

مقاله‌نامه بیست و سومین کنفرانس بهاره فیزیک (۳۰-۲۹ اردیبهشت ۱۳۹۵)

بررسی خواص ساختاری و جذب اپتیکی نانوذرات اکسید نیکل

باقری، صابر و رستم‌نژادی، علی

پژوهشکده‌ی الکتروسرام و فناوری‌های رادار، دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر، شاهین‌شهر، اصفهان، ایران.

چکیده

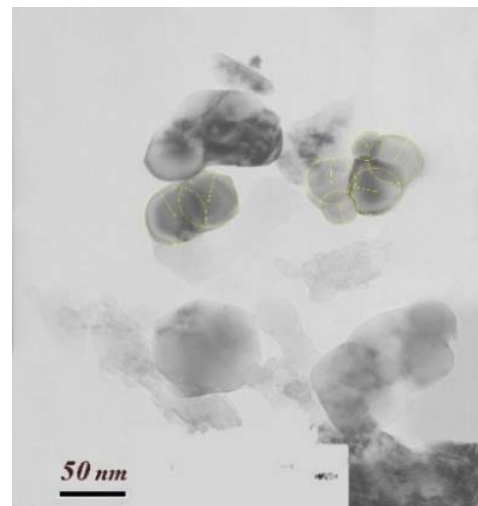
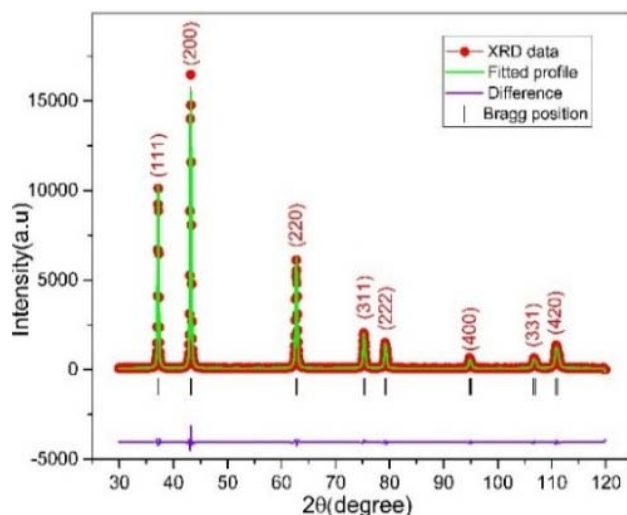
در این تحقیق، نانوذرات اکسید نیکل به روش سل-ژل ساخته شده است. ساختار بلوری و اندازه ذرات با استفاده از پراش ایکس (XRD) همراه با تحلیل ریتولد و تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تعیین شده است. نتایج حاصل از بررسی ساختار بلوری نشان می‌دهد که نانوذرات اکسید نیکل با اندازه متوسط ۴۰ نانومتر بصورت تک‌فاز و با ساختار مکعبی تشکیل شده است. خواص اپتیکی با اندازه‌گیری طیف جذب در ناحیه مرئی و فرابنفش (UV-Vis) بررسی شده است. بررسی خواص اپتیکی نشان می‌دهد که گاف انرژی نانوذرات NiO بصورت مستقیم و در حدود ۳/۶۷ eV است. خواص نوری مشاهده شده بر حسب گذار بین نواری مستقیم و برانگیختگی d-d یونهای Ni ناشی از میدان بلوری تحلیل شده است.

اکسید فلزات واسطه دارای خواص الکترونی، مغناطیسی، اپتیکی و الکتروکرومیکی هستند که این خواص با کاهش اندازه ذرات در حد نانومتر تغییر می‌کند [۱، ۲]. اکسید نیکل یک نیم‌رسانای نوع P پادفرومغناطیس با گاف انرژی مستقیم و در حدود ۳/۶-۴ eV است [۳]. خواص نوری، الکتریکی و مغناطیسی نانو ذرات NiO منجر به استفاده از آن در زمینه‌های قطعات الکترونیکی، اپتیکی و الکترواپتیکی مانند فیلم‌های الکتروکرومیک، مواد مغناطیسی، کاتدهای باتری‌های قلیایی، حسگرهای گازی و پوشش‌های رسانای اکسیدی با قابلیت عبوردهی بالا برای اجزای سلول‌های خورشیدی شده‌اند [۴-۷]. در این پژوهش نانوذرات NiO به روش سل-ژل تهیه شده و خواص ساختاری و اپتیکی آن با اندازه‌گیری طیف جذب بررسی شده است.

برای تهیه نانوذرات اکسید نیکل از روش سل-ژل استفاده شده است. در این روش ابتدا استات نیکل با خلوص (۹۹٪) در ۱۳۰ ml اتانول با مولاریته ۰/۵M حل می‌شود. سپس محلول بدست آمده به مدت ۲h در دمای بین ۵۰-۴۰ °C همزده می‌شود. در ادامه به مقدار مورد نیاز محلول (۰/۲۳M) اسید اگزالیکی با خلوص (۹۸٪) حل شده در اتانول را به آرامی به سل اضافه کرده تا ژل آبدار حاصل شود. ژل آبدار به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰ °C در آون خشک می‌کنیم. سپس در دمای ۵۵۰ °C به مدت ۳h پخت داده شد. مشخصه‌یابی‌های ساختاری و خواص اپتیکی با استفاده از پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی عبوری و طیف‌سنجی اپتیکی در ناحیه مرئی و فرابنفش در بازه ۲۰۰nm تا ۹۰۰nm صورت گرفته است.

شکل (۱-الف) طیف پراش پرتو ایکس بدست آمده از نانوذرات اکسید نیکل همراه با تحلیل ریتولد آن را نشان می‌دهد. در شکل (۱-الف) سه قله اصلی مشاهده شده در زوایای ۳۷/۱۵، ۴۳/۱۶ و ۴۲/۶۹° به ترتیب مربوط به پراش از صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) هستند. همچنین تحلیل ریتولد نمونه نشان می‌دهد که نانوذرات اکسید نیکل دارای ساختار مکعبی مرکز سطحی (fcc) با گروه فضایی fm3m و با ثابت شبکه ۴/۱۸۸۲ نانومتر است که نسبت به نمونه کپه‌ای آن (۴/۱۷۵۹nm) کمی افزایش یافته است که می‌تواند ناشی از تاثیر اندازه نانوذرات باشد. با استفاده از رابطه شرر $D = 0.9 / \lambda \beta \cos(\theta)$ می‌توان اندازه کریستالی نانوذرات را تخمین زد [۴]. در این رابطه، β پهنای قله در ارتفاع نصف ماکزیمم (FWHM) برحسب رادیان، θ زاویه براگ مربوط به قله پراش، λ طول موج اشعه ایکس و D اندازه ذرات می‌باشد. نتایج بدست آمده برای نانوذرات اکسید نیکل با استفاده از روابط و همچنین با استفاده از تحلیل ریتولد از طیف XRD در جدول ۱ نشان داده شده است.

مقاله‌نامه بیست و سومین کنفرانس بهاره فیزیک (۳۰-۲۹ اردیبهشت ۱۳۹۵)



شکل ۱: الف- طیف XRD نانوذرات NiO همراه با تحلیل ری‌تولد آن، ب- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات NiO

جدول ۱: نتایج ساختاری به دست آمده از تحلیل ری‌تولد طیف XRD برای نانوذرات NiO همراه با انرژی گاف نواری

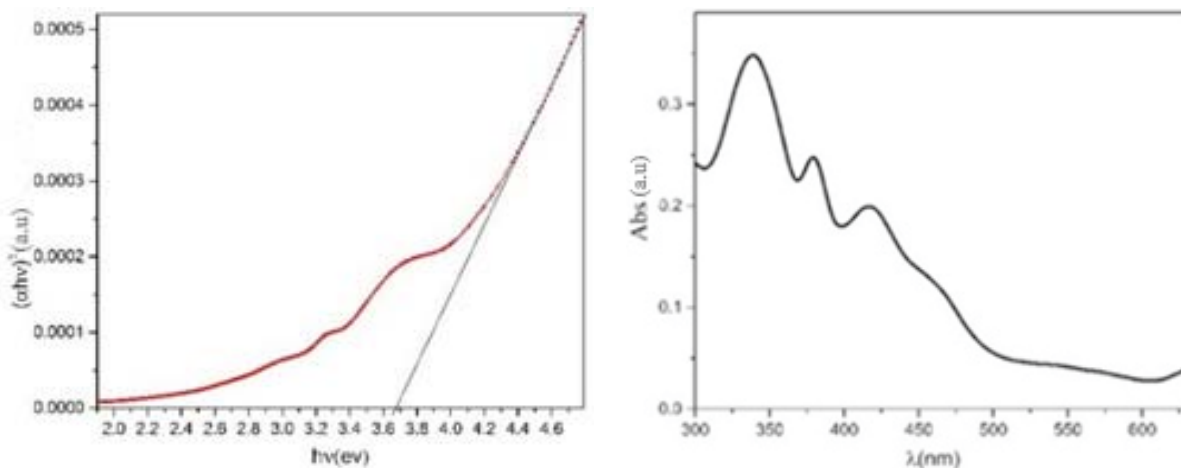
نمونه	D(nm)	a(Å)	E _g (ev)	R _p	R _{wp}	R _e	χ ²
NiO	۴۰	۴/۱۸۸۲	۳/۶۷	۵/۶۹	۷/۲۵	۶/۵۶	۱/۲۲

شکل (۱-ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات NiO را نشان می‌دهد. تصویر TEM نشان می‌دهد که نانوذرات NiO بصورت کروی و کلوخه شده با توزیع ذرات بین ۲۵ تا ۵۰ نانومتر و با اندازه ذرات میانگین ۴۰ نانومتر هستند که با محاسبات حاصل از داده‌های پراش پرتو ایکس تطابق دارند.

خواص اپتیکی نمونه با اندازه‌گیری طیف جذب در دمای اتاق بررسی شده است. شکل (۲-الف) طیف جذب نانوذرات اکسید نیکل بر حسب طول موج را نشان می‌دهد. از این شکل دیده می‌شود که بیشینه جذب در ناحیه UV و در طول موج تقریبی ۳۴۰ nm می‌باشد که نشان دهنده برهمکنش قوی نور فرودی با الکترون‌های ماده است. این نوع جذب از نوع الکترونی است که مربوط به گذار مستقیم بین نواری در نانوذرات اکسید نیکل می‌باشد. مقدار گاف انرژی با استفاده از رابطه $(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g)$ تخمین زده می‌شود [۵]. در این رابطه $h\nu$ انرژی فوتون تحریک، α ضریب جذب، B کمیت ثابت جذب، n عدد صحیح با مقدار ۲ برای گذار مجاز مستقیم و مقدار $\frac{1}{2}$ برای گذار غیرمستقیم است [۸]. در شکل (۳-ب) منحنی $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ رسم شده است. پس از برون‌یابی از بخش خطی، مقدار گاف انرژی مستقیم نانوذرات حدود ۳/۶۷ eV بدست می‌آید که در توافق با نتایج گزارش شده برای این ترکیب می‌باشد. نوارهای انرژی مرتبط با گذار فوق عمدتاً ناشی از ترکیب اربیتالهای اتمی ۲p اکسیژن و ۳d اتم نیکل می‌باشند [۹]. همانطور که از شکل (۳-الف) نیز دیده می‌شود، در طیف جذب دو قله با شدت کمتر در انرژی‌های ۲/۹ eV و ۳/۲۷ eV مشاهده می‌شود. این قله‌های جذبی ناشی از گذار در بین اربیتالهای d اتم نیکل می‌باشند که توسط میدان بلوری برانگیخته شده‌اند. حالت‌های اتمی لایه 3d توسط میدان بلوری ناشی از یونهای اکسیژن به دو لایه e_g و t_{2g} شکافته می‌شوند. این حالت‌های برانگیخته معمولاً سهمی در میزان گاف نواری ندارند [۱، ۲]. همچنین در مواد جامد بلوری، حالت‌های اکسیتونی ممکن است ایجاد شوند. در نانوذرات فاصله بین الکترون-حفره توسط اندازه ذرات و گاف انرژی کنترل می‌شود به طوری که با ریز شدن اندازه نانوذرات تا مقیاس نانومتری، حرکت اکسیتون‌ها محدود شده و انتقال در طیف نوری مشاهده می‌شود. بنابراین در نیمه‌رساناها با مقیاس نانومتری به دلیل

مقاله‌نامه بیست و سومین کنفرانس بهاره فیزیک (۳۰-۲۹ اردیبهشت ۱۳۹۵)

اثرات ناشی از حبس کوانتومی جابجایی طیف جذب به سمت طول موج‌های آبی انجام می‌شود [۸].



شکل ۲: الف- پیمایش جذب مرئی و فرابنفش نانوذرات NiO بر حسب طول موج، ب- نمودار $(nhv)^2$ بر حسب انرژی فوتون از نانوذرات NiO

نتیجه‌گیری

در این تحقیق نانوذرات NiO با استفاده از روش سل-ژل تهیه شده است. تحلیل ریتولد از نتایج XRD نشان می‌دهد که نانوذرات سنتز شده NiO تک فاز، با ساختار مکعبی FCC با گروه فضایی $fm3m$ و با ثابت شبکه $4/1882$ نانومتر است. تصویر TEM نشان می‌دهد که نانوذرات NiO بصورت کروی با اندازه ذرات حدود 40 نانومتر هستند که با نتایج بدست آمده با XRD مطابقت دارد. بررسی خواص اپتیکی توسط طیف جذبی نشان می‌دهد که این نانوذرات دارای گاف انرژی مستقیم به مقدار $3/77$ eV است. علاوه بر این، قله‌های جذبی دیگری با انرژی گذار $2/9$ eV و $3/27$ eV مشاهده می‌شود که مربوط به گذار در بین لایه d اتم نیکل می‌باشد. نتایج این بررسی نشان می‌دهد که طیف جذب اپتیکی در نانوذرات NiO علاوه بر گذار بین نواری، به حالت‌های برانگیخته اتمی توسط میدان بلوری نیز بستگی دارند.

مراجع

- [۱] S. Thota, J. Shim, M. Seehra, Journal of Applied Physics, 114 (2013) 214307.
- [۲] F. Müller, S. Hüfner, Physical Review B, 78 (2008) 085438.
- [۳] K. Anandan, V. Rajendran, Materials Science in Semiconductor Processing, 14 (2011) 43-47.
- [۴] C.-H. Ho, Y.-M. Kuo, C.-H. Chan, Y.-R. Ma, Scientific reports, 5 (2015).
- [۵] A. Kalam, A.G. Al-Sehemi, A.S. Al-Shihri, G. Du, T. Ahmad, Materials Characterization, 68 (2012) 77-81.
- [۶] Q. Li, L.-S. Wang, B.-Y. Hu, C. Yang, L. Zhou, L. Zhang, Materials Letters, 61 (2007) 1615-1618.
- [۷] X. Wang, J. Song, L. Gao, J. Jin, H. Zheng, Z. Zhang, Nanotechnology, 16 (2004) 37.
- [۸] M. Alagiri, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 23 (2012) 728-732.
- [۹] S. Manna, A. Deb, J. Jagannath, S. De, The Journal of Physical Chemistry C, 112 (2008) 10659-10662.