

Synthesis and optical characterization of ZnO and ZnO: Mn nanoparticles

M. Mazhdi[¶], P. Hossein Khani[¶]

[¶] Department of physics, Faculty of Sciences, Imam Hossein University, Tehran, Iran.

Receive: 2011.05.10

Accept: 2012.01.29

Abstract

ZnO and ZnO: Mn nanoparticles synthesized via reverse micelle method. The size, structural and optical properties of nanoparticles was investigated by XRD, TEM and UV-Vis spectroscopy. The XRD results indicated that the synthesized nanoparticles had a pure wurtzite (hexagonal phase) structure. The various optical properties of these nanocrystals such as extinction coefficient, optical band gap energy, Urbach energy, threshold wavelength, penetration depth, refractive index, dielectric constants and optical conductivity have been analyzed by using UV-Vis data.

Keywords

ZnO;
reverse micelle;
nanoparticles;
optical properties.

تولید و بررسی خواص نوری نانو ذرات اکسید روی خالص و آلاییده با منگنز

میثم مژدی^[۱]، پرویز حسین خانی^[۳]

^[۱]گروه فیزیک دانشگاه امام حسین(ع)؛ meisam.physics@gmail.com

^[۳]گروه فیزیک دانشگاه امام حسین(ع)

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۲/۲۰

تاریخ تصویب: ۱۳۹۰/۱۱/۰۹

چکیده

نانو ذرات اکسیدروی خالص و آلاییده با منگنز به روش مایسل معکوس تولید شده‌اند. اندازه، ویژگی‌های ساختاری و نوری این نانو ذرات توسط دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)^۱، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)^۲ و طیف سنج $UV-Vis$ ^۳ مورد بررسی قرار گرفتند. الگوی پراش پرتو X تشکیل فاز ورتزایت نانو ذرات را تایید می‌کند. ویژگی‌های نوری نانو ذرات مانند ضریب میرائی، گاف انرژی، انرژی اورباخ، طول موج آستانه گذار، عمق نفوذ، ضریب شکست، ثابت‌های دی‌الکتریک و رسانایی نوری توسط داده‌های طیف سنجی مرئی و فرابنفش محاسبه شدند.

واژه‌های کلیدی: اکسید روی، مایسل معکوس، نانو ذرات،

خواص نوری

۱. مقدمه

اکسید روی یکی از اعضای مهم خانواده نیمه‌رسانای II-VI، با گاف انرژی مستقیم $3/2$ الکترون ولتی و انرژی بستگی اکسیتونی 60 میلی‌الکترون ولت در دمای اتاق است. امروزه اکسید روی بخاطر ویژگی‌های فیزیکی منحصر به فرد برای کاربردهای الکتریکی و فوتوالکتریکی توجه بسیاری از محققین را بخود جلب نموده است. اندازه و ریخت‌شناسی دو پارامتر مهم برای اندازه‌گیری و شناسایی خواص فیزیکی نانو ذرات هستند که تحت تاثیر روش تولید می‌باشند. نانو ذرات اکسید روی توسط برخی از روش‌ها نظیر مایسل معکوس، هیدروترمال، سل ژل و ته‌نشینی تولید می‌شوند.

¹ X-ray Diffraction

² Transmission electron microscopy

³ Ultraviolet-visible spectroscopy

اکسید روی به عنوان یک ماده سرامیکی دارای کاربردهای زیادی در صنایع الکتریکی، اپتیکی، الکترواپتیکی و پزشکی است. خصوصیات نوری و الکتریکی خاص و قابلیت کاربردی خوب اکسید روی منجر به استفاده از آن در حسگرهای گازی، وریستورها، توربین‌های گازی، لیزرهای مرئی و فرابنفش و پوشش‌های رسانای اکسیدی با قابلیت عبوردهی بالا برای اجزای سلول‌های خورشیدی شده است. خاصیت فتولیانی اکسید روی امکان استفاده این ماده را در تجهیزات اپتیکی فراهم آورده است که بیشترین کاربرد آن در دستگاه‌های ساطع کننده اشعه ماوراءبنفش می‌باشد. اکسید روی به خاطر خصوصیات پایدار در مقابل خوردگی نوری و شیمیایی همانند اکسید تیتانیوم یک ماده نیمه‌هادی بالقوه در تبدیل انرژی خورشیدی است. خاصیت سوسوزنی اکسید روی نیز در آشکارسازی تابش‌های یون‌ساز استفاده می‌شود. خواص فیزیکی اکسید روی به طور معمول در مشخصه‌یابی خواص الکتریکی و نوری آن بررسی شده است. ناخالص سازی یکی از راه‌های مورد استفاده برای تغییر خواص الکتریکی و نوری نیمه‌رساناهاست [۲۰۱]. روش مایسل معکوس به عنوان سیستم سودمندی برای رشد نانو ذرات در دمای اتاق و محیط آبی استفاده می‌شود. در روش مایسل معکوس مولکول‌های فعال سطحی کره‌های محلول آبی را می‌پوشانند که در حجمی از روغن قرار می‌گیرد. واکنش‌ها در حوضچه‌های آبی در مقیاس ریز صورت می‌گیرند؛ سپس رشد ذرات متوقف می‌شود و اندازه آنها محدود می‌گردد. با کنترل حجم محلول آبی نسبت به روغن می‌توان اندازه ذرات را تغییر داد. سر قطبی مواد فعال سطحی با ایجاد پیوند با یکدیگر و در اندرکنش با سطح نانو ذرات از ایجاد پیوند بین ذرات جلوگیری می‌کنند و همین امر سبب تولید نانو ذرات ریزتر می‌شود [۲۰۳]. در این پژوهش، به طور تجربی با استفاده از روش مایسل معکوس نانو ذرات اکسید روی خالص و آلاییده با منگنز تولید شده و ویژگی‌های نوری آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است.

۲. نحوه‌ی آزمایش

۱.۲. مواد

مواد مصرفی برای تهیه نمونه مورد مطالعه عبارت‌اند از: استات روی، استات منگنز، هیدرواکسید پتاسیم، PVP^۱ و n- بوتانول. تمامی مواد مصرفی با خلوص بالا از شرکت‌های Merck و Across خریداری شده است.

۲.۲. روش

نانو ذرات اکسید روی خالص و آلاییده با منگنز توسط روش مایسل معکوس با مخلوط کردن دو حجم برابر امولسیون آب در روغن (ترکیب امولسیون به صورت آب، PVP، بوتانول با نسبت ۰/۴ آب به PVP) که یکی شامل محلول آبیکی ۲۰ درصد استات روی (استات‌های روی و منگنز با نسبت معین

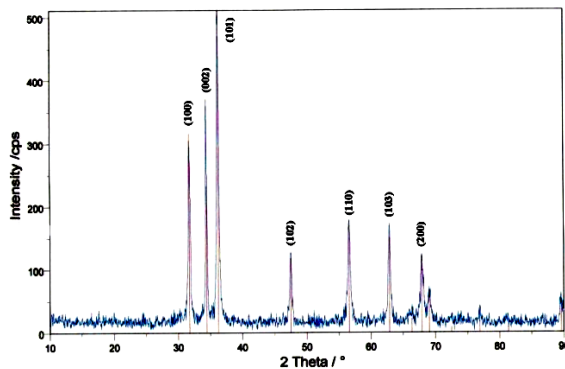
^۱ Polyvinylpyrrolidone

۹۹:۱ برای نمونه آلانئیده) و دیگری شامل محلول آبکی ۲۰ درصد هیدرواکسید پتاسیم بود، تهیه شدند. این دو محلول قطره قطره با یکدیگر مخلوط و توسط همزن مغناطیسی به شدت همزده شدند. سپس توسط سانتریفیوژ ذرات ته‌نشینی از امولسیون جدا شدند و با آب مقطر گرم و اتانول خالص شستشو داده شدند. در نهایت رسوب بدست آمده به مدت سه ساعت در دمای ۲۵۰ درجه داخل کوره قرار داده شد تا پودر نانو ذرات بدست آید. مطالعات طیف سنجی XRD توسط دستگاه Scifert 3003 با تابش TT (Cu-k α)، طول موج ۱/۵۴ انگستروم و با سرعت گام‌های ۰/۰۵ درجه بر ثانیه و طیف سنجی مرئی و فرابنفش توسط دستگاه PerkinElmer مدل Lambda45 انجام شد. تصویربرداری میکروسکوپ الکترون عبوری توسط دستگاه Zeiss مدل EM 900 و با ولتاژ 80 kV صورت گرفت.

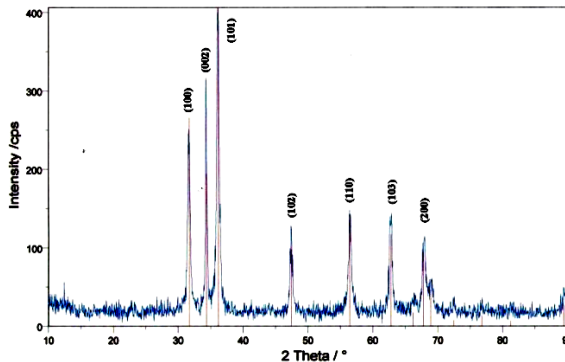
۳. نتایج و بحث

۱.۳. آنالیز طیف سنجی XRD

نانو ذرات اکسید روی خالص و آلانئیده با منگنز که از طریق آزمایش بدست آمدند توسط طیف پراش پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفتند (شکل ۱ و ۲).



شکل ۱. طیف XRD نانو ذرات اکسید روی خالص



شکل ۲. طیف XRD نانو ذرات اکسید روی آلانئیده با منگنز

بررسی های طیف XRD نشان می دهد که سه قله اصلی این طیف ها به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۰) و (۰۰۲) و (۱۰۱) منطبق با ساختار بلوری ورتزایت اکسید روی (JCPDS no.36-1451) می باشند. ثابت های شبکه نمونه خالص $a = 3/25010$ و $c = 5/20710$ انگستروم و نمونه آلاییده $a = 3/25682$ و $c = 5/21251$ انگستروم اند. ثابت های شبکه نمونه آلاییده در مقایسه با ثابت های شبکه مرجع ($a = 3/249$ و $c = 5/205$ انگستروم) کمی بزرگتر می باشند. این افزایش به این دلیل است که منگنز با شعاع یونی $0/66$ انگستروم به جای روی با شعاع یونی $0/6$ انگستروم در شبکه جایگزین می شود. افزایش ثابت های شبکه سبب کاهش چگالی در سلول واحد نمونه می گردد و در نتیجه برهمکنش نور فرودی با الکترون ماده کمتر و شفافیت نمونه را اندکی افزایش می دهد که خواص فیزیکی از جمله خواص نوری را تحت الشعاع قرار می دهد. با استفاده از داده های XRD چگالی نانو ذرات اکسید روی خالص و آلاییده با منگنز به ترتیب $5/674$ و $5/645$ gr/cm³ محاسبه شده است که نشان می دهد نانو ذرات خالص چگال تر از نانو ذرات آلاییده می باشند. نقش های پراش هیچ قله ی اضافی را برای نمونه آلاییده نشان نمی دهند اما موقعیت قله های طیف XRD نانو ذرات آلاییده نسبت به نمونه مرجع کمی جابجا شده است که نشانگر وجود منگنز در ساختار شبکه است [۳ و ۴].

خواص نوری با اندازه ذرات ارتباط مستقیمی دارند. شدت طیف نوری نانو ذرات نیمه هادی با تغییر اندازه آن ها تغییر می کند. اندازه نانو ذرات با جایگذاری داده های مربوط به قله اصلی متناظر با صفحه (۱۰۱) در فرمول شرر بدست آمده است. فرمول شرر به صورت رابطه ۱ بیان می شود که در این رابطه k ثابت شرر با مقدار $0/9$ ، λ طول موج پرتو ایکس و برابر با $1/54$ انگستروم، β پهنا در نیم پیشینه بر حسب رادیان و D اندازه ذرات بر حسب نانومتر می باشد [۵]. با استفاده از فرمول شرر و داده های طیف XRD اندازه متوسط نانو ذرات اکسید روی خالص و آلاییده با منگنز تقریباً ۱۸ و ۲۱ نانومتر می باشند.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

فاصله بین صفحات شبکه نانو ذرات را می توان از قانون براگ (رابطه ۲) محاسبه نمود:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2)$$

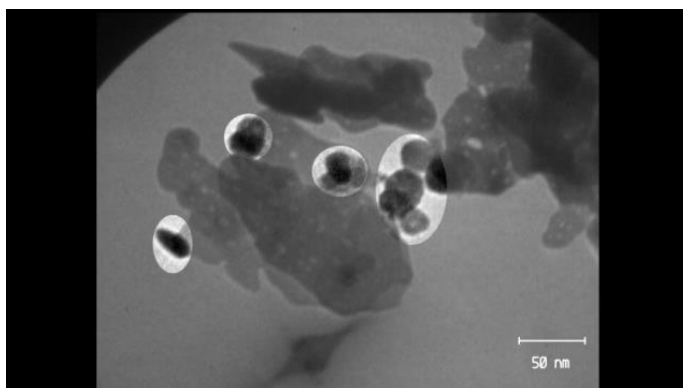
محاسبات ساختار بلوری مربوط به داده های XRD را می توانید در جدول ۱ مشاهده نمایید. از مقایسه داده های جدول ۱ نتیجه می شود که منگنز به دلیل داشتن شعاع یونی بزرگتر نسبت به روی، سبب افزایش فاصله بین صفحات شبکه در نمونه آلاییده شده است. همچنین تفاوت اندازه نانو ذرات ناشی از خواص مغناطیسی منگنز می باشد [۴]. زیرا برهمکنش مغناطیسی بین یون های روی و منگنز بیشتر از برهمکنش مغناطیسی بین یون های روی می باشد، در نتیجه طول پیوند یونی بین روی-منگنز کمتر از روی-روی و سبب کاهش اندازه نانو ذرات آلاییده می شود.

جدول ۱. محاسبات داده‌های طیف XRD نانو ذرات

نانو ذرات اکسید روی	hkl	2θ (°)	FWHM	Lattice distance (Å)	Size (nm)
خالص	۱۰۰	۳۱/۷۴۴۶	۰/۳۷۹۹	۲/۸۱۴۶	۲۱/۷
	۰۰۲	۳۴/۳۹۸۳	۰/۲۳۱۷	۲/۶۰۳۵	۳۵/۹
	۱۰۱	۳۶/۲۲۳۳	۰/۳۸۷۳	۲/۴۷۶۰	۲۱/۶
آلائیده با منگنز	۱۰۰	۳۱/۶۴۷۵	۰/۵۰۰۶	۲/۸۲۰۴	۱۶/۵
	۰۰۲	۳۴/۳۱۳۸	۰/۲۶۱۵	۲/۶۰۶۲	۳۱/۸
	۱۰۱	۳۶/۱۳۱۰	۰/۴۵۵۱	۲/۴۸۰۶	۱۸/۴

۲.۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری

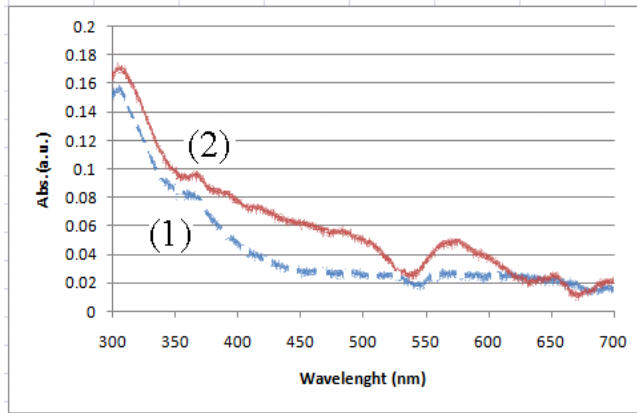
شکل ۳ تصویر میکروسکوپی الکترونی عبوری نانو ذرات را نشان می‌دهد. در تصاویر TEM نانو ذرات اکسید روی علامت گذاری شده‌اند که به صورت جدا از هم هستند. اندازه نانو ذرات در حدود ۲۰ نانومتر می‌باشند که با محاسبات حاصل از داده‌های پراش پرتو ایکس تطابق دارند.



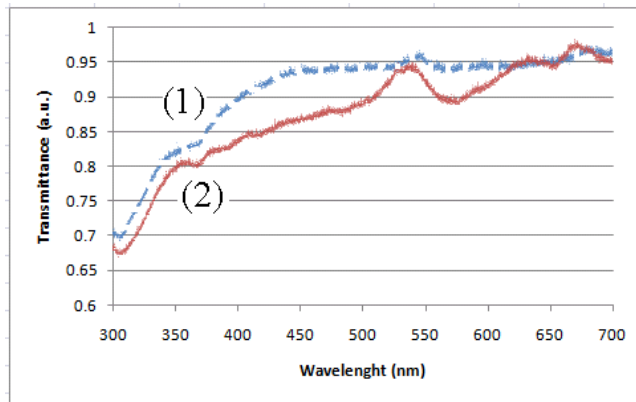
شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانو ذرات اکسید روی با بزرگنمایی ۵۰ نانومتر

۳.۳. مطالعات طیف سنجی UV-Vis

یکی از جالب‌ترین و در دسترس‌ترین روش‌ها به منظور تحلیل نانو ذرات، استفاده از بیناب‌سنجی در ناحیه مرئی و فرابنفش امواج الکترومغناطیس است که مشخصه‌های نوری نمونه از اندازه‌گیری‌های جذبی و تراگسیل بدست می‌آید. شکل‌های ۴ و ۵ بیناب‌های جذبی و تراگسیل ماورای بنفش نانو ذرات اکسید روی خالص و آلائیده با منگنز را نشان می‌دهند. جهت تهیه طیف UV-Vis، ابتدا امولسیون آب، بوتانول و PVP با نسبت معینی که در تولید نانو ذرات استفاده شد، تهیه می‌شود. دو



شکل ۴. بیناب جذبی مرئی و فرابنفش نانو ذرات اکسید روی خالص (۱) و اکسید روی آلانیده با منگنز (۲)



شکل ۵. بیناب تراکسیل مرئی و فرابنفش نانو ذرات اکسید روی خالص (۱) و اکسید روی آلانیده با منگنز (۲)

امولسیون که یکی به صورت نمونه مرجع و دیگری شامل مخلوط نانو ذرات معلق در امولسیون است، در سل‌های کوارتز دستگاه طیف سنج مرئی و فرابنفش ریخته می‌شوند. بررسی بیناب‌های جذبی ماورای بنفش نشان می‌دهد که طول موج قله اصلی نمونه‌ها ۳۰۱ نانومتر می‌باشد که کمتر از طول موج حالت عادی اکسید روی (۳۸۸ نانومتر) می‌باشد [۲].

در طیف جذبی، انتقالی به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر مشاهده می‌شود که در اثر کاهش اندازه ذرات و افزایش گاف انرژی می‌باشد. در نانو ذرات فاصله بین الکترون-حفره توسط اندازه ذرات کنترل می‌شود، به طوری که با ریز شدن اندازه ذرات تا مقیاس نانومتری، حرکت اکسیتون‌ها محدود و انتقالی در طیف نوری مشاهده می‌شود.

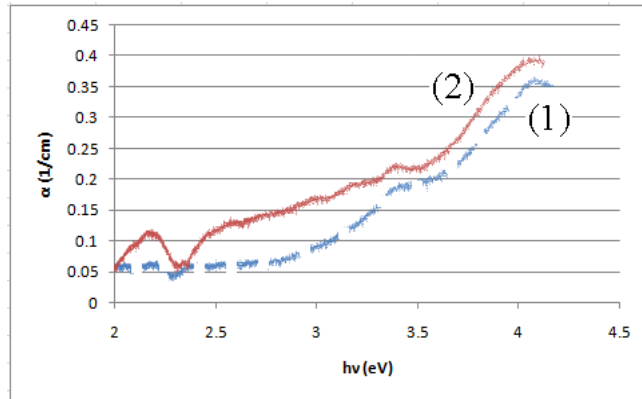
در ناحیه ماورای بنفش شدت بیناب‌های تراگیسل سریعاً کاهش می‌یابد تا به حداقل مقدار خود برسند که نشان دهنده برهمکنش قوی نور فرودی با الکترون‌های ماده است. کاهش اندازه ذرات، مرزدهانه‌ها را افزایش می‌دهد و در نتیجه عبور نور کاهش می‌یابد. این جذب از نوع جذب الکترونی است و موجب تشکیل گاف نواری ماده می‌شود. پرتوهایی که عبور نمی‌کنند و جذب نمی‌شوند بازتاب می‌شوند. در طول موج‌های مرئی نمونه‌ها دارای شفافیت بالایی می‌باشند که تاییدی بر عدم بازتاب در این ناحیه می‌باشد.

ضریب جذب (α) با حدود جذب نمونه‌ها متناسب است که از مقدار جذب (A) و ضخامت نمونه (t) توسط رابطه (۳) بدست می‌آید. همچنین ضریب میرائی (k) از ضریب جذب با استفاده از رابطه (۴) محاسبه می‌شود که در این رابطه λ طول موج طیف جذبی می‌باشد [۵].

$$\alpha = 2.3026 \frac{A}{t} \quad (۳)$$

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (۴)$$

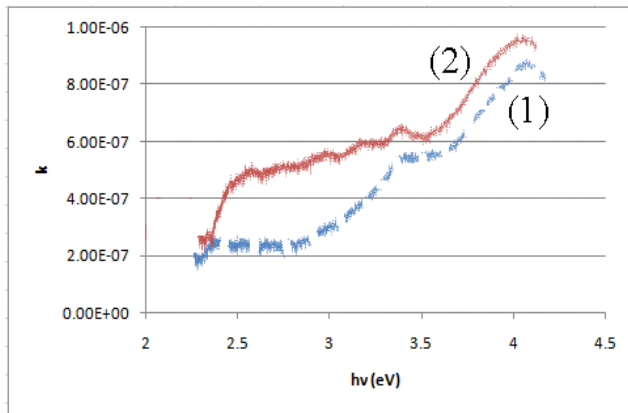
ضریب جذب و ضریب میرائی به صورت تابعی از انرژی فوتون جذبی در شکل‌های ۶ و ۷ نشان داده شده‌اند.



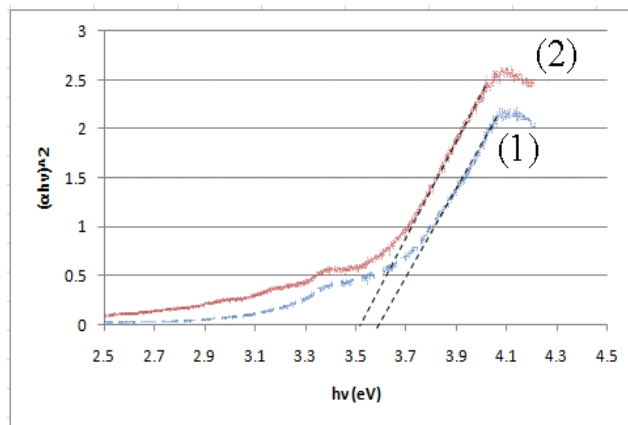
شکل ۶. ضریب جذب محاسبه شده نانو ذرات اکسید روی خالص (۱) و اکسید روی آلانیده با منگنز (۲)

به دلیل برهمکنش قوی بین الکترون‌های رسانش و فوتون‌های فرودی در لبه جذب، در انرژی‌های متناظر با ناحیه فرابنفش (بیشتر از ۳/۱ الکترون‌ولت) ضریب جذب افزایش یافته است. ضریب میرائی در لبه جذب که برهمکنش الکترون و فوتون زیاد است، افزایش چشمگیری را نشان می‌دهد که برای نمونه آلانیده بیشتر از نمونه خالص می‌باشد. ضریب میرائی نمونه خالص در طول موج‌های بلند همراه با نوساناتی است، در حالی که در نمونه آلانیده به صورت

خطی با شیب ملایم کاهش می یابد که ناشی از وجود منگنز در شبکه نانو ذرات می باشد. گاف انرژی نانو ذرات را می توان با استفاده از رابطه (۵) بدست آورد [۶]. در این رابطه α ضریب جذب اپتیکی، $h\nu$ انرژی فوتون جذبی، E_g گاف انرژی و E_D یک ثابت است.

$$(\alpha h\nu)^2 = E_D(h\nu - E_g) \tag{5}$$


شکل ۷. ضریب میراثی محاسبه شده نانو ذرات اکسید روی خالص (۱) و اکسید روی آلاییده با منگنز (۲)



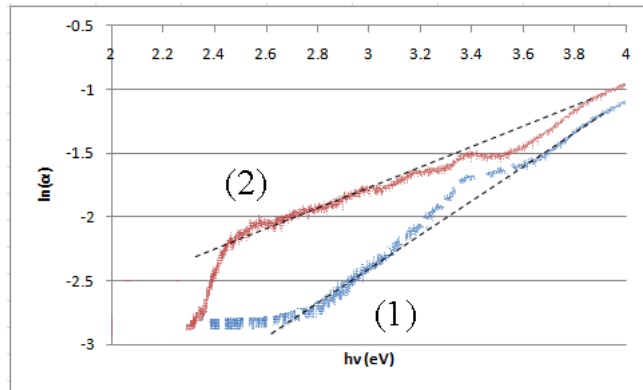
شکل ۸. نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون جذبی نانو ذرات اکسید روی خالص (۱) و اکسید روی آلاییده با منگنز (۲)

با رسم نمودار معادله ۵ و برون یابی، از شکل ۸ گاف انرژی نانو ذرات اکسید روی خالص و آلاییده با منگنز به ترتیب $3/53$ و $3/58$ الکترون ولت بدست می آید. گاف انرژی نانو ذرات در مقایسه با گاف انرژی حالت پایه ($3/2$ الکترون ولت) افزایش یافته است. این تغییر ناشی از کاهش اندازه نانو ذرات می باشد که به صورت افزایش گاف نواری انرژی ظاهر می شود. همچنین مشاهده می شود که گاف

انرژی نمونه آلاییده کمتر از گاف انرژی نمونه خالص می باشد که ناشی از خواص مغناطیسی منگنز می باشد. افزایش منگنز باعث افزایش خواص مغناطیسی نمونه می شود، در نتیجه پتانسیل برهمکنش قوی تر شده و گاف انرژی نانو ذرات آلاییده نسبت به نانو ذرات خالص کاهش می یابد [۴].
برای محاسبه اندازه لبه انرژی (ΔE)، چگالی حالات، مدل اورباخ (Urbach) ارائه شده و توسط رابطه (۶) بیان می شود [۶]:

$$\ln(\alpha) = c + \frac{h\nu}{\Delta E} \quad (6)$$

در این رابطه c یک ثابت و ΔE انرژی اورباخ می باشد که از معکوس شیب نمودار $\ln(\alpha)$ بر حسب انرژی فوتون بدست می آید که در شکل ۹ نشان داده شده است. انرژی اورباخ برای مشخص کردن درجه بی نظمی (که وابسته به تاریخچه حرارتی ماده می باشد) در آمورف ها و بلورها استفاده می شود. مواد با انرژی اورباخ بالاتر تمایل بیشتری به پیوندهای ضعیف و نقایص دارند. در نتیجه غلظت نقایص می تواند با اندازه گیری انرژی اورباخ تخمین زده شود. با توجه به شکل ۹ انرژی اورباخ نانو ذرات اکسید روی خالص و آلاییده با منگنز، به ترتیب 0.74 و 1.23 الکترون ولت محاسبه می شود. افزایش انرژی اورباخ در نانو ذرات اکسید روی آلاییده با منگنز نسبت به نانو ذرات اکسید روی خالص ناشی از ناراستی های بلوری در نانو ذرات آلاییده است که عمدتاً ناشی از آرایش منگنز می باشد که نشان می دهد افزایش ناخالصی در شبکه بلوری باعث افزایش نقایص در نانو ذرات می شود.



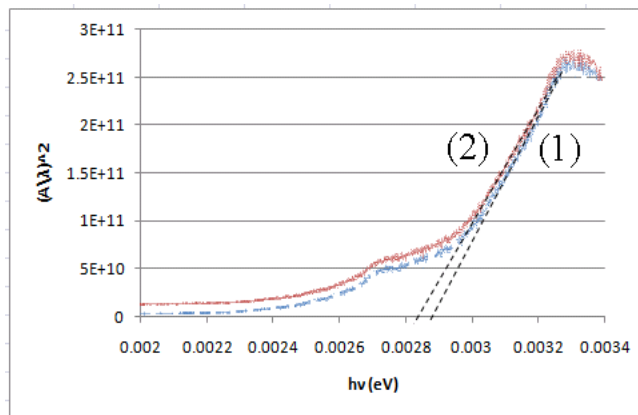
شکل ۹. تغییرات $\ln(\alpha)$ بر حسب انرژی فوتون جذبی برای نانو ذرات اکسید روی خالص (۱) و اکسید روی آلاییده با منگنز (۲)

در طول موج آستانه اولین گذار از نوار ظرفیت به نوار اکسیتون رخ می دهد، لذا طول موج نور فرودی باید بیشتر از طول موج آستانه باشد تا گذار از نوار ظرفیت به نوار اکسیتونی انجام شود. برای تعیین طول موج آستانه طیف جذبی ماورای بنفش ($S\lambda$)، می توان از رابطه (۷) استفاده

نمود [۷]. در این رابطه A, λ و k به ترتیب مقدار جذب، طول موج و یک ثابت تجربی می‌باشند.

$$\left(\frac{A}{\lambda}\right)^2 = k\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_s}\right) \quad (۷)$$

با رسم $(A/\lambda)^2$ بر حسب $1/\lambda$ از برون یابی، با رسم مماس در قسمت خطی بر نمودار طیف، مقدار λ_s بدست می‌آید. طول موج آستانه محاسبه شده برای نانو ذرات اکسید روی خالص و آلاییده با منگنز به ترتیب ۳۴۷ و ۳۵۲ نانومتر می‌باشد که از شکل ۱۰ توسط برون‌یابی بدست آمده است. این طول موج‌ها به ترتیب متناظر با مقدار انرژی ۳/۵۸ و ۳/۵۳ الکترون‌ولت می‌باشند که برابر با اندازه گاف انرژی نانو ذرات اکسید روی خالص و آلاییده با منگنز است. انرژی آستانه برای گذار در نانو ذرات آلاییده کمتر از نانو ذرات خالص می‌باشد. آلاییدن نانو ذرات با توجه به ایجاد تبهگنی باعث کاهش فاصله بین نوار ظرفیت و نوار اکسیتونی می‌شود که در نتیجه آن پهنای نوار اکسیتونی افزایش می‌یابد و انرژی گذار کاهش می‌یابد.



شکل ۱۰. نمودار $(A/\lambda)^2$ بر حسب $1/\lambda$ برای نانو ذرات اکسید روی خالص (۱) و اکسید روی آلاییده با منگنز (۲)

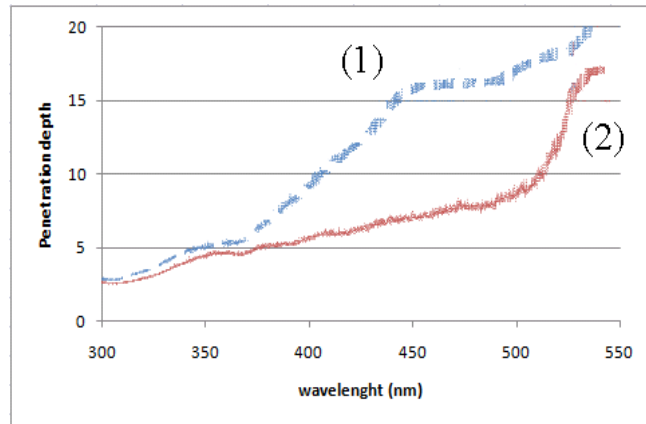
یکی از پارامترهای مهم در تعیین خواص نوری مواد، عمق نفوذ می‌باشد که برابر عکس ضریب جذب می‌باشد. در شکل ۱۱ عمق نفوذ نانو ذرات در دمای اتاق نشان داده شده است. در طول موج‌های مرئی عمق نفوذ زیاد می‌باشد، در صورتی که در طول موج‌های فرابنفش به حداقل مقدار خود می‌رسد. در طول موج لبه جذب بدلیل برهمکنش قوی بین الکترون‌های رسانش و فوتون‌های فرودی عمق نفوذ به کمترین مقدار خود می‌رسد. این خاصیت منجر به کاربرد این نانو ذرات در تجهیزات اپتیکی می‌شود.

ضریب شکست یک محیط مقیاسی برای نشان دادن کاهش سرعت نور در آن محیط نسبت به خلاء

است. با محاسبه بازتاب نوری نانو ذرات از رابطه ۸ و با استفاده از رابطه ۹ ضریب شکست نمونه محاسبه می شود [۵].

$$R = 1 - (A + T) \quad (۸)$$

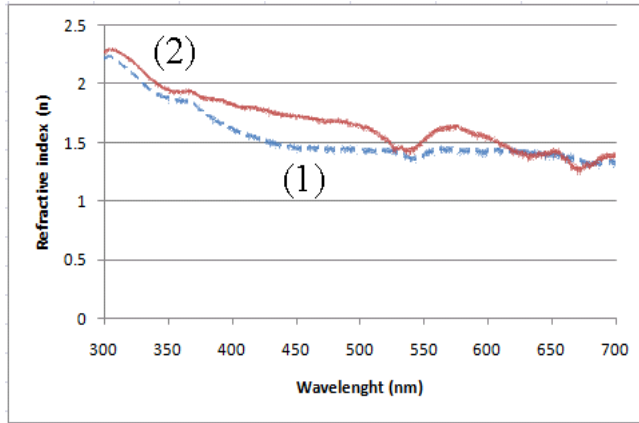
$$n = \left(\frac{1+R}{1-R} \right) + \sqrt{\left(\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2 \right)} \quad (۹)$$



شکل ۱۱. عمق نفوذ بر حسب طول موج نانو ذرات اکسید روی خالص (۱) و اکسید روی آلاییده با منگنز (۲)

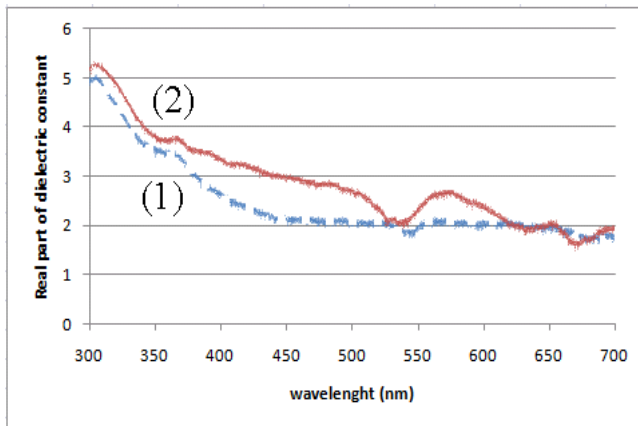
ضریب شکست نانو ذرات در طول موج‌های مختلف متغیر است. در طول موج‌های بلند (ناحیه شفاف) ضریب شکست نانو ذرات با شیب ثابت کاهش می‌یابد. در طول موج‌های کوتاه (ناحیه جذب) ضریب شکست به علت برهمکنش قوی فوتون و الکترون به حداکثر مقدار خود می‌رسد. با توجه به شکل ۱۲ مشاهده می‌شود که با کاهش طول موج، ضریب شکست نانو ذرات از مقدار $1/6$ تا $2/35$ افزایش می‌یابد؛ در نتیجه با تحقیقاتی که اخیراً انجام شده است، همخوانی دارد [۵].

ثابت دی‌الکتریک برای موادی به کار می‌رود که هنگام قرار گرفتن در میدان‌های الکتريکی دارای خاصیت قطبیدگی هستند. شکل‌های ۱۳ و ۱۴ قسمت‌های حقیقی و موهومی ثابت دی‌الکتریک نمونه‌ها را بر حسب طول موج نشان می‌دهند. قسمت حقیقی از رابطه $\epsilon_r = n^2 - k^2$ و قسمت موهومی از رابطه $\epsilon_i = 2nk$ بدست می‌آید. در این روابط n ضریب شکست و k ضریب میرایی نمونه‌ها می‌باشند [۵]. در ناحیه شفاف هر دو قسمت حقیقی و موهومی ثابت دی‌الکتریک نانو ذرات اکسید روی خالص با شیب خطی کم تغییر می‌کنند اما برای نانو ذرات اکسید روی آلاییده با منگنز دارای نوسان است که ناشی از وجود منگنز در شبکه بلوری است. در ناحیه جذب بر اثر برهمکنش قوی بین الکترون و فوتون در لبه جذب این تغییرات به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر، بیشتر می‌باشد. اندازه قسمت



شکل ۱۲. ضریب شکست بر حسب طول موج نانو ذرات اکسید روی خالص (۱) و آلانیده با منگنز (۲)

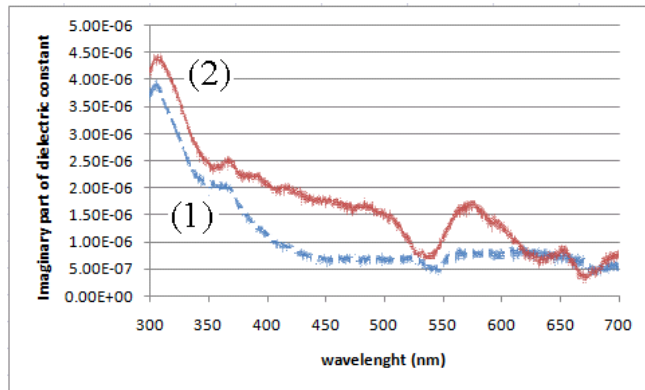
حقیقی ثابت دی الکتریک بیشتر از قسمت موهومی آن است. خاصیت قطبیدگی نانو ذرات در ناحیه ماورای بنفش بیشتر می باشد و می توان از این خاصیت در طول موج های کوتاه جهت ایجاد پرتوهای قطبیده استفاده نمود.



شکل ۱۳. قسمت حقیقی ثابت دی الکتریک نانو ذرات اکسید روی خالص (۱) و آلانیده با منگنز (۲)

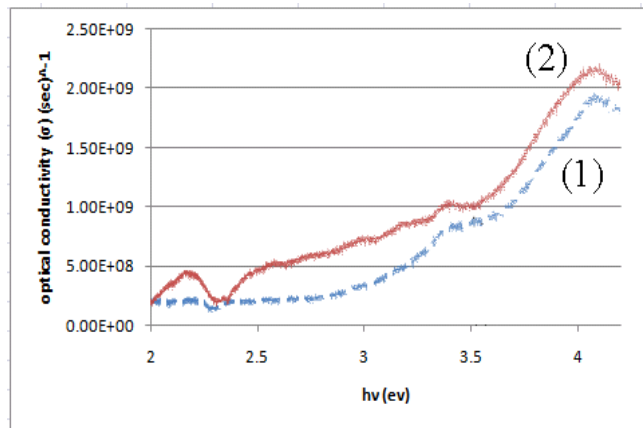
رسانندگی نوری نانو ذرات با استفاده از رابطه ۱۰ قابل محاسبه می باشد. در این رابطه α ضریب جذب، n ضریب شکست و C سرعت نور می باشد [۸].

$$\sigma = \frac{\alpha n C}{4\pi} \quad (10)$$



شکل ۱۴. قسمت موهومی ثابت دی الکتریک نانو ذرات اکسید روی خالص (۱) و آلانید با منگنز (۲)

شکل ۱۵ رسانندگی نوری بر حسب انرژی نانو ذرات را نشان می دهد. رسانندگی نوری نمونه ها در ناحیه شفاف با شیب ملایم تغییر می کند در صورتی که در طول موج های کوتاه افزایش می یابد تا به حداکثر مقدار خود برسد. برای انرژی های بالاتر از $3/5$ الکترون ولت رسانندگی نوری به صورت نمایی افزایش می یابد که با محاسبات حاصل از اندازه گاف انرژی نانو ذرات که برابر انرژی انتقال الکترون ها به نوار رسانش است، مطابقت دارد. از این خاصیت نانو ذرات می توان در ساخت فیبرهای نوری جهت انتقال اطلاعات استفاده نمود.



شکل ۱۵. رسانندگی نوری بر حسب انرژی نانو ذرات اکسید روی خالص (۱) و آلانید با منگنز (۲)

۴. نتیجه گیری

بررسی های طیف XRD نانو ذرات نشان می دهد که سه قله اصلی این طیف ها منطبق با ساختار بلوری

ورترزیت هگزاگونال اکسید روی می‌باشند. نقش‌های پراش هیچ قله‌ی اضافی را برای نانو ذرات نشان نمی‌دهد اما موقعیت قله‌های طیف XRD نانو ذرات آلاییده نسبت به نانو ذرات خالص کمی جابجا شده که نشانگر وجود منگنز در ساختار شبکه نانو ذرات آلاییده است. با استفاده از فرمول شرر و داده‌های طیف XRD اندازه متوسط نانو ذرات اکسید روی خالص و آلاییده با منگنز تقریباً ۱۸ و ۲۱ نانومتر محاسبه شدند. با استفاده از طیف سنجی مرئی و فرابنفش، گاف انرژی نانو ذرات اکسید روی خالص و آلاییده با منگنز به ترتیب ۳/۵۸ و ۳/۵۳ الکترون ولت بدست آمد که در مقایسه با گاف انرژی حالت پایه (۳/۲ الکترون ولت) افزایش یافته است. انرژی اورباخ نانو ذرات اکسید روی خالص و آلاییده با منگنز به ترتیب ۰/۷۴ و ۱/۲۳ الکترون ولت محاسبه شد. افزایش انرژی اورباخ در نانو ذرات اکسید روی آلاییده نسبت به نانو ذرات خالص ناشی از ناراستی‌های بلوری و افزایش نقایص است که عمدتاً ناشی از آرایش منگنز می‌باشد. طول موج آستانه‌ی گذار محاسبه شده برای نانو ذرات اکسید روی خالص و آلاییده با منگنز به ترتیب ۳۴۷ و ۳۵۲ نانومتر می‌باشد. این طول موج‌ها به ترتیب متناظر با مقدار انرژی ۳/۵۸ و ۳/۵۳ الکترون ولت می‌باشد که برابر با اندازه گاف انرژی نانو ذرات خالص و آلاییده است. رسانندگی نوری نانو ذرات در ناحیه شفاف با شیب ملایم تغییر می‌کند در صورتی که در طول موج‌های کوتاه افزایش می‌یابد تا به حداکثر مقدار خود برسد. برای انرژی‌های بالاتر از ۳/۵ الکترون ولت رسانندگی نوری نانو ذرات به صورت نمایی افزایش می‌یابد که این مقدار با اندازه گاف انرژی نانو ذرات که برابر انرژی انتقال الکترون‌ها به نوار رسانش است، مطابقت دارد.

References

- [1] Cruz-Vázquez, C.; Bernal, R.; Burrueal-Ibarra, S.E.; Grijalva-Monteverde, H.; Barboza-lores, M.; «Thermoluminescence properties of new ZnO nanophosphors exposed to beta irradiation» *Optical Materials* 27: 1235-1239, 2005.
- [2] Kumbhakar, P.; Singh, D.; Tiwary, C.S.; Mitra, A.K.; «chemical synthesis and visible photoluminescence emission from monodispersed znO nanoparticles» *chalcogenide letters* 1 5: 387-394, 2008.
- [3] Kathirvel, P.; Manoharan, D.; Mohan, S.M.; Kumar S.; «Spectral Investigations of Chemical Bath Deposited Zinc Oxide Thin Films – Ammonia Gas Sensor» *Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials* 1: 25-33, 2009.
- [4] Jayakumar, O.D.; Gopalakrishnan, I.K.; Kadam, R.M.; Vinu, A.; Asthana, A.; Tyagi, A.K.; «Magnetization and structural studies of Mn doped ZnO nanoparticles: Prepared by reverse micelle method» *Journal of Crystal Growth* 300: 358-363, 2007.
- [5] Islam, M.R.; Podder, J.; «Optical properties of ZnO nano fiber thin films grown by spray pyrolysis of zinc acetate precursor» *Cryst. Res. Technol.* 44: 286-292, 2009.
- [6] Yakuphanoglu, F.; Sekerci, M.; «Optical characterization of an amorphous organic thin film» *Optica Applicata* 2: 209-214, 2005.
- [7] Caponetti, E.; Pedone, L.; Chillura Martino, D.; Panto, V.; Turco Liveri, V.; «Synthesis, size control,

- and passivation of CdS nanoparticles in water/AOT/n-heptane microemulsions» *Materials Science and Engineering* 23: 531-539, 2003.
- [8] Srivastava, M.; Ojha, A.K.; Chaubey, S.; Materny, A.; «Synthesis and optical characterization of nano-crystalline NiFe₂O₄ structures» *Journal of Alloys and Compounds* 481: 515-519, 2009.