



سنتر و بررسی اثر نسبت عامل پوششی اگزالیک اسید بر خواص فیزیکی نانو ساختارهای پتاسیم تیتانیل فسفات

سعید خیر خواهان^۱، مجید جعفر تفرشی^{۱*}، سائز علمداری^۲، الهه غریب شاهیان^۳

۱- دانشکده فیزیک، پردیس علوم و فناوریهای نوین، دانشگاه سمنان، سمنان

۲- دانشکده نانوفناوری، پردیس علوم و فناوریهای نوین، دانشگاه سمنان، سمنان

۳- گروه فیزیک، دانشگاه ملی مهارت، تهران، ایران

چکیده: نانوذرات پتاسیم تیتانیل فسفات (KTP) به دلیل خواص نوری و الکتریکی ویژه خود در کاربردهای مختلفی مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این پژوهش، نانوذرات KTP با استفاده از روش هیدروترمال سنتز شدند و تأثیر عامل پوششی اگزالیک اسید و نسبت‌های مختلف آن بر خواص فیزیکی و ساختاری این نانوذرات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج XRD نشان داد که تمامی نمونه‌ها فاز اورتورومبیک KTP را تشکیل داده‌اند. میانگین اندازه دانه‌ها با استفاده از پهنای قله در طیف پراش اشعه ایکس و با کمک رابطه ویلیامسون - هال و شرر محاسبه شد. استفاده از عامل پوششی اگزالیک اسید منجر به کاهش اندازه دانه‌ها شد، هرچند در نسبت ۲:۱ افزایش ناگهانی اندازه دانه مشاهده شد. تصاویر FESEM نشان دادند که در نبود عامل پوششی، ذرات به صورت کلوخه‌ای و نامنظم تشکیل می‌شوند، در حالی که استفاده از اگزالیک اسید با نسبت ۱:۱ منجر به تشکیل ذرات میله‌ای با سطح صافتر شد. با افزایش نسبت اگزالیک اسید به ۳:۱، ساختارهای پیچیده‌تر و منظم‌تری تشکیل گردید. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که استفاده از عامل پوششی اگزالیک اسید می‌تواند به کنترل بهتر اندازه و شکل ذرات کمک کند و با افزایش نسبت آن، ساختارهای پیچیده‌تر و منظم‌تری به دست آید.

واژگان کلیدی: پتاسیم تیتانیل فسفات، نانوذرات، عامل پوششی، خواص فیزیکی

*mtafreshi@semnan.ac.ir

دهی وسیع، هدایت یونی خوب و خواص پیزو الکتریکی که باعث گردیده اند تا KTP به ماده استاندارد در بسیاری از کاربردهای صنعتی و پزشکی تبدیل گردد. این ماده دارای کاربردهای فناورانه مهمی در مخلوط نمودن بسامد لیزرها و موجبرها دارد [۱-۳]. پس از توسعه نانو فناوری در دهه اخیر و خواص متعدد مواد در مقیاس نانو، توجه دانشمندان معطوف به تحقیقات بر روی نانوذرات با

۱- مقدمه

تک بلور پتاسیم تیتانیل فسفات که به اختصار به (KTP) با فرمول شیمیایی (KTiOPO₄) شناخته میشود. یک ماده با خواص برجسته نوری غیرخطی می باشد. بعضی از خواص ارزشمند این بلور عبارتند از غیرخطی بودن بالا، محدوده عبور

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۵/۱۶

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۶/۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۶/۸

تهیه نمودند. سپس مخلوط در حلال کلروفرم حل گردید. محلول تهیه شده را بر روی صفحه شیشه ای نشاندند و دوران مخصوص انجام پذیرفت تا توزیع یکنواختی از نانوبلورها در ماتریکس پلیمری بدست آید. در این پژوهش نانوساختار KTP به روش هیدروترمال سنتز و خواص فیزیکی آن تحت نسبتهای مختلف عامل پوششی اگزالیک اسید بررسی میشود.

۲- کارهای تجربی

مواد اولیه زیر برای سنتز نانو ذرات KTiOPO_4 مورد استفاده شامل: ۱. آب دیونیزه، ۲. تترابوتیل اورتوتیتانات، ۳. تیتانیوم ایزوپروپ اکساید، ۳. پتاسیم دی هیدروژن فسفات (KH_2PO_4)، ۵. کربنات پتاسیم (K_2CO_3)، ۶. اسید هیدروکلریک (HCl)، ۷. اگزالیک اسید (تمامی مواد دارای خلوص ۹۹.۹ درصد و برند سیگما آلد ریچ بودند.)

در روش سنتز هیدروترمال، ابتدا محلول تیتانیوم با ترکیب نسبت استوکیومتری ۱ مولار تترابوتیل اورتوتیتانات و ۴۰ میلی لیتر آب یونیزه (DI) تهیه شد. سپس محلولی حاوی دی هیدروژن فسفات پتاسیم با نسبت مولی ۱:۱ Ti^{4+} به مخلوط اضافه گردید. سنتز نانوذرات KTP بدون عامل پوشاننده و سنتز نانوذرات KTP با عامل پوشش دهنده اسید اگزالیک با نسبتهای (۱:۱)(۲:۱)(۳:۱) انجام شد. این مخلوط به شدت هم زده شد تا به یکنواختی کامل برسد. محلول حاصل به داخل اتوکلاو منتقل و محکم بسته شد و در دمای ۱۷۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴۸ ساعت در فر از پیش گرم شده قرار گرفت. پس از این مرحله، اتوکلاو به طور طبیعی خنک شد تا به دمای محیط برسد. محصول نهایی چندین بار با آب مقطر شسته شد تا آلاینده‌ها از بین بروند و سپس در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک شد. ماده خشک شده با استفاده از هاون به ذرات ریز تبدیل شد و این ذرات در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت در معرض بازپخت قرار گرفتند.

۳- نتایج و بحث

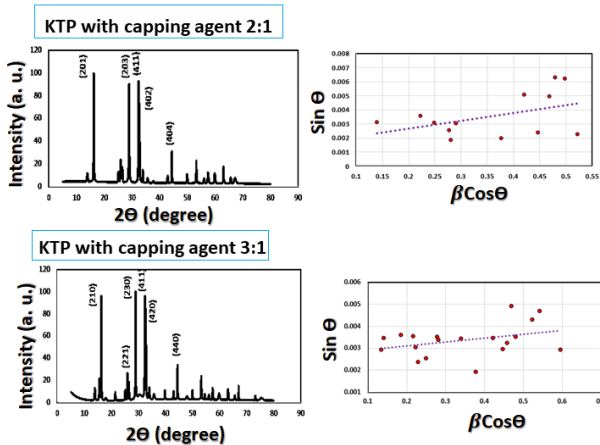
طیفهای XRD نمونه KTP بدون عامل پوششی و نمونههای KTP با نسبتهای متفاوت عاملهای پوششی اگزالیک در شکل ۱ نشان داده شده اند. تمامی الگوهای تشکیل نانو ذرات

خواص نوری غیرخطی گردیده است؛ بنابراین هردو مورد پارامترهای محدودکننده تک بلورهای KTP در کاربرهای طولانی مدت اپتیکی و خواص بهبودیافته و جالب نانوبلورها دانشمندان را به سمت سنتز و مطالعه نانوذرات هدایت نموده است. محققین گزارش های رضایتمندانه ای را بر روی خواص و کاربرد جذاب نانوبلورها KTP نظیر کاربردهای زیر ارائه نموده اند:

۱- روش پایداری نوری و blinking_free برای تولید هارمونیک دوم پرتوها که آنها را برای کاربرد زیستی مناسب می نماید.
۲- بکارگیری این نانوبلورها در میکروسکوپ های تولید هارمونیک به عنوان عنصر مهم می باشد
۳- کاربرد موفق این نانوبلورها به عنوان غشاهای فیلترهای نانویی باردار شده البته خواص این نانوذرات وابسته به اندازه، کیفیت و ریخت شناسی این ذرات بوده که این پارامترها خود متاثر از روش و پارامترهای سنتز این نانوذرات می باشند. روشهای متعددی از جمله پچینی، سل-ژل، مخلوط نمودن مکانیکی شیمیایی، سنتز احتراقی و همرسوبی برای سنتز و تولید نانوذرات بکارگرفته شده اند..

غریبشاهیان و دیگران نشان داده اند که عوامل متعددی نظیر غلظت محلول، استفاده از عوامل پوششی در سنتز نانوذرات KTP به روش همرسوبی [۵] و نیز تغییر در pH محلول در سنتز نانوذرات KTP به روش گرمایی بر روی اندازه و خواص متعدد موثر می باشند. اخیرا استفاده از سوخت های مختلف نیز در سنتز نانوذرات KTP به روش سنتز احتراقی و تاثیر آن بر روی خواص ذرات توسط، همین گروه گزارش شده است [۶].

گزارش های بسیار محدودی در خصوص نانو کامپوزیت ها KTP وجود دارند. گالیسران و دیگران [۷] سنتز نانوذرات KTP را به روش اصلاح شده پچینی و تولید نانو کامپوزیت KTP با جاسازی این ذرات در بستر پلی متیل متا کربلات (PMMA) گزارش نموده اند. نانو کامپوزیت تولید شده از نظر نوری بررسی شدند تا تولید هارمونیک دوم ناشی از القاء نوری و پارامترهای پیزو الکتریکی معین گردند. این گروه نانوذرات KTP را با استفاده از مواد اولیه TiO_2 , K_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ به روش اصلاح شده پچینی تولید نموده و نانو کامپوزیت پلیمری KTP را توسط مخلوط نمودن نانوذرات سنتز شده با PMMA با نسبت مناسب



شکل ۱- الگوهای پراش اشعه ایکس نانو ذرات KTP بدست آمده به روش هیدروترمال و نسبتهای مختلف عامل پوششی

جدول ۱- محاسبه ثابت های شبکه بلوری، اندازه دانه نانو ذرات بدست آمده و کرنش وارد بر شبکه بلوری برای نانوذرات KTP سنتز شده بدون استفاده از عامل پوششی و با استفاده از عامل پوششی اگزالیک اسید

اندازه دانه (nm)	کرنش شبکه	اندازه دانه (nm)	ثابت شبکه (Å)			KTP با نسبت عامل پوششی
			a	b	c	
65/12	0/0004	66	12/819	6/399	10/584	-
43/513	0/0036	60/26	12/819	6/399	10/584	1:1
58/42	0/0055	92/4	12/819	6/399	10/584	2:1
48/59	0/0018	51/33	12/814	10/616	6/404	3:1

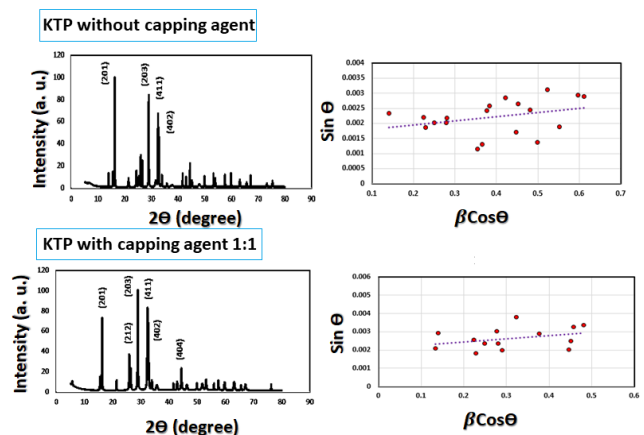
آنالیز FT-IR بر روی نانوذرات KTP سنتز شده بعد از کلسینه در دمای 700°C به مدت ۲ ساعت، انجام گرفت. پیوندهای مشخصه KTP در محدوده $1200-600\text{cm}^{-1}$ مشاهده گردید. شش پیوند $1027, 995, 974\text{cm}^{-1}$ ، $1050, 1100$ و 1126cm^{-1} متعلق به پیوندهای کششی غیرمتقارن ν_3 از گروه PO_4 می باشند. سه پیوند در cm^{-1}

KTiOPO₄ با فاز اورتورومبیک را تایید می کنند (01-080-0893). میانگین اندازه دانه در پودرهای تولید شده، با استفاده از پهنای قله در طیف پراش اشعه ایکس و به کمک رابطه ویلیامسون - هال و شرر بدست آمد [۶]:

$$\beta \cos(\theta) = \varepsilon \sin(\theta) + \frac{K\lambda}{D} \quad (1)$$

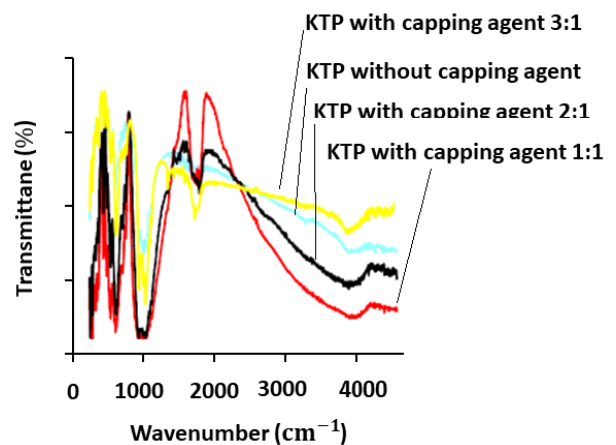
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2)$$

در این رابطه D اندازه بلور دانه، λ طول موج پرتو $\text{CuK}\alpha$ (1.5405 Å)، K یک مقدار ثابت (0.9)، β ماکزیمم پهنای در نیمه ارتفاع پیک، ε کرنش شبکه و θ زاویه براگ می باشد. ثابت های شبکه بلوری، اندازه دانه نانو ذرات بدست آمده و کرنش وارد بر شبکه بلوری برای نانوذرات KTP سنتز شده بدون استفاده از عامل پوششی و با استفاده از عامل پوششی اگزالیک اسید در جدول ۱ آورده شده است. بطور کلی استفاده از عامل پوششی اگزالیک اسید منجر به کاهش اندازه دانه گردید. در نانوذرات KTP سنتز شده به روش هیدروترمال با نسبت ۲:۱ از عامل پوششی افزایش ناگهانی اندازه دانه را داشتیم. نسبت ۲:۱ از عامل پوششی اگزالیک اسید بیشترین کرنش شبکه را نشان می دهد.



شکل و توزیع اندازه ذرات کمک کرده است. نمونه‌های d و f نسبت ۲:۱ اگزالیک اسید نشان می‌دهند که با افزایش نسبت اگزالیک اسید به ۲:۱، ذرات به صورت کلوخه‌ای و با اندازه‌های نسبتاً بزرگ‌تر تشکیل شده‌اند. شکل ذرات هنوز هم نسبتاً منظم است ولی به صورت توده‌ای دیده می‌شود. نمونه‌های g و c نسبت ۳:۱ اگزالیک اسید به نشان می‌دهند که با افزایش بیشتر نسبت اگزالیک اسید به ۳:۱، ذرات به شکل‌هایی مشابه گلب‌گ‌ها و ساختارهای پیچیده‌تری تشکیل شده‌اند. این نشان می‌دهد که نسبت بالاتر اگزالیک اسید می‌تواند به تشکیل ساختارهای پیچیده‌تر و منظم‌تر کمک کند. بدون استفاده از عامل پوششی ذرات به صورت کلوخه‌ای و نامنظم تشکیل می‌شوند. استفاده از اگزالیک اسید با نسبت ۱:۱ منجر به تشکیل ذرات با شکل میله‌ای و سطح صاف‌تر می‌شود با افزایش نسبت اگزالیک اسید به ۲:۱، ذرات به صورت کلوخه‌ای و با اندازه بزرگ‌تر تشکیل می‌شوند با نسبت ۳:۱، ذرات به شکل‌های پیچیده‌تر و مشابه گلب‌گ‌ها تشکیل می‌شوند که نشان دهنده تأثیر مثبت نسبت بالاتر اگزالیک اسید بر شکل‌گیری ساختارهای منظم‌تر است. بدون استفاده از عامل پوششی در نمونه a ذرات دارای اندازه‌های متنوع و کلوخه‌ای هستند. نسبت ۱:۱ نمونه‌های ذرات دارای شکل میله‌ای با اندازه‌های یکنواخت‌تر در محدوده ۱ تا ۵ میکرومتر طول و ۱۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر عرض هستند. نسبت ۲:۱ نمونه‌های ذرات بزرگ‌تر و کلوخه‌ای با اندازه‌های چند صد نانومتر تا چند میکرومتر است. نسبت ۳:۱ نمونه‌های ذرات به شکل‌های پیچیده‌تر و مشابه گلب‌گ‌ها با اندازه‌های چند صد نانومتر تا چند میکرومتر و توزیع اندازه ذرات گسترده‌تر. استفاده از عامل پوششی اگزالیک اسید باعث کنترل بهتر اندازه و شکل ذرات می‌شود و با افزایش نسبت اگزالیک اسید، ساختارهای پیچیده‌تری تشکیل می‌شود. در این تحقیق، برای اولین بار، تأثیرات مختلف اگزالیک اسید به عنوان یک عامل پوششی در سنتز نانوذرات KTP بررسی شد. اگرچه تحقیقات زیادی روی سنتز نانوذرات KTP انجام شده است، اما استفاده از اگزالیک اسید به عنوان عامل پوششی و بررسی تأثیرات نسبت‌های مختلف آن بر روی اندازه و شکل ذرات، یک نوآوری مهم در این پژوهش است.

۷۱۲،۷۸۵ و ۸۲۰ متعلق به نوسانات Ti-O در ساختار اکتاهدرال تغییر شکل یافته TiO_6 می‌باشند. قله‌های باقیمانده در محدوده $350-660\text{ cm}^{-1}$ به شکاف مدهای تبه‌گن ν_2 و ν_4 در گروه PO_4 نسبت داده می‌شوند. موقعیت پیوندهای جذب نانوبلورهای KTP در طیف‌های ثبت شده نمونه‌های سنتز شده بدون استفاده از عامل پوششی و با استفاده از عوامل پوششی مختلف مورد بررسی قرار خواهد گرفت [۱۱]. همانطوری که مشاهده می‌شود در طیف ثبت شده قله‌های مشخصه ساختار KTP در تمام نمونه‌ها را تایید می‌کنند.



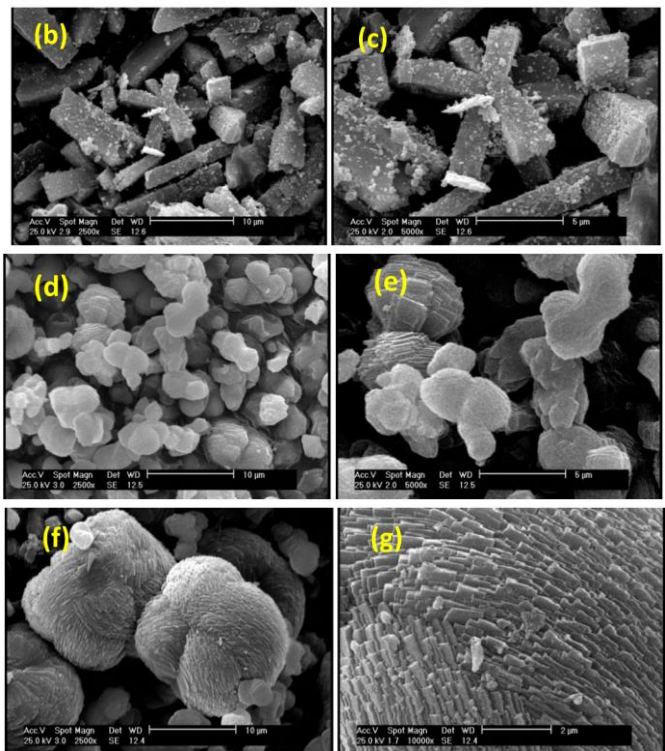
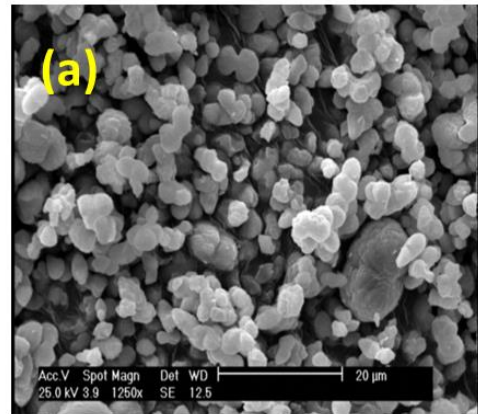
شکل ۲. طیف تبدیل فوریه فرسرخ نانوذرات KTP سنتز شده با عامل پوششی اگزالیک اسید

شکل ۳ نیز تصاویر FESEM نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. مولکول‌های اگزالیک اسید منجر به رشد جهت دار شده‌اند. اگزالیک اسید به عنوان یک اسید دوتایی شناخته می‌شود که می‌تواند به صورت مولکول‌های بسیار کوچک به TiO_2 بچسبد و باعث کنترل شکل نانوذرات گردد. نمونه a بدون عامل پوششی اگزالیک اسید می‌دهد که ذرات KTP به صورت کلوخه‌ای و با توزیع اندازه مختلف تشکیل شده‌اند. شکل ذرات عمدتاً نامنظم و توده‌ای است که ممکن است به علت عدم استفاده از عامل پوششی باشد. تصاویر نمونه‌های c, b نسبت ۱:۱ اگزالیک اسید به نشان می‌دهند که استفاده از عامل پوششی اگزالیک اسید با نسبت ۱:۱ منجر به تشکیل ذرات با شکل میله‌ای و سطحی صاف‌تر شده است. این نشان می‌دهد که اگزالیک اسید به بهبود

اندازه و شکل نانوذرات KTP را کنترل کند. این دستاورد به خصوص برای تولید نانوذرات با ویژگی‌های مشخص، از اهمیت بالایی برخوردار است و در مقایسه با تحقیقات قبلی، کنترل بهتری بر روی ساختار نانوذرات ایجاد کرده است. این بررسی نشان داد که با تغییر نسبت اگزالیک اسید، می‌توان به ساختارهای متفاوت و پیچیده‌تری دست یافت که این موضوع در مقالات قبلی کمتر مورد توجه قرار گرفته است.

مراجع

1. Gharibshahian, E., Jafar Tafreshi, M. *The effect of cooling rate on size, quality and morphology of $KTiOPO_4$ KTP crystals grown by different nucleation techniques*. Crystal Research & Technology. (2015). 50(8): p. 603-612.
2. Rajesh, N. *Review on Gray Track Effects on Potassium Titanyl Phosphate Single Crystals*, Juniper Online Journal Material Science. (2017). 10
3. Vinyas M., Athul S., Harursampath D., MarLoja, Nguyen Thoi, T., *A comprehensive review on analysis of nanocomposites: from manufacturing to properties characterization*. Materials Research Express. (2019), 6(9)
4. Luan, J.F., Wang, Shu., Hu, Z.T., Zhang, L.Y. *Synthesis Techniques, Properties and Applications of Polymer Nanocomposites*. Current Organic Synthesis. (2012). 9(1): p 114-136.
5. Gharibshahian, E., Jafar Tafreshi, M., Behzad, M., *The effects of solution pH on structural, optical and electrical properties of $KTiOPO_4$ nanoparticles synthesized by hydrothermal method*. Optical Materials. (2020) 109.



شکل ۳: تصاویر FESEM نمونه a نمونه سنتز شده به بدون عامل پوششی اگزالیک است نمونه های b,c نمونه های سنتز شده با عامل پوششی اگزالیک اسید نسبت ۱:۱ است نمونه های d,e هم با نسبت اگزالیک اسید ۲:۱ و نمونه های f,g با نسبت ۳:۱

۴- نتیجه گیری

استفاده از اگزالیک اسید به عنوان عامل پوششی در سنتز نانوذرات KTP باعث کاهش اندازه دانه‌ها و بهبود ساختار آنها شد. در نسبت ۱:۱، ذرات به شکل میله‌ای و صاف‌تر تشکیل شدند، در حالی که نسبت ۳:۱ منجر به ایجاد ساختارهای پیچیده‌تر و منظم‌تری گردید. این یافته‌ها نشان می‌دهند که کنترل اندازه و شکل نانوذرات با تنظیم نسبت اگزالیک اسید امکان‌پذیر است. استفاده از اگزالیک اسید می‌تواند به طور موثری

12. Garibshahian, E., Jafar Tafreshi, M., Behzad, M. *The effects of solution PH a structural, optical and electrical properties of KTiOPO₄ nanoparticles synthesized by hydrothermal method.* Optical Materials. (2009) 109:1102030.
13. Pourjavadi, A., Kohestanian, M., Abek Azerbaijani, M.A., *A Brief Review on Polymer-Based Nanocomposites Through RAFT Polymerization.* Polymerization (2018). 8(2): p.16-28
14. Beecroft Laura, L., Ober Christopher, P., *Nanocomposite Materials for Optical Applications.* Chemistry of Materials. (1997) 9(6): p.1302-1317
6. Madari, N., Gharibshahian, E., and Tafreshi, M. J., *Novel synthesis of KTP nanoparticles by combustion method using urea and glycine fuels,* Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2022. 128(1)
7. Galceran M., Pujol MC., Carvajal JJ., Tkaczyk S., Kityk IV., Díaz F., Aguiló M. *Synthesis and characterization of KTiOPO₄ nanocrystals and their PMMA nanocomposites.* Nanotechnology. (2009);20(3):035705.
8. Faugeron, O., Majchrowski, A., Rutkowski, J., Klosowicz, S., Caussanel, M., Tkaczyk, S. *Manifestation of second-order nonlinear optical effects in KTP and RTP nanocrystallites incorporated into polymer matrices.* Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. (2008) 41: p 6–8.
9. Nguyen, D.T.T.; Lai, N.D. *Deterministic Insertion of KTP Nanoparticles into Polymeric Structures for Efficient Second-Harmonic Generation.* Crystals (2019), 9: p. 365.
10. SZABÓ, D.V., HANEMANN, T., *Polymer nanocomposites for optical applications. Chapter: (17).* Woodhead Publishing Limited. (2012)
11. Gharibshahian, E., *Synthesis and Growth of size and shape controlled KTiOPO₄ crystals and nano crystals and studies on their physical properties,* Thesis submitted for Ph.D. degree in Inorganic Physics, Semnan University, Iran (2017)



Synthesis and Investigation of the Effect of Oxalic Acid Capping Agent Ratio on the Physical Properties of Potassium Titanyl Phosphate Nanostructures

Saeed Khirkhahan¹; Majid Jafar Tafreshi^{1,*}; Sanaz Alamdari²; Elaheh Gharibshahian³

¹Faculty of Physics, Semnan University, P.O. Box:35195 363, Semnan, Iran

²Department of Nanotechnology, Faculty of New Sciences and Technologies, Semnan University, Semnan, 35131-19111, Iran

³Department of Physics, Mahart National University, Tehran, Iran

Abstract: Potassium titanyl phosphate (KTP) nanoparticles have garnered significant attention in various applications due to their unique optical and electrical properties. In this study, KTP nanoparticles were synthesized using the hydrothermal method, and the effects of oxalic acid as a capping agent and its different ratios on the physical and structural properties of these nanoparticles were investigated. XRD results indicated that all samples formed the orthorhombic phase of KTP. The average grain size was calculated using the peak width in the X-ray diffraction spectrum and the Williamson-Hall and Scherrer equations. The use of oxalic acid as a capping agent led to a reduction in grain size, although a sudden increase in grain size was observed at a 2:1 ratio. FESEM images showed that, in the absence of a capping agent, the particles formed agglomerates and were irregular in shape, whereas using oxalic acid at a 1:1 ratio resulted in rod-like particles with smoother surfaces. Increasing the ratio of oxalic acid to 3:1 led to the formation of more complex and well-ordered structures. The results of this study demonstrate that using oxalic acid as a capping agent can help better control the size and shape of the particles, and increasing its ratio results in more complex and well-ordered structures. These findings can be beneficial in improving the synthesis processes of KTP nanoparticles and their various applications in optical and electronic industries.

Keywords: KTiOPO_4 , Nanoparticles, Capping agent, Physical properties