



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 فوتولومینسانس 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 فوتولومینسانس، کند و سوز لیزر، نانوذرات اکسید روی.

Investigation of excitonic and photoluminescence properties of ZnO nanoparticles

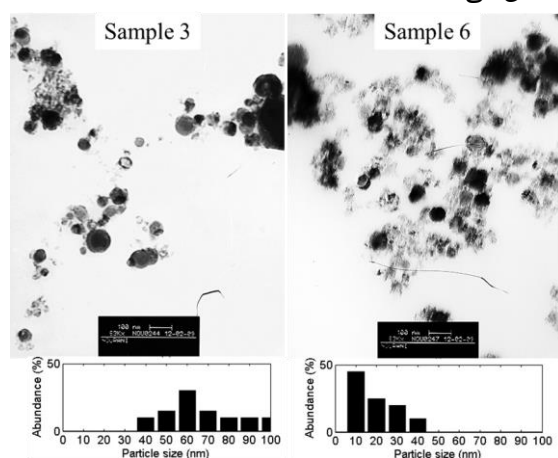
Elmira Solati, Davoud Dorrnian

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.

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.

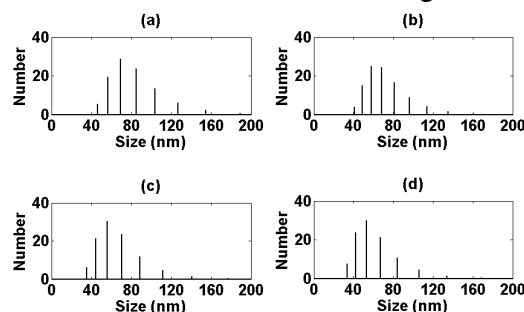


شکل ۳: تصاویر TEM نانوذرات اکسید روی.

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 توانند 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 در نظر 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

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).

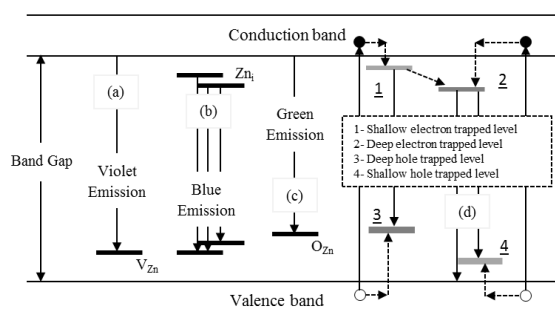


شکل ۲: نمودار توزیع اندازه نانوذرات بدست آمده از آنالیز DLS (a) نمونه ۳ (b) نمونه ۴ (c) نمونه ۵ (d) نمونه ۶.

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.

جدول ۲: اندازه نانوذرات اکسید روی.

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



شکل ۵: طرح کلی نمودار سطح انرژی نانوذرات اکسید روی.

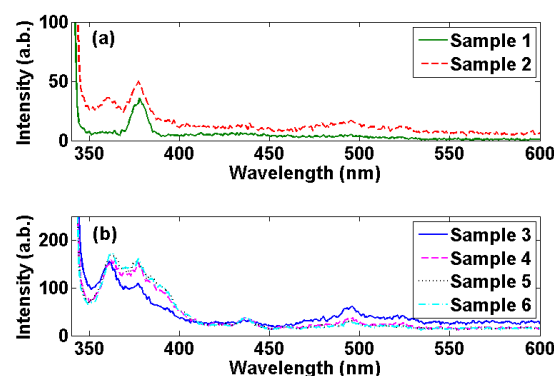
۴- نتیجه‌گیری

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 می‌دهد که پارامترهای 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 بهینه‌سازی و تولید نانوذرات با ویژگی خاص می‌توان 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 می‌یابد. وجود گسیل شدید اکسیتونی در طیف فتولومینسانس بیانگر این است که با افزایش انرژی پالس لیزر، نانوذرات اکسید روی با نقص کمتر بوجود می‌آید.

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., Drmish Q.A., Yamani Z.H., Saleh T.A., Synthesis of ZnO₂ 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., Dorrani 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] Dorrani D., Solati E., Dejam L., Photoluminescence of ZnO nanoparticles generated by laser ablation in deionized water, *Appl. Phys. A.*, 109 (2012) 307–314.

های باردار یونیزه شده در نقص‌های ذاتی مانند جای خالی اکسیژن، Zn درون شبکه‌ای و یا ناخالصی‌ها می‌باشد. به طور کلی گسیل UV در اکسید روی در دو مورد از بین می‌رود. اول آنکه، اگر انرژی تحریک به مراتب کمتر از گاف انرژی آن در نظر گرفته شود و دوم، در صورتی که شدت گسیل نور مرئی ناشی از افزایش چگالی نقص‌ها بسیار بالاتر باشد. در همه نمونه‌های 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 پیک‌های موجود در ناحیه مرئی کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر، گسیل شدید اکسیتونی نشان می‌دهد که نانوذرات اکسید روی تولید شده دارای نقص کمی هستند.



شکل ۴: 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 می‌توان در شکل ۵ مشاهده کرد. وجود انواع مختلف نقص‌ها در این مدل در نظر گرفته شده است. اصل اول نشان می‌دهد که الکترون Zn_{3d} به شدت با الکترون O_{2p} در اکسید روی برهمکنش دارد. همانطور که در شکل ۵ می‌بینیم، لومینسانس در ناحیه بنفش را می‌توان به گذار از باند هدایت به حفره‌های عمیق به دام افتاده در ترازى مانند V_{Zn} نسبت داد. گسیل آبی را می‌توان بازترکیب مستقیم الکترون رسانش در نوار Zn_{3d} و حفره در نوار ظرفیت O_{2p} در نظر 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].