بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی

بررسی خواص فوتولومینسانس و اکسیتونی نانو ذرات اکسید روی

المیرا صولتی، داود درانیان

آزمایشگاه لیزر، مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

چکیده - نانوذرات اکسید روی به روش کند و سوز لیزر با استفاده از ورق فلز روی در آب مقطر سنتز شد. در این مقاله، اثر انرژی پالس و طول موج لیزر بر روی خصوصیات نانوذرات اکسید روی مورد بررسی قرار گرفته است. تجزیه و تحلیل میکروسکوپ الکترون عبوری تایید کرد که توزیع اندازه نانوذرات اکسید روی با افزایش انرژی پالس لیزر کاهش یافته است. طیف فتولومینسانس نانوذرات اکسید روی، انتشار بنفش همراه با انتشار در باند آبی و سبز را نشان می دهد. انتشار *UV* با شدت زیاد نشان می دهد که نانوساختار اکسید روی دارای نقص کمی است.

کلید واژه- طیف فتولومینسانس، کند و سوز لیزر، نانوذرات اکسید روی.

Investigation of excitonic and photoluminescence properties of ZnO nanoparticles

Elmira Solati, Davoud Dorranian

Laser Lab., Plasma Physics Research Center, Science and Research Branch, Islamic Azad University,Tehran

Abstract- Zinc oxide nanoparticles were synthesized using pulsed laser ablation of Zn metal plate in deionized water without using surfactant. In this paper, the effects of laser pulse energy and wavelength on the properties of ZnO nanoparticles have been investigated. Transmission electron microscopy analysis confirmed that the size distribution of ZnO nanoparticles is decreased with increasing the laser pulse energy. The room temperature photoluminescence spectra of ZnO nanoparticles show intense violet emission along with the emission in blue and green band. The excellent UV emission indicates that the ZnO nanostructure have a low defect concentration.

Keywords: Photoluminescence spectrum, Laser ablation, ZnO nanoparticles.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-10-31]

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

۱- مقدمه

اکسید روی (ZnO)، یک ماده منحصر به فرد است که دارای خواص دوگانه نیمه هادی و پیزوالکتریک است. در مقایسه با سایر مواد نیمه هادی، اکسید روی انرژی پیوندی اکسیتون بالاتری (۶۰ meV) دارد و گاف انرژی آن در حدود ۳/۳۷ eV می باشد [۱]. روش های مختلف شیمیایی برای سنتز نانو ساختار اکسید روی گزارش شده است. بیشتر این روش ها به طور خاص برای کنترل اندازه ذرات و یکنواختی اندازه نانوذرات، پر هزینه و پیچیده هستند. در این میان کند و سوز لیزر یکی از روشهای در حال ظهور برای سنتز نانو ساختار اکسید روی است [۲]. مهمتر از همه این که می توان اندازه مواد تولید شده را با تغییر پارامترهای مختلف از جمله طول موج لیزر ، مدت پالس لیزر، تغییر pH محلول، اضافه کردن سورفاکتانت و تغییر دما محلول کنترل کرد [۴-۳].

در این آزمایش، ما شکل گیری نانوذرات اکسید روی به روش کند و سوز لیزر را بررسی نموده ایم و تاثیر انرژی پالس و طول موج لیزر بر روی اندازه نانوذرات و خصوصیات اپتیکی اکسید روی در دمای اتاق را نیز تحقیق کرده ایم.

۲- روش آزمایش

نانوذرات اکسید روی به روش کند و سوز لیزر با استفاده از ورق فلز روی (۹۹,۹۹٪) در آب مقطر، در مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما واحد علوم و تحقیقات، تولید شدند. قبل از آزمایش، ورق روی و بِشر بوسیله الکل و استن و آب مقطر در دستگاه آلتراسونیک (حمام فرا صوت) تمیز شدند. شرایط آزمایش به این ترتیب بود که، ورق فلز روی در یک بِشر پر شده با ۲۵ میلی لیتر آب مقطر قرار داده شد و به مدت ۷ دقیقه، تحت تابش لیزر با پهنای زمانی پالس ns ۶ و آهنگ تکرار ۱۰ هرتز قرار گرفت. در این آزمایش، لیزر Nd:YAG با سوئیچ Q مورد استفاده قرار گرفت. در این حالت پرتو لیزر با قطر ۲/۵-۲ میلی متر با استفاده از یک عدسی با فاصله کانونی ۸۵ میلی متر متمرکز شد. نانوذرات اکسید روی با استفاده از طول موج nm ۱۰۶۴ لیزر Nd:YAG با انرژی پالس ۱/۵-۰/۷۵ژول و طول موج nm ۵۳۲ لیزر Nd:YAG (هماهنگ دوم) با انرژی پالس۰/۴۷ و ۰/۶۳ ژول تولید شدند. جزئیات در مورد نمونه های آماده شده در جدول ۱ ارائه شده است.

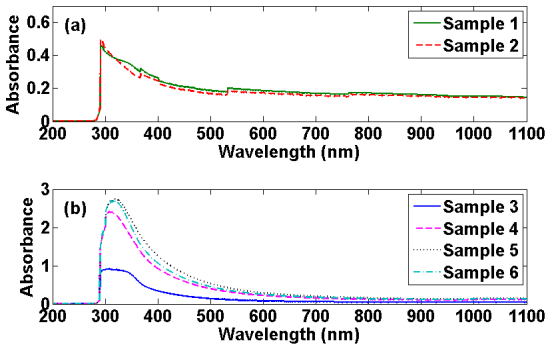
جدول۱ : طول موج و انرژی پالس لیزر برای نمونه های تولید شده.

طول موج لیزر (nm)	۵۳۲		۱۰۶۴			
انرژی پالس (J)	۰/۴۷	۰/۶۳	۰/۷۵	۱	۱/۲۵	۱/۵
نمونه	۱	۲	۳	۴	۵	۶

آنالیزهای تشخیصی متفاوتی برای مشخص کردن خصوصیات نانوذرات اکسید روی به کار گرفته شد. برای بررسی شکل و اندازه نانو ذره های تولید شده از میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM, Philips EM 208) استفاده شد. همچنین توزیع اندازه نانوذرات اکسید روی با استفاده از سیستم پراکندگی دینامیکی نور (DLS) MALVERN ZETASIZER 3000HS$_A$ اندازه گیری شد. تغییر در طیف جذبی امواج الکترومغناطیسی در بازه ۲۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر بوسیله طیف سنج PG instruments Ltd اندازه گیری شد. برای بررسی خصوصیات فتولومینسانس، دستگاه طیف سنج Cary Eclipse که مجهز به لامپ زنون است مورد استفاده قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

در شکل ۱ طیف جذبی نانوذرات اکسید روی با توجه به جذب آب مقطر به عنوان مرجع، نشان داده شده است.

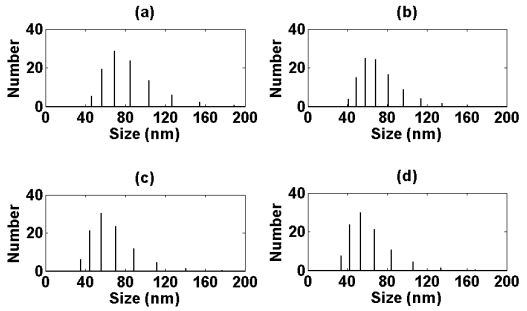


شکل۱ : طیف جذبی نانوذرات اکسید روی در آب مقطر تولید شده در (a) طول موج ۵۳۲ نانومتر (b) طول موج ۱۰۴۶ نانومتر.

پیک جذب UV حاصل از جذب اکسیتون نانوذرات اکسید روی در طول موج ۳۲۳-۲۹۲ نانومتر می باشد. تاثیر

[Downloaded from opsi.ir on 2025-10-31]

اندازه نانوذرات بر روی ساختار الکترونیکی مواد نیمه هادی بواسطه افزایش باندگپ با کاهش اندازه ذرات، بیان می شود که به اصطلاح به اثر محصورسازی کوانتومی نسبت داده می شود. جابجایی در جهت آبی (blue shift) در لبه جذب با افزایش انرژی پالس لیزر مشاهده شد، که با استفاده از آن امکان توصیف کیفی توزیع اندازه ذرات وجود دارد. در نانوذرات کوچکتر (در انرژی های بیشتر لیزر)، پیک تیز اکسیتونی در طیف جذبی وجود دارد که درواقع نشان دهنده توزیع کم اندازه نانوذرات در نمونه است و برای ذرات بزرگتر این مشخصه در طیف جذبی مشاهده نمی شود (در انرژی های پایین تر لیزر). که دلیل آن، ناشی از این واقعیت است که تعدادی از پیک های اکسیتونی در انرژی های مختلف، مربوط به نانوذرات با اندازه های مختلف ظاهر می شود که با یکدیگر همپوشانی دارند. بنابراین، گسترش توزیع اندازه نانوذرات را می توان انتظار داشت. این فرض با استفاده از توزیع اندازه نانوذرات حاصل از آنالیز DLS در نمونه های مختلف تایید شده است (شکل ۲).



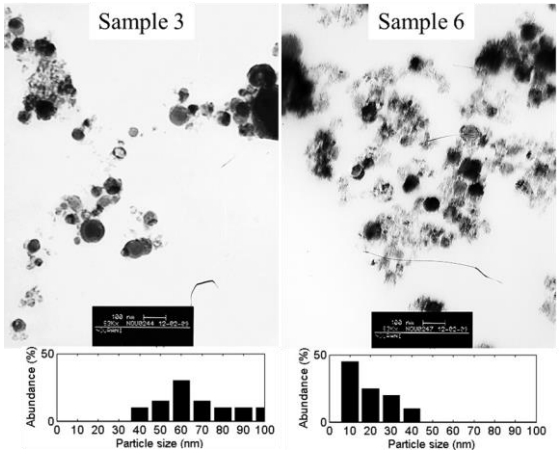
شکل۲ : نمودار توزیع اندازه نانوذرات بدست آمده از آنالیز DLS (a) نمونه ۳ (b) نمونه۴ (c) نمونه ۵ (d) نمونه ۶.

همانطور که در شکل ۲ نمایان است، با افزایش انرژی پالس لیزر اندازه نانوذرات کاهش یافته است. میانگین سایز نانوذرات در جدول ۲ ارئه شده است.

جدول۲ : اندازه نانوذرات اکسید روی.

نمونه					
۶	۵	۴	۳	۲	۱
اندازه(nm) برحسب DLS					
۵۳	۵۶	۶۲	۷۵	-	-
اندازه(nm) برحسب TEM					
۲۵/۵	۳۸/۷	۵۲/۴	۷۳/۶	۴۲/۹	۷۲/۵

با توجه به این که آنالیز DLS اندازه هیدرودینامیکی ذرات را نمایان می کند، این مقدار به طور قابل توجهی بزرگتر از مقادیری است که تصاویر TEM نشان می دهد. شاید این به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه کربوکسیل بر روی سطوح مجاور باشد، که می تواند باعث اتصال عرضی بین ذرات شود و در نتیجه اندازه ذرات بزرگتر شود. تصاویر TEM از نانوذرات اکسید روی که در مقیاس ۱۰۰ نانومتر هستند، در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می کنیم نانوذرات تقریباً کروی شکل هستند و اندازه آنها با افزایش انرژی پالس لیزر کاهش می یابد.



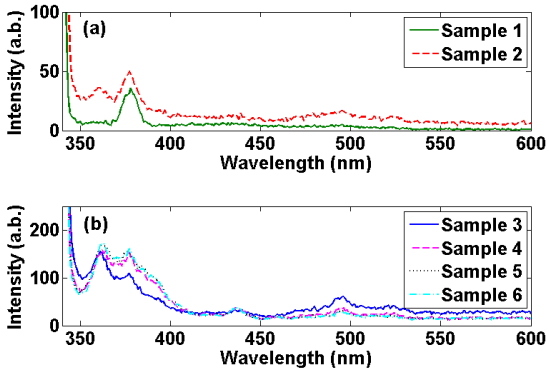
شکل۳ : تصاویر TEM نانوذرات اکسید روی.

تغییرات توزیع اندازه نانوذرات با افزایش انرژی پالس لیزر نیز مانند نتایج بدست آمده از آنالیز DLS می باشد. به عبارت دیگر، توزیع اندازه نانوذرات یکنواخت است. با افزایش انرژی پالس لیزر، نانوذرات بزرگتر به سادگی می تواند به بخش های کوچکتر بر اثر برهمکنش با پالس لیزری شدید شکسته شوند. در این حالت، چگالی تعداد ذرات کوچکتر افزایش می یابد.

شکل ۴، طیف فتولومینسانس نانوذرات اکسید روی را که توسط لامپ زنون در طول موج ۳۳۵ نانومتر تحریک شده است ، نشان می دهد. به طور معمول در طیف فتولومینسانس نانوذرات اکسید روی، نوار های گسیلی در نواحی UV و مرئی مشاهده می شود. پیک UV که معمولاً به عنوان مشخصه ای از گسیل ZnO درنظر گرفته می شود، به گسیل لبه نوار یا گذار اکسیتونی منسوب است. در حالیکه نوار های گسیلی در محدوده مرئی ناشی از بازترکیب حفره های حاصل از تابش فوتون با حالت

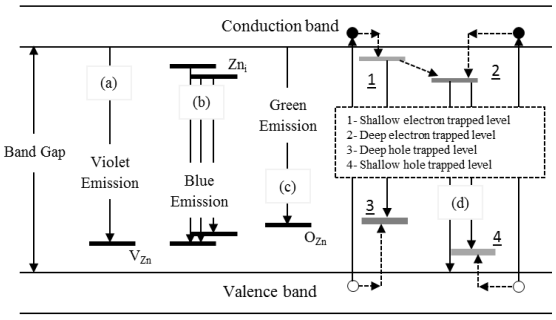
[Downloaded from opsi.ir on 2025-10-31]

های باردار یونیزه شده در نقص های ذاتی مانند جای خالی اکسیژن، Zn درون شبکه ای و یا ناخالصی ها می باشد. به طور کلی گسیل UV در اکسید روی در دو مورد از بین می رود. اول آنکه، اگر انرژی تحریک به مراتب کمتر از گاف انرژی آن درنظرگرفته شود و دوم، در صورتی که شدت گسیل نور مرئی ناشی از افزایش چگالی نقص ها بسیار بالاتر باشد. در همه نمونه های نانوذرات اکسید روی، پیک UV در طیف فتولومینسانس غالب است که شدت این پیک با افزایش انرژی پالس لیزر افزایش یافته است، در حالی که شدت پیک های موجود در ناحیه مرئی کاهش می یابد. به عبارت دیگر، گسیل شدید اکسیتونی نشان می دهد که نانوذرات اکسید روی تولید شده دارای نقص کمی هستند.



شکل۴ : طیف فتولومینسانس نانوذرات اکسید روی تولید شده در (a) طول موج ۵۳۲ نانومتر (b) طول موج ۱۰۴۶ نانومتر.

طرح کلی نمودار سطح انرژی از نانوذرات اکسید روی را می توان در شکل ۵ مشاهده کرد. وجود انواع مختلف نقص ها در این مدل در نظر گرفته شده است. اصل اول نشان می دهد که الکترون Zn_{3d} به شدت با الکترون O_{2p} در اکسید روی برهمکنش دارد. همانطور که در شکل ۵ می بینیم، لومینسانس در ناحیه بنفش را می توان به گذار از باند هدایت به حفره های عمیق به دام افتاده در ترازی مانند V_{Zn} نسبت داد. گسیل آبی را می توان بازترکیب مستقیم الکترون رسانش در نوار Zn_{3d} و حفره در نوار ظرفیت O_{2p} درنظر گرفت. فرآیند معمول برای گسیل سبز به این صورت است: مکانیسم گذار ۱) از نزدیکی لبه نوار هدایت به تراز عمیق پذیرنده ۲) از تراز عمیق دهنده به نوار ظرفیت. بازترکیب الکترون سطحی به دام افتاده با یک حفره عمیق به دام افتاده در مرکز V_o^{++} باعث انتشار مرئی است [۵].



شکل۵ : طرح کلی نمودار سطح انرژی نانوذرات اکسید روی.

۴- نتیجه‌گیری

در این آزمایش نانوذرات اکسید روی به روش کند و سوز لیزر با استفاده از ورق فلز روی در آب مقطر، تولید شدند. نتایج بدست آمده نشان می دهد که پارامتر های آزمایشی از قبیل انرژی پالس لیزر و طول موج لیزر بر روی خصوصیات نانوذرات اکسید روی تولید شده از قبیل اندازه نانوذرات مؤثر است. بنابراین برای بهینه سازی و تولید نانوذرات با ویژگی خاص می توان پارامترهای موجود در کند و سوز لیزر را کنترل کرد. نتایج بدست آمده از آنالیزهای TEM و DLS نشان دادند که اندازه نانوذرات اکسید روی با افزایش انرژی پالس لیزر، کاهش می یابد. وجود گسیل شدید اکسیتونی در طیف فتولومینسانس بیانگر این است که با افزایش انرژی پالس لیزر، نانوذرات اکسید روی با نقص کمتر بوجود می آید.

مراجع

[1] He Ch., Sasaki T., Shimizu Y., Koshizaki N., *Synthesis of ZnO nanoparticles using nanosecond pulsed laser ablation in aqueous media and their self-assembly towards spindle-like ZnO aggregates*, **Applied Surface Science**, 254 (2008) 2196–2202.

[2] Gondal M.A., Drmosh Q.A., Yamani Z.H., Saleh T.A., *Synthesis of ZnO_2 nanoparticles by laser ablation in liquid and their annealing transformation into ZnO nanoparticles*, **Applied surface science**, 256 (2009) 298-304.

[3] Ishikawa Y., Shimizu Y., Sasaki T., Koshizaki N., *Preparation of zinc oxide nanorods using pulsed laser ablation in water media at high temperature*, **Journal of Colloid and Interface Science**, 300 (2006) 612–615.

[4] Solati E., Dejam L., Dorranian D., *Effect of laser pulse energy and wavelength on the structure, morphology and optical properties of ZnO nanoparticles*, **Optics & Laser Technology**, 58 (2014) 26-32.

[5] Dorranian D., Solati E., Dejam L., *Photoluminescence of ZnO nanoparticles generated by laser ablation in deionized water*, **Appl. Phys. A.**, 109 (2012) 307-314.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-10-31]