



انجمن حفاظت در برابر اشعه ایران

## مقاله پژوهشی



مجله سنجش و ایمنی پرتو، جلد ۱۱ شماره ۳، پاییز ۱۴۰۱، صفحه ۱۱۷-۱۲۵

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۰۹/۰۴، تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۱۱/۱۷

# مشخصه یابی ترکیب BCN با استفاده از روش گسیل پرتوگامای القایی با دوترون

علیرضا جوکار<sup>۱</sup>، سپیده شفیعی<sup>۱\*</sup> و حسین رفیع خیری<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> پژوهشکده فیزیک و شتابگرها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی، تهران، ایران.

\*تهران، سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده فیزیک و شتابگرها کد پستی: ۱۱۳۶۵۳۴۸۶.

پست الکترونیکی: sshafiei@aeoi.org.ir

## چکیده

این مقاله به معرفی روش گسیل پرتوگامای القایی با دوترون (DIGE) برای آنالیز کمی عناصر صریح تشکیل دهنده نمونه‌های BCN می‌پردازد. ماده BCN یک نیمه رسانای غیرفلزی است که ساختار مشابه گرافن دارد و خواص آن به شدت به نسبت ترکیبات عناصر تشکیل دهنده آن یعنی بور، کربن و نیتروژن وابسته است. از این رو آنالیز کمی آن بسیار حائز اهمیت است. روش DIGE یکی از روش‌های مبتنی بر آنالیز با باریکه یونی است که امکان اندازه‌گیری هم‌زمان عناصر سبک مانند بور، کربن، نیتروژن، اکسیژن و ... را فراهم می‌آورد، که گزینه مناسبی برای مشخصه یابی نمونه‌های BCN است. نمونه نیتريد کربن گرافیتی (g-C<sub>2</sub>N<sub>4</sub>) که در آن بور به صورت ناخالصی وارد شده است (BCN) با حرارت دادن تیوره، و اضافه کردن اسید بوریک به آن سنتز شد. نمونه‌های g-C<sub>2</sub>N<sub>4</sub> و BCN سنتز شده با استفاده از روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی تبدیل فوری مادون قرمز (FTIR) مورد مطالعه قرار گرفتند تا مشخص شود که فرم درستی از نمونه‌ها رشد داده شده است و سپس غلظت عناصر صریح تشکیل دهنده در این نمونه‌ها با اندازه‌گیری پرتوهای گامای گسیل شده از واکنش‌های <sup>10</sup>B(d,pγ<sub>1,0</sub>)<sup>11</sup>B، <sup>14</sup>N(d,pγ<sub>1,0</sub>)<sup>15</sup>N و <sup>12</sup>C(d,pγ<sub>1,0</sub>)<sup>13</sup>C تعیین شدند. نتایج نشان دادند که نسبت کربن و نیتروژن در نمونه‌های g-C<sub>2</sub>N<sub>4</sub> و BCN سنتز شده تقریباً ۱۰/۷۱ است و بور به صورت ناخالصی به مقدار ۶٪ در نمونه BCN وارد شده است.

**کلیدواژگان:** گسیل پرتوگامای القایی با دوترون (DIGE)، گسیل پرتوگامای القایی با ذرات (PIGE)، نیتريد کربن گرافیتی (g-C<sub>2</sub>N<sub>4</sub>)، BCN، آنالیز کمی.

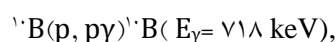
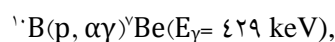
## ۱. مقدمه

گسیل پرتوگامای القایی با ذرات (PIGE) از جمله روش‌های آنالیز با باریکه یونی است که برای تعیین غلظت عناصر صریح در سطح جامدات به کار گرفته می‌شود. این تکنیک بر پایه آشکار سازی پرتوهای گامای مشخصه عناصر است که به صورت آنی در نتیجه واکنش‌های هسته‌ای ناشی از بمباران هدف با باریکه یونی با انرژی چند MeV گسیل می‌شوند. حساسیت این روش برای اندازه‌گیری عناصر سبک در مقایسه با عناصر سنگین به دلیل افزایش سد کولنی با افزایش عدد اتمی بسیار زیادتر است. مهم‌ترین ویژگی‌های روش گسیل پرتوگامای القایی توسط ذرات به طور خلاصه عبارت‌اند از: (۱) عدم نیاز به نمونه سازی پیچیده و نمونه استاندارد، (۲) حساسیت ایزوتوپی، (۳) امکان پوشش در عمق تا چند ده

میکرون از سطح نمونه، (۴) امکان استفاده از باریکه خارجی، (۵) قابلیت اندازه‌گیری هم‌زمان چندین عنصر حتی در ماتریس عناصر سنگین و (۶) فراهم کردن پروفایل عمقی (با تغییر انرژی باریکه) با تفکیک‌پذیری بهتر برای برخی از ایزوتوپ‌ها نسبت به سایر تکنیک‌های آنالیز با باریکه یونی [۱].

در حال حاضر در روش PIGE آنالیز کمی نمونه‌های ضخیم معمولاً بر اساس قیاس با یک نمونه استاندارد انجام می‌شود. با این وجود در صورت دسترس به داده‌های سطح مقطع قابل اطمینان، می‌توان از تکنیک PIGE بدون استاندارد<sup>۱</sup> (روش مطلق) برای اندازه‌گیری مطلق عناصر سبک استفاده کرد. بدین منظور، محققان دانشگاه لیسبون با معرفی کد ERYA<sup>۲</sup> اقدام به توسعه‌ی روش مطلق کرده‌اند [۲]. در این کد با انتگرال‌گیری از واکنش‌های هسته‌ای مربوطه در امتداد عمق نمونه، در صد جرمی عناصر موجود در بستر نمونه استخراج می‌شود. عدم قطعیت نتیجه آنالیز به عدم قطعیت‌های داده‌های سطح مقطع مورد استفاده، توان توقف باریکه فرودی، اندازه‌گیری بار فرودی و تعیین بازده مطلق آشکارساز پرتوی گاما نسبت داده می‌شود. در کل روش PIGE مستقل از استاندارد باعث دقت بیشتر نتایج، سرعت و سهولت در انجام آنالیز می‌شود.

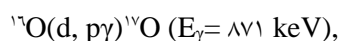
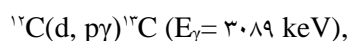
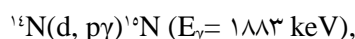
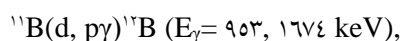
بررسی پژوهش‌ها نشان می‌دهد تاکنون از واکنش‌های هسته‌ای



برای آنالیز کمی بور در ترکیبات مختلف به‌طور متداول استفاده شده است [۳-۵]. در موارد خاص که اندازه‌گیری هم‌زمان بور با دیگر عناصر سبک مانند کربن، نیتروژن و اکسیژن ضروری است نیاز به باریکه پروتون با انرژی بالای ۴ MeV است که در شتاب‌دهنده‌های کوچک مانند واندوگراف تهران قابل دسترس نیست. به‌عنوان مثال، می‌توان به تعیین

نسبت بور و کربن که در مرحله کنترل کیفی پودر بورکاربید اهمیت دارد اشاره کرد [۵]. در چنین مواردی روش گسیل پرتوگامای القایی با دوترون (d-PIGE/DIGE) به دلیل داشتن مقادیر سطح مقطع تولید پرتوگاما بالاتر نسبت به روش PIGE در انرژی‌های پایین، انتخاب مناسب برای آنالیز عناصر مذکور است [۶].

بررسی داده‌های بهره هدف ضخیم تجربی گزارش شده در بانک داده‌های هسته‌ای نشان می‌دهد واکنش‌های هسته‌ای



به ترتیب برای آنالیز بور، نیتروژن، کربن و اکسیژن، بیشترین بهره گاما را دارند [۷، ۸].

مطابق با بررسی انجام شده در نشریه‌ها، تاکنون از روش DIGE برای آنالیز و مشخصه‌یابی نمونه BCN استفاده نشده است. سیستم B-C-N شامل عناصر سبک بور، نیتروژن و کربن است که مشخصه‌یابی آن به‌منظور تعیین خواص ذاتی بسیار ضروری و حائز اهمیت است. ویژگی فیزیکی و شیمیایی این ماده به‌شدت به غلظت عناصر تشکیل‌دهنده آن وابسته است. ترکیب سه‌گانه  $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$  دارای ساختار مشابه گرافن است که به دلیل کاربردهایی که در حوزه الکترونیک [۹]، اپتیک [۱۰] و مکانیک [۱۱] دارد مورد توجه محققین قرار گرفته است. این ماده همچنین قابلیت بالایی برای ذخیره‌سازی انرژی [۱۲] و تصفیه آب‌های آلوده [۱۳] دارد.

رسانایی الکتریکی BCN را می‌تواند بسته به میزان کربن در ترکیب آن بین گرافن نیمه فلزی و یا نیتريد بور-شش‌وجهی

<sup>۱</sup> Emitted Radiation Yield Analysis

<sup>۲</sup> standardless PIGE technique

و نیتروژن را ندارد [۲۱]. در هنگام سنتز نمونه BCN گاهی اکسیژن در ترکیب آن وارد می‌شود، روش آنالیز گسیل پرتوگاما القایی توسط دوترون به‌عنوان روش غیر مخرب که قادر به آنالیز هم‌زمان عناصر سبک بور، نیتروژن و کربن با اکسیژن است گزینه مناسبی برای تعیین استوکیومتری نمونه BCN است. این روش نیاز به نمونه مرجع ندارد و می‌تواند اطلاعات عمقی نمونه را فراهم آورد.

این مقاله به معرفی آنالیز گسیل پرتوگاما القایی با دوترون برای تعیین غلظت عناصر تشکیل‌دهنده نمونه BCN می‌پردازد. به این منظور نمونه BCN به‌وسیله روش جایگزینی حرارتی از پودر  $g-C_2N_5$  رشد داده شد. سپس با استفاده از آنالیز پراش پرتوایکس و طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز، نشان داده شد که فرم درستی از ماده BCN سنتز شده است. در نهایت از روش آنالیز گسیل پرتوگاما القایی با دوترون برای تعیین مقدار کمی ترکیبات پودر BCN به‌دست‌آمده استفاده شد.

## ۲. روش آزمایش

۱۲ گرم تیوره،  $CH_4N_2S$ ، در داخل بوتله آلومینا ریخته در آن را بسته و سپس در کوره مافلی با نرخ  $10^\circ C \text{ min}^{-1}$  حرارت داده شد تا دمای آن به  $550^\circ C$  برسد و سپس به مدت ۳ ساعت در آن دما نگه داشته شد. آن‌گاه اجازه داده شد تا دمای آن به‌طور طبیعی در محیط آزمایشگاه به دمای اتاق برسد. محصول به‌دست‌آمده پودر  $g-C_2N_5$  است.

برای سنتز نمونه BCN پودر  $g-C_2N_5$  را آسیاب کرده و آن را با اسید بوریک به نسبت وزنی ۳:۱ مخلوط می‌کنیم. مخلوط با  $80 \text{ mL}$  آب دو بار تقطیر مخلوط شد و ۳۵ دقیقه در دستگاه اولتراسونیک قرار گرفت. در نهایت مخلوط درحالی‌که با همزن مغناطیسی هم زده می‌شود در دمای ثابت  $80^\circ C$  حرارت داده

عایق تنظیم کرد [۱۴]. این ماده با توجه به میزان نیتروژن و کربن آن می‌تواند همانند الماس و نیتريد بور-مکعبی دارای سختی فوق‌العاده‌ای باشد و در کاربردهای مکانیکی از آن بهره برد. افزایش میزان نیتروژن باندهای نیتريد بور-شش‌وجهی را افزایش می‌دهد و سبب کاهش سختی BCN می‌شود، با این حال افزایش کربن، سختی آن را می‌افزاید [۱۵]. افزایش غلظت بور سبب کاهش گاف انرژی BCN می‌شود [۱۶]. فعالیت فوتوکاتالیستی این ماده به غلظت بور در ساختار آن بستگی دارد. نشان داده‌شده است که افزایش غلظت بور انتقال حامل‌های بار را در این ماده افزایش می‌دهد اما به دلیل اینکه نقص‌های ساختاری را نیز افزایش می‌دهد سبب افزایش بازترکیب حامل‌های بار نیز می‌شود. بنابراین هنگامی که فعالیت فوتوکاتالیستی BCN مدنظر است باید مقدار مطلوب غلظت بور در ماده سنتز شده را به دست آورد [۱۷]. با توجه به اینکه استفاده از روش‌های مختلف برای تولید BCN منجر به تولید ترکیب‌های مختلف BCN می‌شود و هر ترکیب از خود خواص یکتایی را نشان می‌دهد، بنابراین تعیین استوکیومتری BCN برای مرتبط ساختن ویژگی ماده به ترکیب آن ضروری است. روش طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) و همچنین طیف‌سنجی الکترون اژده [۱۸] دو روش رایج برای آنالیز کمی عناصر تشکیل‌دهنده BCN در مقالات هستند. در این روش‌ها اطلاعات کمی عناصر تنها در عمق چند نانومتری قابل اندازه‌گیری است [۱۹]. بنابراین آلودگی سطحی به‌راحتی می‌تواند بر نتایج تأثیر بگذارند. روش طیف‌سنجی جرمی یون ثانویه (SIMS) نیز برای بررسی توزیع عناصر در عمق BCN استفاده شده است [۲۰]. این روش مخرب است و برای انجام آن نیاز به نمونه مرجع است. آنالیز فعال‌سازی ذرات باردار (CPAA) نیز یکی دیگر از روش‌هایی است که بدین منظور استفاده شده است، هرچند که در این روش نیاز به باریکه دوترون با انرژی ۱۰-۵ MeV است. همچنین این روش نیز مخرب است. و امکان آنالیز هم‌زمان عناصر بور، کربن

پرتوهای گامای چشمه‌های کالیبراسیون  $^{133}\text{Ba}$ ،  $^{152}\text{Eu}$ ،  $^{137}\text{Cs}$ ،  $^{60}\text{Co}$  و  $^{241}\text{Am}$  کالیبره شد. ذرات دوترون پس پراکنده شده در زاویه  $165^\circ$  به وسیله آشکارساز سیلیکون با مساحت  $25\text{ mm}^2$  و ضخامت  $300\text{ }\mu\text{m}$  آشکارسازی شدند. تفکیک‌پذیری انرژی این آشکارساز در گستره انرژی مورد مطالعه حدود  $4\text{ keV}$  است. آزمایش در خلأ  $10^{-10}\text{ mbar}$  انجام شد.

در این آزمایش برای نمونه هدف، از قرص پرس شده پودر خالص  $\text{g-C}_2\text{N}_4$  و BCN استفاده شد. به خاطر نارسا بودن قرص‌ها، با استفاده از روش PVD یک‌لایه نازک نقره به ضخامت حدود  $10^{15}\text{ atom/cm}^2$  ( $2 \pm 0.5$ ) برای جلوگیری از تجمع بار سطحی و تعیین بار فرودی بر روی سطح قرص‌ها نشانده شد. ضخامت فیلم نقره با استفاده از طیف ذرات پس-پراکنده حاصل از بمباران هدف با باریکه دوترون  $1490\text{ keV}$  و شبیه‌سازی طیف حاصل با نرم‌افزار SIMNRA [22] تعیین شد.

غلظت ایزوتوپ مورد نظر،  $f_m$  را می‌توان به روش مطلق با اندازه‌گیری بهره پرتوگاما<sup>۱</sup>، به شرط داشتن مقادیر دقیق و قابل‌اعتماد داده‌های سطح مقطع واکنش با استفاده از رابطه زیر تعیین نمود [23]:

$$Y_0(E_0, \theta) = 4\pi \cdot \epsilon_{\text{abs}}(E_\gamma) \cdot N_p \cdot f_i \cdot f_m \cdot N_A \cdot A^{-1} \cdot \int_0^{E_0} \frac{d\sigma/d\Omega}{S(E_0)} dE \quad (1)$$

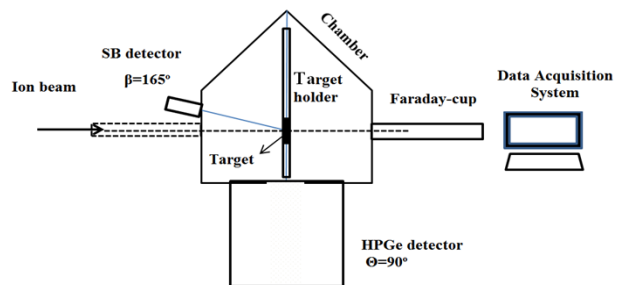
که  $d\sigma/d\Omega$  سطح مقطع دیفرانسیلی واکنش،  $Y_0(E_0, \theta)$  بهره پرتوی گاما در انرژی فرودی  $E_0$  و زاویه آشکارسازی  $\theta$ ،  $\epsilon_{\text{abs}}(E_\gamma)$  بازده مطلق آشکارساز معادل با انرژی  $E_\gamma$ ،  $N_p$  تعداد ذرات باریکه فرودی،  $f_i$  فراوانی ایزوتوپی هدف،  $N_A$  عدد آووگادرو،  $A$  عدد جرمی عنصر،  $\Delta E$  افت انرژی پرتابه در عبور از هدف و  $S(E)$  توان توقف پرتابه در هدف است.

شد تا آب آن بخار شود و پودر زرد رنگی باقی بماند. محصول نهایی پودر BCN است.

ویژگی ساختاری نمونه‌های سنتز شده به وسیله پراش پرتو ایکس با اشعه تک‌فام ایکس  $K\alpha$  مس با طول موج ( $\lambda = 1.04056\text{ \AA}$ ) در بازه زاویه‌ای  $10^\circ$  تا  $80^\circ$  درجه آنالیز شد.

ساختار شیمیایی نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) بررسی شد. طیف‌های FTIR در بازه عدد موج  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  با استفاده از اسپکتروفوتومتر Bruker Tensor انجام شد.

استوکیومتری نمونه‌ها به وسیله روش DIGE مطالعه شد. آزمایش با استفاده از شتاب‌دهنده الکترواستاتیک  $3\text{ MV}$  و اندوگراف پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای و در خط باریکه  $1490\text{ keV}$  راست با استفاده از باریکه دوترون با انرژی  $1490\text{ keV}$  انجام شد. چیدمان آزمایش در شکل ۱ نشان داده شده است.



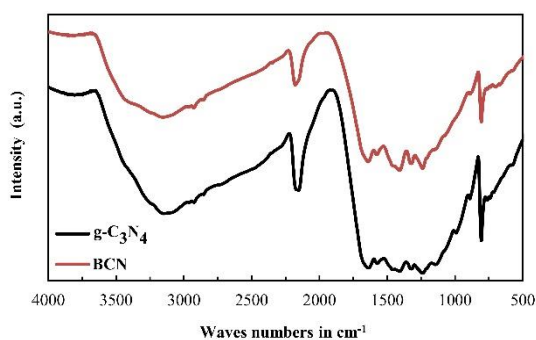
شکل (۱): چیدمان آزمایش DIGE.

آشکارسازی پرتوهای گاما به وسیله آشکارساز HPGe هم‌محور نوع p با مساحت آشکارساز  $213\text{ cm}^2$  انجام شده است. بازده اسمی آشکارساز  $50\%$  و تفکیک‌پذیری انرژی آن برای پرتوی گامای  $1332\text{ keV}$  حاصل از کبالت- $60$ ،  $4\text{ keV}$  است. آشکارساز در زاویه  $90^\circ$  نسبت به باریکه فرودی و با فاصله  $5/19\text{ cm}$  از مرکز نمونه قرار دارد. آشکارساز با استفاده از

<sup>۱</sup>Gamma-ray yield

در طیف پراش پرتو ایکس نمونه  $g-C_3N_4$  پیکری قوی در زاویه  $2\theta = 4/27^\circ$  مشاهده می‌شود که مربوط به دسته صفحات (۰۰۲) سیستم‌های آروماتیک است [۲۴، ۲۵]. فاصله بین صفحات در این نمونه با استفاده از رابطه براگ  $0.325 \text{ nm}$  به دست می‌آید که نشان می‌دهد این نمونه دارای ساختار شش‌وجهی است [۲۶]. در طیف پراش نمونه BCN نیز تنها قله (۰۰۲) مشاهده می‌شود. این قله در مقایسه با قله‌ای که در نمونه  $g-C_3N_4$  مشاهده شده به اندازه  $0.07^\circ$  به سمت زوایای کمتر جابجا شده است. این امر نشان می‌دهد که فاصله بین صفحات در نتیجه ورود بور به ساختار  $g-C_3N_4$  افزایش یافته است. بور دارای شعاع اتمی بزرگ‌تری نسبت به نیتروژن و کربن است، بنابراین وقتی با کربن و نیتروژن پیوند برقرار می‌کند فاصله بین لایه‌ها را افزایش می‌دهد. کاهش شدت قله (۰۰۲) در نمونه BCN نیز نشان می‌دهد که لایه‌های نیتريد کربن در نمونه BCN کاهش یافته است [۲۷، ۲۸].

ساختار شیمیایی نمونه‌های  $g-C_3N_4$  و BCN با استفاده از طیف FTIR نمونه‌ها که در شکل ۳ نشان داده شده است بررسی شد.

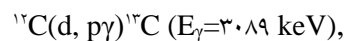
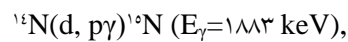
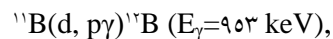


شکل (۳): طیف FTIR نمونه‌های رشد داده شده  $g-C_3N_4$  و

BCN

قله‌ای که در  $805 \text{ cm}^{-1}$  در طیف هر دو نمونه  $g-C_3N_4$  و BCN مشاهده می‌شود مربوط به ارتعاشات کششی حلقه‌های ۳-س-تری آزین است [۲۹]. قله‌هایی که در محدوده  $1640 \text{ cm}^{-1}$

در رابطه ۱ برای اندازه‌گیری غلظت بور، نیتروژن و کربن به ترتیب از واکنش‌های هسته‌ای

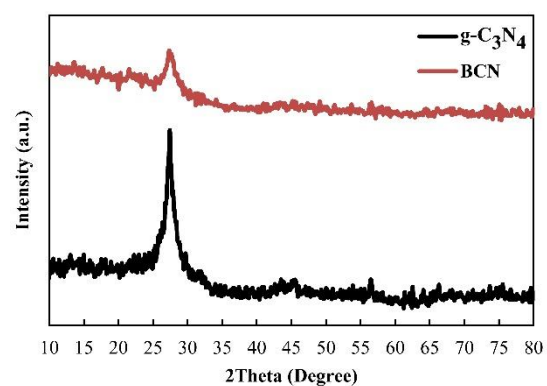


استفاده شد. داده‌های سطح مقطع این واکنش‌ها از کتابخانه داده هسته‌ای IBANDL استخراج شد. بهره پرتوهای گاما (سطح زیر قله پرتوهای گاما) و بار باریکه فرودی به ترتیب از ثبت هم‌زمان طیف‌های پرتوی گاما و پس‌پراکندگی دوترون‌ها به دست آمدند. دقت انرژی باریکه دوترون در حدود  $2 \text{ keV}$  است. با توجه به این‌که توابع تحریکی واکنش‌های هسته‌ای فوق در اطراف انرژی  $1490 \text{ keV}$  تقریباً مسطح است، خطا در مقدار انرژی باریکه فرودی خطای کمی بر نتایج اعمال می‌کند.

غلظت بور، نیتروژن و کربن در رابطه ۱ برای نمونه‌های  $g-C_3N_4$  و BCN با استفاده از کد ERYA تعیین شد.

### ۳. نتایج

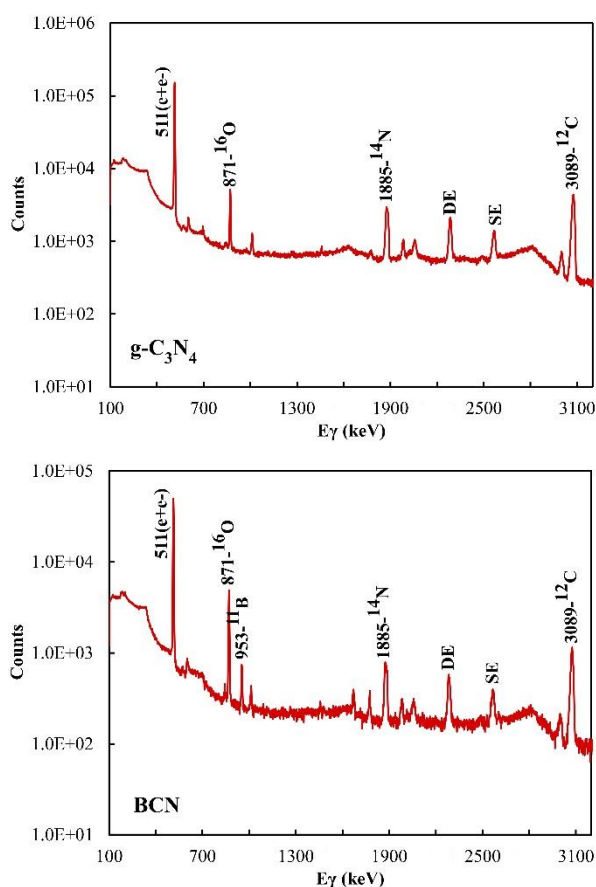
ویژگی ساختاری و اطلاعات کریستالوگرافی نمونه‌های سنتز شده با استفاده از پراش پرتو ایکس بررسی شد. شکل ۲ نتایج این مطالعه را نشان می‌دهد.



شکل (۲): طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌های رشد

داده شده  $g-C_3N_4$  و BCN

بار فرودی (۳٪) می‌باشند. همچنین خطاهای آماری مربوط به شمارش سطح زیر قله‌ها کمتر از ۲٪ درصد است.



شکل (۴): آنالیز گسیل پرتوی گاما القایی با دوترون بانرژی

۴۹۰ keV ابرای نمونه‌های g-C<sub>2</sub>N<sub>4</sub> و BCN.

جدول (۱): ترکیبات g-C<sub>2</sub>N<sub>4</sub> و BCN

نمونه	C (at. %)	N (at. %)	B (at. %)	O (at. %)
g-C <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	۳۹/۳±۰/۳	۵۵/۰±۴/۴	-	۶/۰±۰/۵
BCN	۳۷/۲±۰/۷	۴۵/۰±۳/۶	۶/۰±۵/۴	۱۷/۰±۱/۴

نسبت کربن و نیتروژن در هر دو نمونه تقریباً ۰/۷۱ است که نشان می‌دهد که ساختار g-C<sub>2</sub>N<sub>4</sub> تشکیل شده است و در نمونه BCN نیز با توجه به مقدار بور می‌توان نتیجه گرفت که این عنصر به صورت ناخالصی وارد ساختار g-C<sub>2</sub>N<sub>4</sub> شده است. وجود اکسیژن در ترکیب g-C<sub>2</sub>N<sub>4</sub> و BCN نیز قبلاً در مقالات

۱۲۰۰ هستند از ارتعاشات کششی باندهای C-N و N=C در هتروسایکل‌های آروماتیک سرچشمه گرفته‌اند [۳۱، ۳۰]. کشش صفحات sp<sup>2</sup> مربوط به باندهای B-N معمولاً در ۱۴۰۰ cm<sup>-1</sup> مشاهده می‌شود. این قله در طیف نمونه BCN هرچند به سختی ولی قابل مشاهده است [۱۳]. باند ارتعاشی که در ۲۱۵۴ cm<sup>-1</sup> در طیف هر دو نمونه مشاهده می‌شود نشان از حضور باندهای سه‌گانه کربن و نیتروژن به دلیل باز شدن زیر واحدهای S-تری آزین دارد [۳۲]. این قله در نمونه BCN به سمت عدد موج بزرگ‌تر جابجا شده و شدت آن کاهش یافته است. این امر نشان می‌دهد که باندهای C≡N کاهش یافته و بور در نمونه g-C<sub>2</sub>N<sub>4</sub> وارد شده است. قله پهنی که در محدوده عدد موج در ۳۰۰۰-۳۵۰۰ در طیف FTIR نمونه دیده می‌شود مربوط به گروه آمینی NH<sub>2</sub> و یا باندهای OH است [۱۸، ۳۳].

آنالیزهای پراش پرتو ایکس و FTIR نشان می‌دهند که نمونه‌های g-C<sub>2</sub>N<sub>4</sub> و BCN با ساختار درست رشد یافته‌اند. اکنون به بررسی غلظت عناصر تشکیل‌دهنده این مواد با استفاده از آنالیز گسیل پرتوگامای القایی با دوترون می‌پردازیم.

طیف‌های آنالیز DIGE نمونه‌های سنتز شده در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به شکل‌ها، پرتوهای گامای مشخصه هر عنصر، بدون هیچ تداخلی با سایر قله‌های گاما در طیف ثبتی قابل تشخیص می‌باشند. نتایج نشان می‌دهد که در نمونه g-C<sub>2</sub>N<sub>4</sub> عناصر کربن، نیتروژن و اکسیژن وجود دارد و در نمونه BCN علاوه بر این عناصر، بور نیز مشاهده می‌شود. در نتیجه آنالیز DIGE نیز ورود بور به ماتریس g-C<sub>2</sub>N<sub>4</sub> را تأیید می‌کند. جدول ۱ آنالیز کمی ترکیبات g-C<sub>2</sub>N<sub>4</sub> و BCN را نشان می‌دهد. میزان خطای سیستماتیک نتایج با تجمیع منابع خطاها با استفاده از معادله انتشار خطاها، بین ۸-۹ درصد تخمین زده شد. منابع خطاها شامل داده‌های سطح مقطع واکنش (۷-۵٪)، بازده مطلق آشکارساز گاما (۵٪)، توان توقف دوترون‌ها (۴٪) و میزان

شده است. غلظت عناصر تشکیل دهنده نمونه BCN با استفاده از آنالیز پیشنهادی DIGE با باریکه دوترون با انرژی keV ۱۴۹۰ به دست آمد. در این روش مقدار کربن، نیتروژن و بور همزمان اندازه گیری شد. نسبت کربن به نیتروژن و مقدار بور نشان داد که ساختار کربن و نیتروژن به صورت  $g-C_2N_4$  است و بور به صورت ناخالصی در لایه های نیتريد کربن وارد شده است و با کربن و نیتروژن پیوند برقرار کرده است. همچنین در این روش غلظت اکسیژن که طی فرایند رشد حرارتی وارد نمونه شده به طور همزمان با عناصر تشکیل دهنده نمونه BCN اندازه گیری شد. بنابراین روش توانمند DIGE که در این پژوهش پیشنهاد شد، می تواند جایگزین بسیار مناسبی برای سایر روش های متداول آنالیز کمی نمونه های BCN باشد.

گزارش شده است. هنگامی که از روش حرارتی برای رشد این نمونه استفاده می شود باند C-O در نمونه ها قابل مشاهده است. حضور ۱۷٪ ناخالصی اکسیژن در نمونه BCN سنتز شده نیز در مراجع [۱۲، ۳۴، ۳۵] نیز گزارش شده است.

#### ۴. نتیجه گیری

در این مقاله قابلیت آنالیز DIGE برای مشخصه یابی کمی سیستم های BCN مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور ابتدا نمونه  $g-C_2N_4$  سنتز شد و سپس عنصر بور به عنوان ناخالصی داخل ساختار نمونه وارد شد. آنالیزهای XRD و FTIR نشان دادند که نمونه از نظر ساختاری و پیوند شیمیایی درست سنتز

#### ۵. مراجع

۱. A. Jokar, O. Kakuee, M. Lamahi-Rachti. Measurement of deuteron induced gamma-ray emission differential cross sections on natCl from ۱,۰ to ۲,۰ MeV. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. B: Beam Interactions with Materials Atoms ۳۷۷ (۲۰۱۶) ۳۷-۴۲.
۲. V. Manteigas, J. Cruz, M. Fonseca, A. Jesus. ERYA-Profiling: A code for quantitative PIGE analysis of in-depth heterogeneous samples. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. B: Beam Interactions with Materials Atoms ۵۰۲ (۲۰۲۱) ۱۴۲-۱۴۹.
۳. A. Lagoyannis, K. Preketes-Sigalas, M. Axiotis, V. Foteinou, S. Harissopulos, M. Kokkoris, P. Misaelides, V. Paneta, N. Patronis. Study of the  $^{10}B(p,\alpha\gamma)^{7}Be$  and  $^{10}B(p,p'\gamma)^{10}B$  reactions for PIGE purposes. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. B: Beam Interactions with Materials Atoms ۳۴۲ (۲۰۱۵) ۲۷۱-۲۷۶.
۴. R. Mateus, A. Jesus, J. Ribeiro. A code for quantitative analysis of light elements in thick samples by PIGE. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. B: Beam Interactions with Materials Atoms ۲۲۹(۲) (۲۰۰۵) ۳۰۲-۳۰۸.
۵. Y. Sunitha, S. Kumar.  $^{10}B/^{11}B$  isotopic ratio and atomic composition of boron carbide: determination by proton induced  $\gamma$ -ray emission and proton elastic backscattering spectrometry. J. Appl. Radiat. Isoto. ۱۲۸ (۲۰۱۷) ۲۸-۳۵.
۶. A. Jokar, O. Kakuee, V. Fathollahi, M. Lamahi-Rachti, N. Sharifzadeh. Measurement of deuteron induced gamma-ray emission cross sections on nitrogen for analytical applications. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. B: Beam Interactions with Materials Atoms ۴۳۱ (۲۰۱۸) ۲۵-۳۰.
۷. Á. Kiss, I. Biron, T. Calligaro, J. Salomon. Thick target yields of deuteron induced gamma-ray emission from light elements. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. B: Beam Interactions with Materials Atoms ۸۵(۱-۴) (۱۹۹۴) ۱۱۸-۱۲۲.
۸. Z. Elekes, A. Kiss, I. Biron, T. Calligaro, J. Salomon, Thick target  $\gamma$ -ray yields for light elements measured in the deuteron energy interval of ۰,۷-۳,۴ MeV. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. B: Beam Interactions with Materials Atoms ۱۶۸(۳)

- (۲۰۰۰) ۳۰۵-۳۲۰.
۹. K. Gopalakrishnan, K. Moses, A. Govindaraj, C. Rao. Supercapacitors based on nitrogen-doped reduced graphene oxide and borocarbonitrides. *Solid state commun.* ۱۷۵ (۲۰۱۳) ۴۳-۵۰.
  ۱۰. V. S. Sulyaeva, Y. M. Rumyantsev, V. G. Kesler, M. L. Kosinova. Synthesis and optical properties of  $BC_xN_y$  films deposited from N-triethylborazine and hydrogen mixture. *Thin Solid Films* ۵۸۱ (۲۰۱۵) ۵۹-۶۴.
  ۱۱. J. Caicedo, H. Caicedo, W. Aperador. TiN [BCN/BN] n/c-BN system improves the surface properties of machining tools used in industrial applications. *Int. J. Adv. Manufacturing Tech.* ۷۷ (۵) (۲۰۱۵) ۸۱۹-۸۳۰.
  ۱۲. Y. Wang, Y. Li, J. Zhao, J. Wang, Z. Li. g-C $_3$ N $_4$ /B doped g-C $_3$ N $_4$  quantum dots heterojunction photocatalysts for hydrogen evolution under visible light. *Int. J. Hydrogen Energy* ۴۴ (۲) (۲۰۱۹) ۶۱۸-۶۲۸.
  ۱۳. S. Wang, G. Wang, T. Wu, Y. Zhang, F. Zhan, Y. Wang, J. Wang, Y. Fu, J. Qiu. BCN nanosheets templated by gC $_3$ N $_4$  for high performance capacitive deionization. *J. Materials Chem. A* ۶ (۳۰) (۲۰۱۸) ۱۴۶۴۴-۱۴۶۵۰.
  ۱۴. W. Lei, S. Qin, D. Liu, D. Portehault, Z. Liu, Y. Chen. Large scale boron carbon nitride nanosheets with enhanced lithium storage capabilities. *Chem. Commun.* ۴۹ (۴) (۲۰۱۳) ۳۵۲-۳۵۴.
  ۱۵. V. Linss, I. Hermann, N. Schwarzer, U. Kreissig, F. Richter. Mechanical properties of thin films in the ternary triangle B-C-N. *Surface Coatings Tech.* ۱۶۳ (۲۰۰۳) ۲۲۰-۲۲۶.
  ۱۶. Z. Lin, X. Wang. Nanostructure engineering and doping of conjugated carbon nitride semiconductors for hydrogen photosynthesis. *Angewandte Chemie* ۱۲۵ (۶) (۲۰۱۳) ۱۷۷۹-۱۷۸۲.
  ۱۷. P. Chen, P. Xing, Z. Chen, H. Lin, Y. He. Rapid and energy-efficient preparation of boron doped g-C $_3$ N $_4$  with excellent performance in photocatalytic H $_2$ -evolution. *Int. J. Hydrogen Energy* ۴۳ (۴۳) (۲۰۱۸) ۱۹۹۸۴-۱۹۹۸۹.
  ۱۸. P. -C. Tsai, The deposition and characterization of BCN films by cathodic arc plasma evaporation. *Surface Coatings Tech.* ۲۰۱ (۹-۱۱) (۲۰۰۷) ۵۱۰۸-۵۱۱۳.
  ۱۹. R. Groarke, R. K. Vijayaraghavan, D. Powell, A. Rennie, D. Brabazon. Powder characterization—methods, standards, and state of the art. *Fundamentals of Laser Powder Bed Fusion of Metals* (۲۰۲۱) ۴۹۱-۵۲۷.
  ۲۰. T. Kolber, K. Piplits, S. Dreer, E. Mersdorf, R. Haubner, H. Hutter. SIMS: a capable method for BCN quantification. *Appl. Surface Sci.* ۱۶۷ (۱-۲) (۲۰۰۰) ۷۹-۸۸.
  ۲۱. J. Debrun. The role of charged particle activation for materials analysis. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* ۲۶ (۲) (۱۹۷۹) ۲۲۲۹-۲۲۳۵.
  ۲۲. M. Mayer. SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA. *AIP Conf. Proc. AIP*, ۱۹۹۹, pp. ۵۴۱-۵۴۴.
  ۲۳. Y. Wang, M. A. Nastasi, Handbook of modern ion beam materials analysis. Materials Research Society Warrendale, Pennsylvania, ۲۰۰۹.
  ۲۴. Y. Hong, C. Li, G. Zhang, Y. Meng, B. Yin, Y. Zhao, W. Shi. Efficient and stable Nb $_2$ O $_5$  modified g-C $_3$ N $_4$  photocatalyst for removal of antibiotic pollutant. *Chem. Eng. J.* ۲۹۹ (۲۰۱۶) ۷۴-۸۴.
  ۲۵. T. S. Bui, P. Bansal, B. -K. Lee, T. Mahvelati-Shamsabadi, T. Soltani. Facile fabrication of novel Ba-doped g-C $_3$ N $_4$  photocatalyst with remarkably enhanced photocatalytic activity towards tetracycline elimination under visible-light irradiation. *Appl. Surface Sci.* ۵۰۶ (۲۰۲۰) ۱۴۴۱۸۴.
  ۲۶. A. Shawky, S. M. Albukhari, M. Amin, Z. Zaki. Materials, Mesoporous V $_2$ O $_5$ /g-C $_3$ N $_4$  nanocomposites for promoted mercury (II) ions reduction under visible light. *J. Inorg. Org. Poly.* ۳۱ (۱۱) (۲۰۲۱) ۴۲۰۹-۴۲۲۱.
  ۲۷. N. Sagara, S. Kamimura, T. Tsubota, T. Ohno. Photoelectrochemical CO $_2$  reduction by a p-type boron-doped g-C $_3$ N $_4$  electrode under visible light. *Appl. Catalysis B: Environmental* ۱۹۲ (۲۰۱۶) ۱۹۳-۱۹۸.



۲۸. E. B. Azimi, A. Badiei, M. Jafari, A. B. Dehkordi, J. B. Ghasemi, G. M. Ziarani. Boron-doped graphitic carbon nitride as a novel fluorescent probe for mercury (ii) and iron (iii): A circuit logic gate mimic. *New J. Chem.* ۴۳ (۳۰) (۲۰۱۹) ۱۲۰۸۷-۱۲۰۹۳.
۲۹. N. A. Mohamed, J. Safaei, A. F. Ismail, M. F. M. Noh, N. A. Arzaee, N. N. Mansor, M. A. Ibrahim, N. A. Ludin, J. S. Sagu, M. A. M. J. J. O. A. Teridi. Fabrication of exfoliated graphitic carbon nitride, (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) thin film by methanolic dispersion. *J. Alloys Compounds* ۸۱۸ (۲۰۲۰) ۱۵۲۹۱۶.
۳۰. B. Yan, G. Yang. Enhancing electron density of bulk g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> through phosphorus doping for promoting photocatalytic hydrogen evolution reaction. *Appl. Surface Sci.* ۵۷۰ (۲۰۲۱) ۱۵۱۱۸۶.
۳۱. D. H. Kim, E. Byon, S. Lee, J. -K. Kim, H. Ruh. Characterization of ternary boron carbon nitride films synthesized by RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films* ۴۴۷ (۲۰۰۴) ۱۹۲-۱۹۶.
۳۲. G. Liu, G. Zhao, W. Zhou, Y. Liu, H. Pang, H. Zhang, D. Hao, X. Meng, P. Li, T. Kako. In situ bond modulation of graphitic carbon nitride to construct p-n homojunctions for enhanced photocatalytic hydrogen production, *Adv. Functional Materials* ۲۶ (۳۷) (۲۰۱۶) ۶۸۲۲-۶۸۲۹.
۳۳. B. Zhu, P. Xia, W. Ho, J. Yu. Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Appl. Surface Sci.* ۳۴۴ (۲۰۱۵) ۱۸۸-۱۹۵.
۳۴. N. Lei, J. Li, Q. Song, Z. Liang, Construction of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BCN two-dimensional heterojunction photoanode for enhanced photoelectrochemical water splitting. *Int. J. Hydrogen Energy* ۴۴ (۲۱) (۲۰۱۹) ۱۰۴۹۸-۱۰۵۰۷.
۳۵. J. Li, N. Lei, H. Hao, J. Zhou. A series of BCN nanosheets with enhanced photoelectrochemical performances. *Chem. Phys. Letters* ۶۷۲ (۲۰۱۷) ۹۹-۱۰۴.