

رشد و بررسی خواص نوری نانو ساختارهای خالص اکسید روی و آلاییده شده با نقره

به روش سل-ژل

سارا خسروی گندمانی^۱، رامین یوسفی^{۲*} و فرید جمالی شینی^۳

^۱دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، گروه فیزیک، فارس، ایران
^۲دانشگاه آزاد اسلامی، واحد مسجدسلیمان، گروه فیزیک، مسجدسلیمان، ایران
^۳دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهواز، گروه فیزیک، اهواز، ایران

تاریخ دریافت: ۹۲/۰۱/۱۹

تاریخ تصحیح: ۹۱/۰۲/۳۰

تاریخ پذیرش: ۹۱/۰۳/۱۸

چکیده:

در این تحقیق نانوذرات اکسیدروی خالص و آلاییده با میزان های ۲٪، ۴٪ و ۶٪ با نقره به وسیله روش سل-ژل در محیطی ژلاتینی تهیه شدند. در این فرآیند، ژلاتین به عنوان یک عامل پلیمریزاسیون مورد استفاده قرار گرفت. از نیترات روی و نیترات نقره به عنوان مواد اولیه واکنش استفاده شد. پس از تهیه نانوذرات خالص و آلاییده با نقره، ساختار و ماهیت آن‌ها با استفاده از آنالیز پراش پرتو X بررسی شد و ریخت‌شناسی نمونه‌ها بوسیله TEM مورد ارزیابی قرار گرفت. خواص نوری نمونه‌ها با به کارگیری طیف سنجی های UV-Visible و فتو لومینسانس (PL) مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج XRD ساختار شش گوش (وورتسایت) محصولات و وارد شدن یون های نقره در میان شبکه ZnO را نشان می‌دهد. همچنین، نتایج UV-Visible نشان دادند که خواص نوری نانوذرات اکسیدروی خالص بهتر از نمونه هایی است که تحت تاثیر آرایش نقره قرار گرفتند. علاوه بر این نتایج مطالعات نوری نشان داد که گاف انرژی نانو ذرات اکسید روی بواسطه وجود نقره افزایش یافته است.

واژگان کلیدی: نانوذرات، اکسیدروی، سل-ژل، آرایش نقره، خواص نوری

۱- مقدمه:

اکسید روی نیمرسانایی با گاف نواری بسیار بزرگ (۳/۳۷ الکترون ولت) در دمای اتاق است. چنین گاف نواری بزرگی باعث می‌شود که نانوساختارهای اکسید روی بهترین کاندیدا برای ساخت ادوات نوری در محدوده فرابنفش باشند. اکسید روی ذاتاً یک نیمرسانا از نوع n می‌باشد. این ویژگی اکسید روی، کاربرد آن را به عنوان یک نیمرسانا محدود می‌کند در نتیجه به دست آوردن نوع p این ماده و اتصال آن به نوع n می‌تواند منجر به ساخت وسایل الکترونیکی در ابعاد نانو شود. معمولاً از عناصر گروه اول و پنجم جدول تناوبی به عنوان ناخالصی های پذیرنده در ساخت نوع p نانو ساختارهای اکسید روی استفاده می‌شود. اخیراً یوسفی و همکارانش با استفاده از روش سل-ژل، نانوذرات اکسیدروی را با عناصر گروه اول آلاییده اند [۱]. اما نقره از گروه عناصر واسطه نیز قادر است به عنوان ناخالصی پذیرنده در ساختار اکسید روی به کار رود و اکسید روی را به نوع p تبدیل کند. همچنین اخیراً رنجان و همکارانش با استفاده از روش احتراق به کمک امواج میکروویو پایداری نقص های ذاتی را در دماهای بالا در نانوذرات اکسیدروی به وسیله تغییر شکل بلوری Ag مورد بررسی قرار دادند [۲]. هی و همکاران با استفاده از یک روش آزمایشگاهی، انتقال قطبشی و خاصیت مغناطیسی اکسیدروی آلاییده شده با نقره را مورد بررسی قرار دادند [۳]. شعبی عباس زبیدی و همکاران با استفاده از یک روش هیدروترمال آسان در دمای پایین، رشد و ویژگی‌های نانوجل‌های اکسیدروی آلاییده با

نقره را برای کاربرد سنسور شیمیایی فنیل هیدرازین با حساسیت بسیار بالا مورد بررسی قرار دادند [۴]. علاوه بر این، چاهان و همکارانش با استفاده از روش شیمیایی هم رسوبی یک مطالعه ی فوتوکاتالیستی بر روی ترکیب شدن نانوذرات اکسیدروی آلاییده شده با نقره پرداختند [۵]. ان گویان و همکاران به آماده سازی و توصیف نانو ساختارهای اکسیدروی آلاییده شده با نقره پرداختند. در این کار نانوذرات نقره بر روی سطح نانومیله های اکسیدروی (که به روش هیدروترمال ساخته شد) با استفاده از یک ساده سازی فوتوشیمیایی تحت پرتوافکنی UV ته نشین شد [۶].

با تمامی مطالعات ذکر شده، تاکنون اثرات آلاینده های مختلف نقره بر روی ساختار بلوری و نوری اکسیدروی انجام نشده است. در این کار روش سل-ژل به عنوان روشی ارزان و کارآمد که قادر است آلاینده را با یکنواختی در نانو ساختارهای نیم رسانایی مانند اکسید روی ایجاد کند، مورد استفاده قرار گرفته است. در نهایت اثرات این آلاینده بر خواص نوری نانو ساختارهای اکسیدروی مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲- روش تجربی:

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده:

نیترات روی شش آبه با جرم مولکولی $297/47 \text{ g.mol}^{-1}$ و نیترات نقره با جرم مولکولی $169/87 \text{ g.mol}^{-1}$ ساخت شرکت Merck، ژلاتین و آب مقطر برای تهیه نانوذرات مورد نظر مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- دستگاه ها:

کلیه مطالعات ریخت شناسی بروی نمونه با استفاده میکروسکوپ الکترونی عبوری (LEO-906E)، آزمون پراش پرتو ایکس با دستگاه Siemens D5000 با اشعه ای دارای طول موج $(\lambda=1/5406 \text{ \AA})$ در محدوده $2\theta (80-20^\circ)$ ، آزمون نورتابناکی (PL) با دستگاه Jobin Yvon Horiba HR 800 UV با طول موج تحریک 320 nm و آنالیز UV-Vis با دستگاه Perkin-Elmer، Lambda-25 صورت گرفت.

۲-۳- روش تهیه نانو ساختارهای اکسیدروی خالص و آلاییده با میزان های مختلفی از نقره:

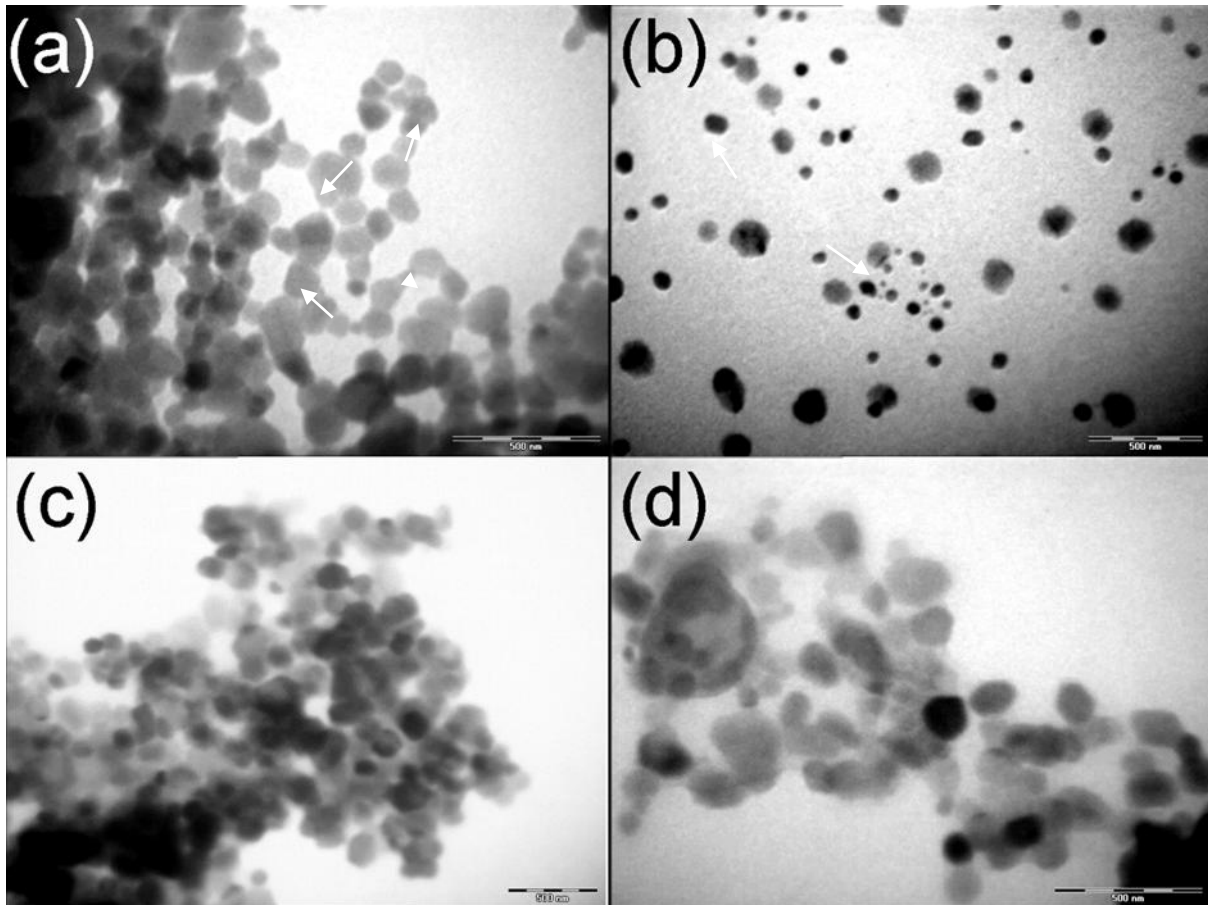
برای تهیه ۲ g نانوذرات ZnO ابتدا محلول ژلاتین در دمای 60°C تهیه شد. پس از آن به میزان لازم نیترات روی در مقدار کمی از آب مقطر حل و به محلول ژلاتین اضافه شد. سپس این دو محلول در دمای 80°C با هم ترکیب شده تا یک ژل عسل مانندی به دست آید. در نهایت ژل حاصله در دمای 550°C به مدت ۵/۵ ساعت با نرخ 5°C/min در کوره کلسینه شد. برای تهیه ۲g نانوذرات ZnO:Ag با میزان های ناخالصی ۰.۲٪، ۰.۴٪ و ۰.۶٪ Ag، با توجه به میزان ناخالصی مقدار ژلاتین و نیترات های فلزی اندازه گیری می شود، به این صورت که نیترات های فلزی جداگانه در مقدار کمی آب مقطر حل می شوند و به محلول ژلاتین اضافه می شوند. در ادامه نیز مانند آنچه که برای نمونه خالص گفته شد، عمل شد.

۳- نتایج و بحث:

۳-۱- نتایج تصویر برداری توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری:

شکل ۱ نتایج حاصل از آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) را برای نمونه های اکسیدروی خالص و آلاییده با میزان های مختلف ناخالصی نشان می دهد. با توجه به تصاویر TEM، بیشتر نمونه ها دارای اشکال کروی و یا شش گوش هستند. اندازه

میانگین ذرات اکسیدروی خالص در بازه بین ۹۰-۴۰ nm تخمین زده شد. افزایش غلظت نقره تاثیر کمی بر روی اندازه ذرات اکسیدروی می گذارد و با افزایش میزان ناخالصی اندازه ذرات نسبت به اکسیدروی خالص کاهش می یابد.

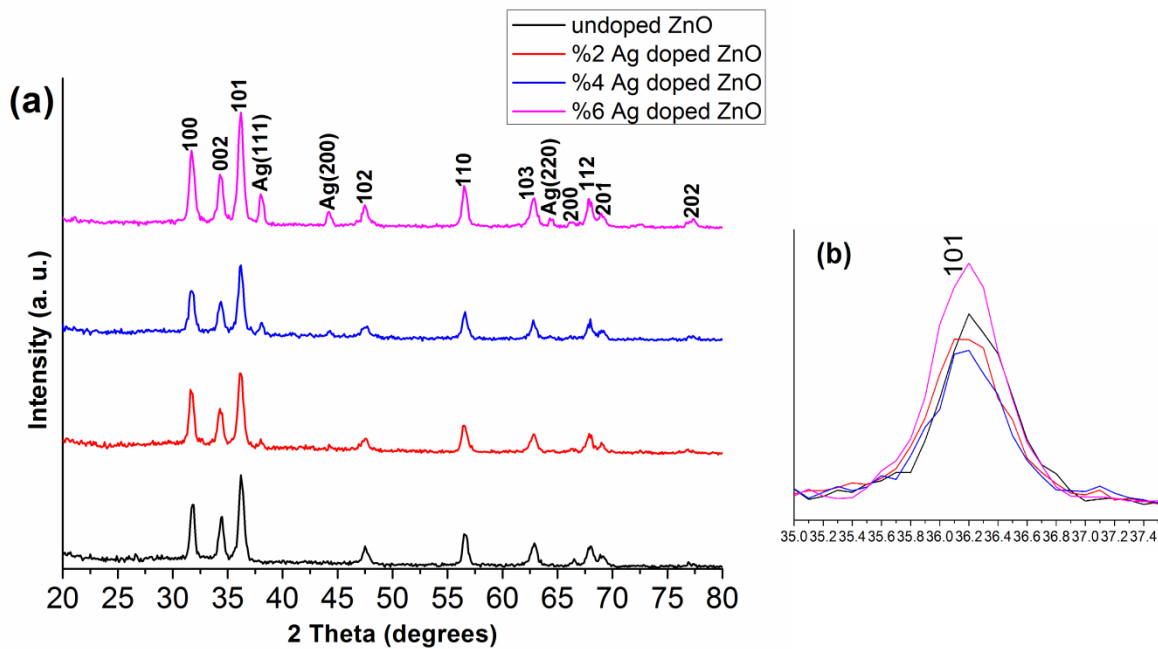


شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM): شکل (a) مربوط می شود به نانوذرات اکسیدروی خالص، (b) نانوذرات اکسیدروی آلاینده با ۲٪ از نقره، (c) نانوذرات آلاینده با ۴٪ از نقره، (d) نانوذرات آلاینده با ۶٪ از نقره

۳-۲- نتایج آنالیز پراش پرتو X:

شکل ۲ الگوی پراش پرتو X را برای نمونه های اکسیدروی خالص و آلاینده با میزان های مختلف از نقره (۲٪، ۴٪ و ۶٪) نشان می دهد. الگوها نشان دهنده ساختار وورتسایت و شش گوش هستند. الگوهای XRD نشان می دهند که به جز ZnO و Ag هیچ فاز واکنشی دیگری وجود ندارد و همه نمونه ها بلوری بوده و فاز شش وجهی به خود گرفته اند. با این وجود نمونه های آلاینده با Ag برخی قله های افزایشی را به صورت فاز مکعبی مرکز سطحی Ag فلزی (fcc) نشان دادند. ظهور قله های Ag در الگوهای پراش بر شکل گیری توده های نقره بلوری در نانوذرات تاکید دارد [۶]. هنگامی که عناصر آلاینده با شعاع یونی بزرگ تر از Zn^{2+} در نقاط جانشینی شبکه بلوری اکسیدروی جایگزین می شوند، عموماً جابجایی در قله های طیف XRD مشاهده می شود که این موضوع در شکل (b) (۲) نشان داده شده است. با توجه به اینکه یون Ag^+ اندازه یونی بزرگ تری ($1/22 \text{ \AA}$) نسبت به یون Zn^{2+} دارد ($0/74 \text{ \AA}$) دارد، پس جابجایی در موقعیت قله های XRD اشاره به این دارد که تعدادی

از یون های Ag مکان هایی را درون شبکه اکسیدروی اشغال کرده اند. این امر از آنجا امکان پذیر است که Ag به عنوان یک آلاییده پذیرنده می تواند مکان های میان شبکه ای و جانشینی یون روی را اشغال کند. اندازه ریز بلورک ها برای نمونه ها با استفاده از رابطه شرر $D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta}$ محاسبه شد. در این فرمول D اندازه ی دانه های بلورین، λ طول موج اشعه ایکس، β پهنای قله ی بیشینه در نصف ارتفاع و θ زاویه ی موقعیت قله می باشد، بر این اساس اندازه بلورکها به ترتیب ۱۷/۷۴۶۲، ۱۷/۷۴۲۶، ۱۷/۷۴۴۰ و ۱۷/۷۴۳۱ nm برای اکسیدروی خالص، اکسیدروی آلاییده با میزان ناخالصی ۰.۲٪، ۰.۴٪ و ۰.۶٪ از نقره محاسبه شد.

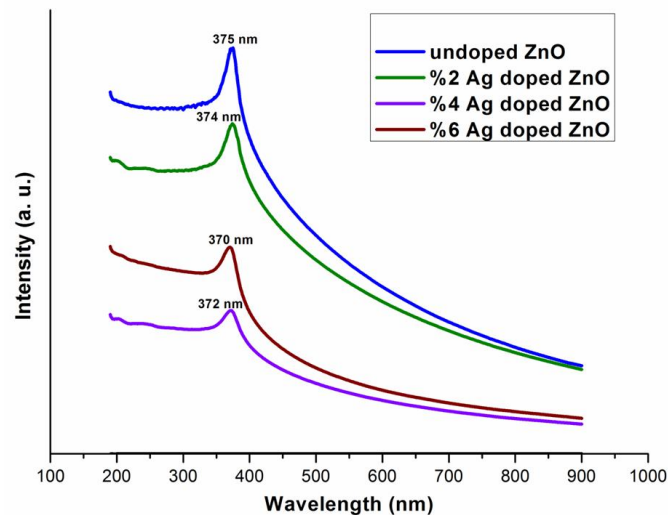


شکل ۲. (a) نتایج XRD برای نانوذرات اکسیدروی خالص و آلاییده با میزان های ۰.۲٪، ۰.۴٪ و ۰.۶٪ از نقره، (b) جابه جایی در قله (۱۰۱)

۳-۳- بررسی خواص نوری:

۳-۳-۱- نتایج UV-Visible:

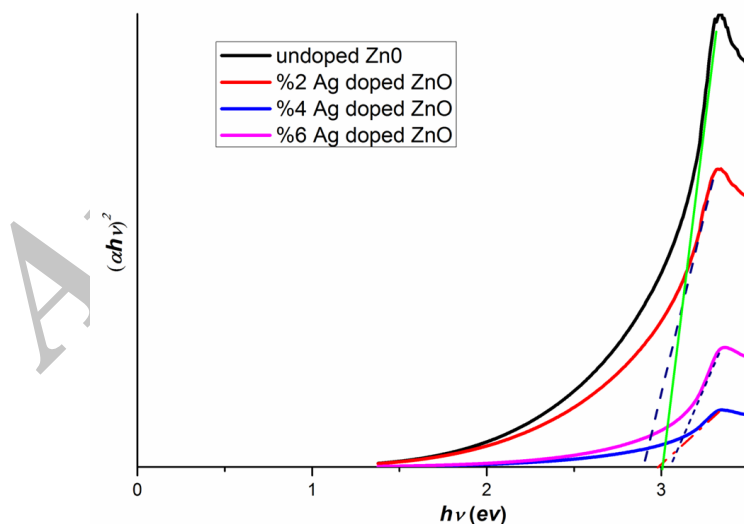
شکل ۳ نتایج حاصل از طیف سنجی UV-Visible نمونه های اکسیدروی خالص و آلاییده با میزان های مختلف از نقره را نشان می دهد. قله جذب تمامی نمونه های آلاییده نسبت به قله جذب نمونه خالص که در ۳۷۵ nm واقع شده است با افزایش میزان ناخالصی به سمت طول موج های کوتاهتر جابجا شده است که اصطلاحاً گفته می شود جابجایی آبی دارد و می تواند دلیلی بر کوچکتر شدن اندازه ذرات باشد. این جابجایی آبی در قله جذب نمونه های آلاییده را می توان با اثر بورشتین- ماس نیز توضیح داد. بر این اساس، با افزایش غلظت حامل ها در نمونه های آلایش یافته با فلز واسطه، گذارهای کم انرژی کاهش می یابد و گاف نواری نمونه های آلاییده افزایش می یابد.



شکل ۳. نتایج UV-Visible نانوذرات اکسیدروی خالص و آلاینده با میزان های ۲٪، ۴٪ و ۶٪ از نقره

۳-۳-۲- محاسبه گاف نواری نوری:

گاف نواری نوری نانوذرات را می توان با استفاده از رابطه تاک، $\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n$ ، محاسبه کرد. برون یابی ناحیه خطی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ در محور قائم و انرژی فوتون ($h\nu$) در محور افق، مقدار گاف نواری نوری (E_g) را به دست می دهد [۸،۷]. این نمودار برای نمونه های اکسیدروی خالص و آلاینده با میزان های مختلف از نقره در شکل ۴ ارائه شده است. گاف- نواری نوری نمونه های اکسیدروی خالص و آلاینده با میزان های ۲٪، ۴٪ و ۶٪ از نقره بدست آمده از رابطه Tauc به ترتیب ۳، ۲/۸۹، ۲/۹۸ و ۳/۰۵ eV می باشد.

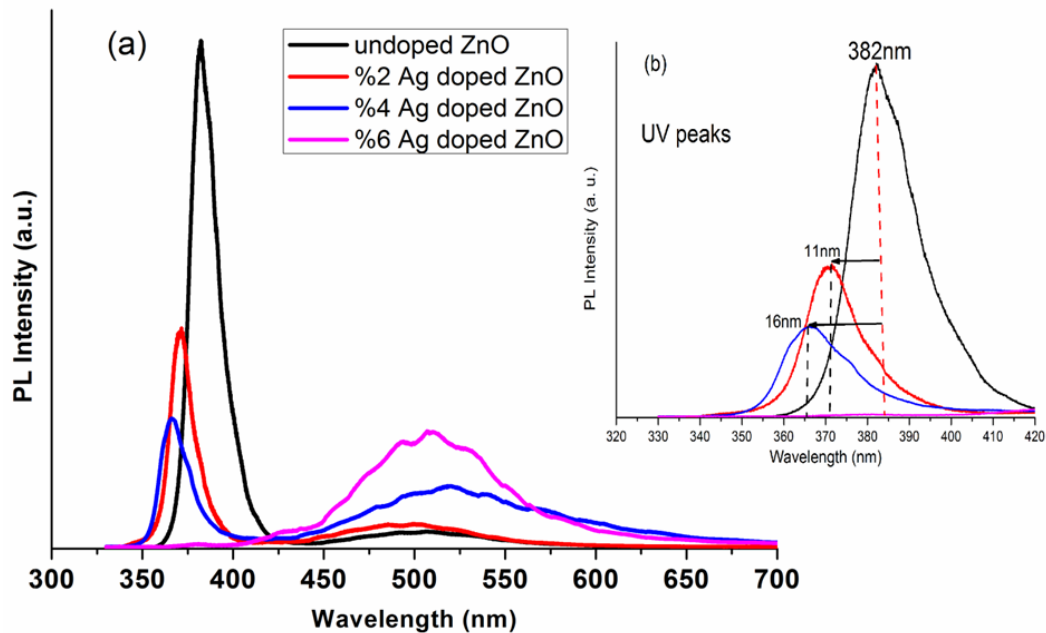


شکل ۴. محاسبه گاف نواری نوری نمونه های اکسیدروی خالص و آلاینده با میزان های ۲٪، ۴٪ و ۶٪ از نقره

۳-۳-۳- بررسی نتایج نورتابناکی:

شکل ۵(a) طیف PL مربوط به نمونه های اکسیدروی خالص و آلاینده با میزان های مختلف از نقره را نشان می دهد. همه طیف ها قله هایی در محدوده فرابنفش و مرئی دارند. نشر UV، شکل ۵(b)، حدود ۳۸۲ nm برای اکسیدروی خالص و ۳۶۶، ۳۷۱ و ۳۷۸ nm به ترتیب برای نمونه های ۲٪، ۴٪ و ۶٪ وجود دارد. از آنجایی که نقره به عنوان یک جذب کننده

اکسیژن، سریع تر از روی عمل می کند و اینکه نقره به عنوان یک فاز اضافی در ساختار XRD مشاهده شد، انتظار می رفت که قله ناحیه مرئی طیف PL نانوساختارهای آلاینده شده با نقره افزایش چشمگیری یابد که در طیف های PL این موضوع مشاهده می شود. نشر UV مربوط به اکسیدروی خالص معمولاً مربوط به بازترکیب تابشی اکسیتون های آزاد است که نشر لبه نوری نزدیک (NBE) نیز نامیده می شود و به نوعی بیانگر میزان گاف نوری نیم رسانا نیز می باشد [۹،۱۰]. با استفاده از رابطه $E_g = \frac{hc}{\lambda}$ گاف نوری نمونه های اکسیدروی خالص و آلاینده با میزان های متفاوت از نقره در جدول ۱ آورده شده است.



شکل ۵. (a) طیف PL نمونه های اکسیدروی خالص و آلاینده شده با میزان های مختلف از نقره، (b) نشر UV نمونه های اکسیدروی خالص و آلاینده با میزان های مختلف از نقره

جدول ۱. گاف نوری نمونه های خالص و آلاینده با میزان های متفاوت از نقره

FWHM(nm)	UV/DLE	گاف نوری (eV)	ترکیب
۱۵	۳۲/۶۹	۳/۲۴	ZnO
۱۴	۹/۵۴	۳/۳۴	Zn _{0.98} Ag _{0.02} O
۱۹	۲/۱۰	۳/۳۸	Zn _{0.96} Ag _{0.04} O
۵۰	۰/۰۲	۳/۲۷	Zn _{0.94} Ag _{0.06} O

با توجه به طیف PL می توان گفت نمونه های آلاینده شده در مقایسه با نمونه خالص یک جابجایی آبی دارند که نشان دهنده پهن تر شدن گاف نوری این نمونه ها نسبت به نمونه خالص می باشد. نتایج بدست آمده با کارهای قبلی توافقی خوبی دارد [۹-۱۲]. در طیف PL، نوارهای نشر سبز (GE) (۵۱۹-۵۰۰ nm) وجود دارند. نشر سبز مربوط به انتقال الکترون از جای خالی اکسیژن به اکسیژن میان شبکه ای یا انتقال الکترون بین روی میان شبکه ای و اکسیژن میان شبکه ای و یا گذار از نوار هدایت به مکان هایی که اکسیژن بجای روی قرار گرفته است، می باشد [۹]. شدت نشر UV در دمای اتاق مربوط به تغییر غلظت الکترون است، در حالی که شدت نشر مرئی به چگالی نواقص ذاتی در نمونه ها بستگی دارد. بنابراین با توجه به شدت بیشتر نشر

UV، نسبت به شدت نشر مرئی در نمونه خالص در مقایسه با نمونه‌های آلیش یافته با نقره، در نمونه خالص غلظت الکترون بیش‌تر و چگالی کم‌تر نواقص از نمونه‌های آلییده است. نسبت شدت باند $\frac{UV}{DLE}$ یکی از مهم‌ترین عواملی است که برای بررسی کیفیت نوری نمونه‌ها به کار می‌رود [۱۰]. طبق نتایجی که برای این نسبت در جدول فوق ارائه شده، مشاهده می‌شود که با افزایش ناخالصی این مقدار کاهش می‌یابد که این موضوع دلالت بر کاهش کیفیت بلورینگی نمونه‌ها دارد. نصف پهنای قله بیشینه UV (FWHM) نیز می‌تواند معیار دیگری برای برآورد کیفیت محصولات به دست آمده باشد. به طوری که کوچکتر بودن این پارامتر بیانگر کیفیت نوری بالای محصول است [۱۰]. بر اساس جدول ارائه شده، نانوذرات اکسیدروی خالص از کیفیت نوری بالاتری برخوردار هستند.

۴- نتیجه گیری:

نانوذرات خالص و آلییده شده با نقره اکسیدروی با درصد‌های مختلفی از نقره به روش سل-ژل رشد داده شدند. مشاهدات نتایج TEM نشان داد که، نانوذرات اکسیدروی آلییده با نقره در این کار دارای اندازه‌ای کوچکتر از نمونه خالص هستند. نتایج الگوهای پراش XRD نشان دادند که یون نقره توانست در ساختار بلور اکسیدروی نفوذ کند. مطالعات نوری نانوذرات نشان داد که، گاف نواری نانو ساختارهای آلییده شده با نقره نسبت به نمونه خالص بزرگتر شده است. همچنین این مطالعات نشان دادند که کیفیت نوری نانوذرات اکسیدروی بواسطه وجود نقره کاهش یافته است.

۵- مراجع:

- [1] R. Yousefi, A. K. Zak, F. Jamali-Sheini, *Ceramics International*, **39** (2013) 1371-1377.
- [2] S. Ranjan, K. Ganguly, K. Mishra, T. Mishra, M. Ningthoujam, R. S. Roy, S. K. Pathak, L. C., *Journal of Colloid and Interface Science*, **366** (2012) 8.
- [3] M. He, Y. F. Tian, D. Springer, I. A. Putra, G. Z. Xing, et al, *Appl. Phys, Lett* **99** (2011) 222511.
- [4] Ahmed. A. Ibrahim, G.N. Dar, Shabi. A. Zaidia, A. Umara, M. Abaker, H. Bouzid, S. Baskoutas, *Talanta*, **93** (2012) 257.
- [5] R. Chauhan, A. Kumar, R. Chaudhary, *J Sol-Gel Sci Technol*, **63** (2012) 5463.
- [6] Nguyen Van Nghia, Tran Nam Trung, Nguyen Tu, N. Doan Minh Thuy, *Journal of Synthesis Theory and Applications*, **1** (2012) 18.
- [7] R. Bhargava, P. K. Sharma, A. K. Chawla, S. Kumar, R. Chandra, A. C. Pandey, N. Kumar, *Materials Chemistry and Physics*, **125** (2011) 664.
- [8] C. Ton-Thata, M. Foley, M. R. Phillips, T. Tsuzuki, Z. Smith, *Journal of Alloys and Compounds*, **522** (2012) 114.
- [9] A. B. Djuris'ic, Y. H. Leung, *small*, **2**, No. **8-9** (2006) 944.
- [10] R. Yousefi, PhD thesis, Dept of physics, Faculty of Science, University of Malaya, Kuala Lumpur, (2010).
- [11] N. S. Sabri, A. K. Yahya, M. K. Talari, *Journal of Luminescence*, **132** (2012) 1735.
- [12] L. N. Tong, Y. C. Wang, X. M. He, H. B. Han, A. L. Xia, J. L. Hu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **324** (2012) 1795.