

بیست و هشتمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و چهاردهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه شهید چمران اهواز، خوزستان، ایران. ۱۴-۱۴ بهمن ۱۴۰۰



رشد و بررسی خواص نوری ساختارهای ZnO:Ni, ZnO:Ni@GQDs

سید مهدی سیادتی^۱، محدثه بغدادی^۱، علیرضا دادخواه تهرانی^۱، سیده ثریا موسوی^۱، سمیه سلمانی شیک^{۱و*}، محمد حسین مجلس آرا^۱

^۱ پژوهشکده علوم کاربردی، دانشگاه خوارزمی، کرج، ایران، salmani@ khu.ac.ir •

چکیده – در این پژوهش نانوذرات اکسید روی خالص و اکسید روی آلائیده با نیکل به روش سل-ژل و نقاط کوانتومی گرافن به روش آتشکافت تهیه شد. ساختارهسته –پو سته اکسید روی(خالص و با ناخالصی نیکل) آماده گردید. خواص نوری این نانوذرات تو سط د ستگاه طیف سنجی فوتولومیذ سانس مورد مطالعه قرار گرفت. برا ساس نتایج حا صل، آلایش اکسید روی با عذ صر نیکل منجر به کاهش شدت بیشینه گسیل اکسید روی می شود، اما با افزودن نقاط کوانتومی گرافن شدت بیشینههای گسیل افزایش می یابد. در بررسی ریخت شناسی، شکل ذرات سنتز شده به کمک میکروسوپ الکترون روبشی ارزیابی شد.

كليد واژه- اكسيد روى، آلايش نيكل، ساختار هسته-پوسته، نقاط كوانتومي گرافن، فوتولومينسانس

Growth and investigation of optical properties of ZnO: Ni, ZnO:Ni@GQDs nanostructures

Seyed Mehdi Siadati', Mohadeseh Baghdadi', AliReza Dadkhah Tehrani', Seyedeh Soraya Mousavy', Somaieh Salmani Shik'^{,*}, Mohammad Hossin Majles Ara'

Abstract - In this study, pure zinc oxide nanoparticles and nickel-doped zinc oxide nanoparticles were prepared by sol-gel method and graphene quantum dots were prepared by pyrolysis method. Core-Shell structure, ZnO (pure and with nickel impurity)-graphene quantum dots was synthesized. The optical properties of these nanoparticles were studied by photoluminescence spectroscopy. According to the results, the contamination of zinc oxide with nickel element leads to a decrease in the peak intensity of ZnO emissions, but with the addition of quantum dots graphene, the intensity of emission peak increases. In the morphology study, the shape of the synthesized particles was investigated by scanning electron microscopy.

Keywords: ZnO, Nickel doped ZnO, Core-shell structure, Graphene quantum dots, Photoluminescence

مقدمه

اکسید روی (ZnO) نیمرسانایی با گاف انرژی مستقیم ۳/۳۷ الکترون ولت در دمای اتاق، انرژی فعالسازی اکسایتونی ۶۰ میلی الکترونولت است که در مقیاس نانو دارای خواصی مانند فوتولومينسانس و ليزر، اپتيک غيرخطي و پیزوالکتریسیته، مقاومت غیرخطی بالا، پایداری مکانیکی خوب و دمای ذوب بالا است. نانوذرات اکسید روی از نظر جذب اشعه ماوراءبنفش نيز داراى كاربردهاى ويژهاى می باشند. به علت خواص نیم رسانایی نانوساختارهای اکسید روی، در بخشهای مختلفی مانند کاتالیزور، فوتوکاتالیست، الکترونیک و اپتوالکتریک کاربرد دارد. روشهای متعددی برای تغییر ویژگیهای نوری اکسید روی وجود دارد که از آن جمله می توان به ترکیب کردن یک نیم رسانای دیگر به اکسید روی و همچنین آلائیدن اکسید روی با عناصر دیگر نظیر یونهای آنیونی مانند C ،S ،N یا استفاده از یونهای کاتیونی مانند Ag ،Cu ،Co ،Mn ،Al ،Ni اشاره کرد. در این پژوهش ما اکسید روی را با درصدهای مختلفی از Ni آلائیدهایم تا تاثیر درصدهای مختلف آلایش را بر روی خواص PL آن بررسی کنیم و همچنین با بهره گیری از نقاط کوانتومی گرافن ساختار ترکیبی از اکسید روی خالص و با ناخالصی-نقاط کوانتومی گرافن تهیه کردیم و رفتار نقاط كوانتومي گرافن بر خواص PL را بررسي كرديم [۱].

روش تجربی

برای آماده سازی غلظت یک مولار اکسید روی به روش سل ژل ابتدا ۲۰ میلیلیتر اتانول مرک و تریاتانول آمین (با نسبت مولی ۵:۲ تری اتانول آمین به زینک استات) را با هم مخلوط شد، سپس پودر زینک استات شش آبه را به آن افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا محلول بیرنگ و شفافی بدست آید. برای تهیه ناخالصی با درصد ناخالصیهای ۳، ۵، و ۱۰ درصد مقادیر

دقیق نیکل نیترات شش آبه به محلول اضافه گردید. سپس محلول را در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت حرارت داده شد، در نهایت به مدت یک ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد باز پخت شد. به ترتیب به صورت ZN۳ و ZN۰ و ZN۱۰ نام گذرای شدند. برای تهیه نقاط کوانتومی گرافن از روش آتشکافت استفاده شد. ابتدا ۲ گرم از سیتریک اسید را در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه حرارت داده شد تا سیتریک اسید ذوب شود و رنگ نارنجی حاصل گردد. در ادامه به آن ۴۰ میلی لیتر آب بدون یون افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار گرفت. در نهایت با محلول یک مولار NaOH، خنثی شد. برای تهیه ساختار هسته-پوسته ابتدا ۰/۲ گرم از نمونههای آلاییده شده را با ۱۰ میلیلیتر از محلول نقاط کوانتومی گرافن به مدت ۲ ساعت بر روی همزن مغانطیسی قرار گرفت. سپس در دما ۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد و در نهایت به مدت یک ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد بازپخت شد و به صورت ZNG^۱ و ZNG^۳ و ZNG^۱ و ZNG^۱ نام گذاری گردید. در این پژوهش تاثیر مقادیر متفاوت ناخالصی نیکل و ساختار هسته-پوسته بر رفتار PL اکسید روی و همچنین مورفولوژی نمونه را توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد.

بحث و نتيجه گيرى

برای بررسی خواص اپتیکی و پی بردن به نواقص شبکه از طیفسنجی IP استفاده شد. شکل ۱ طیف IP نمونهها را نشان میدهد. همه نمونهها با طول موج ۳۲۵ نانومتر تهیج شدهاند. با توجه به طیف IP اکسید روی بیشینه گسیل غالبی در طول موج ۳۹۱ نانومتر دارد، که در نتیجه بازترکیب الکترون در ترازهای نزدیکی لبههای تراز هدایت اکسید روی با حفرهی تراز ظرفیت اکسید روی است (گاف انرژی). همچنین گسیلهای در ناحیه آبی و سبز مربوط به

نقصهای ذاتی شبکه اکسید روی هستند. گسیلهای در بازهی طول موج ۴۰۰–۴۸۰ نانومتر (گسیل آبی) مرتبط با نقصهای شبکه جای خالی روی(V_{Zn})، روی بینابینی (Zn_i) و روی یونیزه شده (++Xn⁺⁺, Zn⁺⁺) است. گسیل سبز (۴۸۰– ۵۸۰) مربوط به نقصهای شبکه ناشی از اکسیژن مانند جای خالی اکسیژن(Vo) و اکسیژن بینابینی (iO) است [۲]. برای نمونههای آلاییده شده با درصدهای مختلف نیکل همان طور در طیف PL در شکل ۱ مشخص است، تغییر زیادی در



شکل ۱: طیف PL اکسید روی و اکسید روی آلاییده شده با درصدهای مختلف نیکل.

مکان بیشینههای گسیل با افزودن نیکل ایجاد نشده است و فقط در بیشینه اصلی نمونههای آلائیده شده شیفت آبی ییدا کردهاند. برای نمونه ۲N^۳ و ZN^۱ و ZN^۱ شدت بیشینه اکسید روی از ۳۹۱ نانومتر به ترتیب به ۳۸۸ و ۳۸۵و ۳۸۳ نانومتر تغییر کرده است. دلیل این امر، جایگزینی یونهای ^{۲۰} Ni^۲ به جای یونهای ۲^۰ Zn در ساختار شبکهی اکسید روی است که این یون ها باعث ایجاد ترازهای انرژی در زیر تراز هدایت اکسید روی می شوند [۳]. همچنین می تواند به علت برهمکنش sp-d الکترون های شبکه اکسید روی با الکترونهای موجود در اوربیتال ۳۵ یونهای Ni^۲+ ایجاد شده باشند [۴]. شدت بیشینههای گسیل نمونههای آلائيده شده نسبت به اكسيد روى آلائيده نشده كاهش پيدا کرده است. آلائیدن اکسید روی با نیکل باعث ایجاد ترازهای انرژی در زیر تراز هدایت اکسید روی می شود، الکترون های تهیج شده موجود در تراز هدایت اکسید روی به این ترازها انتقال می یابند و از این ترازها به صورت گسیلهای غیر تابشی به ترازهای نقصها انتقال می ابند و در نهایت در تراز

ظرفیت با حفرهها بازترکیب می شوند که موجب کاهش شدت بیشینه گسیلهای PL می شوند و از بازترکیب الکترون-حفره جلوگیری می کنند که برای فعالیتهای فوتوکاتالیستی، نوری، سنسورها و سلولهای خورشیدی بسیار کارآمد است. با افزایش مقدار نیکل شدت بیشینه گسیل افزایش می یابد زیرا افزایش نیکل باعث ایجاد فاز جدیدی در اکسید روی شده که باعث افزایش نقصهای شبکه اکسید روی می شوند [۵]. طیف PL ساختار هسته-پوسته اکسید روی و نقاط کوانتومی گرافن در شکل ۲ نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۲ مشخص است با



شکل ۲: طیف PL اکسید روی و ساختار هسته-پوسته اکسید روی و نقاط کوانتومی گرافن.

افزودن نقاط کوانتومی گرافن به اکسید روی تغییری در مکان بیشینهها ایجاد نمیشوند ولی شدت بیشینهها افزایش مییابند. نقاط کوانتومی گرافن به علت گروههای عاملی و خواص فوتولومینسانس خوبی که دارد باعث افزایش شدت بیشینهها میشود. از طرف دیگر نقاط کوانتومی گرافن سرشار از الکترون است. الکترونها تهیج شده GQDs میتوانند از پایینترین اروبیتال مولکولی اشغال نشده میتوانند از پایینترین اروبیتال مولکولی اشغال نشده در تراز ظرفیت اکسید روی بازترکیب شوند و باعث افزایش شدت بیشینههای گسیلی در طیف IP شوند [۶]. در شکل شدت بیشینههای مختلف از نیکل و نقاط کوانتومی گرافن را با درصدهای مختلف از نیکل و نقاط کوانتومی گرافن را کوانتومی گرافن باعث افزایش شدت بیشینهها شده است.

٣

بیست و هشتمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و چهاردهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه شهید چمران اهواز، خوزستان، ایران، ۱۲– ۱۴ بهمن ۱۴۰۰

ناخالصی به اکسید روی باعث کاهش شدت طیف PL اکسید روی شد. استفاده از نقاط کوانتومی گرافن به عنوان پوسته جهت تهیه ساختار هسته-پوسته، باعث افزایش شدت طیف PL اکسید روی خالص و دارای ناخالصی شد.



شکل ۵: الف) تصویر SEM از ۲۸۱۰، ب) تصویر SEM از ۲۸۱۰ از ۲۸۱۰

مرجعها

- [1] Lee, K.M., Lai, C.W., Ngai, K.S. and Juan, J.C., ۲۰۱٦. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review. Water research, ۸۸, pp. ٤٢٨-٤٤٨.
- [Y] Khokhra, R., Bharti, B., Lee, H.N. and Kumar, R., Y. W. Visible and UV photo-detection in ZnO nanostructured thin films via simple tuning of solution method. Scientific reports, V(1), pp. 1-15.
- [*] Chattopadhyay, S., Misra, K.P., Agarwala, A., Shahee, A., Jain, S., Halder, N., Rao, A., Babu, P.D., Saran, M., A.K., ۲۰۱۹. Dislocations and particle size governed band gap and ferromagnetic ordering in Ni doped ZnO nanoparticles synthesized via coprecipitation. Ceramics International, ^{£o}(1^v), pp.^{YTYE1_YTYoE}.
- [*] Ali, M.Y., Khan, M.K.R., Karim, A.T., Rahman, M.M. and Kamruzzaman, M., ^Y · ^Y · Effect of Ni doping on structure, morphology and opto-transport properties of spray pyrolised ZnO nano-fiber. Heliyon, ^T(^r), p.e · ^T ° ^A A.
- [•] Raja, K., Ramesh, P.S. and Geetha, D., Y.Y. Synthesis, structural and optical properties of ZnO and Ni-doped ZnO hexagonal nanorods by Co-precipitation method. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, YY, pp. 19-YE.
- [7] Park YJ, Ko KB. Solution processed graphene quantum dots decorated ZnO nanoflowers for mediating photoluminescence. Applied Surface Science. Y.Y. Apr Y.; 01:1505.V.



شکل ۳: طیف PL ساختارهسته-پوسته اکسید روی (خالص و با ناخالصی)-نقاط کوانتومی گرافن

این نکته وجود دارد که ترازهای ناشی از آلائیدن نیکل باعث شده که انتقال الکترون به ترازهای پایین تر با گسیل غیر تابشی همراه باشد، با افزدون نقاط کوانتومی گرافن به علت افزایش الکترون و انتقال آنها به ترازهای نقایص اکسید روی مقداری شدت بیشینهها را افزایش داده است [۶]. در شکل ۴ شماتیکی از نوع انتقال الکترون در نانوذرات ZNG نشان داده شده است. شکل ۵ ریختشناسی نمونههای



شکل ۴: شماتیکی از انتقال الکترون در ZNG ۲۰ ZNG و ۲۰ ZN را نشان میدهد. نقاط کوانتومی گرافن مانند پوششی اطراف ذرات اکسید روی آلائیده شده با نیکل را پوشش داده است که ساختار هسته-پوسته را تایید میکند.

نتيجه گيرى

در این پژوهش، نانوذرات خالص و آلاییده شده با درصدهای مختلف نیکل، اکسید روی به روش سل ژل آماده گردید. نقاط کوانتومی گرافن به روش آتشکافت تهیه شد و در نهایت ساختارهای هسته-پوسته اکسید روی (با درصدهای مشخص ناخالصی)-نقاط کوانتومی گرافن بدستآمد. با توجه به بررسی خواص فوتولومینسانس نمونهها، افزودن