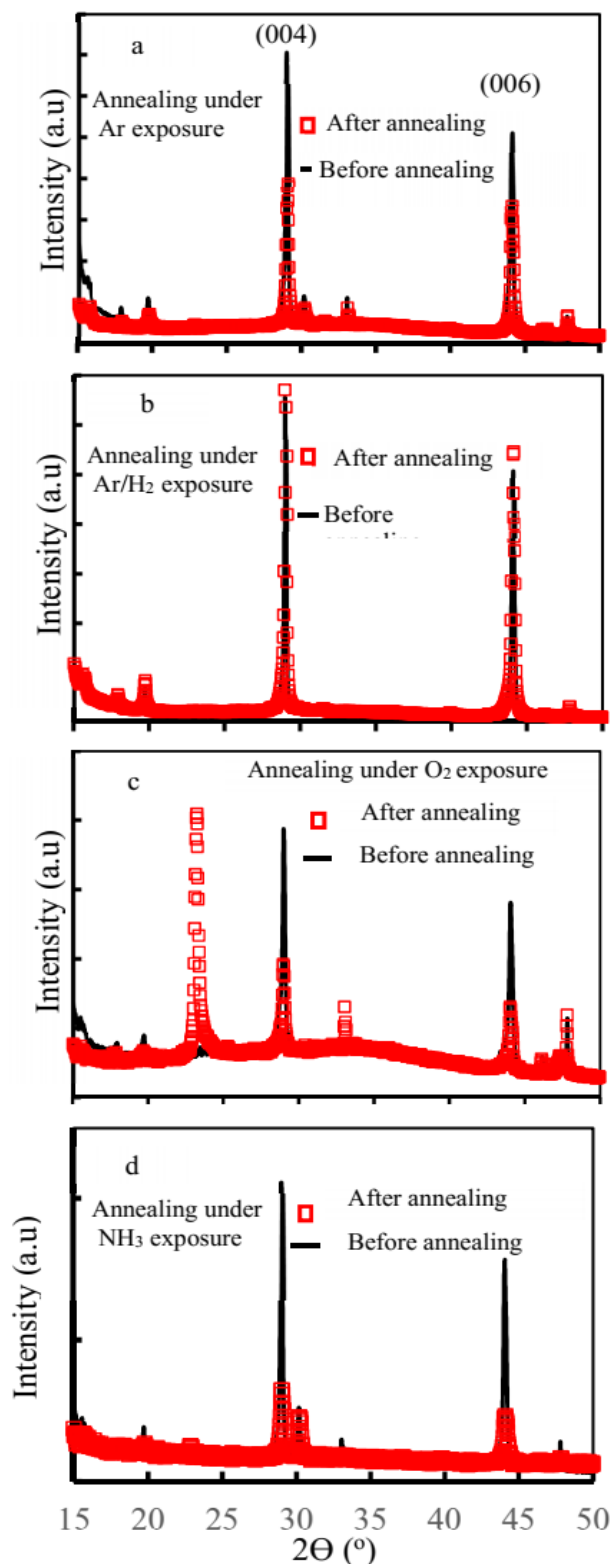


شکل ۴. نمودارهای طیف رامان رشد یافته و بازپخت شده در محیط‌های مختلف: Ar (a)، Ar/H₂ (b)، O₂ (c) و NH₃/H₂O (d)

در نمونه پخت شده در محیط اکسیژن تغییر بسامد حالت مشاهده شده است که اختلاف دو قله ابتدایی قبل و بعد از عملیات پخت (E_{2g}^1)، 8 cm^{-1} شده است که با توجه به نتایج پراش پرتو ایکس می‌تواند به دلیل تغییر ساختار نمونه به دلیل ایجاد ساختارها شامل اکسیژن می‌باشد.

در نمونه پخت شده در محیط آمونیاک هر دو فونون E_{2g}^1 و A_{1g} ناپدید شده اند که نمایش دهنده تغییر کامل ساختار WS₂

دوم حالت‌های فونونی قبل و بعد از پخت در نمونه‌های پخت‌شده در محیط‌های Ar و Ar/H₂ برابر 74 cm^{-1} است که ثابت می‌ماند.



شکل ۳. مقایسه نمودارهای پراش اشعه ایکس رشد یافته و بازپخت در محیط‌های مختلف: Ar (a)، Ar/H₂ (b)، NH₃/H₂O (c) و O₂ (d) برای زاویه پراش از ۱۵ تا ۵۰ درجه از نانو صفحات سولفید تنگستن

محیط آرگون/هیدروژن است که بهبود ساختار لایه‌ای WS_2 را بیان می‌کند و سامانه به سمت تک‌لایه بیشتر پیش رفته است. در تمامی محیط‌ها جز اکسیژن، فاصله صفحات کاهش یافته است که می‌تواند بیانگر کاهش ناخالصی اکسیژن در ساختار لایه WS_2 باشد. طیف سنجی رامان نیز نتایج پراش پرتو ایکس را تأیید می‌کند. با توجه به طیف سنجی فرابنفش، گاف نواری بعد از بازپخت در محیط آرگون/هیدروژن افزایش یافته‌است که نشان‌دهنده بهبود ساختار لایه‌های سولفید تنگستن تحت عملیات حرارتی است که این نتیجه بطور آشکار نتایج آزمون پراش اشعه ایکس را تأیید می‌کند.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان نهایت تقدیر و تشکر را از حمایت‌های مالی معاونت محترم پژوهشی دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره) دارند.

مراجع

- Manzeli, S., Ovchinnikov, D., Pasquier, D., Yazyev, O. V., Kis, A., "2D transition metal dichalcogenides", *Nature Reviews Materials*, Vol. 2, No. 8, (2017), 17033. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.33>
- Dong, R., Kuljanishvili, I., "Review article: Progress in fabrication of transition metal dichalcogenides heterostructure systems", *Journal of Vacuum Science & Technology B*, Vol. 35, No. 3, (2017), 030803. <https://doi.org/10.1116/1.4982736>
- Liu, B., Abbas, A., Zhou, C., "Two-Dimensional semiconductors: From materials preparation to electronic applications" *Advanced Electronic Materials*, Vol. 3, No. 7, (2017), 1700045. <https://doi.org/10.1002/aelm.201700045>
- Schaibley, J. R., Yu, H., Clark, G., Rivera, P., Ross, J. S., Seyler, K. L., Yao, W., Xu, X., "Valleytronics in 2d materials", *Nature Reviews Materials*, Vol. 1, No. 1, (2016), 16055. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.55>
- Kavinttheran, T., Reduan, S. A., Tiu, Z. C., Ahmad, H., "Application of two-dimensional materials in fiber laser systems", *Nano-Optics*, Elsevier, (2020), 227-264. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818392-2.00009-3>
- Timothy, C., Berkelbach, M., Hybertsen, S., David, R., Reichman, R., "Theory of neutral and charge excitons in monolayer transition metal dichalcogenides", *Physical Review B*, Vol. 88, No. 4, (2013), 045318. <https://doi.org/10.1103/physrevb.88.045318>
- Krasnok, A., Lepeshov, S., Al'ui, A., "Nanophotonics with 2d transition metal dichalcogenides", *Optics Express*, Vol. 26, No. 12, (2018), 15972-15994. <https://doi.org/10.1364/oe.26.015972>
- Schneider, C., Glazov, M. M., Korn, T., Hofling, S., Urbaszek, B., "Two-Dimensional semiconductors in the regime of strong light-matter coupling", *Nature Communications*, Vol. 9, No. 1, (2018), 2695. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04866-6>
- Zhang, W., Huang, H., Zhang, W., Li, Y., "Two-Dimensional semiconductors with possible high room temperature mobility", *Nano Research*, Vol. 7, (2014), 1731-1737. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0532-x>
- Ye, Z., Cao, T., O'brien, K., Zhu, H., Yin, X., Wang, Y., Louie, S. G., Zhang, X., "Probing excitonic dark states in single-layer tungsten disulphide", *Nature*, Vol. 513, (2014), 214-218. <https://doi.org/10.1038/nature13734>

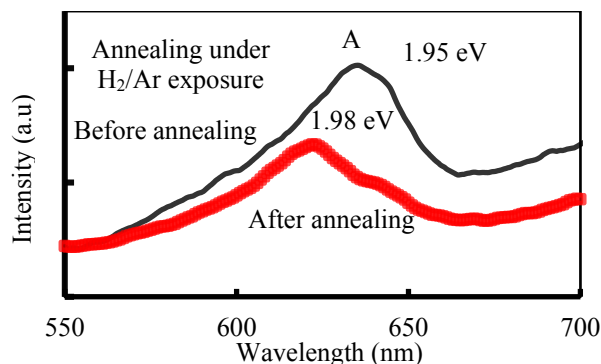
تحت عملیات حرارتی می‌باشد. این نتایج هماهنگی خوبی را با نتایج آزمون پراش پرتو ایکس نشان می‌دهند.

۳-۴- آزمون طیف‌سنجی فرابنفش

طیف‌های جذب فرابنفش-مرئی لایه‌های نازک سنتز شده و آنیل شده در محیط گازی Ar/H_2 ، در شکل ۵ نمایش داده شده‌اند. قله‌های A مشخص شده در لبه جذب ماده را نشان می‌دهد و با استفاده از طول موج این قله با توجه به معادله ۲، می‌توان گاف نواری ماده را مشخص کرد، که نشان دهنده حداقل انرژی لازم برای جذب فوتون‌ها توسط ماده می‌باشد.

$$E \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda \text{ (nm)}} = \frac{1240}{\lambda \text{ (nm)}} \quad (\text{معادله ۲})$$

گاف نواری برای لایه‌ها قبل و بعد فرآیند پخت در محیط گازی Ar/H_2 ، به ترتیب ۱/۹۵ و ۱/۹۸ الکترون‌ولت می‌باشد که نشان‌دهنده بهبود ساختاری لایه تحت عملیات حرارتی می‌باشد.



شکل ۵. طیف جذب فرابنفش-مرئی نمونه WS_2 رشد یافته و بازپخت شده در محیط Ar/H_2

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، بعد از رشد نانو ساختارهای دو بعدی WS_2 ، این نانو ساختارها در محیط‌های مختلف (آمونیاک/آب، آرگون/هیدروژن، آرگون و اکسیژن) بازپخت شدند. مشخصه‌یابی نمونه‌ها قبل و بعد از آنیل با استفاده از آزمون‌های پراش پرتو ایکس، طیف سنجی جذب فرابنفش-مرئی و طیف سنجی رامان، نشان دهنده تأثیر مثبت محیط آرگون/هیدروژن بر روی بهبود خواص بلوری و نوری لایه‌های سنتز شده است. طیف سنجی پراش پرتو ایکس نشانگر عدم تغییر شدت قله در

- devices using 2d materials grown by chemical vapor deposition", *ACS Nano*, Vol. 13, No. 4, 4530-4537. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b00211>
16. Min, W., Xiao, Y., Zeng, Y., Zhou, Y., Zeng, X., Zhang, L., Liao, W., "Synthesis of two-dimensional transition metal dichalcogenides for electronics and optoelectronics", *InfoMat*, Vol. 3, No. 4, (2021), 362-396. <https://doi.org/10.1002/inf2.12161>
 17. Noori, A., Eshraghi, M. J., SadatKazemi, A., "Effect of temperature on low pressure chemical vapor deposition of graphene", *Advanced Ceramics Progress*, Vol. 8, No. 1, (2022), 36-43. <https://doi.org/10.30501/acp.2022.343786.1090>
 18. Raadi, Z., Rahimi, A. H., Ghanbari, H., Sarpoolaky, H., "2D materials; Introduction, classifications, properties, and applications", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 4, (2022), 37-75. <https://doi.org/10.30501/jamt.2021.260205.1145>
 11. Zhu, Z. U., Cheng, Y. C., Schwingenschlögl, U., "Vacancy induced half-metallicity in half-Heusler semiconductors", *Physical Review, B*, Vol. 84, (2011), 113201. <https://doi.org/10.1103/physrevb.84.113201>
 12. Zhao, W., Ghorannevis, Z., Chu, L., Toh, M., Kloc, C., Tan, P. H., Eda, G., "Evolution of electronic structure in atomically thin sheets of WS₂ and WSe₂", *ACS Nano*, Vol. 7, (2013), 791. <https://doi.org/10.1021/nn305275h>
 13. Kumar, J., Kuroda, M. A., Bellus, M. Z., Han, S. J., Chiu, H. Y., "Full-range electrical characteristics of WS₂ transistors", *App. Phys. Lett.*, Vol. 106, (2015), 123508. <https://doi.org/10.1063/1.4916403>
 14. Fan, Y., Zhou, Y., Wang, X., Tan, H., Rong, Y., Warner, J. H., "Photoinduced schottky barrier lowering in 2D monolayer WS₂ photodetectors", *Adv. Opt. Mater.*, Vol. 4, No. 10, 1573-1581. <https://doi.org/10.1002/adom.201600221>
 15. Sheng, Y., Chen, T., Lu, Y., Chang, R. J., Sinha, S., Warner, J. H., "High-performance WS₂ monolayer light-emitting tunneling



Original Research Article - Extended Abstract

Synthesis of PZT by Two-Step Solid State Reaction and Evaluation of the Effect of Nb₂O₅ Doping on Its Electrical Properties

Mahya Sadat Hoseini ¹, Alireza Aghaei ^{2*}, Reza Irankhah ³, Azam Moosavi Kashi ⁴, Reza Tabarzadi ⁵

¹ M. Sc., Faculty of Material Engineering, Imam Khomeini International University, Ghazvin, Ghazvin, Iran

² Associate Professor, Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

³ Assistant Professor, Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Semnan University, Semnan, Semnan, Iran

⁴ Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Tehran, Iran

⁵ Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Imam Hossain University, Tehran, Tehran, Iran

*Corresponding Author's Email: a-aghaei@merc.ac.ir (A. R. Aghaei)

Paper History:

Received: 2021-12-14

Revised in revised form: 2022-01-12

Scientific Accepted: 2022-01-19

Keywords:

PZT,
Two-Step Solid-State Synthesis,
PZTN,
Electrical Properties

Abstract In this study, lead zirconate titanate (PZT) and Nb-doped PZT (PZTN) were synthesized by two-step solid-state reaction method. To this end, ZrTiO₄ (ZT) was first synthesized at 1450 °C for four hours. In the next step, PZT was synthesized by calcination of appropriate amounts of PbO and ZT. Calcination of (PbO+ZT) was performed at 850 °C. Next, the prepared PZT powder was doped by 0.02, 0.05, and 0.12 mol % of Nb₂O₅. The cylindrical pellets of the PZT and PZTN powders were sintered at 1300 °C. The electrical properties of PZT and PZTN samples were studied at 1 KHz. The experimental results indicated that upon increasing the amount of Nb up to 0.05 mol % in the PZTN samples, the piezoelectric charge coefficient (d₃₃), relative dielectric constant (ε_r), and dissipation factor (tanδ) would also increase. However, the increase in the amount of Nb over 0.05 resulted in a negative effect on the electrical properties. The values of the mentioned electrical properties in the 0.05Nb-doped sample were 360 pC/N, 1400, and 2.4, respectively.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.319389.1202>

URL: https://www.jamt.ir/article_143447.html

1. INTRODUCTION

The Piezoelectric effect refers to the development of electrical charges on the application of a mechanical stress and vice-versa [1]. To date, PZT has been considered one of the most widely studied and used piezoelectric materials [2]. However, lead oxide, which is a component of PZT, is highly toxic and due to its volatilization, its degree of toxicity further increases at high temperatures particularly during calcination and sintering, thus causing serious environmental pollution. Therefore, Researchers are looking for a way to replace these materials with lead-free piezo materials [2]. Some of the initially developed lead free piezo systems function based on alkali metal-based BNT, BKT, KNN, etc. [3-5]. PZT is a solid solution containing two materials: (i) a lead titanate and (ii) a lead zirconate [6]. The characteristics of the PZTs were modified by addition of different dopants to the "A" or "B" sites. Followed by selecting a suitable composition near MPB and suitable dopants, the PZTs of the high piezo properties were synthesized [7]. This study developed a simple method to prepare perovskite PZT powders via a modified solid-state mixed oxide synthetic route without adding PbO in excess. In this study, lead zirconate titanate (PZT) and Nb-doped PZT (PZTN) were synthesized through two-step solid-state reaction method. In addition, the effect of Nb on the electrical properties of the PZT was studied.

2. MATERIALS AND METHODS

Polycrystalline ceramic materials were obtained using ZrO₂, TiO₂, PbO, and Nb₂O₅ (Merck, > 99 % purity). First, ZT powder was synthesized followed by the solid-state reaction between PbO and ZrO₂. Then, the PZT powder was prepared using the starting materials (ZT and PbO) powders. Next, Nb-doped PZT (PZTN) was synthesized through two-step solid-state reaction method. In this research, ZrTiO₄ (ZT) was first synthesized at 1450 °C for four hours. In the next step, PZT was synthesized by calcination of appropriate amounts of PbO and ZT. Of note, calcination of (PbO+ZT) was performed at 850 °C. The cylindrical pellets of the PZT and PZTN powders were sintered at 1300 °C. The electrical properties of both PZT and PZTN samples at 1 KHz were finally investigated in this paper.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The results indicated that upon increasing the amount of Nb up to 0.05 mol % in the PZTN samples, the piezoelectric charge coefficient (d₃₃), relative dielectric constant (ε_r), and dissipation factor (tanδ) would also increase. However, the increase in the Nb amount up to over 0.05 caused a negative effect on its electrical properties. The values of the mentioned electrical properties in the 0.05Nb-doped sample were 360 pC/N, 1400, and 2.4, respectively.

Please cite this article as: Hoseini, M. S., Aghaei, A. R., Irankhah, R., Moosavi Kashi, A., Tabarzadi, R., "Synthesis of PZT by two-step solid state reaction and evaluation of the effect of Nb₂O₅ doping on its electrical properties", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 4, (2023), 55-64. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.319389.1202>).



4. CONCLUSION

The suitable temperature for preparing ZT was 1450 °C. A modified two-stage mixed oxide synthetic route was developed to prepare high purity Nb- doped PZT powders, which is indicative of a high level of reproducibility.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors are grateful to the laboratories of Materials and Energy Research Center and Imam Khomeini International University of Ghazvin.

REFERENCES

1. Haertling, G. H., "Ferroelectric ceramics: History and technology", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 82, (1999), 797-818. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x>
2. Yi, L., Moon, K., Wong, C. P., "Electronics without lead", *Science*, Vol. 308, (2005), 1419-1420. <https://doi.org/10.1126/science.1110168>
3. Panda, P. K., "Environmental friendly lead-free piezoelectric material", *Journal of Materials Science*, Vol. 44, No. 19, (2009), 5049-5062. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3643-0>
4. Ringgaard, E., Wurlitzer, T., Wolny, W. W., "Properties of lead-free piezoceramics based on alkali niobates", *Ferroelectrics*, Vol. 319, No. 1, (2005), 97-107. <https://doi.org/10.1080/00150190590965497>
5. Takenaka, T., Nagata, H., "Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics", *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 25, No. 12, (2005), 2693-2700. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.125>
6. Jaffe, B., *Piezoelectric Ceramics*, Elsevier Science, (December 2012).
7. Sahoo, B., Panda, P. K., "Effect of lanthanum, neodymium on piezoelectric, dielectric and ferroelectric properties of PZT", *Journal of Advanced Ceramics*, Vol. 2, No. 1, (2013), 37-41. <http://dx.doi.org/10.1007/s40145-013-0039-z>



مقاله کامل پژوهشی

تهیه تیتانات زیرکونات سرب به روش حالت جامد دومرحله‌ای و بررسی اثر افزودنی اکسید نیوبیم بر خواص الکتریکی آن

محیاسادات حسینی^۱، علیرضا آقایی^{۲*}، رضا ایران‌خواه^۳، اعظم موسوی کاشی^۴، رضا طبرزدی^۵

^۱ کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، قزوین، قزوین، ایران

^۲ دانشیار، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

^۳ استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

^۴ استادیار، گروه مهندسی مواد، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، تهران، ایران

^۵ استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه امام حسین، تهران، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۹/۲۳

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۰/۱۰/۲۲

پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۱۰/۲۹

کلیدواژه‌ها:

تیتانات زیرکونات سرب،

سنتز حالت جامد دومرحله‌ای،

تیتانات زیرکونات سرب آلیپده‌شده با

نیوبیم،

خواص الکتریکی

چکیده در این پژوهش، تیتانات زیرکونات سرب (PZT) و تیتانات زیرکونات سرب آلیپده‌شده با اکسید نیوبیم (PZTN) به روش حالت جامد دومرحله‌ای تهیه شدند. ابتدا تیتانات زیرکونیم (ZT) در دمای ۱۴۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت تهیه شد. در مرحله بعد، PZT با استفاده از تکلیس مقدار مناسبی از اکسید سرب (PbO) و ZT سنتز شد. تکلیس مخلوط PbO و ZT در دمای ۸۵۰ درجه سلسیوس انجام شد. PZT تهیه‌شده با درصد‌های گوناگون ۰/۰۲، ۰/۰۵ و ۰/۱۲ درصد مولی از نیوبیم آلیپده شد. قرص‌های تهیه‌شده از پودرهای PZT و PZTN در دمای ۱۳۰۰ درجه سلسیوس تف‌جوشی شدند. خواص الکتریکی نمونه‌ها در بسامد یک کیلوهرتز بررسی شد. نتایج نشان داد، با افزایش غلظت نیوبیم تا مقدار ۰/۰۵ درصد مولی در نمونه‌های PZTN، d_{33} ثابت دی‌الکتریک نسبی، و فاکتور اتلاف دی‌الکتریکی افزایش می‌یابد و با افزودن مقادیر بیشتر تا ۰/۱۲ درصد مولی، مقادیر این خواص کاهش می‌یابند. مقادیر خواص ذکرشده در نمونه آلیپده‌شده با ۰/۰۵ مولی به ترتیب برابر ۳۶۰، ۱۴۰۰ و ۲/۴ به دست آمد.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.319389.1202> URL: https://www.jamt.ir/article_143447.html

۱- مقدمه

پیزوالکتریک‌ها^۱ گروهی از سرامیک‌های پیشرفته‌اند که به‌منزله مبدل می‌توانند انرژی مکانیکی را به الکتریکی و الکتریکی را به مکانیکی تبدیل کنند [۱]. این مواد هوشمند کاربردهای گسترده‌ای در صنایع الکترونیک، پزشکی، دفاعی و نظامی دارند. ترکیبات تیتانات زیرکونات سرب^۲ (PZT)، به‌دلیل خصوصیات پیزوالکتریکی عالی، دمای کوری بالا و امکان تنظیم خواص در انواع کاربردها با تغییرات جزئی در ترکیبات شیمیایی

آن، مهم‌ترین خانواده از سرامیک‌های پیزوالکتریک محسوب می‌شوند [۲] و اکنون کاربرد آن‌ها از تمام سرامیک‌های پیزوالکتریک گسترده‌تر است [۳]. اکسید سرب، که یکی از اجزای تشکیل‌دهنده PZT است، سمی است و در دماهای بالا در فرایند تکلیس یا پخت تبخیر می‌شود و باید به‌نوعی از تبخیر آن جلوگیری شود [۴]. از طرفی، در حال حاضر، پژوهش‌هایی در زمینه تولید پیزوسرامیک‌های عاری از سرب نظیر تیتانات پتاسیم بیسموت^۳، تیتانات سدیم بیسموت^۴ [۵ و ۶] و نیوبات

^۱ Piezoelectrics

^۲ Lead Zirconate Titanate (PZT)

^۳ Potassium Bismuth Titanate

^۴ Sodium Bismuth Titanate

*عهده دار مکاتبات: علیرضا آقایی

نشانی: ایران، کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک، تلفن: ۰۲۶-۳۶۲۸۰۰۴۰، دورنگار: ۰۲۶-۳۶۲۰۱۸۸۸

پیام‌نگار: a-aghaei@merc.ac.ir

سديم پتاسيم^۱ [۷] انجام می‌شود [۸-۱۰]. از جمله معایب اصلی این سیستم‌ها، بازه دمایی تفجوشی کوتاه، خواص پیزوالکتریکی ضعیف، خوردگی بالا به دلیل حضور قلیایی‌ها و عدم کنترل استوکیومتری به دلیل تبخیرپذیر بودن اجزا است [۱۱].

$Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ یا PZT، محلولی جامد از دو ماده تیتانات سرب^۲ و زیرکونات سرب^۳ است که با توجه به نسبت تیتانیم به زیرکونیم، دارای ترکیبات زیادی در مرز فازی چندشکلی یا مورفوتروپیک^۴ (MPB) است [۱۲]. PZT، در دیگرام تعادل فازی خود، دارای مرزی فازی در گستره ترکیبی $x = 0.42/58$ است. این مرز فازی جداکننده فازهای رهمبهدرال^۵ (غنی از زیرکونیم)، مونوکلینیک^۶ و تتراگونال^۷ (غنی از تیتانیم) در دیگرام فازی است و همان‌طور که گفته شد، مرز فازی چندشکلی یا مورفوتروپیک (MPB) نامیده می‌شود. در این ناحیه، ضرایب پیزوالکتریک، گذردهی دی‌الکتریک و فاکتورهای جفت‌شدگی قطعه بیشینه می‌شوند. همچنین قطبی‌کردن این سرامیک‌ها در مرز MPB آسان‌تر از بقیه قسمت‌هاست، زیرا قطبش خودبه‌خودی درون هر دانه می‌تواند به شکل یکی از ۱۴ آرایش باشد [۳].

معمولاً PZT با واکنش حالت جامد یک مرحله‌ای تهیه می‌شود. در این روش، پیش‌ماده‌های PbO ، ZrO_2 و TiO_2 هم‌زمان مخلوط می‌شوند و سپس مخلوط همگن‌شده در دمای مناسب تکلیس می‌شود تا فاز مطلوب به دست آید. اما موضوع مهم در این روش، تعیین دمای مناسب تکلیس و پختن مواد به منظور حفظ استوکیومتری و کنترل تبخیر اکسید سرب در این ترکیب است [۱۳]. در واکنش حالت جامد، برای تهیه سرامیک پیزوالکتریک PZT با خواص بهینه، باید فرایند تفجوشی در دماهای بالا و تا رسیدن به ریزساختار متراکم انجام شود. اما دمای بالا، علاوه بر افزایش کلوخه‌کردن پودر در مرحله تکلیس، موجب افزایش تبخیر اکسید سرب نیز خواهد شد. گفتنی است که فراریت سرب به برهم‌خوردن ترکیب استوکیومتری منجر می‌شود که این اختلال در خواص الکتریکی آن تأثیر شدیدی می‌گذارد [۱۳]. برای رفع این مشکلات، روش سنتز حالت جامد دومرحله‌ای پیشنهاد شده است. در این روش، ابتدا مخلوط

همگن‌شده ZrO_2 و TiO_2 تکلیس و پودر تیتانات زیرکونیم (ZT) یا (ZTO) سنتز می‌شود و در مرحله بعد، با اکسید سرب مخلوط و سپس تکلیس می‌شود. با تشکیل فاز ZT در مرحله اول، دمای تکلیس در مرحله دوم کاهش می‌یابد و کاهش دمای حرارت‌دهی، کاهش فراریت سرب و حفظ استوکیومتری ترکیب بهبود خواص الکتریکی PZT را به دنبال دارد [۱۴]. خواص PZT‌ها را می‌توان با افزودن آلاینده بهبود بخشید که این آلاینده‌ها، برحسب نوع و شعاع یونی، می‌توانند دهنده، گیرنده یا هم‌ظرفیت باشند [۱۵]. از جمله این آلاینده‌ها می‌توان به لانتانیم، نیوبیم، تانتالیوم، آهن، منیزیم، کروم، باریوم و استرانسیم اشاره کرد [۱۶ و ۱۷]. با انتخاب ترکیب مناسب در MPB و آلاینده مناسب، می‌توان نوعی PZT با خواص پیزوالکتریکی خوب را تهیه کرد [۱۸].

تاکنون پژوهش‌هایی در زمینه تهیه PZT و بررسی تأثیر آلاینده نیوبیم بر خواص الکتریکی آن به روش حالت جامد تک‌مرحله‌ای انجام شده است [۲۱-۱۹]. برای مثال، پوجوکان و همکارانش تأثیر افزودنی‌های نیوبیم و آهن بر خواص پیزوالکتریکی تیتانات زیرکونات سرب را بررسی کردند. نتایج این پژوهش نشان داد حضور هم‌زمان نیوبیم و آهن باعث افزایش ثابت دی‌الکتریک خواهد شد [۲۲]. در پژوهشی دیگر [۱۹]، مواد اولیه اکسید سرب، زیرکونیا، اکسید تیتانیم و اکسید نیوبیم همراه مقدار دو درصد وزنی اکسید سرب اضافی مخلوط و در دمای ۱۲۵۰ درجه سلسیوس تفجوشی شدند. نتایج نشان داد، با افزایش مقدار نیوبیم، مقدار ثابت دی‌الکتریک افزایش می‌یابد و مقدار فاکتور اتلاف بدون تغییر باقی می‌ماند. چن و همکارانش سرامیک‌های تیتانات زیرکونات سرب نرم را در حضور یک درصد مولی اکسید نیوبیم در دماهای ۱۳۱۰-۱۱۰۰ درجه سلسیوس بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد افزودن اکسید نیوبیم باعث کاهش دمای تفجوشی خواهد شد [۱۹]. پریرا و همکارانش، تأثیر افزودنی Nb^{+5} بر PZT با نسبت Ti به Zr برابر با ۳۵ به ۶۵ را بررسی کردند و نتایج آن‌ها نشان داد، با افزایش مقدار نیوبیم تا ۷ درصد مولی، مقدار ثابت دی‌الکتریک کاهش می‌یابد [۲۱]. براساس مطالعات نویسندگان این پژوهش،

^۵ Rhombohedral^۶ Monoclinic^۷ Tetragonal^۱ Potassium Sodium Niobate^۲ Lead Titanate^۳ Lead Zirconate^۴ Morphotropic

ساعت آسیاب و سپس پودر حاصل به مدت ۲ ساعت در دماهای ۷۵۰-۹۵۰ درجه سلسیوس تکلیس شد. همچنین، برای تهیه PZTN، آلاینده Nb_2O_5 با مقادیر مختلف ۰/۲، ۰/۰۵ و ۰/۱۲ درصد مولی اکسید نیوبیم به مخلوط افزوده شد. پودر ZT همراه با اکسید سرب و آلاینده اکسید نیوبیم در بازه دمایی ذکر شده تکلیس شد. برای آماده‌سازی نمونه‌ها، پودرهای تهیه‌شده PZT و PZTN با استفاده از ۸ درصد محلول حاوی ۲ درصد PVA گرانوله و قرص‌هایی با قطر ۱۰ میلی‌متر و ضخامت ۵ میلی‌متر از آن‌ها تهیه شدند. قرص‌های تهیه‌شده روی بستری از پودر $PbZrO_3$ در یک بوته آلومینیومی قرار داده شدند و یک بوته برعکس روی آن‌ها قرار داده شد و در نهایت تفجوشی شدند. نمونه‌ها ابتدا در دمای ۷۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت پیش‌حرارت‌دهی و سپس در دو دمای ۱۲۵۰ و ۱۳۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت تفجوشی شدند.

شناسایی فازی نمونه‌ها توسط دستگاه پراش پرتو ایکس^۱ (XRD) ساخت شرکت Philips کشور هلند، مدل PW-3710، دارای آند مس با طول موج $K\alpha$ برابر با ۰/۵۴ آنگستروم انجام شد. از نرم‌افزار X-pert High Score Plus به منظور بررسی و شناسایی فازهای موجود در نمونه‌ها استفاده شد. ریزساختار نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۲ (FESEM) TESCAN بررسی شد. برای بررسی ریزساختاری، ابتدا نمونه‌ها تا سنباده ۲۰۰۰ سنباده‌زنی و در نهایت، سطح آن‌ها توسط خمیر الماسه یک‌میکرونی پولیش شد. میانگین اندازه دانه‌ها توسط نرم‌افزار Image J اندازه‌گیری شد.

برای محاسبه ثابت دی‌الکتریک، ابتدا سطح نمونه‌ها با استفاده از خمیر نقره الکتروگذاری شد و سپس ظرفیت خازنی توسط دستگاه LCR متر^۳ اندازه‌گیری و ثابت دی‌الکتریک محاسبه شد. d_{33} توسط دستگاه d_{33} متر مدل PM3500 در بسامد یک کیلوهرتز اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری این مقدار، ابتدا فرایند قطبش نمونه‌ها در حمام روغن در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد.

تاکنون پژوهش‌های اندکی در خصوص بررسی خواص الکتریکی نمونه‌های PZT تهیه‌شده به روش حالت جامد دومرحله‌ای گزارش شده است. در پژوهشی که آنانتا و همکارانش انجام داده‌اند، پودر PZT تراگونال به روش دومرحله‌ای در دماهای ۷۰۰-۹۵۰ درجه سلسیوس سنتز شد. نتایج آن‌ها نشان داد، با افزایش دمای تکلیس، بر میزان فاز تراگونال افزوده می‌شود [۱۴].

در پژوهش حاضر، دمای مناسب تکلیس مخلوط پودرهای ZrO_2 و TiO_2 برای سنتز پودر ZT و همچنین دمای مناسب برای تهیه PZT برای به حداقل رساندن اتلاف سرب و حفظ استوکیومتری مناسب و خواص الکتریکی ترکیبات PZT و PZT آلاییده‌شده با اکسید نیوبیم (PZTN) بررسی شد.

۲- روش تحقیق

مواد مورد استفاده در این پژوهش، در جدول ۱ ارائه شده است. مقادیر وزنی مواد اولیه مورد استفاده برای تهیه PZT شامل PbO ، ZrO_2 و TiO_2 به ترتیب برابر با ۶۸/۱۹، ۵۴/۶۸ و ۷۸/۱۱ درصد وزنی‌اند. در ابتدا، برای سنتز ZT ($ZrTiO_4$)، پودرهای TiO_2 و ZrO_2 با نسبت ۴۸ به ۵۲ مخلوط شدند و سپس به مدت ۵ ساعت در آسیاب سیاره‌ای با استفاده از محفظه‌ها و گلوله‌های زیرکونیایی در محیط اتانول آسیاب و در نهایت، پودرهای حاصل در دماهای ۱۵۰۰-۱۳۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت تکلیس شدند.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی مواد اولیه مورد استفاده

نام	فرمول شیمیایی	شرکت سازنده	خلوص (درصد)
اکسید زیرکونیم	ZrO_2	Merck	۹۹/۹
اکسید تیتانیم	TiO_2	Merck	۹۹/۹
اکسید سرب	PbO	Merck	> ۹۹/۵
اکسید نیوبیم	Nb_2O_5	Merck	> ۹۹/۹

برای تهیه PZT، ابتدا پودر ZT با اکسید سرب به مدت ۳

۳- نتایج و بحث

^۳ Inductance-Capacitance-Resistance (LCR)

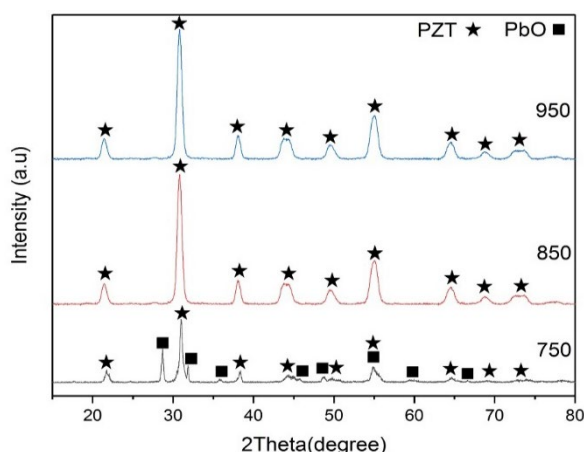
^۱ X-Ray Diffraction (XRD)

^۲ Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)

۳-۱- سنتز ZT

پس از سنتز پودر ZT، این پودر همراه با اکسید سرب هم

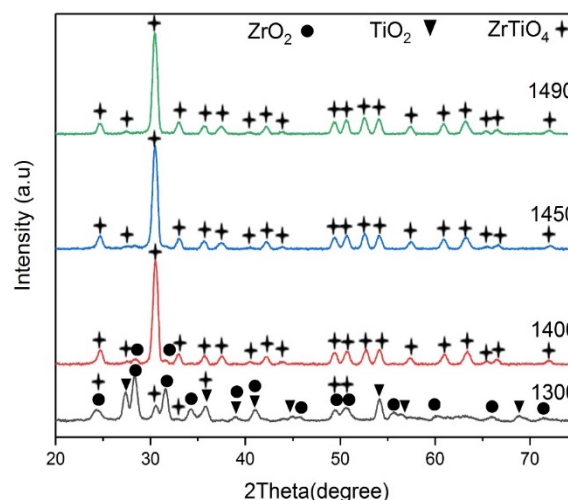
بدون افزودنی اکسید نیوبیم و هم با مقادیر ذکرشده افزودنی اکسید نیوبیم تکلیس شد. نمونه‌های تکلیس‌شده در دماهای ۷۵۰، ۸۵۰ و ۹۵۰ درجه سلسیوس توسط پرتو ایکس بررسی شدند (شکل ۲). نتایج این بررسی نشان داد که در دمای ۷۵۰ درجه سلسیوس، واکنش بین دو پیش‌ماده ZT-PbO تکمیل نشده است و مواد واکنش‌نکرده اکسید سرب در ساختار حضور داشته‌اند که توسط پرتو ایکس شناسایی شدند. با افزایش دما تا ۸۵۰ درجه سلسیوس، مواد اولیه واکنش‌نکرده در ماده باقی نمانده‌اند و کلیه قله‌های موجود در پودر تکلیس‌شده در این دما را می‌توان متعلق به ساختار پروسکایت^۱ PZT دانست. به‌ویژه، با افزایش دما تا ۹۵۰ درجه سلسیوس، تغییری در الگوی پراش پرتو ایکس مشاهده نمی‌شود. بنابراین، دمای مناسب تکلیس برای تشکیل ترکیب PZT، ۸۵۰ درجه سلسیوس انتخاب شد. در نتیجه، نتایج نشان داد که می‌توان با این روش به کاهش دمای تکلیس کمک کرد. سایر پژوهشگران برای سنتز تک‌مرحله‌ای پودر PZT، علاوه بر مواد اولیه شامل PbO، ZrO₂ و TiO₂، از اکسید سرب بیشتر و دماهای تکلیس بالاتری استفاده کرده‌اند. برای مثال، ژنگ و همکارانش [۲۳]، در دمای ۹۲۵ درجه سلسیوس و با استفاده از دو درصد وزنی اکسید سرب بیشتر علاوه بر مواد اولیه، این پودر را سنتز کردند. کومار و همکارانش این پودر را در دمای ۱۰۰۰ درجه سلسیوس سنتز کردند [۲۴]. در پژوهشی دیگر، این پودر در دمای ۹۵۰ درجه سلسیوس در حضور ۵ درصد وزنی اکسید سرب بیشتر سنتز شد [۲۵].



شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس از مخلوط پودرهای ZT-PbO

تکلیس‌شده در دماهای متفاوت

همان‌طور که بیان شد، هدف در ابتدا سنتز پودر PZT و PZTN به روش حالت جامد دمرحله‌ای و سپس تف‌جوشی قرص‌های تهیه‌شده از آن‌ها و در نهایت بررسی خواص الکتریکی نمونه‌ها بوده است. در شکل ۱، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) از پودرهای ZT تکلیس‌شده در بازه دمایی ذکرشده نشان داده شده است.



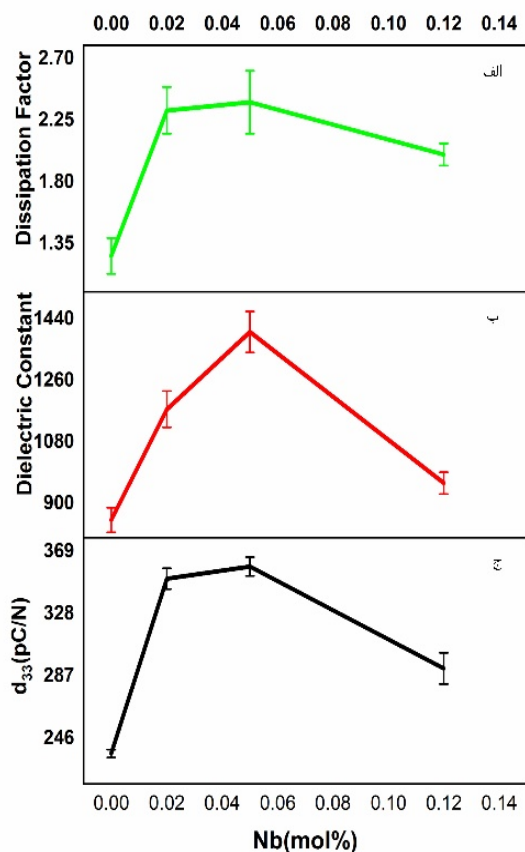
شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس از مخلوط پودرهای ZrO₂-TiO₂ تکلیس‌شده در دماهای متفاوت

با بررسی الگوهای پرتو ایکس در این شکل مشاهده می‌شود که در دمای ۱۳۰۰ درجه سلسیوس، علاوه بر فاز ZT، فازهای واکنش‌نکرده ZrO₂ و TiO₂ نیز در نمونه حضور دارند. با افزایش دما تا ۱۴۰۰ درجه سلسیوس و بالاتر، ZrO₂ و TiO₂ کاملاً با یکدیگر واکنش می‌دهند و محلول جامد ZT تک‌فاز سنتز می‌شود. الگوهای مرجع مربوط به فازهای ZrO₂، TiO₂ و ZT به ترتیب با شماره کارت‌های مرجع ۰۱-۰۷۸-۰۰۴۷، ۰۷۶-۰۱-۱۹۴۱ و ۰۱-۰۷۴-۱۵۰۴ تطبیق داده شدند. گفتنی است، در دمای ۱۴۰۰ درجه سلسیوس، مقادیر ناچیزی از ZrO₂ در ساختار حضور دارد که می‌توان حضور آن را به درشت‌بودن ذرات اولیه پودر مورد استفاده و واکنش دیر هنگام آن‌ها نسبت داد. بنابراین، دمای مناسب برای سنتز ZT برابر ۱۴۵۰ درجه سلسیوس انتخاب شد.

۳-۲- تهیه پودر PZT

^۱ Perovskite

حرکت‌های داخلی در سامان‌ها را راحت‌تر می‌کنند [۲۲]. بدین‌ترتیب، خواص d_{33} و ثابت دی‌الکتریک نسبی افزایش می‌یابند.



شکل ۳. الف) فاکتور اتلاف؛ ب) ثابت دی‌الکتریک و ج) تغییرات ضریب بار نمونه‌های PZT آلاینده‌شده با نیوبیم

در واکنش حالت جامد یک مرحله‌ای عموماً بهبود ضریب بار و ثابت دی‌الکتریک ترکیبات آلاینده‌شده با نیوبیم تا مقدار ۰/۰۵ مولی گزارش شده است که با نتایج این پژوهش هم‌خوانی دارد [۳]. برای مثال، برای PZT آلاینده‌شده با درصد بالایی از اکسید نیوبیم، به مقدار ۱ درصد مولی، ضریب جفت‌شدگی الکترومکانیکی برابر با ۰/۶۲، d_{33} برابر با ۳۸۵ pC/N و فاکتور کیفیت مکانیکی برابر با ۵۰ در بسامد رزونانس ۲۰۰ کیلوهرتز گزارش شده است [۲۰]. در پژوهش دیگری که از اکسید سرب بیشتری، به میزان ۲ درصد وزنی، در ترکیب اولیه استفاده شد [۱۹]، مقدار فاکتور اتلاف حدود ۲ درصد و d_{33} برابر با ۳۸۶ pC/N، برای نمونه حاوی ۵/۵ درصد مولی نیوبیم، گزارش شد. همچنین، در این ترکیبات، به دلیل افزایش حرکت‌های دیوار سامان‌ها، انرژی الکتریکی بیشتری هدر می‌رود و فاکتور

پودرهای PZT و PZTN در دماهای ۱۲۵۰ و ۱۳۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت تف‌جوشی شدند. میانگین چگالی نسبی نمونه‌های تف‌جوشی‌شده، در این دو دما، به ترتیب برابر با ۹۴ و ۹۶ درصد به دست آمد. از آنجاکه چگالی در خواص الکتریکی نمونه‌ها تأثیر چشمگیری دارد، دمای تف‌جوشی ۱۳۰۰ درجه سلسیوس انتخاب شد.

۳-۳- ارزیابی خواص الکتریکی

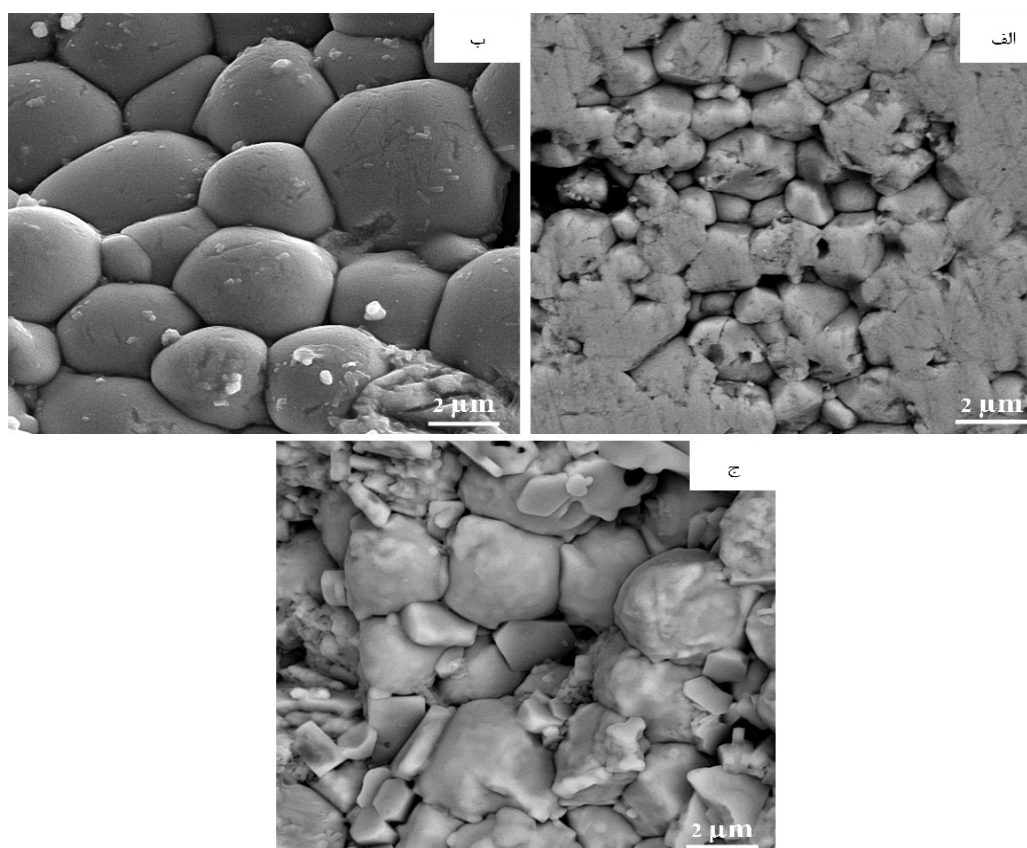
مقادیر d_{33} ، ثابت دی‌الکتریک نسبی (ϵ_r) و فاکتور اتلاف دی‌الکتریک ($\tan\delta$) برای نمونه‌های PZT و PZTN اندازه‌گیری شدند. اکسید نیوبیم از مهم‌ترین آلاینده‌هایی است که تاکنون اثر آن در بسیاری از ترکیبات دی‌الکتریک، فروالکتریک و پیزوالکتریک بررسی شده است. دلیل اهمیت افزودن اکسید نیوبیم به ترکیبات PZT، بهبود خواص الکتریکی آن در روش حالت جامد تک مرحله‌ای گزارش شده است [۳].

نمودار تغییرات d_{33} ، ثابت دی‌الکتریک نسبی و فاکتور اتلاف دی‌الکتریک سرامیک‌های PZT، برحسب مقادیر مختلف Nb، در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت نیوبیم تا مقدار ۰/۰۵ درصد مولی در نمونه‌های PZTN، خواص ذکرشده افزایش یافته و با افزودن مقادیر بیشتر تا ۰/۱۲ درصد مولی، این خواص کاهش می‌یابند. خواص دی‌الکتریک و پیزوالکتریک ترکیبات PZT به سازوکارهای ذاتی و غیرذاتی وابسته است [۲۴]. بخش ذاتی به ماهیت پیزوالکتریک بودن ماده، فرایند قطبش (قطبش خودبه‌خودی، جهت‌یابی دوقطبی‌ها و حرکت دیوار سامان‌ها) و بخش غیرذاتی به عواملی چون چگالی و اندازه دانه مرتبط است. از طرفی، دمای تف‌جوشی، نوع و غلظت آلاینده در دو عامل چگالی و اندازه دانه مؤثر است. بدین‌ترتیب می‌توان گفت این عوامل در بخش غیرذاتی ضرایب پیزوالکتریک و خواص دی‌الکتریک تأثیرگذارند. به این صورت، سازوکارهای غیرذاتی می‌توانند به بهبود خواص ویژه این سرامیک‌ها کمک کنند [۲۵]. برخی پژوهشگران دلیل افزایش مقادیر d_{33} و ثابت دی‌الکتریک نسبی ترکیبات PZT آلاینده‌شده با اکسید نیوبیم تا مقدار ۰/۰۵۵ مولی را به جاهای خالی سرب ایجادشده در ساختار مرتبط دانسته‌اند. به اعتقاد آن‌ها، جاهای خالی سرب ایجادشده باعث کاهش تنش در شبکه بلوری می‌شود و

اتم‌های سرب شوند و به ایجاد جاهای خالی در شبکه و در نتیجه نفوذ راحت‌تر اتم‌ها در فرایند تف‌جوشی منجر شوند. همچنین، این فرایند افزایش ثابت دی‌الکتریک را در پی خواهد داشت.

در شکل ۴، تصاویر ریزساختار نمونه‌های PZT خالص و آلاینده‌شده با مقادیر ۰/۰۵ و ۰/۱۲ درصد مولی نیوبیم آورده شده است. میانگین اندازه دانه ترکیبات PZT خالص و آلاینده‌شده، به ترتیب، برابر با ۲/۱۹، ۴/۱۳ و ۳/۷۸ میکرومتر به دست آمد.

اتلاف دی‌الکتریکی نیز افزایش می‌یابد. اگر مقدار اکسید نیوبیم از قابلیت انحلال آن در ترکیب PZT بیشتر شود، به قرارگیری مقادیر اضافی یا تشکیل فاز ثانویه در مرز دانه‌ها می‌انجامد و بدین ترتیب، حرکت‌های دیوار سامان‌ها را با مشکل روبه‌رو می‌کند. از این رو، اکسید نیوبیم، به مقدار بیشتر از ۰/۰۵ درصد مولی، مانع رشد دانه و باعث کاهش فاکتور اتلاف دی‌الکتریک، ثابت دی‌الکتریک نسبی و d_{33} می‌شود [۱۹، ۲۱]. اتم‌های نیوبیم به منزله افزودنی با قرارگیری در ساختار PZT می‌توانند جایگزین



شکل ۴. تصاویر FESEM از ریزساختار نمونه‌های (الف) PZT خالص؛ (ب) PZT آلاینده‌شده با ۰/۰۵ درصد مولی نیوبیم و (ج) PZT آلاینده‌شده با ۰/۱۲ درصد مولی نیوبیم

الکتریکی می‌شود. چو و همکارانش نیز گزارش داده‌اند که افزودن نیوبیم، بیشتر از ۰/۰۵ مولی، به ساختار PZT، باعث کاهش اندازه دانه از حدود ۳ میکرومتر به یک میکرومتر شده است. همچنین، بنابر گزارش‌ها، اگر مقدار اکسید نیوبیم از قابلیت حل آن در ترکیب PZT بیشتر شود، به جدایش مقادیر اضافی در مرز دانه‌ها می‌انجامد و می‌تواند باعث تشکیل یک فاز ثانویه شود و بدین ترتیب، حرکات دیوار سامان‌ها را دچار مشکل کند [۱۹ و ۲۱]. از این رو، اکسید نیوبیم به مقدار بیشتر از ۰/۰۵ مولی، مانع رشد دانه و باعث افت خواص الکتریکی شده است.

همان‌طور که از تصاویر مشخص است، با افزودن اکسید نیوبیم، اندازه دانه‌ها افزایش می‌یابد و تخلخل‌های کمتری در ساختار دیده می‌شود. افزایش اندازه دانه می‌تواند به این دلیل باشد که جاهای خالی سرب ایجاد شده در ساختار باعث راحت‌تر شدن حرکت دیوار سامان‌ها و افزایش اندازه دانه‌ها می‌شود. اما، در نمونه PZTN حاوی ۰/۱۲ مولی نیوبیم، کاهش اندازه دانه مشاهده می‌شود. به علاوه، در این ترکیب، شکل دانه‌ها تغییر یافته و یکنواختی و یکپارچگی ساختاری به مقدار چشمگیری کاهش یافته است که این امر باعث افت خواص

6. Nagata, H., Takenaka, T., "Additive effects on electrical properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 21, No. (10-11), (2001), 1299-1302. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00005-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00005-X)
7. Li, J. W., Liu, Y. X., Thong, H. C., Du, Z., Li, Z., Zhu, Z. X., Nie, J. K., Geng, J. F., Gong, W., Wang, K., "Effect of ZnO doping on $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ -based lead-free piezoceramics: Enhanced ferroelectric and piezoelectric performance", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 847, (2020), 155936. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155936>
8. Panda, P. K., "Environmental friendly lead-free piezoelectric material", *Journal of Materials Science*, Vol. 44, No. 19, (2009), 5049-5062. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3643-0>
9. Ringgaard, E., Wurlitzer, T., Wolny, W. W., "Properties of lead-free piezoceramics based on alkali niobates", *Ferroelectrics*, Vol. 319, No. 1, (2005), 97-107. <https://doi.org/10.1080/00150190590965497>
10. Takenaka, T., Nagata, H., "Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics", *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 25, No. 12, (2005), 2693-2700. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.125>
11. Liu, W., Ren, X., "Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics", *Physical Review Letters*, Vol. 103, No. 25, (2009), 257-602. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b10449>
12. Isupov, V. A., "Phases in the PZT ceramics", *Ferroelectrics*, Vol. 266, No. 1, (2002), 91-102. <https://doi.org/10.1080/00150190211444>
13. Rahaman, M. N., *Ceramic Processing and Sintering*, CRC Press, 2nd Edition, (2006). <https://doi.org/10.1201/9781315274126>
14. Tipakontitkul, R., Ananta, S., "A modified two-stage mixed oxide synthetic route to lead zirconate titanate powders", *Materials Letters*, Vol. 58, No. (3-4), (2004), 449-454. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00523-8](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00523-8)
15. Garg, A., Agrawal, D. C., "Effect of rare earth (Er, Gd, Eu, Nd, and La) and bismuth additives on the mechanical and piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics", *Materials Science Engineering B*, Vol. 86, No. 2, (2001), 134-143. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(01\)00655-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(01)00655-9)
16. Morozov, M. I., Damjanovic, D., "Charge migration in $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ceramics and its relation to ageing, hardening, and softening", *Journal of Applied Physics*, Vol. 107, No. 3, (2010), 034106. <https://doi.org/10.1063/1.3284954>
17. Zhou, T., Wang, S., Gu, H., He, Y., Kuang, A., Sun, W., "The effect of doping Sb_2O_3 in high d_{33} PZT piezoelectric ceramics", *Ferroelectrics*, Vol. 195, No. 1, (1997), 101-104. <https://doi.org/10.1080/00150199708260497>
18. Sahoo, B., Panda, P. K., "Effect of lanthanum, neodymium on piezoelectric, dielectric and ferroelectric properties of PZT", *Journal of Advanced Ceramics*, Vol. 2, No. 1, (2013), 37-41. <http://dx.doi.org/10.1007/s40145-013-0039-z>
19. Chu, S. Y., Chen, T. Y., Tsai, I. T., Walter, W., "Doping effects of Nb additives on the piezoelectric and dielectric properties of PZT ceramics and its application on SAW device", *Sensors and Actuators A*, Vol. 113, No. 2, (2004), 198-203. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2004.02.020>
20. Chen, B. H., Huang, C. L., Wu, L., "Promotion of piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics with (Zr,Ti) partially replaced by Nb_2O_5 ", *Solid-State Electronics*, Vol. 48, No. 12, (2004), 2293-2297. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2004.04.007>
21. Pereira, M. P. A. G., Peixoto, A. G., Gomes, M. J. M., "Effect of Nb doping on the microstructural and electrical properties of the PZT ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 21, No. (10-11), (2001), 1353-1356. [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00017-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00017-6)
22. Pojucan, M. M. S., Santos, M. C. C., Pereira, F. R., Pinheiro, M. A. S., Andrade, M. C., "Piezoelectric properties of pure and $(\text{Nb}^{5+}\text{Fe}^{3+})$ doped PZT ceramics", *Ceramics International*, Vol. 36, No. 6, (2010), 1851-1855. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.03.025>
23. Zheng, H., Reaney, I. M., Lee, W. E., Jones, N., Thomas, H., "Effect of strontium substitution in Nb-doped PZT ceramics", *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 21, No. (10-11), (2001), 1371-1375. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00021-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00021-8)

از نتایج به دست آمده می توان برداشت کرد که افزودن اکسید نیوبیم به ساختار PZT به روش دومرحله ای با روش تک مرحله ای در سایر پژوهش ها [۱۹، ۲۰ و ۲۶]، از نظر تأثیر بر خواص الکتریکی، مشابهت دارد. علاوه بر این، خواص ترکیبات PZT آلاینده شده با اکسید نیوبیم به روش حالت جامد دومرحله ای، در مقایسه با روش حالت جامد تک مرحله ای، بهبود چشمگیری داشته است [۱۹، ۲۰ و ۲۶].

۴- نتیجه گیری

نتایج حاصل از این پژوهش به صورت زیر است:

- ۱- دمای مناسب برای تهیه ZT برابر ۱۴۵۰ درجه سلسیوس به دست آمد.
- ۲- دمای مناسب تکلیس PZT برابر ۸۵۰ درجه سلسیوس به دست آمد.
- ۳- بررسی اثر آلاینده اکسید نیوبیم بر خواص الکتریکی PZT نشان داد، با افزودن مقدار این آلاینده تا ۰/۰۵ درصد مولی نیوبیم، فاکتور اتلاف و ضریب دی الکتریک و ضریب بار بهبود یافته و پس از آن این خواص کاهش می یابند.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان از مجموعه آزمایشگاه های پژوهشگاه مواد و انرژی و دانشگاه بین المللی امام خمینی قزوین قدردانی می کنند.

مراجع

1. Qiu, C., Wang, B., Zhang, N., Zhang, S., Liu, J., Walker, D., Wang, Y., Tian, H., Shrout, T. R., Xu, Z., Chen, L. Q., Li, F., "Transparent ferroelectric crystals with ultrahigh piezoelectricity", *Nature*, Vol. 577, No. 7790, (2020), 350-354. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1891>
2. Jo, W., Dittmer, R., Acosta, M., Zang, J., Groh, C., Sapper, E., Wang, K., Rödel, J., "Giant electric-field-induced strains in lead-free ceramics for actuator applications: status and perspective", *Journal of Electroceram.*, Vol. 29, No. 1, (2012), 71-93. <https://doi.org/10.1007/s10832-012-9742-3>
3. Moulson, A. J., Herbert, J. M., *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, Second Edition, John Wiley & Sons Ltd., (2003). <https://doi.org/10.1002/0470867965>
4. Yi, L., Moon, K. S., Wong, C. P., "Electronics without lead", *Science*, Vol. 308, No. 5727, (2005), 1419-1420. <https://doi.org/10.1126/science.1110168>
5. Takenaka, T., Maruyama, K. I., Sakata, K., " $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 system for lead-free piezoelectric ceramics", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 30, No. 9S, (1991), 2236. <https://doi.org/10.1143/JJAP.30.2236>

-
- Materials Science and Engineering: B*, Vol. 145, No. (1-3), (2007), 41-47. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.09.085>
26. Singh, V., Kumar, H. H., Kharat. D. K., Hait, S., Kulkani, M., "Effect of lanthanum substitution on ferroelectric properties of niobium doped PZT ceramics", *Materials Letters*, Vol. 60, No. 24, (2006), 2964-2968. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.02.041>
24. Kumar, B. P., Sangawar, S. R., Kumar, H. H., "Structural and electrical properties of double doped (Fe^{3+} and Ba^{2+}) PZTelectroceramics", *Ceramics International*, Vol. 40, No. 2, (2014), 3809-3812. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412522>
25. Ramam, K., Lopez, M., "Effect of strontium doping on dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of PLZTN ceramics",



Original Research Article - Extended Abstract

Density, Compression, and Mechanical Properties of Silicon Nitride-Based Ceramic Composites

Amir Hossein Kouchaki Foroshani ¹, Aida Faeghinia ^{2*}, Seyed Ali Taiebi Fard ³, Ali Sedaghat Ahangri Hossein Zadeh ⁴, Seyed Salman Seyed Afghahi ⁵

¹ M. Sc. Student., Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

² Associate Professor, Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

³ Associate Professor, Department of Semiconductor, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

⁴ Assistant Professor, Department of Semiconductor, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

⁵ Associate Professor, Faculty of Material Science and Engineering Department of Engineering, Imam Hossein University, Tehran, Tehran, Iran

*Corresponding Author's Email: aida.faeghinia@gmail.com (A. Faeghinia)

Paper History:

Received: 2021-11-23

Revised in revised form: 2022-01-11

Scientific Accepted: 2022-01-31

Keywords:

Si₃N₄,

Eu₂O₃,

SPS,

Mechanical Properties

Abstract In this study, the density, compression, and mechanical properties of the Si₃N₄-SiO₂ composite containing Eu₂O₃ and SiO₂ additives with weight percentages of 7 wt% and 10 wt%, respectively, were studied at different ratios of 0, 3, and 5. The composite ceramics in this study was produced by, first, preparing the powder by mixing and milling for 12 h. Then, they were formed based on cold pressing and cold isostatic pressing methods and finally sintered through spark plasma sintering process. The samples were incubated at 1750 °C for 15 min at the heating rate of 100 °C/min, pressure of 40 MPa, and maximum temperature under vacuum atmosphere. After the grinding process, the particle size of the initial powder mixture was reduced by about 19 %. The results demonstrated that after the cold isostatic pressing process, the relative density of the samples increased up to 14.67 %. The high beta phase amount of the silicon nitride in the 7 % Eu₂O₃ sample confirmed the presence of sufficient amount of liquid phase during the sintering process, improvement in the dissolution, diffusion, and precipitation mechanism, and finally an increase in the rate of phase transformation of alpha to beta. The highest hardness of 21.61 GPa was observed in the 5 % Eu₂O₃ sample, indicating its high density, advancement of dissolution-diffusion mechanism, and deposition of nitride compounds in the sintering process. In this study, due to the presence of glass phase in the Eu₂O₃ sample, its toughness value was a significant amount, i.e., 6.1 MPa.m^{1/2}, compared to that of the other samples.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.316127.1198>

URL: https://www.jamt.ir/article_144099.html

1. INTRODUCTION

Si₃N₄ ceramics are promising materials for high-temperature applications [1]. Over years, engineering ceramics have had extensive applications in automobile manufacturing, coating industry, structural components, etc. [2] owing to their beneficial properties such as thermal resistance, high-temperature strength, good resistance to the corrosion and high hardness, excellent wear resistance, and low thermal expansion [3, 4].

Different sintering techniques can be used for the expanding the Si₃N₄ applications. The standard sintering techniques are pressureless sintering, hot pressing, and spark plasma sintering [5, 6]. Spark plasma sintering, in comparison with the other conventional methods, enjoys some notable advantages such as easy processing and fast sintering of high energy precision control sintering with the ability to achieve full condensation within a few minutes, to name a few [8, 9]. In addition, spark plasma sintering is known for its high crystal growth and more chemical reaction in ceramics sintering [7]. However, owing to the strong links between Si-N, sintering of Si₃N₄ is problematic because the materials become highly porous after sintering [8].

Meager densification causes heterogeneous grain growth and subsequently forms different crystalline sizes and shapes. Heterogeneous microstructure affects the mechanical properties such as the fracture behavior and reduced material life.

2. MATERIALS AND METHODS

Commercial α-Si₃N₄ powder (α-Si₃N₄ > 95 %, d₅₀ = 0.5 μm, purity of 99.5 %, oxygen content of 0.68 %, Luoyang info technology Co., Ltd., Henan, China) and SiO₂ powder (d₅₀ = < 4 μm, purity of > 99.99 %, Iliya Industry Co., Isfahan, Iran) were used as the raw powders. In addition, Eu₂O₃ powder (d₅₀ = < 4 μm, purity of > 99.99 %, Yunshen Industrial Co., Ltd., Hebei, China) was used as the sintering additive. To fabricate the Si₃N₄ ceramic composite, the composition ratios of the Si₃N₄, SiO₂, and Eu₂O₃ powders that are listed in Table 1 should be taken into account.

The high-energy planetary milling machine was mixed with the raw materials. Next, the raw materials and ethanol were mixed with the Si₃N₄ balls in the milling machine. The slurry was poured into the Teflon cup and milled for 24 h and then dried at 80 °C for 24 h

Please cite this article as: Kouchaki Foroshani, A. H., Faeghinia, A., Taiebi Fard, S. A., Sedaghat Ahangri Hossein Zadeh, A., Seyed Afghahi, S. S., "Density, compression, and mechanical properties of silicon nitride-based ceramic composites", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 4, (2023), 65-85. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.316127.1198>).



until all of the ethanol was evaporated. After drying, the powder was crushed by a ceramic mortar and passed through a 200-mesh sieve. The obtained powder was granulated for better flowability in the mold for uniform distribution. For the uniaxial press, a steel mold of 25 mm in diameter was used at the pressing pressure of 30 MPa.

Table 1. The composition of samples

Name	Purity %	Particle Size (μm)
Si_3N_4	98 <	0/05
SiO_2	98 <	4 >
Eu_2O_3	98 <	4 >
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99.7 <	-
PVA	99	-

3. RESULTS AND DISCUSSION

Since the mechanical properties of the engineering ceramics strongly depend on the type of the developed microstructure and nature of the grain boundary phases formed during the sintering process, the microstructure

of the manufactured ceramic parts was investigated and analyzed. The amount, distribution, grain size, and morphology of the alpha and beta particles in the silicon nitride-based ceramics are decisive factors in determining the final properties of the produced parts [9]. Figures 1 and 2 depict the SEM images of the fracture surface and polished surface of the sintered samples. According to the SEM images in Figure 1, upon increasing the amount of the Eu_2O_3 sintering aid, the microstructure of the samples becomes denser and more uniform than before, and the number of pores decreases. Further, upon increasing the amount of the sintering aid, an increase in the relative density and an improvement in the compressibility behavior of the samples can be observed.

As observed in the SEM images illustrated in Figure 2, the samples do not have a uniform microstructure, and their microstructure contains micropores. With an increase in the amount of the sintering aid, the phase transformation from alpha to beta is done through the dissolution progress, diffusion, and precipitation mechanisms, hence formation of rod-shaped grains of beta silicon nitride. In the 7 % Eu_2O_3 sample, a completely rod-shaped microstructure can be observed.

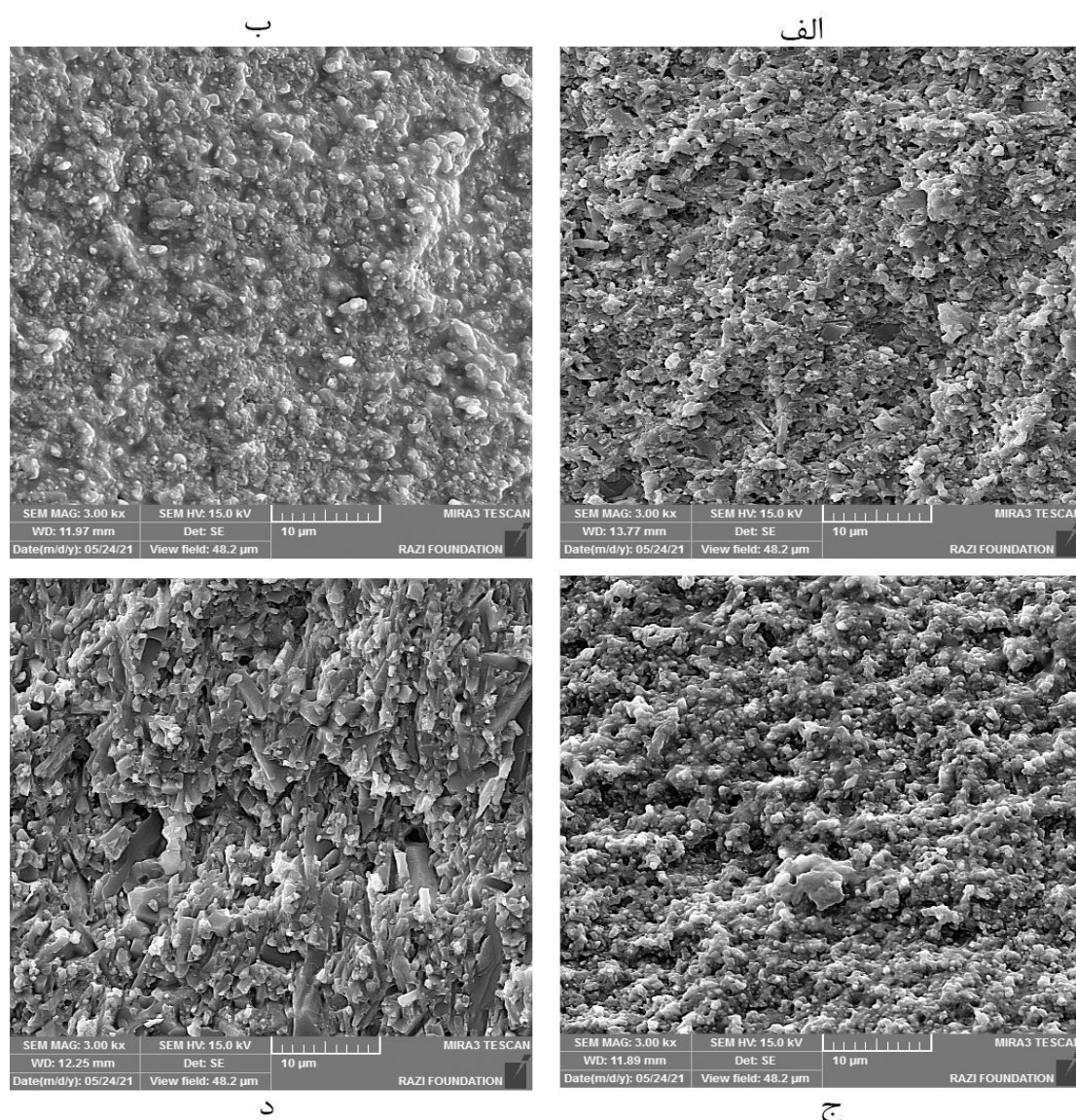


Figure 1. SEM images of fracture surface of sintered samples, a) 0 % by weight Eu_2O_3 , b) 3 % by weight Eu_2O_3 , c) 5 % by weight Eu_2O_3 , and d) 7 % by weight Eu_2O_3

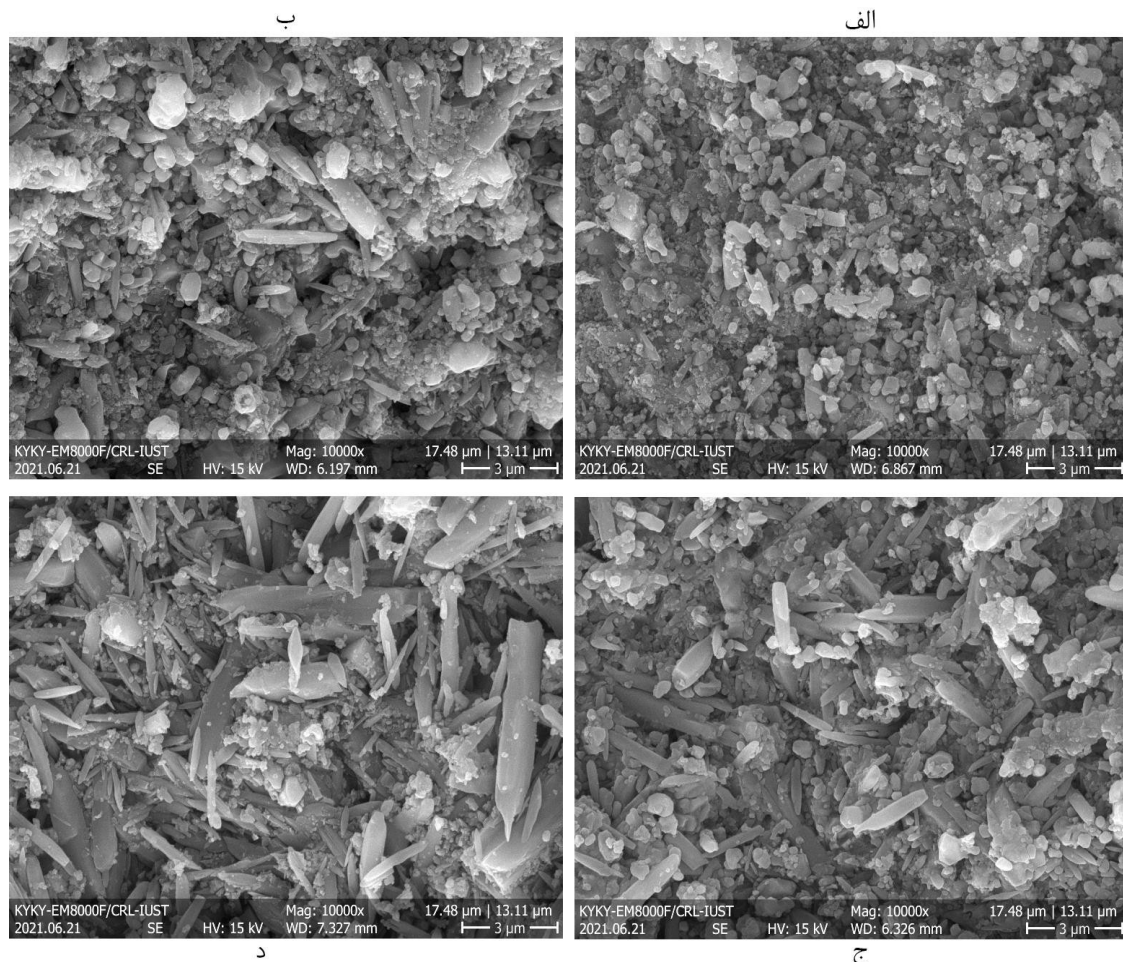


Figure 2. SEM images of the polished surface of sintered samples, a) 0 wt % Eu_2O_3 , b) 3 wt % Eu_2O_3 , c) 5 wt % Eu_2O_3 and d) 7 wt % Eu_2O_3 in one view

4. CONCLUSION

The particle size of the primary powder mixture, after 12 hours of the grinding process through the wet method, became smaller by 19 %. As a result of this particle size reduction, the particle size distribution of the primary powders would become more uniform. In order to obtain the desired mechanical and microstructural properties, appropriate compressibility behavior, and uniform distribution of the primary powder mixture, it is necessary to granulate the silicon nitride primary powder through an energetic milling process. According to the observations, the dimensions of the samples before the cold isostatic pressing process had an average diameter of 24 mm while after the cold isostatic pressing process, they had an average diameter of 21.2 mm. It can be concluded that after cold isostatic pressing in the diameter direction, all the samples experienced an average size reduction of 11.7 %, indicating that in the first stage (uniaxial press), the powders were compressed only in the direction of pressure (thickness direction) while they were compressed in all directions, especially in the diameter direction, in the second stage (cold isostatic press). The results revealed a 14.67 % increase in the relative density that corresponded to a 12 % size reduction in the diameter direction. The high amount of silicon nitride beta phase in the 7 % Eu_2O_3 confirmed the presence of sufficient amount of the liquid phase during the sintering process, progress of the dissolution, penetration, and

precipitation mechanisms, and finally increase in the rate of alpha to beta phase transformation. The highest hardness value of 21.61 GPa was obtained for the 5 % Eu_2O_3 sample, indicating high condensation, progress of dissolution-permeation mechanism, and precipitation of the nitride compounds in sintering as well as high amount of alpha phase. The values of the fracture toughness (varying in the range of 4.9-6.1 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) of the samples were affected by the growth of the rod-shaped grains of beta silicon nitride and high length/width ratio of the grains.

5. ACKNOWLEDGEMENT

This research was carried out in the form of a master's thesis in collaboration with Imam Hossein University (AS) in the Materials and Energy Research Center. We are very grateful for Mr. Kabiri's cooperation in carrying out SPS.

REFERENCES

1. Klemm, H., "Silicon nitride for high-temperature applications", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 93, No. 6, (2010), 1501-1522. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03839.x>
2. Riley, F. L., "Silicon nitride and related materials", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 83, No. 2, (2004), 245-265. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01182.x>
3. Zou, C., Zhang, C., Li, B., Wang, S., Cao, F., "Microstructure and properties of porous silicon nitride ceramics prepared by gel-casting and gas pressure sintering", *Materials & Design*, Vol. 44, (2013), 114-118. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.07.056>

4. Greskovich, C., Prochazka, S., "Stability of Si_3N_4 and liquid phase(s) during sintering", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 64, No. 7, (1981), C-96-C-97. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb09885.x>
5. Greskovich, C., Prochazka, S., "Dense and near-net-shape fabrication of Si_3N_4 ceramics", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 500, No. 1-2, (2009), 130-149. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.09.015>
6. Manavizadeh, N., Khodayari, A., Asle Soleimani, E., "Deposition and determination of the properties of silicon nitride films in argon and nitrogen atmospheres", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 3, (2008), 175-182. <https://doi.org/10.30501/JAMT.2010.70135>
7. Miyakawa, N., Sato, H., Maeno, H., Takahashi, H., "Characteristics of reaction-bonded porous silicon nitride honeycomb for DPF substrate", *JSAE Review*, Vol. 24, No. 3, (2003), 269-276. [https://doi.org/10.1016/S0389-4304\(03\)00050-X](https://doi.org/10.1016/S0389-4304(03)00050-X)
8. Miyakawa, N., Sato, H., Maeno, H., Takahashi, H., "Microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics with controlled porosity", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 85, No. 6, (2002), 1512-1516. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00305.x>
9. Jeong, K., Tatami, J., Iijima, M., Nishimura, T., "Spark plasma sintering of silicon nitride using nanocomposite particles", *Advanced Powder Technology*, Vol. 28, No. 1, (2017), 37-42. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.06.027>



مقاله کامل پژوهشی

بررسی تراکم، فشرده‌سازی و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های سرامیکی برپایه نیتريد سيليسيم

اميرحسين كوچكي فروشاني^۱، آيدا فايقي نيا^{۲*}، سيد علي طيبي فرد^۳، علي صداقت آهنگري حسين‌زاده^۴، سيد سلمان سيدافقهی^۵

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

^۲ دانشیار، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

^۳ دانشیار، پژوهشکده نیمه‌هادی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

^۴ استادیار، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

^۵ دانشیار، مرکز مواد پیشرفته و نانوفناوری دانشکده و پژوهشکده فنی و مهندسی، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۹/۰۲

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۱۰/۲۱

پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۱۱/۱۱

کلیدواژه‌ها:

نیتريد سيليسيم،

اکسید یوروپیوم،

تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای،

خواص مکانیکی

چکیده در پژوهش حاضر، تراکم، فشرده‌سازی و خواص مکانیکی کامپوزیت $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$ با نسبت‌های مختلف ۰، ۳، ۵ و ۷ درصد وزنی Eu_2O_3 و ۱۰ درصد وزنی SiO_2 به‌منزله افزودنی مطالعه و بررسی شدند. تولید سرامیک‌های کامپوزیتی در این پژوهش، ابتدا با آماده‌سازی پودر با استفاده از مخلوط‌سازی و آسیاکاری به‌مدت ۱۲ ساعت، سپس شکل‌دهی با روش پرسکاری سرد و روش پرس ایزواستاتیک سرد و در نهایت تف‌جوشی به‌وسیله فرایند تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای انجام شد. نمونه‌ها در دمای ۱۷۵۰ درجه سلسیوس، به‌مدت ۱۵ دقیقه با سرعت حرارت‌دهی 100°C/min و اعمال فشار ۴۰ MPa در دمای بیشینه تحت اتمسفر خلأ تف‌جوشی شدند. بعد از فرایند آسیاکاری، اندازه ذرات مخلوط پودر اولیه در حدود ۱۹ درصد کوچک‌تر شده است. نتایج نشان می‌دهند، بعد از فرایند پرس ایزواستاتیک سرد، چگالی نسبی نمونه‌ها ۱۴/۶۷ درصد افزایش یافته است. مقدار بالای فاز بنای نیتريد سيليسيم در نمونه ۷ درصد Eu_2O_3 نشان‌دهنده کافی بودن میزان فاز مایع در حین فرایند تف‌جوشی و پیشرفت سازوکار انحلال، نفوذ و رسوب و در نهایت افزایش سرعت استحاله فازی آلفا به بتاست. بیشترین مقدار سختی ۲۱/۶۱ GPa در نمونه ۵ درصد Eu_2O_3 مشاهده شد که چگالش بالا، پیشرفت سازوکار انحلال، نفوذ و رسوب ترکیبات نیتريدی در تف‌جوشی را نشان می‌دهد. نمونه ۷ درصد Eu_2O_3 به‌دلیل وجود فاز شیشه‌ای با مقادیر بالا، مقدار چقرمگی شکست $6/1 \text{ MPa.m}^{1/2}$ را در مقایسه با سایر نمونه‌ها از خود نشان داد.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.316127.1198> URL: https://www.jamt.ir/article_144099.html

۱- مقدمه

مقاومت دمایی بالا، مقاومت بالا به اکسایش، مقاومت به سایش و مقادیری خاص برای این ویژگی‌ها در دماهای بالا، سرعت‌های بالا و محیط‌های کاری با خوردندگی بالا را دارد. علاوه بر این، نیتريد سيليسيم خواص عالی دیگری همچون مقاومت به شوک حرارتی و نیز قابلیت عبور امواج الکترومغناطیسی در فرکانس‌های بالا را دارد. این ویژگی‌ها باعث شده در سیستم‌های الکترونیکی فضایی، دریچه‌های شفاف در برابر امواج

نیتريد سيليسيم^۱ (Si_3N_4) ماده سرامیکی چندکاره‌ای است که در سال‌های گذشته کاربردهای گوناگونی داشته است که می‌توان به کاربرد آن در اجزای موتور، فضاپیماها، ابزارهای برش، سیستم‌های الکترونیکی دما بالا و پوشش‌های ضدبازتاب در سلول‌های خورشیدی بس‌کریستال اشاره کرد [۱-۶]. همچنین، نیتريد سيليسيم، خواصی چون استحکام بالا، مدول بالا،

^۱ Silicon Nitride

الکترومغناطیسی در شرایط کاری دما بالا، گندهای راداری و به‌منزله فاز تقویت‌کننده خواص مکانیکی در زمینه‌های فلزی استفاده قرار شود [۲، ۹-۷].

اما نیتريد سيليسيم ثابت دی‌الکتریک نسبتاً بالایی دارد که مقدار آن برای $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ برابر با ۵/۶ و برای $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ برابر با ۷/۹ است [۱۰]. به‌منظور کاهش ثابت دی‌الکتریک (ϵ) سرامیک نیتريد سيليسيم، از آنجایی که هوا دارای ثابت دی‌الکتریک کوچک و نزدیک به یک است، یکی از راه‌های ممکن ساخت نمونه‌های سرامیکی نیتريد سيليسيم متخلخل است [۱۱]. روش دیگر واردکردن فازی با ثابت دی‌الکتریک کمتر و ساخت کامپوزیت‌های پایه نیتريد سيليسيم است که می‌توان به کامپوزیت‌های $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$ [۱۲ و ۱۳] و $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ [۱۴ و ۱۵] اشاره کرد. به‌ویژه سرامیک SiO_2 ، به‌دلیل داشتن خواصی چون ثابت دی‌الکتریک پایین، تانژانت اتلاف پایین ($\tan \delta$)، دمای نرم‌شدگی بالا، ضریب انبساط حرارتی پایین^۱ (TEC)، کاربرد گسترده‌ای در ریدوم‌ها و دریچه‌های آنتن دارد [۱۶ و ۱۷].

خواص دمابالایی سرامیک‌های برپایه نیتريد سيليسيم به‌شدت به افزودنی اکسیدی مورد استفاده برای تراکم‌پذیری وابسته است. با این حال، تراکم‌پذیری این سرامیک، به‌دلیل وجود پیوندهای کووالانت بین Si و N، با فرایند تف‌جوشی بدون فشار، نسبتاً دشوار است [۱۸]. استفاده از افزودنی‌های اکسید نادر خاکی، به‌منظور تهیه فاز مذاب حین فرایند تف‌جوشی، برای دستیابی به نیتريد سيليسيم با تراکم بالا مورد نیاز است [۱۹ و ۲۰]. بیشتر پژوهش‌های اخیر کاربرد La_2O_3 ، Y_2O_3 و Lu_2O_3 را بررسی کرده‌اند که این افزودنی‌ها با Al_2O_3 و MgO و دیگر ترکیبات به عنوان افزودنی‌های کامپوزیتی مخلوط شده‌اند [۲۱-۲۴]. علاوه بر این، مطالعات متفاوتی جنبه‌های مختلف فرایند را بررسی کرده‌اند که برای مثال می‌توان به فرایند تف‌جوشی و مقدار افزودنی مورد استفاده اشاره کرد. نتایج مختلفی در خصوص تأثیر اکسیدهای نادر خاکی در ریزساختار، خواص مکانیکی، هدایت حرارتی و خواص دی‌الکتریک سرامیک‌های نیتريد سيليسيم به‌دست آمده است. برای مثال، در پژوهش هان^۲ و همکارانش [۲۵]، سختی و چقرمگی شکست

سرامیک‌های نیتريد سيليسيم همراه با افزودنی Al_2O_3 و Y_2O_3 تهیه‌شده از فرایند پرس‌کاری داغ به‌ترتیب ۱۶/۰۴ GPa و $12/8 \text{ MPa.m}^{1/2}$ گزارش شد. در پژوهشی دیگر، انیل کومارا^۳ و همکارانش [۲۶] اثر افزودنی‌های تف‌جوشی نانوسایز MgO ، Al_2O_3 ، Y_2O_3 و La_2O_3 در ریزساختار و خواص مکانیکی سرامیک نیتريد سيليسيم را بررسی کردند. سرامیک‌های نیتريد سيليسيم تهیه‌شده با افزودنی نانوسایز ($4\text{MgO-4Al}_2\text{O}_3$) $5\text{La}_2\text{O}_3$ بالاترین چقرمگی شکست $8 \text{ MPa.m}^{1/2}$ و با سیستم افزودنی ($4\text{MgO-4Al}_2\text{O}_3\text{-5Y}_2\text{O}_3$) بالاترین میکروسختی ۲۱ GPa را از خود نشان دادند. معمولاً افزودنی‌ها در تف‌جوشی سرامیک‌های نیتريد سيليسيم و به‌منظور تشکیل فاز مایع استفاده می‌شوند، فاز مایع از طریق واکنش شیمیایی بین افزودنی‌ها و SiO_2 موجود در سطح فازهای Si_3N_4 تشکیل می‌شود و می‌تواند به افزایش نفوذ اتم‌ها و کاهش دمای تف‌جوشی منجر شود.

با توجه به پژوهش‌های انجام‌شده سایر پژوهشگران [۲۷ و ۲۸]، سرامیک‌های نیتريد سيليسيم همراه با افزودنی اکسید یوروپوم^۴ (Eu_2O_3) خواص مکانیکی و تراکم‌پذیری مطلوبی دارند. بنابراین، در این پژوهش، از این اکسید به‌منزله افزودنی در کامپوزیت $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$ استفاده شد. از طرف دیگر، روش‌های مرسوم متعددی برای تهیه این نوع سرامیک‌ها با چگالی و خواص مکانیکی مطلوب وجود دارد. این روش‌ها شامل پرس ایزواستاتیک داغ^۵ (HIP)، پرسکاری داغ^۶ (HP) و تف‌جوشی تحت فشار (GPS) هستند. با توجه به نتایج پژوهش‌های انجام‌شده در زمینه تف‌جوشی سرامیک نیتريد سيليسيم و خواص مکانیکی و تراکم‌پذیری مطلوب قطعات پخته‌شده با فرایند تف‌جوشی پلاسما جرقه‌ای [۲۹ و ۳۰]، در مقایسه با نتایج سایر روش‌ها مانند تف‌جوشی بدون فشار [۳۱] و پرسکاری داغ [۳۲]، از روش تف‌جوشی پلاسما جرقه‌ای به عنوان فرایند تف‌جوشی استفاده شد. بررسی تراکم‌پذیری، فشردگی و خواص مکانیکی کامپوزیت $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$ با نسبت‌های مختلف Eu_2O_3 به عنوان هدف اصلی و نوآوری این پژوهش در نظر گرفته شد. مقاله حاضر حاصل فعالیت پژوهشی اصیل (برای اولین بار) نویسنده یا نویسندگان است.

^۴ Europium Oxide

^۵ Hot Isostatic Press (HIP)

^۶ Hot Pressing (HP)

^۱ Thermal Expansion Coefficient (TEC)

^۲ Han

^۳ Anil Kumar

۲- روش تحقیق

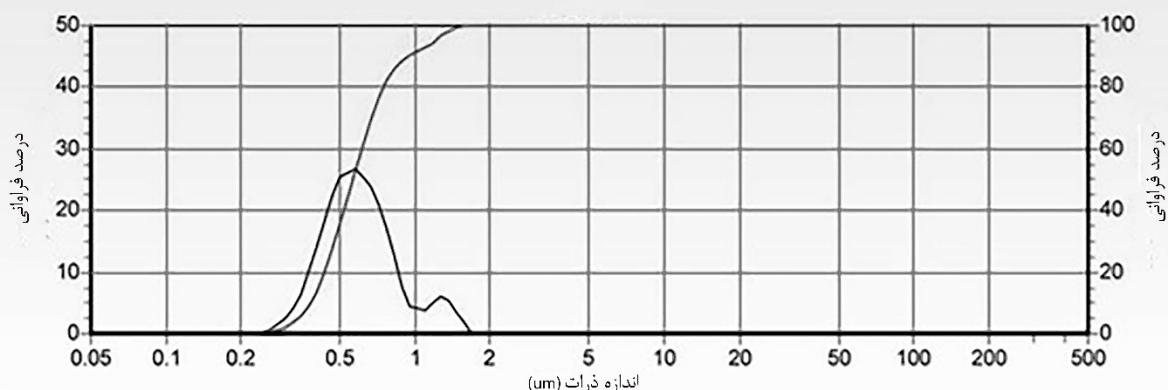
۲-۱- مواد و روش‌های آزمایش

نتایج مربوط به توزیع اندازه ذرات و آنالیز فازی پودر

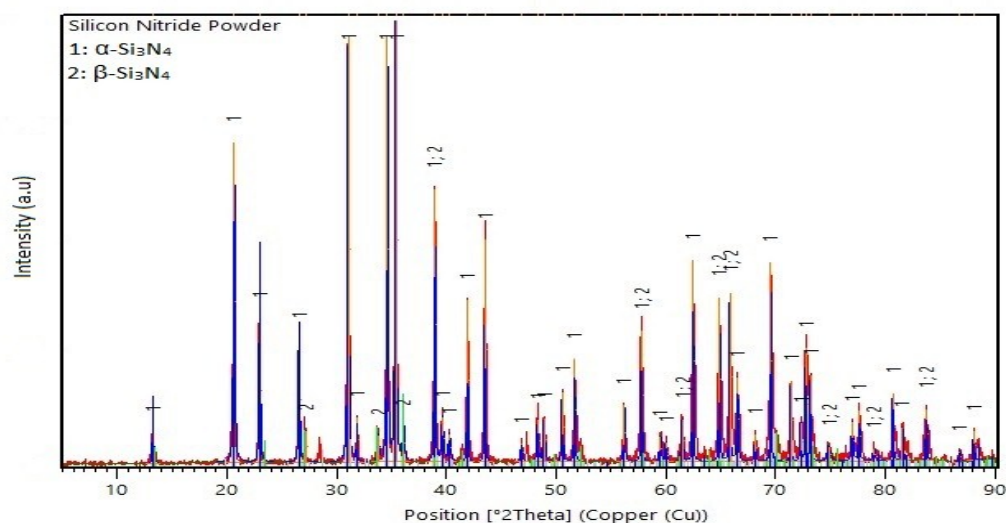
نیتريد سيليسيم برای ساخت نمونه‌های کامپوزیت پایه نیتريد

سيليسيم در شکل ۱ و شکل ۲ گزارش شده‌اند.

D(4,3)	0.62	μm	D 50	0.56	μm	D(3,2)	0.54	μm	S.S.A	11.03	sq.m/c.c.
D 3	0.31	μm	D 10	0.38	μm	D 90	0.95	μm	D 97	1.30	μm



شکل ۱. توزیع اندازه ذرات در پودر اولیه نیتريد سيليسيم



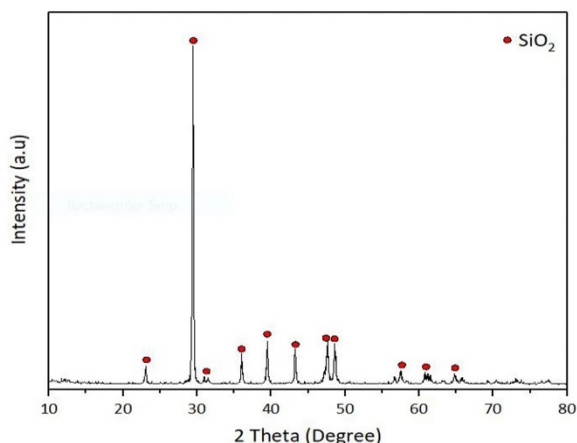
شکل ۲. الگوی پراش پودر نیتريد سيليسيم خریداری شده

با استفاده از آزمون الگوی پراش پرتو ایکس از پودر نیتريد سيليسيم خریداری شده و استفاده از رابطه زیر، که به رابطه گازارا و مسیر [۳۳] معروف است، ترکیب پودر خریداری شده حاوی ۹۵ درصد فاز آلفا و ۵ درصد فاز بتاست، و از آنجایی که فاز آلفا قابلیت تفجوشی بهتری از حیث شرایط ترمودینامیکی و میزان حلالیت بالا برای پیشرفت سازوکار انحلال - نفوذ و رسوب گذاری دارد، پودر خریداری شده، از نظر فازی، برای ساخت نمونه‌های سرامیکی مطلوب است. در شکل

در جدول ۱ نتایج مربوط به خلوص پودر نیتريد سيليسيم خریداری شده که توسط آنالیز عنصری ICP اندازه گیری شده، ارائه شده است.

جدول ۱. عناصر ناخالصی موجود در پودر نیتريد سيليسيم خریداری شده

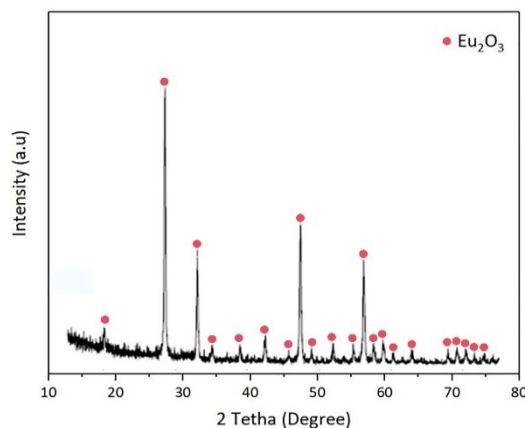
عناصر ناخالصی	Al	Cl	K	Ca	Fe
درصد وزنی	۰/۱۵	۰/۰۷	۰/۰۴	۰/۰۱	۰/۱



شکل ۴. الگوی پراش پرتو ایکس پودر کوارتز

۳ و شکل ۴، الگوی پراش پرتو ایکس پودرهای اکسید یوروپیوم و اکسید سیلیسیم ارائه شده است. فاز اکسید یوروپیوم و اکسید سیلیسیم در هر دو الگوی پراش در قله‌های اصلی با شدت بالا مشاهده می‌شود.

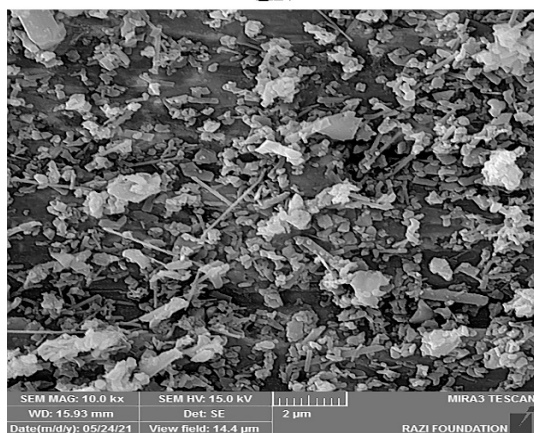
$$\beta - \text{Si}_3\text{N}_4 \text{ (wt\%)} = \frac{I_{\beta(101)} + I_{\beta(210)}}{I_{\beta(101)} + I_{\beta(210)} + I_{\alpha(210)} + I_{\alpha(102)}} \quad (1)$$



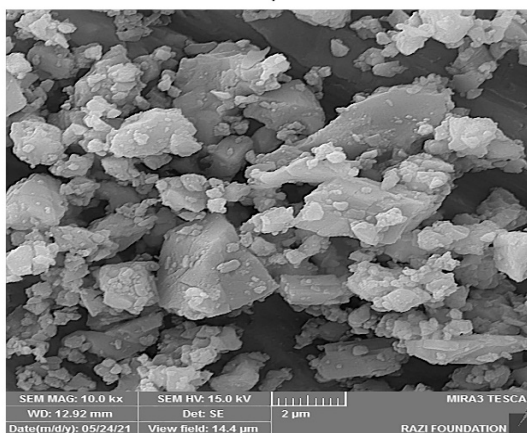
شکل ۳. الگوی پراش پرتو ایکس پودر Eu_2O_3

در شکل ۵، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM) پودرهای اولیه ارائه شده است. با توجه به تصاویر ارائه شده در شکل ۵، پودر نیتريد سیلیسیم (شکل ۵ الف)) دارای ریخت‌شناسی سوزی و صفحه‌ای شکل، پودر اکسید سیلیسیم (شکل ۵ ب)) و اکسید یوروپیوم (شکل ۵ ج)) دارای ریخت‌شناسی بی‌شکل‌اند.

الف



ب



ج



شکل ۵. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودرهای اولیه (الف) نیتريد سیلیسیم، (ب) اکسید سیلیسیم (کوارتز) و (ج) اکسید یوروپیوم

¹ Scanning Electron Microscope (SEM)

مواد اولیه استفاده شده در این پژوهش به‌همراه سایر مشخصات آن‌ها در جدول ۲ ارائه شده‌اند.

در مسیر ساخت نمونه کامپوزیت سرامیکی، ابتدا پودر Si_3N_4 و SiO_2 با کمک تفجوش Eu_2O_3 با نسبت‌های وزنی مختلف، مطابق جدول ۳، توزین و در داخل اتانول ریخته شد. در مرحله دوم، به‌منظور آسیاکاری و مخلوط‌سازی مواد

اولیه، از دستگاه آسیاکاری مکانیکی پرانرژی سیاره‌ای استفاده شد. مخلوط مواد اولیه و اتانول همراه با گلوله‌های نیتريد سیلیسیم داخل ظرف تفلونی ضدسایش ریخته و آسیاکاری به‌مدت ۲۴ ساعت انجام شد. مشخصات و مقادیر مواد اولیه و فاکتورهای اصلی برای آسیاکاری مکانیکی در جدول ۴ ارائه شده‌اند.

جدول ۲. مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در پژوهش حاضر

ماده	سایز ذرات (μm)	خلوص (%)	نماد شیمیایی
نیتريد سیلیسیم	۰/۵	۹۸ <	Si_3N_4
اکسید سیلیسیم	۴ >	۹۸ <	SiO_2
اکسید یوروپیم	۴ >	۹۸ <	Eu_2O_3
اتانول	-	۹۹/۷	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
پلی‌وینیل الکل	-	۹۹	PVA

جدول ۳. ترکیب شیمیایی نمونه‌های کامپوزیتی نیتريد سیلیسیم

برحسب درصد وزنی			کد نمونه/ترکیب
SiO_2	Eu_2O_3	Si_3N_4	
۱۰	۰	۹۰	% ۰ Eu_2O_3
۱۰	۳	۸۷	% ۳ Eu_2O_3
۱۰	۵	۸۵	% ۵ Eu_2O_3
۱۰	۷	۸۳	% ۷ Eu_2O_3

جدول ۴. مشخصات و مقادیر مواد اولیه و فاکتورهای اصلی برای آسیاکاری مکانیکی

نسبت پودر، گلوله و اتانول	زمان آسیا (h)	محیط آسیا	نسبت گلوله بزرگ به کوچک	اندازه گلوله‌ها (mm)	جنس گلوله
۱:۴:۸	۱۲	اتانول ۹۹/۸	۴	۱۰ و ۵	نیتريد سیلیسیم خلوص بالا

بعد از اتمام فرایند اختلاط دوغاب فوق به داخل بشر ریخته شد و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۲۴ ساعت خشک شد تا تمامی اتانول موجود در پودر تبخیر شود. بعد از عملیات خشک‌کردن، پودر فوق در هاون سرامیکی خرد و از الک با مش ۲۰۰ عبور داده شد.

پودر به‌دست‌آمده از مرحله قبل، قبل از پرس شدن برای جریان‌پذیری بهتر در قالب و توزیع یکنواخت مواد اولیه، با

استفاده از روش گریز از مرکز گرانوله شد. مرحله بعد، برای پرس تک‌محوره، از قالب فولادی با قطر ۲۵ میلی‌متر استفاده شد. فرایند پرس تک‌محوره با فشار ۳۰ MPa و زمان اعمال فشار بیشینه ۵ s انجام شد. نمونه‌های دیسکی شکل‌دهی شده دارای ابعادی با قطر ۲۵ میلی‌متر و ضخامت ۵ میلی‌مترند. در مرحله بعد، نمونه‌های شکل‌دهی شده توسط پرس تک‌محوره، به‌منظور افزایش چگالی نسبی خام، تحت فرایند پرس ایزواستاتیک سرد

Kgf و d میانگین قطرهای مربع برحسب میلی‌متر است. همچنین، در این روش، برای اندازه‌گیری چقرمگی شکست نمونه‌ها از رابطه ۳ استفاده شد:

$$k_{IC} = 0.16 \left(\frac{C}{a} \right)^{-1.5} (Ha^{1/2}) \quad (3)$$

در این رابطه، KIC چقرمگی شکست برحسب MPa.m^{1/2}، H سختی ویکرز برحسب MPa، c میانگین طول ترک‌های ایجادشده در نوک اثر فرورونده ویکرز برحسب um هستند و a میانگین نصف طول قطر اثر فرورونده ویکرز برحسب um است.

در این پژوهش، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی به‌منظور بررسی ریخت‌شناسی و چگونگی پراکندگی ذرات و همچنین بررسی ریزساختار قطعات تفجوشی‌شده استفاده شد. نمونه‌ها قبل از قرارگرفتن در زیر میکروسکوپ، به‌دلیل نارسا بودن، پوشش طلا روی آن‌ها اعمال شد. در این پژوهش، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل "TESCAN mira3" با ولتاژ کاری 15 kV ساخت کشور چک استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- فرایند آسیاکاری پودر

در شکل ۶ و شکل ۸ الف، به‌ترتیب، آنالیز توزیع اندازه ذرات و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مخلوط پودر اولیه قبل از آسیاکاری ارائه شده است. پودر نیتريد سیلیسیم اولیه قبل از آسیاکاری دارای توزیع اندازه ذرات باریک و میانگین قطر ذرات کوچک است. با توجه به شکل ۶، می‌توان گفت میانگین قطر اندازه ذرات مخلوط پودرهای اولیه ۰/۷۶۹ میکرومتر است. شکل ۷ و شکل ۸ ب، به‌ترتیب، آنالیز توزیع اندازه ذرات و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مخلوط پودر اولیه بعد از فرایند آسیاکاری به‌مدت ۱۲ ساعت را نشان می‌دهند. بعد از فرایند آسیاکاری، در دامنه توزیع اندازه ذرات تغییری حاصل نمی‌شود و میانگین قطر اندازه ذرات کاهش می‌یابد. همان‌طور که مشخص است، میانگین اندازه ذرات (D50) برابر با ۰/۶۲۴ میکرومتر است. با مقایسه آنالیز توزیع اندازه ذرات و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی قبل و بعد فرایند آسیاکاری

قرار گرفتند. فرایند پرس ایزواستاتیک سرد با فشار ۲۵۰ MPa به‌مدت ۳۰ ثانیه انجام شد. همه نمونه‌ها قبل از انجام فرایند، برای جلوگیری از نفوذ روغن دستگاه پرس ایزواستاتیک سرد، توسط نایلون آب‌بندی شدند. بعد از آن، نمونه‌های خام پرس ایزواستاتیک شده با هدف حذف چسب اضافه شده در مرحله تولید پودر گرانوله، در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۲ ساعت در کوره الکتریکی کلسینه شدند.

پس از فرایند کلسیناسیون نوبت به فرایند تفجوشی نمونه‌ها رسید. همه نمونه‌ها داخل قالب و سنبه گرافیتی به قطر ۲۵ میلی‌متر در دمای ۱۷۵۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۱۵ دقیقه به روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای با سرعت حرارت‌دهی ۱۰۰ °C/min و اعمال فشار ۴۰ MPa در دمای بیشینه تفجوشی شدند.

۲-۲- آزمون‌های مشخصه‌یابی

میزان چگالی و تخلخل نمونه‌ها براساس استاندارد ASTM C 373 و با استفاده از روش ارشمیدس محاسبه شد. برای اندازه‌گیری چگالی نظریه نمونه‌های کامپوزیتی، از دستگاه پیکنومتر گازی مدل "Accupyc 1330" ساخت شرکت Micromeritics آمریکا استفاده شد. به‌منظور اندازه‌گیری میانگین اندازه ذرات پودرهای اولیه، از دستگاه اندازه‌گیری اندازه ذرات پودر مدل "Fritsch Particle Sizer analysette 22" ساخت کشور آلمان استفاده شد. آزمایش سختی‌سنجی با استفاده از دستگاه سختی‌سنجی مدل "یونیورسال UVI" ساخت شرکت KOOPA ایران، به‌روش ویکرز، انجام شد. برای اندازه‌گیری سختی، ابتدا نمونه‌های برش‌داده‌شده مانت سرد شدند. سطح نمونه‌های مانت‌شده سنباده‌زنی و پولیش شدند و سپس سختی‌سنجی انجام شد. برای هر نمونه، حداقل ۳ بار، مناطقی با فاصله معین از محل‌های قبلی اندازه‌گیری شدند و میانگین اعداد به‌دست‌آمده گزارش شد.

در این روش، با استفاده از فرمول ۲، مقدار سختی نمونه‌ها محاسبه شد:

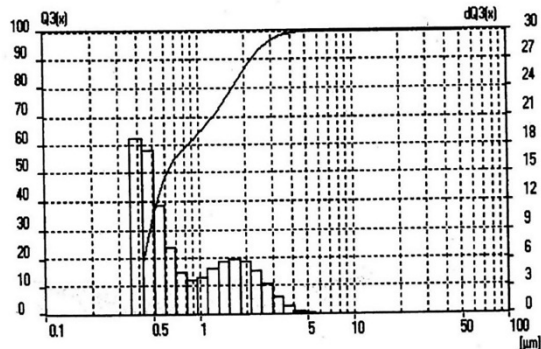
$$H_v = 1.854 \frac{F}{d^2} \quad (2)$$

در این رابطه، Hv سختی ویکرز، F مقدار بار برحسب

خواص مکانیکی سرامیک نیتريد سيليسيم افزايش يافته است و سرامیک‌هایی که به‌وسیله پودرهای ریز تهیه می‌شوند دارای تخلخل کمتر و دانه‌بندی یکنواخت‌تری هستند. همچنین، برای سرامیک‌های نیتريد سيليسيم، فرایند آسیاکاری سیاره‌ای پرانرژی، با هدف تولید مخلوط پودر با درصد یکنواختی بالا و ریزدانه‌گی بیشتر و در نتیجه دستیابی به ریزساختاری همگن و خواص مکانیکی مطلوب، فرایند مناسبی است.

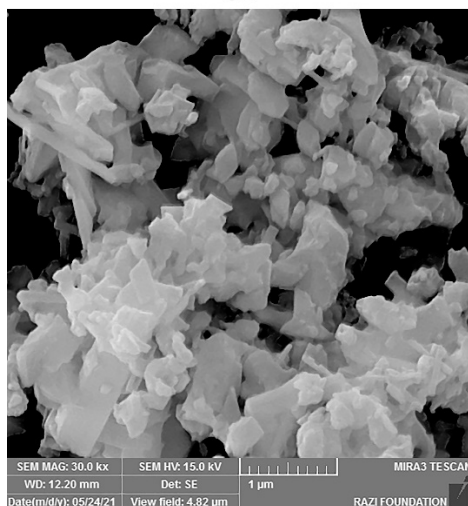
Interpolation Values... C:\Program Files\22_32\frtch\HIMNT 1.FPS									
63.8 %	<=	1.000 µm	99.9 %	<=	5.000 µm	100.0 %	<=	10.000 µm	
100.0 %	<=	30.000 µm	100.0 %	<=	50.000 µm	***** %	<=	100.000 µm	
***** %	<=	150.000 µm	***** %	<=	200.000 µm	***** %	<=	250.000 µm	
***** %	<=	300.000 µm	***** %	<=	350.000 µm	***** %	<=	400.000 µm	
***** %	<=	450.000 µm	***** %	<=	500.000 µm	***** %	<=	600.000 µm	
***** %	<=	700.000 µm	***** %	<=	800.000 µm	***** %	<=	900.000 µm	

Interpolation Values... C:\Program Files\22_32\frtch\10_90.FPV									
10.0 %	<=	0.434 µm	20.0 %	<=	0.456 µm	30.0 %	<=	0.510 µm	
40.0 %	<=	0.533 µm	50.0 %	<=	0.624 µm	65.0 %	<=	1.171 µm	
70.0 %	<=	1.247 µm	80.0 %	<=	1.664 µm	90.0 %	<=	1.934 µm	
100.0 %	<=	34.025 µm							



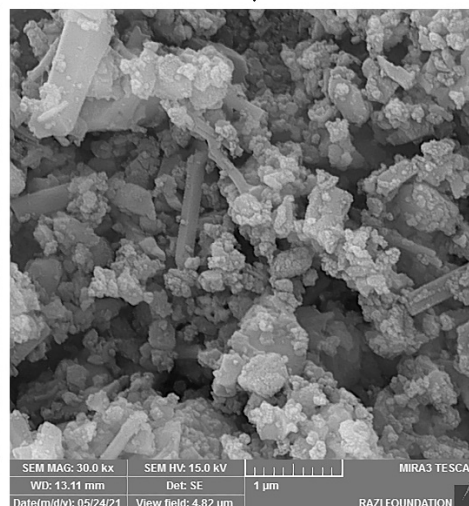
شکل ۷. آنالیز اندازه ذرات مخلوط پودر اولیه بعد از فرایند آسیاکاری به مدت ۱۲ ساعت

الف



شکل ۸. تصاویر SEM (الف) قبل از فرایند آسیاکاری و (ب) بعد از فرایند آسیاکاری

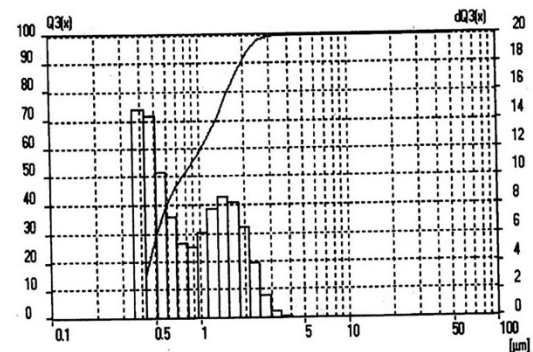
ب



مخلوط پودر اولیه، می‌توان ادعا کرد که اندازه ذرات، بعد از ۱۲ ساعت فرایند آسیاکاری به روش تر، حدود ۰/۱۴۵ میکرومتر (در حدود ۱۹ درصد) کوچک‌تر می‌شوند و از نظر ریخت‌شناسی شاهد کوچک‌تر شدن اندازه ذرات و یکنواخت‌تر شدن توزیع اندازه ذرات پودرهای اولیه هستیم.

Interpolation Values... C:\Program Files\22_32\frtch\HIMNT 1.FPS									
58.8 %	<=	1.000 µm	100.0 %	<=	5.000 µm	100.0 %	<=	10.000 µm	
100.0 %	<=	30.000 µm	100.0 %	<=	50.000 µm	***** %	<=	100.000 µm	
***** %	<=	150.000 µm	***** %	<=	200.000 µm	***** %	<=	250.000 µm	
***** %	<=	300.000 µm	***** %	<=	350.000 µm	***** %	<=	400.000 µm	
***** %	<=	450.000 µm	***** %	<=	500.000 µm	***** %	<=	600.000 µm	
***** %	<=	700.000 µm	***** %	<=	800.000 µm	***** %	<=	900.000 µm	

Interpolation Values... C:\Program Files\22_32\frtch\10_90.FPV									
10.0 %	<=	0.434 µm	20.0 %	<=	0.456 µm	30.0 %	<=	0.510 µm	
40.0 %	<=	0.533 µm	50.0 %	<=	0.624 µm	65.0 %	<=	1.171 µm	
70.0 %	<=	1.247 µm	80.0 %	<=	1.664 µm	90.0 %	<=	1.934 µm	
100.0 %	<=	34.025 µm							



شکل ۶. آنالیز اندازه ذرات مخلوط پودر اولیه قبل از آسیاکاری

نتایج پژوهشگران [۳۴-۳۶] در این زمینه نشان می‌دهد،

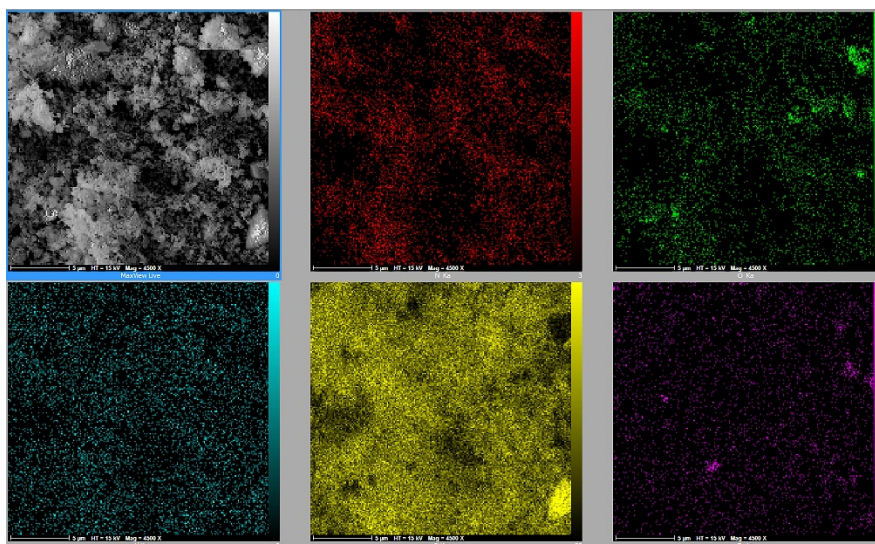
با کاهش اندازه ذرات پودر نیتريد سيليسيم، چگالی نسبی و

را نشان می‌دهند، در شکل ۱۰، نسبتاً تیرگی کمتری دارند که نشان‌دهنده حضور این عنصر (که با رنگ صورتی نشان داده شده) است. با توجه به شکل ۷، می‌توان گفت که فرایند

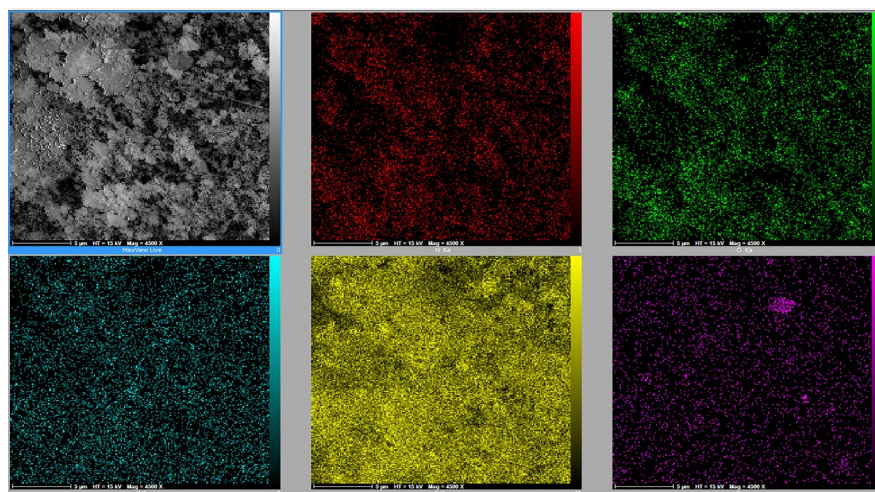
در شکل ۹ و شکل ۱۰، تصویر SEM از نقشه توزیع عناصر (MAP) مخلوط پودر اولیه قبل و بعد از فرایند آسیاکاری ارائه شده است. نواحی نسبتاً تیره در شکل ۹، که نبود یوروپیم

مخلوط پودر اولیه توسط پژوهش‌های ذکرشده و پژوهش حاضر، می‌توان گفت، برای حصول خواص مکانیکی مطلوب ریزساختاری همگن، رفتار تراکم‌پذیری مناسب و توزیع یکنواخت مخلوط پودر اولیه به ریزدانه‌شدن پودر اولیه نیتريد سيليسيم به‌وسیله فرایند آسیاکاری پراثری نیاز خواهیم داشت.

آسیاکاری از طریق سازوکارهایی مانند خردایش و بازتوزیع مخلوط پودر اولیه به حضور این عنصر در نقاط بیشتری منجر شده است و روشن‌تر شدن زمینه تیره در شکل ۱۰ نشان از توزیع ذرات حاوی $1\text{ }\mu\text{m}$ عنصر یوروپیوم دارد. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده در خصوص اندازه ذرات



شکل ۹. تصویر SEM از مخلوط پودر اولیه قبل از فرایند آسیاکاری



شکل ۱۰. تصویر MAP از مخلوط پودر اولیه بعد از فرایند آسیاکاری به مدت ۱۲ ساعت

۲-۳- چگالش و تراکم‌پذیری

۳-۲-۱- چگالی نمونه‌ها قبل از فرایند پخت

در جدول ۵، چگالی نسبی نمونه‌های خام، قبل و بعد از فرایند پرس ایزواستاتیک سرد، ارائه شده است. همان‌طور که مشخص است، چگالی نسبی نمونه‌های خام، بعد از فرایند پرس ایزواستاتیک سرد، به‌طور میانگین به میزان $14/67\%$ درصد افزایش یافته است. مزیت فرایند پرس ایزواستاتیک سرد بر پرس

تک‌محوره این است که در این روش، چون از همه جهات اعمال فشار وجود دارد، قطعه از تمام جهات یکسان تحت فشار قرار می‌گیرد و سبب دسترسی به قطعه‌ای با توزیع یکسان چگالی و خواص مکانیکی بهتر می‌شود. از این‌رو، از این روش برای دستیابی به قطعاتی با چگالی بالاتر (نزدیک به چگالی نظریه) استفاده می‌شود. با توجه به ابعاد نمونه‌ها قبل از انجام فرایند پرس ایزواستاتیک سرد با قطر متوسط 24 mm و ضخامت 5 mm

فرایند پرس ایزواستاتیک سرد، موجب دستیابی به چگالی 2 g/cm^3 و استفاده از این فرایند موجب افزایش مقدار چگالی تا حدود $2/97 \text{ g/cm}^3$ بعد از فرایند تفجوشی می‌شود. همچنین، جوانتینگ لو^۲ و همکارانش [۳۸] در پژوهش خود بیان کرده‌اند که چگالی نسبی و اندازه حفرات سرامیک‌های نیتريد سیلیسیم تفجوشی شده با افزایش فشار پرس ایزواستاتیک سرد به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج به دست آمده در خصوص فرایند پرس ایزواستاتیک سرد در این پژوهش و مقایسه آن با نتایج سایر پژوهشگران در این زمینه، می‌توان گفت که فرایند پرس ایزواستاتیک سرد موجب افزایش چگالی نسبی نمونه‌های خام، توزیع یکنواختی از حفرات و کاهش اندازه آن‌ها می‌شود و در نهایت به دستیابی به چگالی نسبی نزدیک به چگالی نظریه بعد از فرایند تفجوشی می‌انجامد.

میلی‌متر و بعد از فرایند پرس ایزواستاتیک سرد با قطر متوسط $21/2$ میلی‌متر و ضخامت $4/8$ میلی‌متر، می‌توان گفت همه نمونه‌ها، بعد از پرس ایزواستاتیک سرد در جهت قطر و ضخامت، به ترتیب به طور متوسط با کاهش اندازه $11/7$ درصد و $2/7$ درصد مواجه شدند که این امر نشان می‌دهد، در مرحله اول (پرس تک‌محوره)، پودرها فقط در جهت اعمال فشار (جهت ضخامت) فشرده شدند و در مرحله دوم (پرس ایزواستاتیک سرد)، در تمامی جهات و به ویژه در جهت قطر فشرده شدند. نتایج نشان می‌دهند که، از $14/67$ درصد افزایش درصد چگالی نسبی نمونه‌های خام، حدود 12 درصد آن سهم کاهش اندازه در جهت قطر و حدود $2/67$ درصد در جهت ضخامت است. بر این اساس، لوکیانووا^۱ و همکارانش [۳۷] در پژوهش خود نشان دادند که تفجوشی سرامیک نیتريد سیلیسیم، بدون استفاده از

جدول ۵. چگالی نسبی نمونه‌های خام قبل و بعد از فرایند پرس ایزواستاتیک سرد

نمونه	چگالی نظریه کامپوزیت (g/cm^3)	چگالی نسبی قبل از CIP (%)	چگالی نسبی بعد از CIP (%)
Eu_2O_3 ۰ %	۳/۳۲۹۵	$38/5 \pm 0/8$	$50/4 \pm 0/8$
Eu_2O_3 ۳ %	۳/۲۴۴۹	$39 \pm 0/9$	$53 \pm 1/1$
Eu_2O_3 ۵ %	۳/۳۲۹۵	$38/5 \pm 0/9$	$55 \pm 0/8$
Eu_2O_3 ۷ %	۳/۴۱۴	$38 \pm 0/8$	$54/3 \pm 0/8$

۳-۲-۲- چگالی نمونه‌های تفجوشی شده

همه‌ی نمونه‌های ساخته شده، پس از انجام پرس ایزواستاتیک سرد، دارای چگالی نسبی خام بالاتر از 50 درصد و استحکام خام کافی هستند. بنابراین، ترک و شکست در حین جابه‌جایی در آن‌ها مشاهده نمی‌شود. در جدول ۶، چگالی نسبی و تخلخل ظاهری نمونه‌ها بعد از فرایند تفجوشی ارائه شده است. با توجه به جدول ۶، نمونه ۵ درصد وزنی Eu_2O_3 و ۷ درصد وزنی Eu_2O_3 با داشتن چگالی نسبی 100 درصد و نمونه صفر درصد وزنی Eu_2O_3 با چگالی نسبی $94/01$ درصد چگالی نظریه، به ترتیب، بیشترین و کمترین درصد چگالی نسبی بعد از فرایند تفجوشی را داشتند. بیشترین درصد تخلخل ظاهری مربوط به نمونه صفر درصد وزنی Eu_2O_3 با $2/72$ درصد تخلخل ظاهری است. در شکل ۱۱، نمودار مقدار چگالی نسبی نمونه‌ها

بعد از فرایند تفجوشی و درصد تخلخل ظاهری آن‌ها نشان داده شده است. در طی فرایند چگال کردن نمونه‌های سرامیکی برپایه نیتريد سیلیسیم توسط عملیات تفجوشی در حضور فاز مایع، عمدتاً نیروی محرکه چگال کردن نمونه‌ها، چیدمان مجدد ذرات ناشی از جریان موینگی فاز مایع است. با مقایسه چگالی نسبی نمونه صفر درصد وزنی Eu_2O_3 با سایر نمونه‌ها، مشاهده می‌شود که غلظت اکسید یورپیوم در تشکیل فاز مایع مؤثر بوده و بر این اساس در نسبت چگالی واقعی به نظریه نمونه‌های کامپوزیتی نیتريد سیلیسیم ساخته شده نیز مؤثر بوده است. همان‌طور که کیتایاما^۳ و همکارانش [۳۹] نشان داده‌اند در فرایند تفجوشی، Re^{+3} (افزودنی‌های نادر خاکی برای مثال Y^{+3}) می‌تواند، با اتصال به سطح و کاهش انرژی سطحی دانه‌های نیتريد سیلیسیم، موجب بهبود سازوکار انحلال و رسوب شود و

³ Kitayama

¹ Lukianova

² Luo

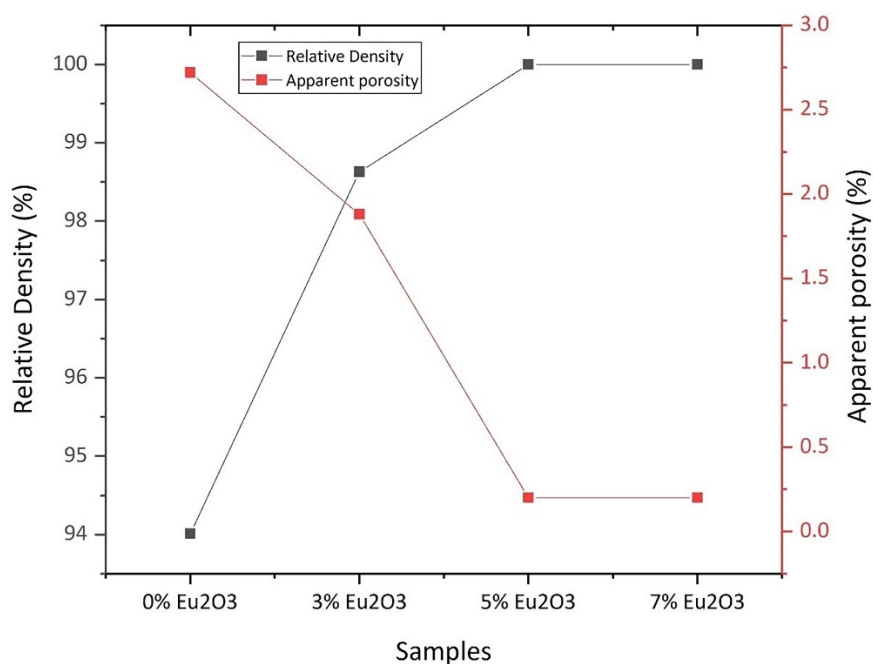
به‌همراه درصدهای بهینه‌ای از اکسیدهای مانند اکسید سیلیسیم، آلومینیوم، منیزیم می‌توانند باعث بهبود سازوکار انحلال، نفوذ و رسوب‌گذاری در تف‌جوشی در حضور فاز مایع سرامیک‌های نیتريد سیلیسیم شوند و درنهایت سرامیک نیتريد سیلیسیم چگال‌شده با چگالی واقعی نزدیک به چگالی نظریه حاصل شود.

بنابراین در متراکم‌سازی سرامیک نیتريد سیلیسیم بسیار تأثیرگذار باشد.

نتایج پژوهش حاضر و نتایج سایر پژوهشگران [۴۰ و ۴۱] تأیید می‌کنند که برای دستیابی به سرامیک نیتريد سیلیسیم با چگالی نسبی بالای ۹۸ درصد، استفاده از افزودنی‌های تف‌جوشی به میزان بهینه ضرورت دارد. افزودنی‌های نادر خاکی

جدول ۶. چگالی نسبی نمونه‌های تف‌جوشی شده

نمونه	چگالی بالک (g/cm ³)	تخلخل ظاهری (%)	چگالی نظریه کامپوزیت (g/cm ³)	چگالی نسبی بعد از SPS (%)
۰. % Eu ₂ O ₃	۲/۹۹۹	۲/۷۲	۳/۱۹	۹۴/۰۱ ± ۰/۵۱
۳. % Eu ₂ O ₃	۳/۰۴۹	۱/۸۸	۳/۰۹۱	۹۸/۶۳ ± ۰/۲۳
۵. % Eu ₂ O ₃	۳/۲۱۹	۰/۲	۳/۲۱۷	۱۰۰ ± ۰/۱۲
۷. % Eu ₂ O ₃	۳/۱۷۱	۰/۲	۳/۱۷۲	۱۰۰ ± ۰/۱



شکل ۱۱. نمودار مقدار چگالی و درصد تخلخل ظاهری نمونه‌های تف‌جوشی شده

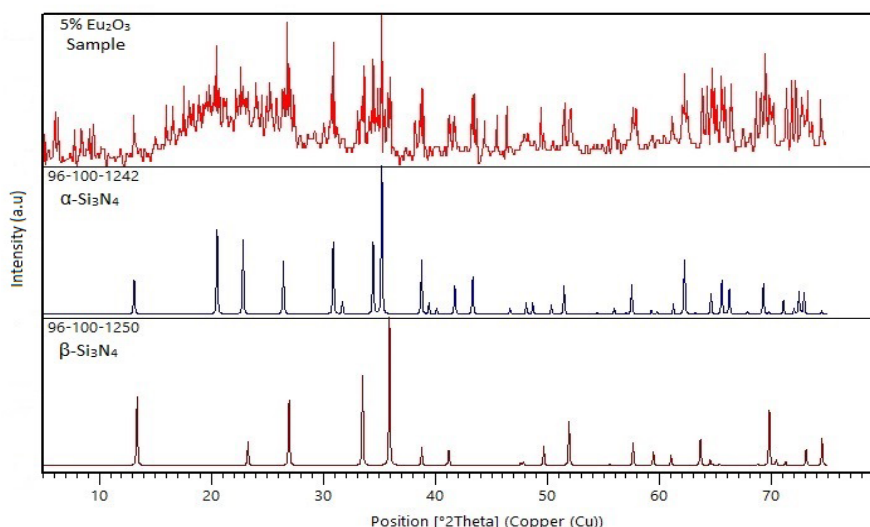
تف‌جوشی‌شده، همه عناصر موجود در پودر اولیه را به صورت‌های مختلف فازی نشان می‌دهند و این بیانگر بلورینه‌شدن عناصر در ساختارهای بلوری مختلف در طی فرایند پلاسما جرقه‌ای است. اما فازهای شیشه‌ای مربوط به سیستم دوتایی SiO₂-Eu₂O₃ یا سیستم سه‌تایی Si₃N₄-SiO₂-Eu₂O₃ با پراش پرتو ایکس قابل‌شناسایی نیستند. در دو الگوی پراش نمونه

۳-۳- شناسایی فازی

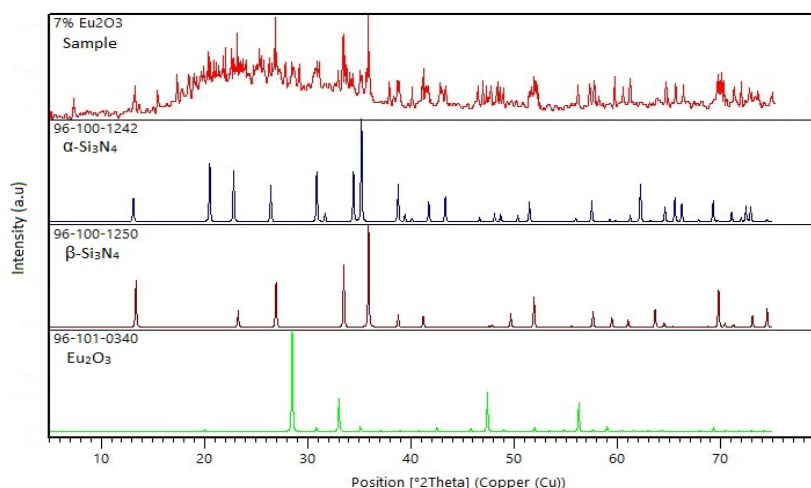
شناسایی فازهای ایجاد شده در نمونه‌های تف‌جوشی شده توسط پراش پرتو ایکس در زوایای ۵ تا ۸۰ درجه انجام شده است. در شکل ۱۲ و ۱۳، الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تف‌جوشی شده ۵ درصد وزنی Eu₂O₃ و ۷ درصد وزنی Eu₂O₃ ارائه شده است. الگوهای پراش حاصل از نمونه‌های گوناگون

فاز بتاست. مقدار بالای فاز بتا نیتريد سيليسيم در نمونه ۷ درصد وزنی Eu_2O_3 نشان‌دهنده کافی بودن میزان فاز مایع حین فرایند تفجوشی و پیشرفت سازوکار انحلال، نفوذ و رسوب (سازوکار SDP^۱: سازوکار محتمل در تفجوشی سرامیک‌های پایه نیتريد سيليسيم) و در نهایت افزایش سرعت استحاله فازی آلفا به بتاست.

۵ درصد وزنی Eu_2O_3 و ۷ درصد وزنی Eu_2O_3 فاز آلفا و بتا نیتريد سيليسيم شناسایی شد. اما در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ۷ درصد وزنی Eu_2O_3 قله‌هایی که بیانگر حضور فاز باقی‌مانده Eu_2O_3 است دیده می‌شود. براساس آنالیز نیمه‌کمی تعیین درصد فازی، میزان فاز آلفا و بتا در نمونه ۵ درصد وزنی Eu_2O_3 برابر با ۶۷ درصد فاز آلفا و ۳۳ درصد فاز بتا و در نمونه ۷ درصد وزنی Eu_2O_3 برابر با ۶۵ درصد فاز آلفا و ۳۵ درصد



شکل ۱۲. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه تفجوشی شده ۵ درصد وزنی Eu_2O_3



شکل ۱۳. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه تفجوشی شده ۷ درصد وزنی Eu_2O_3

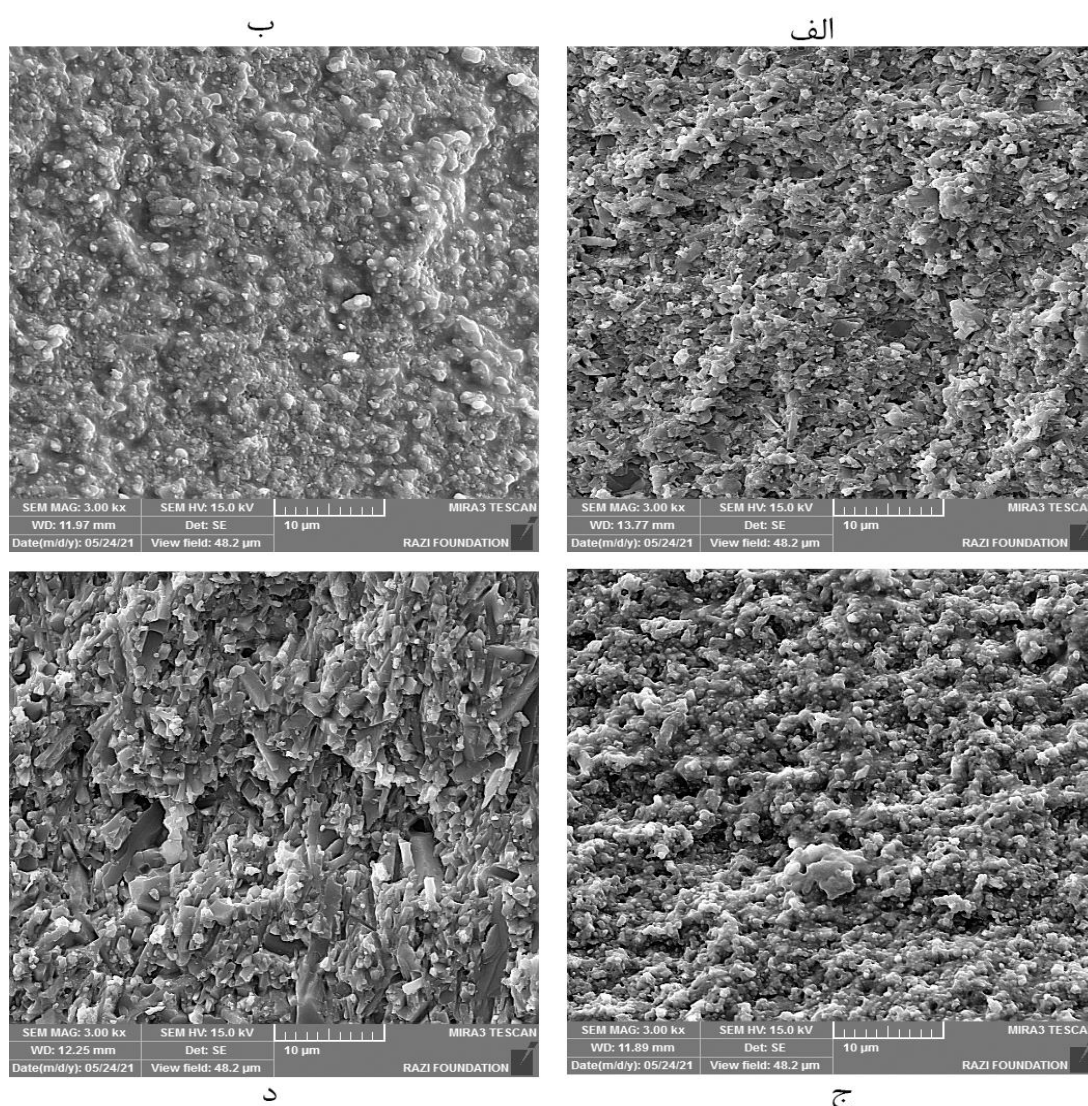
به‌شدت به نوع ریزساختار تحول‌یافته و ماهیت فازهای مرزانه‌ای تشکیل‌شده ضمن فرایند تفجوشی بستگی دارد،

۳-۴- ریزساختار
از آنجا که خواص مکانیکی سرامیک‌های مهندسی

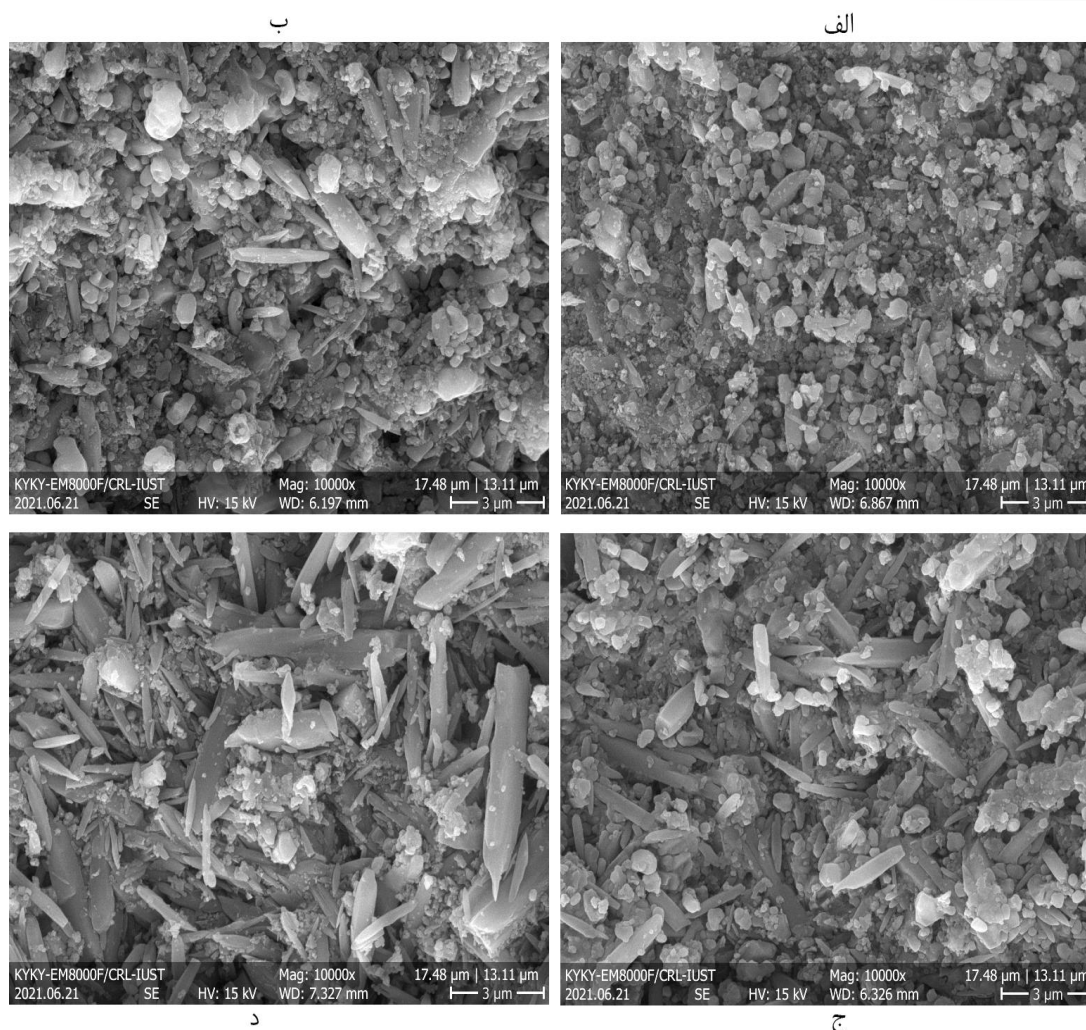
^۱ Solution-Diffusion-Precipitation

دارای ریزساختار واحد نیستند و ریزحفرات در ریزساختار آن‌ها دیده می‌شوند. با افزایش میزان کمک‌تف‌جوش، استحاله فازی آلفا به بتا از طریق پیشرفت سازوکار انحلال، نفوذ و رسوب انجام می‌شود و در نتیجه دانه‌های میله‌ای شکل بتا نیتريد سيليسيم تشکیل می‌شوند و بنابراین، در نمونه ۷ درصد وزنی Eu_2O_3 ، ریزساختاری کاملاً میله‌ای شکل مشاهده می‌شود. در جدول ۷، متوسط اندازه دانه و متوسط نسبت طول/قطر دانه‌های نمونه‌های تف‌جوشی شده ارائه شده است. با افزایش میزان کمک‌تف‌جوش Eu_2O_3 در نمونه‌ها، متوسط اندازه دانه و متوسط نسبت طول/قطر دانه‌ها افزایش یافته است. به‌طور کلی، سازوکار رشد دانه‌های کشیده و میله‌ای بتا نیتريد سيليسيم، نتیجه استحاله فازی آلفا به بتاست و مهاجرت مرزدانه‌ها در ریزساختار به محدود شدن رشد دانه منجر می‌شود [۴۲].

ریزساختار قطعات سرامیکی ساخته‌شده بررسی و تحلیل شد. مقدار، توزیع، اندازه دانه و ریخت‌شناسی ذرات آلفا و بتا، در سرامیک‌های پایه نیتريد سيليسيم، فاکتوری قطعی در تعیین خواص نهایی قطعات تولیدشده هستند. در شکل ۱۴ و ۱۵، تصاویر SEM از سطح شکست و سطح پولیش‌خورده نمونه‌های تف‌جوشی شده ارائه شده است. با مشاهده تصاویر SEM در شکل ۱۴، می‌توان گفت که، با افزایش میزان کمک‌تف‌جوش Eu_2O_3 ، ریزساختار نمونه‌ها متراکم‌تر، یکنواخت‌تر و از میزان ریزحفرات کاسته شده است. این استدلال، با توجه به چگالی نسبی بعد از تف‌جوشی ارائه شده در جدول ۶، توجیه‌پذیر است؛ چراکه، با افزایش میزان کمک‌تف‌جوش، شاهد افزایش چگالی نسبی و بهبود رفتار تراکم‌پذیری در نمونه‌ها هستیم. با توجه به تصاویر SEM ارائه‌شده در شکل ۱۵، می‌توان گفت نمونه‌ها



شکل ۱۴. تصاویر SEM از سطح شکست نمونه‌های تف‌جوشی شده (الف) ۰ درصد وزنی Eu_2O_3 ، (ب) ۳ درصد وزنی Eu_2O_3 ، (ج) ۵ درصد وزنی Eu_2O_3 و (د) ۷ درصد وزنی Eu_2O_3



شکل ۱۵. تصاویر SEM از سطح پولیش‌خورده نمونه‌های تفجوشی‌شده (الف) صفر درصد وزنی Eu_2O_3 ، (ب) ۳ درصد وزنی Eu_2O_3 ، (ج) ۵ درصد وزنی Eu_2O_3 و (د) ۷ درصد وزنی Eu_2O_3 در یک نما

جدول ۷. متوسط اندازه دانه و متوسط نسبت طول/قطر دانه‌های نمونه‌های تفجوشی

ردیف	نمونه	متوسط اندازه دانه (μm)	متوسط نسبت طول/قطر دانه‌ها (aspect ratio) (μm)
۱	۰٪ Eu_2O_3	۰/۶۸۸	۴/۷۲
۲	۳٪ Eu_2O_3	۰/۸۱۱	۴/۷۹
۳	۵٪ Eu_2O_3	۱/۱۲۹	۵/۴۷
۴	۷٪ Eu_2O_3	۱/۱۵۱	۶/۲۱

۳-۵- خواص مکانیکی

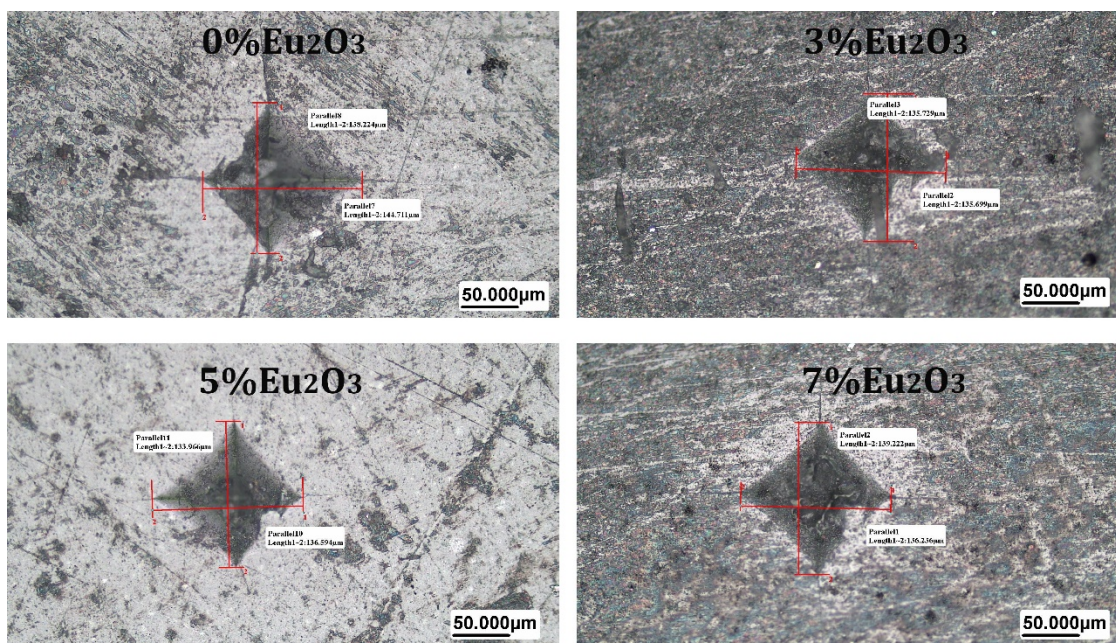
۳-۵-۱- سختی ویکرز

در شکل ۱۶، تصاویر میکروسکوپ نوری و اثر فرورونده در سطح پولیش‌خورده نمونه‌های تفجوشی‌شده برای محاسبه سختی ویکرز ارائه شده است. فرورونده، روی هر نمونه، برای محاسبه میانگین قطر فرورونده و در نهایت محاسبه دقیق میزان سختی، سه مرتبه نشانه‌گذاری انجام داد. در جدول ۸، نتایج

سختی سنجی ویکرز نمونه‌های تفجوشی‌شده ارائه شده است. بیشترین مقدار سختی $21/61 \text{ GPa}$ در نمونه ۵ درصد وزنی Eu_2O_3 مشاهده شد که نشان از چگالش بالا و پیشرفت سازوکار انحلال - نفوذ و رسوب ترکیبات نیتريدی در تفجوشی است. علاوه بر این، ترکیب فازی و ریخت‌شناسی از دیگر موارد مؤثر در سختی است. بنابراین، مشاهده می‌شود در نمونه ۷ درصد وزنی Eu_2O_3 ، به دلیل وجود فاز شیشه‌ای بالا، مقدار سختی نسبت

سرامیک‌ها بالاتر از سختی سرامیک‌های معمول با ریزساختار $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ است. از این رو، نمونه ۵ درصد وزنی Eu_2O_3 ، به دلیل داشتن فاز آلفا، در مقایسه با نمونه ۷ درصد وزنی Eu_2O_3 ، سختی بالاتری از خود نشان می‌دهد. در سرامیک‌های نیتريد سیلیسیم به وضوح می‌توان دید که مقدار سختی به مقدار فاز آلفا و چگالی نسبی وابسته است. کاردناس^۲ و همکارانش [۴۴]، برای نیتريد سیلیسیم به همراه افزودنی‌های ایتريا و آلومینا که تحت فرایند SPS و به مدت بیش از یک ساعت تحت فرایند تفجوشی قرار گرفته‌اند، میزان سختی ۱۶۰۰ ویکرز را گزارش کرده‌اند. درحالی‌که، در پژوهش حاضر، این میزان سختی و مقادیر بالاتر از آن با انجام فرایند تفجوشی در زمانی برابر با یک‌چهارم زمان اعمالی در نمونه‌های ساخته‌شده توسط اسمیت و همکارانش حاصل شده است.

به نمونه ۵ Eu_2O_3 درصد با مقدار فاز شیشه‌ای کمتر کاهش یافته است. با توجه به این‌که در روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای زمان تفجوشی کوتاه است، بهتر می‌توان بر رشد دانه نظارت کرد و به توزیع اندازه دانه کوچک‌تر و در نهایت سختی بالاتر رسید. همراه شدن فشار، سبب بهبود چگالش و حذف تخلخل در این فرایند می‌شود. با توجه به نتایج، مشاهده می‌شود که نمونه‌های حاوی درصد بالایی از فاز آلفا سختی بیشتری در مقایسه با نمونه‌هایی دارند که درصد فاز آلفا در آن‌ها پایین‌تر است و پژوهش‌های سایر پژوهشگران این نتایج را تأیید می‌کنند. برای نمونه، گای هو^۱ و همکاران [۴۳] گزارش کرده‌اند که سخت‌ترین کامپوزیت حاوی فازهای آلفا و بتا نیتريد سیلیسیم مربوط به نمونه‌هایی است که حداقل ۷۹ درصد از فاز آلفا را حفظ کرده‌اند و سختی آن‌ها با سختی سرامیک‌های حاوی $\alpha\text{-Sialon}$ قابل مقایسه است و گزارش کرده‌اند که سختی این



شکل ۱۶. تصویر میکروسکوپ نوری و اثر فرورونده در سطح پولیش‌خورده نمونه‌های تفجوشی‌شده برای محاسبه سختی ویکرز

جدول ۸. نتایج سختی سنجی ویکرز و چقرمگی شکست نمونه‌های تفجوشی‌شده

ردیف	نمونه	سختی (GPa)	چقرمگی ($\text{MPa.m}^{1/2}$)
۱	۰ Eu_2O_3 %	$11/8 \pm 1/7$	$7/6 \pm 0/1$
۲	۳ Eu_2O_3 %	$21/3 \pm 1/4$	$9/4 \pm 0/2$
۳	۵ Eu_2O_3 %	$21/6 \pm 1/6$	$7/2 \pm 0/1$
۴	۷ Eu_2O_3 %	$19/4 \pm 1/3$	$7/1 \pm 0/1$

² Cardenas

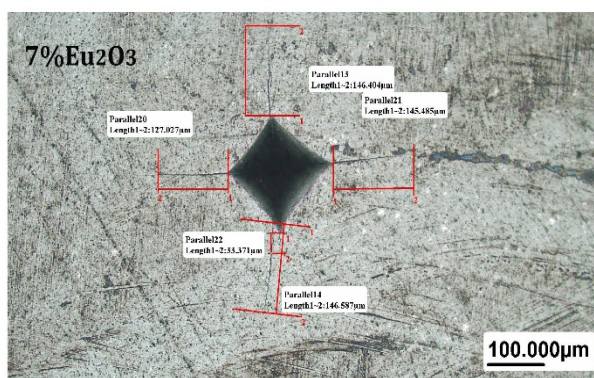
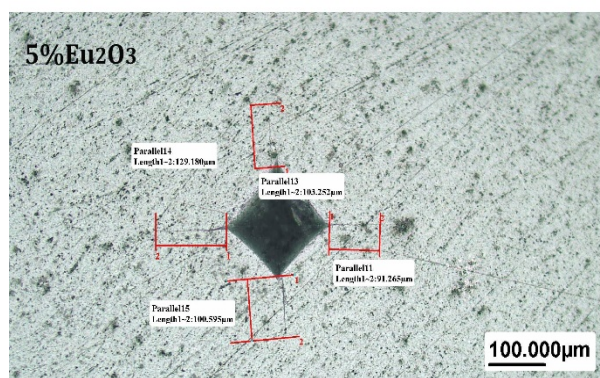
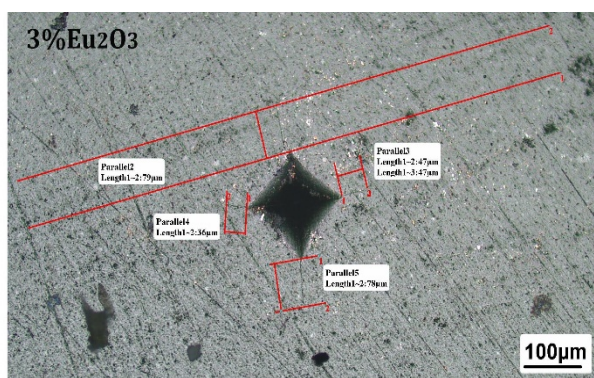
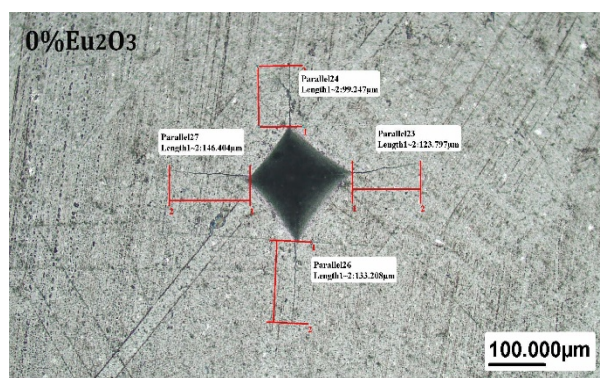
¹ Gui hua

۳-۵-۲- چقرمگی شکست

در جدول ۸ و شکل ۱۷، به ترتیب، نتایج چقرمگی شکست و تصاویر میکروسکوپ نوری با اثر فرورونده برای محاسبه چقرمگی شکست نمونه های تفجوشی شده ارائه شده است. مقادیر چقرمگی شکست نمونه ها، روند معناداری از خود نشان ندادند و به طور کلی در بازه $(9/4 - 6/1 \text{ MPa.m}^{1/2})$ متغیر بودند. بهبود چقرمگی شکست در سرامیک های نیتريد سيليسيم از طريق افزايش تعداد و رشد دانه های بتا نیتريد سيليسيم حاصل می شود؛ چراکه، با وجود این دانه ها، سازوکار انحراف ترک و پل زدن دانه فعال [۴۵] و تشکیل ریزساختار تقویت شده با دانه های کشیده به افزایش چقرمگی شکست منجر می شود. سازوکار انحراف ترک بیشتر به فاز بتا نیتريد سيليسيم با قطر بزرگ تر از $1 \mu\text{m}$ وابسته است و بیشتر در ریزساختارهایی با دانه های بزرگ فعال می شود، اما سازوکارهای چقرمه شدن براساس پل زنی و بیشتر در ریزساختارهای ریزدانه با دانه های بتا

نیتريد سيليسيم با قطر کوچک تر از $1 \mu\text{m}$ مشاهده می شود [۴۶]. از طرف دیگر، فاکتور چقرمگی شکست تنها به شکل و اندازه دانه ها وابسته نیست و ترکیب فاز مرزدانه و آمورف در آن تأثیرگذار است [۴۷]. علاوه بر این، وقتی نسبت طول/قطر دانه ها بالاتر از ۴ باشد، نسبت بالاتری از نازک ترین یا ضخیم ترین دانه های میله ای شکل نیتريد سيليسيم به چقرمگی شکست بالاتر منجر می شود.

با توجه به نتایج به دست آمده در این پژوهش در خصوص چقرمگی شکست سرامیک های کامپوزیتی نیتريد سيليسيم و نتایج سایر پژوهشگران در زمینه سازوکارهای چقرمه شدن سرامیک های نیتريد سيليسيم، می توان گفت نمونه های تفجوشی شده در پژوهش حاضر از خود چقرمگی شکست قابل قبولی ارائه دادند که متأثر از افزایش تعداد و رشد دانه های میله ای شکل بتا نیتريد سيليسيم و بالابودن نسبت طول/قطر دانه هاست.



شکل ۱۷. تصویر میکروسکوپ نوری و اثر فرورونده در سطح پولیش خورده نمونه های تفجوشی شده برای محاسبه چقرمگی شکست

۴- نتیجه گیری

شدن توزیع اندازه ذرات پودرهای اولیه هستیم. می توان گفت، برای حصول خواص مکانیکی و ریزساختاری مطلوب، رفتار تراکم پذیری مناسب و توزیع یکنواخت مخلوط پودر اولیه به ریزدانه شدن پودر اولیه نیتريد سيليسيم به وسیله فرایند آسیاکاری

اندازه ذرات مخلوط پودر اولیه، بعد از ۱۲ ساعت فرایند آسیاکاری به روش تر، حدود ۱۹ درصد کوچک تر شد و، از نظر ریخت شناسی، شاهد کوچک تر شدن اندازه ذرات و یکنواخت تر

- پرانرژی نیاز خواهیم داشت.
- با توجه به ابعاد نمونه‌ها قبل از انجام فرایند پرس ایزواستاتیک سرد با قطر متوسط ۲۴ میلی‌متر و بعد از فرایند پرس ایزواستاتیک سرد با قطر متوسط ۲۱/۲ میلی‌متر، می‌توان گفت همه نمونه‌ها، بعد از پرس ایزواستاتیک سرد در جهت قطر، به‌طور متوسط با کاهش اندازه ۱۱/۷ درصد مواجه شدند که این موضوع نشان‌دهنده این است که در مرحله اول (پرس تک‌محوره)، پودرها فقط در جهت اعمال فشار (جهت ضخامت) فشرده شدند و در مرحله دوم (پرس ایزواستاتیک سرد)، در تمامی جهات و به‌ویژه در جهت قطر فشرده شدند. نتایج آشکار می‌کنند که، از ۱۴/۶۷ درصد افزایش درصد چگالی نسبی نمونه‌ها، حدود ۱۲ درصد سهم کاهش اندازه در جهت قطر است.
- مقدار بالای فاز بتا نیتريد سيليسيم در نمونه ۷ درصد وزنی Eu_2O_3 نشان‌دهنده کافی بودن میزان فاز مایع حین فرایند تف‌جوشی و پیشرفت سازوکار انحلال، نفوذ و رسوب و در نهایت افزایش سرعت استحاله‌فازی آلفا به بتاست.
- بیشترین مقدار سختی ۲۱/۶۱ GPa در نمونه ۵ درصد وزنی Eu_2O_3 مشاهده شد که نشان از چگالش بالا، پیشرفت سازوکار انحلال-نفوذ و رسوب ترکیبات نیتريدی در تف‌جوشی و میزان بالای فاز آلفاست. مقادیر چقرمگی شکست نمونه‌ها متأثر از رشد دانه‌های میله‌ای شکل بتا نیتريد سيليسيم و بالا بودن نسبت طول/عرض دانه‌ها و در بازه $(9/4 - 6/1 \text{ MPa.m}^{1/2})$ متغیر است.
- ### ۵- سپاسگزاری
- این پژوهش در قالب پایان‌نامه کارشناسی ارشد با همکاری دانشگاه امام حسین (ع) در پژوهشگاه مواد و انرژی انجام شده است. از همکاری آقای کبیری برای انجام SPS کمال تشکر و قدردانی را داریم.
- ### مراجع
- Klemm, H., "Silicon nitride for high-temperature applications", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 93, No. 6, (2010), 1501-1522. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03839.x>
 - Riley, F. L., "Silicon nitride and related materials", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 83, No. 2, (2004), 245-265. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2000.tb01182.x>
 - Zou, C., Zhang, C., Li, B., Wang, S., Cao, F., "Microstructure and properties of porous Silicon nitride ceramics prepared by gel-casting and gas pressure sintering", *Materials & Design*, Vol. 44, (2013), 114-118. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.07.056>
 - Greskovich, C., Prochazka, S., "Stability of Si_3N_4 and liquid phase(s) during sintering", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 64, No. 7, (1981), C-96-C-97. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb09885.x>
 - Greskovich, C., Prochazka, S., "Dense and near-net-shape fabrication of Si_3N_4 ceramics", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 500, No. 1-2, (2009), 130-149. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.09.015>
 - Manavizadeh, N., Khodayari, A., Asle Soleimani, E., "Deposition and determination of the properties of silicon nitride films in argon and nitrogen atmospheres", *Journal of Advanced Materials and Technologi (JAMT)*, Vol. 3, (2008), 175-182. <https://doi.org/10.30501/JAMT.2010.70135>
 - Miyakawa, N., Sato, H., Maeno, H., Takahashi, H., "Characteristics of reaction-bonded porous silicon nitride honeycomb for DPF substrate", *JSAE Review*, Vol. 24, No. 3, (2003), 269-276. [https://doi.org/10.1016/S0389-4304\(03\)00050-X](https://doi.org/10.1016/S0389-4304(03)00050-X)
 - Miyakawa, N., Sato, H., Maeno, H., Takahashi, H., "Microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics with controlled porosity", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 85, No. 6, (2002), 1512-1516. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00305.x>
 - Alizadeh, M., Soltani, M., Kazemzadeh, A., Ebadzadeh, T., "Investigation of addition of CNT and sintering process on microstructure and mechanical properties of Al- Si_3N_4 -CNT nano composite", *Journal of Advanced Materials and Technologi (JAMT)*, Vol. 9, No. 1, (2020), 39-48. <https://doi.org/10.30501/JAMT.2019.99427>
 - Ganesh, I., "Development of β -SiAlON based ceramics for radome applications", *Processing and Application of Ceramics*, Vol. 5, No. 3, (2011), 113-138. <https://doi.org/10.2298/PAC1103113G>
 - Lukianova, O. A., Sirota, V. V., "Dielectric properties of silicon nitride ceramics produced by free sintering", *Ceramics International*, Vol. 43, No. 11, (2017), 8284-8288. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.161>
 - Li, X., Yin, X., Zhang, L., Cheng, L., Qi, Y., "Mechanical and dielectric properties of porous Si_3N_4 - SiO_2 composite Ceramics", *Materials Science and Engineering*, Vol. 500, No. 1-2, (2009), 63-69. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.09.066>
 - ShuQin, L., YuChen, P., ChangQing, Y., JiaLu, L., "Mechanical and dielectric properties of porous $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ - Si_3N_4 in situ composites", *Ceramics International*, Vol. 35, No. 5, (2009), 1851-1854. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.10.021>
 - Liang, G., Sun, G., Bi, J., Wang, W., Yang, X., Li, Y., "Mechanical and dielectric properties of functionalized boron nitride nanosheets/silicon nitride composites", *Ceramics International*, Vol. 47, No. 2, (2021), 2058-2067. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.038>
 - Yuan, B., Wang, G., "Preparation and properties of Si_3N_4 /BN ceramic composites", *Procedia Engineering*, Vol. 27, (2012), 1292-1298. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.584>
 - Jia, D. C., Zhou, Y., Lei, T. C., "Ambient and elevated temperature mechanical properties of hot-pressed fused silica matrix composite", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 23, No. 5, (2003), 801-808. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00156-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00156-5)
 - Kičević, D., Gašić, M., Marković, D., "A statistical analysis of the influence of processing conditions on the properties of fused silica", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 16, No. 8, (1996), 857-864. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(96\)80453-5](https://doi.org/10.1016/0955-2219(96)80453-5)
 - Rhee, S. H., Do Lee, J., Kim, D. Y., "Effect of α - Si_3N_4 initial powder size on the microstructural evolution and phase transformation during sintering of Si_3N_4 ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 20, No. 11, (2000), 1787-1794. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00053-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00053-4)
 - Abe, H., Hotta, T., Naito, M., Shinohara, N., Okumiya, M., Kamiya, H., Uematsu, K., "Origin of strength variation of silicon nitride ceramics with CIP condition in a powder compaction process", *Powder Technology*, Vol. 119, No. 203, (2001), 194-200. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(00\)00421-6](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(00)00421-6)

34. Liu, X. J., Huang, Z. Y., Pu, X. P., Sun, X. W., Huang, L. P., "Influence of planetary high-energy ball milling on microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 88, No. 5, (2005), 1323-1326. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00227.x>
35. Li, H., Sun, F., Dong, T., Xu, X., "The effect of particle size of silicon nitride powder on properties of silicon nitride ceramic balls", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Vol. 678, No. 1, (2019), 012041. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/678/1/012041/pdf>
36. Wang, L. J., Yang, X., Liu, X. J., Jiao, Z., Huang, Z. R., "Effects of particle size on densification behavior of Si_3N_4 ceramics", *Key Engineering Materials*, Vol. 697, (2016), 182-187. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.6>
37. Lukianova, O. A., Sirota, V. V., "Dielectric properties of silicon nitride ceramics produced by free sintering", *Ceramics International*, Vol. 43, No. 11, (2017), 8284-8288. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.161>
38. Luo, J. T., Zhang, C. X., Ma, H. F., Wang, G., "Cold isostatic pressing-normal pressure sintering behavior of amorphous nano-sized silicon nitride powders", *Advanced Materials Research*, Vol. 454, (2012), 17-20. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.454.17>
39. Kitayama, M., Hirao, K., Kanzaki, S., "Effect of rare earth oxide additives on the phase transformation rates of Si_3N_4 ", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 89, No. 8, (2006), 2612-2618. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01106.x>
40. Liu, W., Tong, W., Lu, X., Wu, S., "Effects of different types of rare earth oxide additives on the properties of silicon nitride ceramic substrates", *Ceramics International*, Vol. 45, No. 9, (2019), 12436-12442. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.176>
41. Wang, Z. H., Bai, B., Ning, X. S., "Effect of rare earth additives on properties of silicon nitride ceramics", *Advances in Applied Ceramics*, Vol. 113, No. 3, (2014), 173-177. <https://doi.org/10.1179/1743676113Y.0000000138>
42. Jeong, K., Tatami, J., Iijima, M., Nishimura, T., "Spark plasma sintering of silicon nitride using nanocomposite particles", *Advanced Powder Technology*, Vol. 28, No. 1, (2017), 37-42. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.06.027>
43. Peng, G. H., Li, X. G., Liang, M., Liang, Z. H., Liu, Q., Li, W. L., "Spark plasma sintered high hardness α/β Si_3N_4 composites with MgSiN_2 as additives", *Scripta Materialia*, Vol. 61, No. 4, (2009), 347-350. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.04.007>
44. Ceja-Cárdenas, L., Lemus-Ruiz, J., Jaramillo-Vigueras, D., De La Torre, S. D., "Spark plasma sintering of α - Si_3N_4 ceramics with Al_2O_3 and Y_2O_3 as additives and its morphology transformation", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 501, No. 2, (2010), 345-351. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.102>
45. Kawashima, T., Okamoto, H., Yamamoto, H., Kitamura, A., "Grain size dependence of the fracture toughness of silicon nitride ceramics", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 99, No. 1148, (1991), 320-323. <https://doi.org/10.2109/jcersj.99.320>
46. Luo, S. C., Guo, W. M., Plucknett, K., Lin, H. T., "Improved toughness of spark-plasma-sintered Si_3N_4 ceramics by adding HfB_2 ", *Ceramics International*, Vol. 47, No. 6, (2021), 8717-8721. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.201>
47. Šajgalik, P., Dusza, J., Hoffmann, M. J., "Relationship between microstructure, toughening mechanisms, and fracture toughness of reinforced silicon nitride ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 78, No. 10, (1995), 2619-2624. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08031.x>
20. Ling, G., Yang, H., "Pressureless sintering of silicon nitride with magnesia and yttria", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 90, No. 1, (2005), 31-34. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.08.041>
21. Li, Y., Kim, H. N., Wu, H., Kim, M. J., Ko, J. W., Park, Y. J., Huang, Z., Kim, H. D., "Microstructure and thermal conductivity of gas-pressure-sintered Si_3N_4 ceramic: The effects of Y_2O_3 additive content", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 41, No. 1, (2021), 274-283. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.035>
22. Liao, S., Zhou, L., Jiang, C., Wang, J., Zhuang, Y., Li, S., "Thermal conductivity and mechanical properties of Si_3N_4 ceramics with binary fluoride sintering additives", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 41, No. 14, (2021), 6971-6982. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.07.035>
23. Lu, T., Wang, T., Jia, Y., Ding, M., Shi, Y., Xie, J., Fan, L., "Fabrication of high thermal conductivity silicon nitride ceramics by pressureless sintering with MgO and Y_2O_3 as sintering additives", *Ceramics International*, Vol. 46, No. 17, (2020), 27175-27183. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.198>
24. Zhang, Y., Yao, D., Zuo, K., Xia, Y., Yin, J., Liang, H., Zeng, Y. P., "Effects of different types of sintering additives and post-heat treatment (PHT) on the mechanical properties of SHS-fabricated Si_3N_4 ceramics", *Ceramics International*, Vol. 47, No. 16, (2021), 22461-22467. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.255>
25. Han, Y., Xie, Z., Li, S., Zhu, T., Wu, W., An, D., Zhai, F., "Optimum sintering temperature of high quality silicon nitride ceramics under oscillatory pressure", *Ceramics International*, Vol. 44, No. 6, (2018), 6949-6952. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.126>
26. Kumar, A., Gokhale, A., Ghosh, S., Aravindan, S., "Effect of nano-sized sintering additives on microstructure and mechanical properties of Si_3N_4 ceramics", *Materials Science and Engineering*, Vol. 750, (2019), 132-140. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.02.020>
27. Liu, W., Tong, W., Lu, X., Wu, S., "Effects of different types of rare earth oxide additives on the properties of silicon nitride ceramic substrates", *Ceramics International*, Vol. 45, No. 9, (2019), 12436-12442. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.176>
28. Yu, F., Yang, J., Delsing, A. C., Hintzen, B. H., "Preparation, characterization and luminescence properties of porous Si_3N_4 ceramics with Eu_2O_3 as sintering additive", *Journal of Luminescence*, Vol. 130, No. 12, (2010), 2298-2304. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.07.008>
29. Jeong, K., Tatami, J., Iijima, M., Nishimura, T., "Spark plasma sintering of silicon nitride using nanocomposite particles", *Advanced Powder Technology*, Vol. 28, No. 1, (2017), 37-42. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.06.027>
30. Lukianova, O. A., Novikov, V. Y., Parkhomenko, A. A., Sirota, V. V., Krasilnikov, V. V., "Microstructure of spark plasma-sintered silicon nitride ceramics", *Nanoscale Research Letters*, Vol. 12, No. 1, (2017), 293. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2067-z>
31. Yang, J., Yang, J. F., Shan, S. Y., Gao, J. Q., Ohji, T., "Effect of sintering additives on microstructure and mechanical properties of porous silicon nitride ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 89, No. 12, (2006), 3843-3845. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01294.x>
32. Han, W., Li, Y., Chen, G., Yang, Q., "Effect of sintering additive composition on microstructure and mechanical properties of silicon nitride", *Materials Science and Engineering*: Vol. 700, (2017), 19-24. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.05.100>
33. Park, C., Bang, K. S., Park, D. S., Kim, H. D., Danyluk, S., "Pressureless-sintering of reaction bonded silicon nitride containing cordierite", *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. 13, No. 3, (2012), 226-230. <http://www.jcpr.or.kr/journal/archive/view/1127>

CONTENTS

The Effect of Honey Addition on the Properties of CoFe_2O_4 Nanoparticles Synthesized by the Sol-Gel Auto-Combustion Method Bahareh Fallah, Saeed Hasani, Alireza Mashreghi	1-18
Enhancing the Luminosity of Two-Dimensional Organic-Inorganic Hybrids with Coating by Gold and Platinum Thin Films at Low Temperatures Zohreh Abbaskhani, Soghra Mirershadi, Farhad Sattari	19-29
Synthesis and Characterization of Chitosan/Poly (Vinyl Alcohol) Polymer Nanofibers Containing Chicory Extract by Electrospun Method and Evaluation of Its Antibacterial Properties Fatemeh Hedayati Tabari, Habib Hamidinezhad, Mohammad Karimian, Ehsan Nazifi	31-44
Study on the Optical Properties of WS_2 Thin Films Annealed in Various Atmospheres Including Ar, Ar/H_2, $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$, and O_2 Farshad Gholizadeh, Ali Reyhani, Seyedeh Zahra Mortazavi, Parviz Parvin	45-54
Synthesis of PZT by Two-Step Solid State Reaction and Evaluation of the Effect of Nb_2O_5 Doping on Its Electrical Properties Mahya Sadat Hoseini, Alireza Aghaei, Reza Irankhah, Azam Moosavi Kashi, Reza Tabarzadi	55-64
Density, Compression, and Mechanical Properties of Silicon Nitride-Based Ceramic Composites Amir Hossein Kouchaki Foroshani, Aida Faeghinia, Seyed Ali Taiebi Fard, Ali Sedaghat Ahangri Hossein Zadeh, Seyed Salman Seyed Afghahi	65-85

Journal of Advanced Materials and Technologies

DIRECTOR-IN-CHARGE

H. Omidvar

Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran

EDITOR-IN-CHIEF

S. Hesaraki

Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

EXECUTIVE MANAGER

A.R. Kolahi

Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

EDITORIAL BOARD

M. R. Akbarpour Arbatan, University of Maragheh, Maragheh, Iran

N. Nezafati, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

A. A. Behnamghader, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran,

M. R. Nourani, Baqiyatallah Medical Sciences University, Tehran, Iran

S. Hesaraki, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

M. Pazouki, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

S. F. Kashani Bozorg, University of Tehran, Tehran, Iran

M. Soltanieh, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

M. Kazeminezhad, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

E. Taheri Nassaj, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

S. Manafi, Shahrood Branch, Islamic Azad University, Shahrood, Iran

A. Tcharkhtchi, ENSAM, Paris, France

M. Moradi Alborzi, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

A. Zamanian, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

EDITORIAL ADVISORY BOARD

F. S. Torknik

JOURNAL STAFF

M. Fouladian

LANGUAGE EDITOR

M. Safari, Z. Khormaei, M. Sabzevari

PAGE MAKER

F. Hajizadeh

EXECUTIVE TEAM

V. H. Bazzaz, E. Pouladi, R. Chaloui

DISCLAIMER

The publication of articles in *Journal of Advanced Materials and Technologies* does not imply that the editorial board, reviewers, or the publisher accept, approve, or endorse the data and conclusions of authors.

Journal of Advanced Materials and Technologies (ISSN 2783-0810) (e-ISSN 2783-0829)

Website: www.jamt.ir, E-mails: office@jamt.ir, office@jem.ir

Tel: (+9826)36280040-49 (Ext. 381), Fax: (+9826)36201888

Materials and Energy Research Center (MERC)

- The Effect of Honey Addition on the Properties of CoFe_2O_4 Nanoparticles Synthesized by the Sol-Gel Auto-Combustion Method** 1-18
Bahareh Fallah, Saeed Hasani, Alireza Mashreghi
- Enhancing the Luminosity of Two-Dimensional Organic-Inorganic Hybrids with Coating by Gold and Platinum Thin Films at Low Temperatures** 19-29
Zohreh Abbaskhani, Soghra Mirershadi, Farhad Sattari
- Synthesis and Characterization of Chitosan/Poly (Vinyl Alcohol) Polymer Nanofibers Containing Chicory Extract by Electrospun Method and Evaluation of Its Antibacterial Properties** 31-44
Fatemeh Hedayati Tabari, Habib Hamidinezhad, Mohammad Karimian, Ehsan Nazifi
- Study on the Optical Properties of WS_2 Thin Films Annealed in Various Atmospheres Including Ar, Ar/ H_2 , $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$, and O_2** 45-54
Farshad Gholizadeh, Ali Reyhani, Seyedeh Zahra Mortazavi, Parviz Parvin
- Synthesis of PZT by Two-Step Solid State Reaction and Evaluation of the Effect of Nb_2O_5 Doping on Its Electrical Properties** 55-64
Mahya Sadat Hoseini, Alireza Aghaei, Reza Irankhah, Azam Moosavi Kashi, Reza Tabarzadi
- Density, Compression, and Mechanical Properties of Silicon Nitride-Based Ceramic Composites** 65-85
Amir Hossein Kouchaki Foroshani, Aida Faeghinia, Seyed Ali Taiebi Fard, Ali Sedaghat Ahangri Hossein Zadeh, Seyed Salman Seyed Afghahi