



بررسی خواص لایه‌های نانو کامپوزیت PVA حاوی نانوذرات ZnSe تولید شده به روش کندوسوز لیزری

مهدی حلاجان^۱، داود درانیان^۲، علی چهرقانی^۱، ایرج مشایخی^۱

^۱ مرکز ملی علوم و فنون لیزر ایران، تهران، صندوق پستی ۵۷۶-۱۴۶۶۵، ایران

^۲ مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران صندوق پستی ۶۷۸-۱۴۶۶۵، ایران

چکیده - تولید نانوذرات ZnSe با استفاده از یک دستگاه لیزر Q سوئیچ شده Nd:YAG با طول موج 1064 nm در محیط آب مقطر انجام شده است. با استفاده از رابطه شرر اندازه ذرات در حدود $14/4\text{ nm}$ محاسبه شد. با ترکیب نانوذرات حاصل با مقدار لازم پودر پلیمر PVA سه ترکیب با درصدهای وزنی ۵، ۱۰ و ۱۳ درصد از نانوذرات سنتز و بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای نشانده شد. بررسی خواص لایه‌های ساخته شده نشان می‌دهد که با افزایش غلظت نانوذرات در لایه‌ها میزان جذب در ناحیه UV-Visible افزایش یافته و اندازه شکاف انرژی کاهش می‌یابد (از $2/92\text{ eV}$ تا $2/80$) و به شکاف توده ماده ZnSe ($2/7\text{ eV}$) نزدیک می‌شود.

کلید واژه- سلنیدروی، PVA، نانوذرات، نانو کامپوزیت، کندوسوز لیزری

The investigation of PVA nanocomposite layers contained ZnSe nanoparticles synthesized with laser ablation

M. Halajan¹, D. Dorrnian², A. Chehrghani¹ and I. Mashayekhi¹

¹ Iranian National Centre for Laser Science and Technology (INLC), PO Box: 14665-576, Tehran, Iran

² Plasma Physics Research Center, Science and Research Branch, Islamic Azad University, PO Box: 14665-576 Tehran, Iran

Abstract- In this paper nanocomposite thin films of ZnSe nanoparticles (NPs) embedded in PVA were produced and their properties were investigated. The ZnSe NPs has been synthesized by pulsed laser ablation of ZnSe bulk target immersed in distilled water using a 1064 nm , high frequency (Q-Switched) Nd:YAG laser. The crystal size was about 14.4 nm . NPs were combined by PVA with 5, 10 and 13 weight percent and coated on glass substrates. X-ray diffraction analysis indicates that NPs in layers were crystalline (zinc blend). The optical band gap of nanocomposite thin films has been studied by UV-Vis optical absorption spectroscopy. Accordingly, the corresponding optical band gaps (E_g) decrease by increasing the concentration of NPs ($2.92\text{--}2.80\text{ eV}$). The surface roughness was studied using AFM analysis for each layer.

Keywords: ZnSe, PVA, Nanoparticles, Nanocomposite, Laser Ablation

۱- مقدمه

تحقیقات در زمینه خواص نانوذرات نیم‌رسانا در سال‌های اخیر به علت تأثیرگذاری جالب محصور سازی کوانتومی، یکی از حوزه‌های مورد علاقه پژوهشگران بوده است. این مواد دارای قابلیت کاربرد گسترده‌ای در زمینه‌های الکترونیکی، اپتیکی و پزشکی است. سلنیدروی (ZnSe) نیز به لحاظ داشتن شکاف انرژی پهن و مستقیم (eV) ۲/۷، به عنوان یکی از نیم‌رساناهای ترکیبی گروه دو-شش جدول تناوبی، کاربرد متنوعی در ساخت وسایل اپتیکی، اپتوالکترونیکی، سنسورها، لیزرهای دیودی و گسیلنده‌های نوری آبی-سبز دارد [۱]. در این پژوهش نانوذرات ZnSe به روش کندوسوز لیزری در محیط آب مقطر تولید شده‌اند. سپس این ذرات با پلیمر پلی وینیل الکل در غلظت‌های مختلف ترکیب شده و مخلوط حاصل به صورت لایه نازک بر روی زیر لایه شیشه‌ای نشانداده شده است تا خواص اپتیکی آن‌ها اندازه‌گیری و مقایسه گردد.

۲- روش‌های آزمایش

برای تولید نانوذرات ZnSe از یک دستگاه لیزر اسکندر Nd:YAG (۱۰۶۴ nm) دارای کیوسوئیچ آکوستو اپتیکی استفاده شده است. فرکانس تکرار در این سنتز بر روی ۲ (kHz) تنظیم شده بود. قطر لکه لیزر پس از لنز متمرکز کننده بر روی هدف در حدود ۷۰ میکرون، چگالی انرژی لیزر در حدود $26 \text{ (J/cm}^2\text{)}$ و توان آن حدود ۲ وات بود. از یک قرص سلنیدروی به قطر ۲۵/۴ (mm) و به ضخامت ۵ (mm) به عنوان هدف استفاده گردید. درصد خلوص این قرص در حدود ۹۹/۹٪ و از نظر ساختار بلوری نیز دارای ساختار زینک بلند (فاز مکعبی) بود. ماده هدف در یک بشر حاوی (cc) ۸ آب مقطر قرار داشت، سپس اسکندر پرتو لیزر را بر روی سطح هدف با استفاده از دو آینه در ناحیه‌ای به ابعاد (mm) ۱۰ × (mm) ۱۰ و در مدت زمان ۱۵ دقیقه جاروب نمود تا میزان لازم از نانوذرات سلنیدروی برای تهیه هر کدام از لایه‌ها تولید شود. نانوذرات ZnSe تولید شده دارای رنگ قهوه‌ای آجری بودند (شکل ۱). برای رسیدن به غلظت‌های مناسب لایه نشانی ۵، ۱۰ و ۱۳ درصد وزنی، مقدار ۰/۱۹ گرم پودر PVA با (cc) ۲/۵ آب مقطر ترکیب گردیده و محلول حاصل به ترتیب با (mg) ۹/۵، (mg) ۱۹ و (mg) ۲۴/۷ حاصل

ZnSe مخلوط شد. در این تحقیق از پودر پلیمر Polyvinyl alcohol 72000 ساخت شرکت MERCK آلمان با درجه خلوص ۹۸ درصد استفاده شده است. ترکیب حاصل در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد روی هم زن مغناطیسی قرار گرفت تا پودر PVA به طور کامل در آب حل شده و ترکیب یکنواخت حاصل گردد (در حدود ۲ تا ۳ ساعت). سپس ترکیب حاصل روی زیرلایه‌هایی از جنس شیشه نشانداده شد.

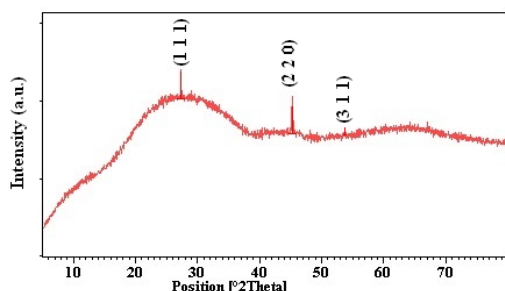


شکل ۱: نانوذرات تولید شده سلنیدروی در آب مقطر

برای بررسی طیف پراش اشعه ایکس از دستگاه X'Pert Pro MPD ساخت شرکت PANalytical، مطالعه طیف جذبی از دستگاه اسپکتروفتومتر ساخت کارخانه Elmer مدل Lambda 25 و آنالیز سطح لایه‌ها از دستگاه AFM ساخت شرکت DME-SPM استفاده شده است.

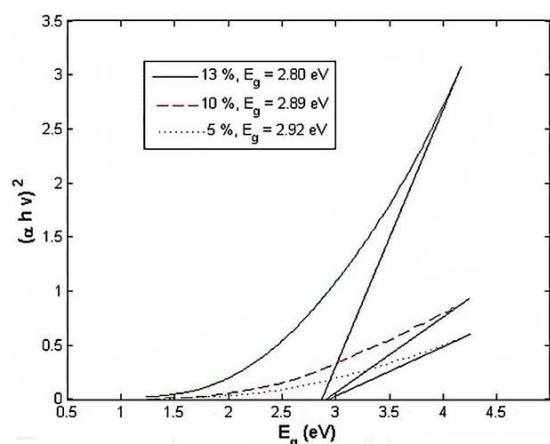
۳- بررسی نتایج حاصل از آزمایش‌ها

نتایج حاصل از طیف پراش اشعه ایکس: شکل شماره ۲ طیف پراش اشعه ایکس لایه‌های نانوکامپوزیت ساخته شده را نشان می‌دهد. این طیف تایید می‌کند که ذرات سلنیدروی تولیدی دارای ساختار کریستالی در فاز مکعبی (زینک بلند) می‌باشند. در شکل پیک‌هایی در زوایای ۲۰ برابر با ۲۷/۲۹۵۵، ۴۵/۲۷۵۸ و ۵۳/۶۱۵۶ درجه که مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) است دیده می‌شود.



شکل ۲: طیف پراش اشعه ایکس لایه‌های سنتز شده

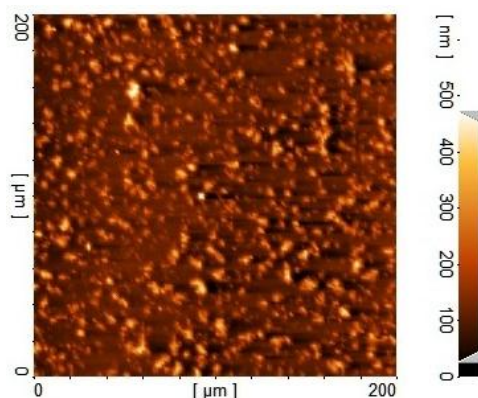
خوشه‌های ایجاد شده (در اثر به هم چسبیدن) در لایه‌ها بیشتر باشد تفاوت مقدار شکاف انرژی با مقدار مربوط به توده ماده ($2/7 \text{ eV}$) کمتر می‌شود [۵].



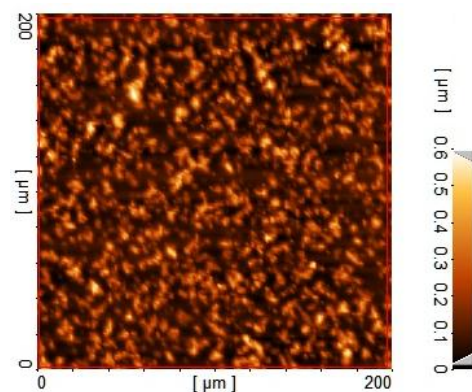
شکل ۴: نحوه محاسبه و مقدار E_g مربوط به لایه‌های سنتز شده

نتایج حاصل از آنالیز AFM:

بررسی سطوح لایه‌های مورد مطالعه نشان از یکنواختی قابل قبول این سطوح دارد در شکل‌های (۷-۵) عکس مربوط به هر یک از سطوح نشان داده شده است.



شکل ۵: آنالیز AFM لایه ZnSe/PVA با نسبت وزنی ۵ درصد

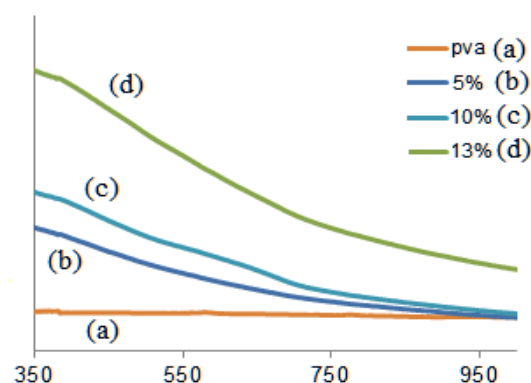


شکل ۶: آنالیز AFM لایه ZnSe/PVA با نسبت وزنی ۵ درصد

با استفاده از داده‌های طیف پراش اشعه ایکس و استفاده از فرمول دبای-شرر [۲] $(D = K\lambda / (\beta \cos\theta))$ اندازه ذرات در حدود $14/4$ نانومتر به دست آمده است. نانوذرات ZnSe به روش کند و سوز لیزری در محیط‌های مایع مختلف، اخیراً توسط Mosmer و همکارانش تولید شده است [۳]. سایز نانوذرات سنتز شده در حدود 60 nm می‌باشد که قابل مقایسه با سایز محاسبه شده از آنالیز XRD است.

نتایج حاصل از طیف جذب UV-Visible:

شکل شماره ۳ نتایج حاصل از طیف جذبی مرئی-فرابنفش لایه‌های ساخته شده و همچنین پلیمر PVA را نشان می‌دهد.



شکل ۳: طیف جذب لایه‌های سنتز شده و پلیمر PVA

همان طور که مشاهده می‌شود، هرچه غلظت نانوذرات ZnSe در لایه‌ها افزایش می‌یابد میزان جذب نمونه‌ها نیز با همان تناسب افزوده می‌گردد. اندازه شکاف انرژی در نانوذرات ارتباط مستقیمی با تراکم نانوذرات در لایه دارد. مقدار شکاف انرژی هر کدام از لایه‌ها را می‌توان با رسم منحنی مقادیر $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv و استفاده از رابطه تاوس [۴]:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad (1)$$

به دست آورد، به این نحو که با رسم مماس بر منحنی و تعیین محل تلاقی خط مماس و محور انرژی، شکاف انرژی لایه‌ها به دست می‌آید (طول از مبدا). شکل شماره ۴ نحوه محاسبه و مقدار شکاف انرژی مربوط به هر کدام از لایه‌ها را نشان می‌دهد. هرچه غلظت نانوذرات یا نانو

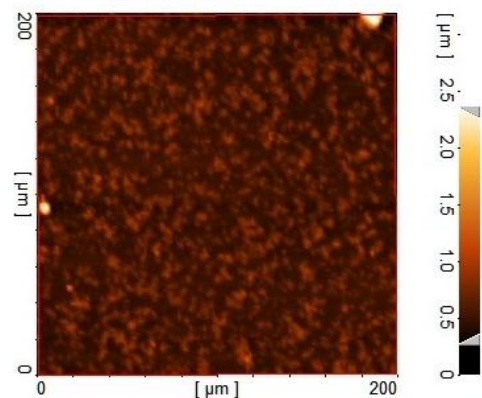
افزایش غلظت نانوذرات به علت بزرگ‌تر شدن نانو خوشه-ها خواص لایه‌ها به سمت خواص توده ماده سلنیدروی پیش می‌رود [۶].

سپاسگزاری

نویسندگان در پایان لازم می‌دانند از زحمات تمام دوستان در مرکز ملی علوم و فنون لیزر ایران که در انجام آزمایش‌های مختلف همکاری لازم را داشتند صمیمانه قدردانی نمایند.

مراجع

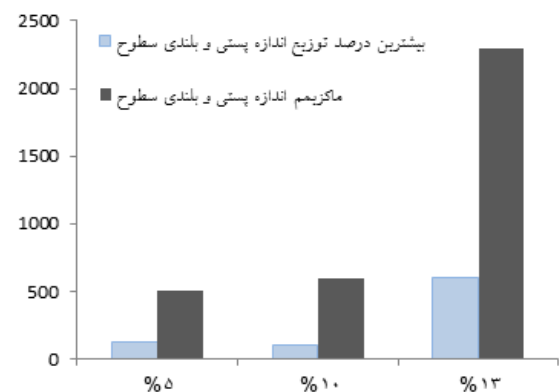
- [1] G. Li, M. Nogami, "Preparation and optical properties of sol-gel derived ZnSe crystallites doped in glass films", Appl. Phys. 75, 4276 – 4278, 1994.
- [2] R. Jenkins, R. L. Snyder, "Introduction to X-Ray Powder Diffractometry", John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [3] F. Mosmer, M.J. Torkamany, J. Sabbaghzadeh, D. Dorrani, "Optical Properties of Pure ZnSe Nanocrystals Synthesized by Laser Ablation in Organic Liquids", Journal of Cluster Sciences, 24, 905-14, 2013.
- [4] M. Soliman Selim, R. Seoudi, A.A. Shabaka, "Polymer based films embedded with high content of ZnSe nanoparticles", Materials Letters, 59, 2650 – 54, 2005.
- [5] M. Sharma, S.K. Tripathi, "Preparation and nonlinear characterization of zinc selenide nanoparticles embedded in polymer matrix", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 73, 1075–81, 2012.
- [6] Charles P. Poole, Jr., Frank J. Owens, "Introduction to nanotechnology", John Wiley & Sons, Inc, 2003.



شکل ۷: آنالیز AFM لایه ZnSe/PVA با نسبت وزنی ۵ درصد

نمودار ۱ مقایسه‌ای از پستی و بلندی سطوح لایه‌های تهیه شده می‌باشد.

نمودار ۱: نمودار مقایسه زبری سطوح لایه‌های مورد مطالعه



بررسی شکل‌های (۷-۵) نشان می‌دهد که لایه با درصد وزنی نانوذرات کم‌تر یکنواختی بهتری خواهد داشت.

۴- نتیجه‌گیری

ساخت لایه‌های نانوکامپوزیت ZnSe/PVA با درصد وزنی-های متفاوت ۵، ۱۰ و ۱۳ انجام شد. بررسی‌هایی بر روی خواص این لایه‌ها و مقایسه آن‌ها با یکدیگر صورت پذیرفت که نتایج آن به شرح زیر می‌باشد:

بررسی نتایج حاصل از طیف پراش اشعه ایکس نشان از بلوری بودن نانوذرات موجود در لایه‌ها با ساختار فاز مکعبی است. بررسی طیف جذبی مرئی-فرابنفش حاکی از افزایش میزان جذب لایه‌ها با بالا رفتن درصد وزنی نانوذرات موجود است. همچنین با تغییر درصد وزنی نانوذرات از ۵ تا ۱۳ درصد اندازه شکاف انرژی لایه‌ها از ۲/۹۲ تا ۲/۸۰ الکترون ولت کاهش می‌یابد. یعنی با