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

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 -پوسته اکسید روی(خالص و با ناخالصی نیکل) آماده گردید. خواص نوری این نانوذرات توسط دستگاه طیف سنجی فوتولومینسانس مورد مطالعه قرار گرفت. براساس نتایج حاصل، آلایش اکسید روی با عنصر نیکل منجر به کاهش شدت بیشینه گسیل اکسید روی می شود، اما با افزودن نقاط کوانتومی گرافن شدت بیشینه‌های گسیل افزایش می‌یابد. در بررسی ریخت شناسی، شکل ذرات سنتز شده به کمک میکروسوپ الکترون روبشی ارزیابی شد.

کلید واژه- اکسید روی، آلایش نیکل، ساختار هسته-پوسته، نقاط کوانتومی گرافن، فوتولومینسانس

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

Seyed Mehdi Siadati[۱], Mohadeseh Baghdadi[۱] , AliReza Dadkhah Tehrani[۱], Seyedeh Soraya Mousavy[۱], Somaieh Salmani Shik[۱,*], Mohammad Hossin Majles Ara[۱]

[۱] □□□□□□□ □□□□□□□□ □□□□□□□□ □□□□□□, □□□□□□□□ □□□□□□□□□□, □□□□□, □□□□, *salmani@ khu.ac.ir

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

[Downloaded from www.opsi.ir on 2025-12-20]

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 فوتولومینسانس و لیزر، اپتیک غیرخطی و پیزوالکتریسیته، مقاومت غیرخطی بالا، پایداری مکانیکی خوب و دمای ذوب بالا است. نانوذرات اکسید روی از نظر جذب اشعه ماوراءبنفش نیز دارای کاربردهای ویژه‌ای می‌باشند. به علت خواص نیم‌رسانایی 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 می‌توان به ترکیب کردن یک نیم‌رسانای دیگر به اکسید روی و همچنین آلائیدن اکسید روی با عناصر دیگر نظیر یون‌های آنیونی مانند N، S، C یا استفاده از یون‌های کاتیونی مانند Ni، Al، Mn، Co، Cu، Ag 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 کوانتومی گرافن بر خواص PL را بررسی کردیم [۱].

روش تجربی

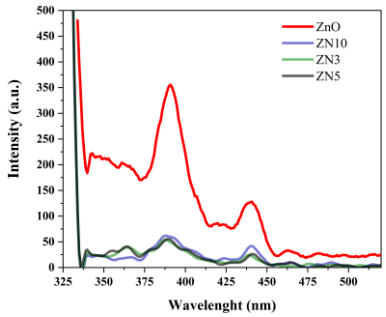
برای آماده سازی غلظت یک مولار اکسید روی به روش سل ژل ابتدا ۲۰ میلی‌لیتر اتانول مرک و تری‌اتانول‌آمین (با نسبت مولی ۵:۲ تری اتانول آمین به زینک استات) را با هم مخلوط شد، سپس پودر زینک استات شش آبه را به آن افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا محلول بی‌رنگ و شفافی بدست‌آید. برای تهیه 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 سانتی‌گراد به مدت یک ساعت حرارت داده شد، در نهایت به مدت یک ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد باز پخت شد. به ترتیب به صورت ZN۳ و ZN۵ 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 میلی‌لیتر 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 مغناطیسی قرار گرفت. سپس در دما ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد و در نهایت به مدت یک ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد بازپخت شد و به صورت ZNG۰ و ZNG۳ و ZNG۵ و ZNG۱۰ 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 نتیجه گیری

برای بررسی خواص اپتیکی و پی بردن به نواقص شبکه از طیف‌سنجی PL استفاده شد. شکل ۱ طیف PL نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همه نمونه‌ها با طول موج ۳۲۵ نانومتر تهیج شده‌اند. با توجه به طیف PL 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

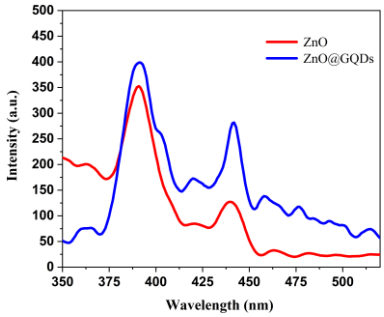
[Downloaded from www.opsi.ir on 2025-12-20]

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 (Zn^+, Zn^{++}) است. گسیل سبز (۴۸۰-۵۸۰) مربوط به نقص‌های شبکه ناشی از اکسیژن مانند جای خالی اکسیژن(V_O) و اکسیژن بینابینی (O_i) است [۲]. برای نمونه‌های آلاییده شده با درصدهای مختلف نیکل همان‌طور 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.

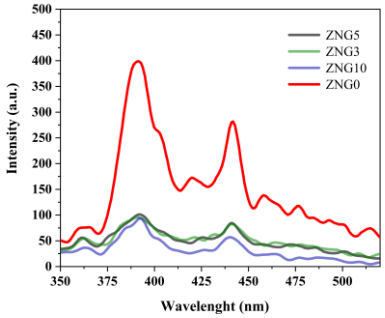
مکان بیشینه‌های گسیل با افزودن نیکل ایجاد نشده است و فقط در بیشینه اصلی نمونه‌های آلائیده شده شیفت آبی پیدا کرده‌اند. برای نمونه ZN۳ و ZN۵ و ZN۱۰ شدت بیشینه اکسید روی از ۳۹۱ نانومتر به ترتیب به ۳۸۸ و ۳۸۵و ۳۸۳ نانومتر تغییر کرده است. دلیل این امر، جایگزینی یون‌های $Ni^{۲+}$ به جای یون‌های $Zn^{۲+}$ در ساختار شبکه‌ی اکسید روی است که این یون‌ها باعث ایجاد ترازهای انرژی در زیر تراز هدایت اکسید روی می‌شوند [۳]. همچنین می‌تواند به علت برهمکنش sp-d الکترون‌های شبکه اکسید روی با الکترون‌های موجود در اوربیتال ۳d یون‌های $Ni^{۲+}$ ایجاد شده باشند [۴]. شدت بیشینه‌های گسیل نمونه‌های آلائیده شده نسبت به اکسید روی آلائیده نشده کاهش پیدا کرده است. آلائیدن اکسید روی با نیکل باعث ایجاد ترازهای انرژی در زیر تراز هدایت اکسید روی می‌شود، الکترون‌های تهیج شده موجود در تراز هدایت اکسید روی به این ترازها انتقال می‌یابند و از این ترازها به صورت گسیل‌های غیر تابشی به ترازهای نقص‌ها انتقال می‌یابند و در نهایت در تراز ظرفیت با حفره‌ها بازترکیب می‌شوند که موجب کاهش شدت بیشینه گسیل‌های PL می‌شوند و از بازترکیب الکترون-حفره جلوگیری می‌کنند که برای فعالیت‌های فوتوکاتالیستی، نوری، سنسورها و سلول‌های خورشیدی بسیار کارآمد است. با افزایش مقدار نیکل شدت بیشینه گسیل افزایش می‌یابد زیرا افزایش نیکل باعث ایجاد فاز جدیدی در اکسید روی شده که باعث افزایش نقص‌های شبکه اکسید روی می‌شوند [۵]. طیف PL ساختار هسته-پوسته اکسید روی و نقاط کوانتومی گرافن در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است با



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

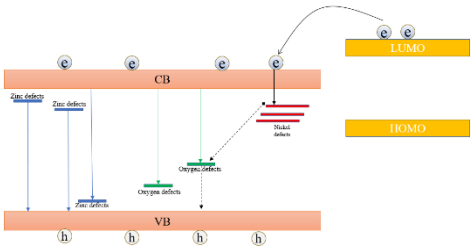
افزودن نقاط کوانتومی گرافن به اکسید روی تغییری در مکان بیشینه‌ها ایجاد نمی‌شوند ولی شدت بیشینه‌ها افزایش می‌یابند. نقاط کوانتومی گرافن به علت گروه‌های عاملی و خواص فوتولومینسانس خوبی که دارد باعث افزایش شدت بیشینه‌ها می‌شود. از طرف دیگر نقاط کوانتومی گرافن سرشار از الکترون است. الکترون‌ها تهیج شده GQDs می‌توانند از پایین‌ترین اروبیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) خود به تراز هدایت و ترازهای ناشی از نقص‌های ذاتی اکسید روی انتقال یابند و در نهایت با حفره‌های موجود در تراز ظرفیت اکسید روی بازترکیب شوند و باعث افزایش شدت بیشینه‌های گسیلی در طیف PL شوند [۶]. در شکل ۳ طیف PL ساختار هسته-پوسته اکسید روی آلائیده شده با درصدهای مختلف از نیکل و نقاط کوانتومی گرافن را نشان می‌دهد. همون طور مشخص است پوسته نقاط کوانتومی گرافن باعث افزایش شدت بیشینه‌ها شده است.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2025-12-20]



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 پایین‌تر با گسیل غیر تابشی همراه باشد، با افزودن 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

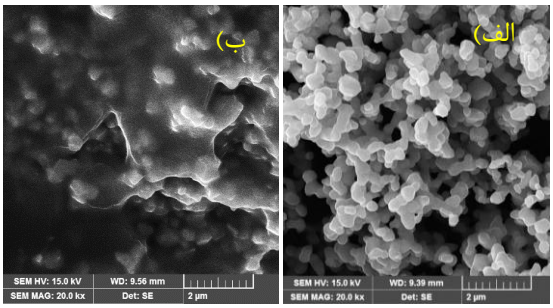


شکل ۴: شماتیکی از انتقال الکترون در ZNG

ZNG۱۰ و ZN۱۰ 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.

نتیجه گیری

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 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 ZN۱۰، ب) تصویر SEM از ZNG۱۰

مرجع‌ها

[۱] Lee, K.M., Lai, C.W., Ngai, K.S. and Juan, J.C., ۲۰۱۶. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review. Water research, ۸۸, pp.۴۲۸-۴۴۸.

[۲] Khokhra, R., Bharti, B., Lee, H.N. and Kumar, R., ۲۰۱۷. Visible and UV photo-detection in ZnO nanostructured thin films via simple tuning of solution method. Scientific reports, ۷(۱), pp.۱-۱۴.

[۳] 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 co-precipitation. Ceramics International, ۴۵(۱۷), pp.۲۳۳۴۱-۲۳۳۵۴.

[۴] Ali, M.Y., Khan, M.K.R., Karim, A.T., Rahman, M.M. and Kamruzzaman, M., ۲۰۲۰. Effect of Ni doping on structure, morphology and opto-transport properties of spray pyrolised ZnO nano-fiber. Heliyon,۶(۳), p.e۰۳۵۸۸.

[۵] Raja, K., Ramesh, P.S. and Geetha, D., ۲۰۱۴. 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, ۱۲۰, pp.۱۹-۲۴.

[۶] Park YJ, Ko KB. Solution processed graphene quantum dots decorated ZnO nanoflowers for mediating photoluminescence. Applied Surface Science. ۲۰۲۰ Apr ۳۰;۵۱۰:۱۴۵۴۰۷.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2025-12-20]