

بررسی اثر استوکیومتری $Mg_xZn_{1-x}O$ روی پایداری سل

سیده ثریا موسوی، بابک عفاقی*

دانشگاه خوارزمی، دانشکده فیزیک

چکیده

در این مقاله سل ترکیبی غلیظ اکسیدروی و منیزیم با غلظت ۱ مولار و درصدهای مختلف ترکیبی به روش سل-ژل تهیه شده که برای مدت طولانی همچنان پایدار است. این غلظت نقش بسیار اساسی در تهیه لایه‌های نازک یکنواخت ایفا می‌کند. برای دست یابی به این مهم از پیش ماده‌ای استات روی دوآبه، استات منیزیم چهارآبه و تری اتانول آمین (TEA) به عنوان تنها پایدار کننده استفاده گردیده است. خواص اپتیکی نانو ذرات سنتز شده در این محلول با محاسبه گاف انرژی و سایز ذرات از روی طیف جذبی و بررسی طیف عبوری مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است.

ایمیل نویسنده مسئول: babak.efafi@gmail.com

۱-مقدمه

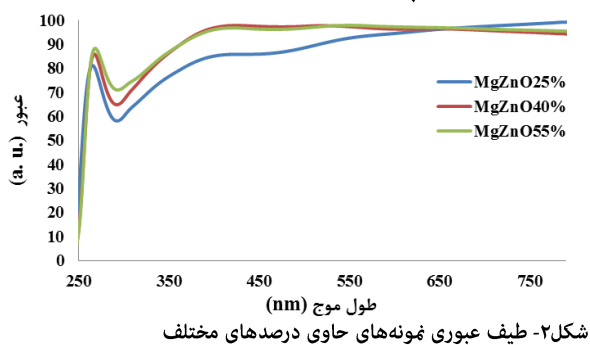
در سال‌های اخیر سنتز مواد غیر آلی با اندازه و ساختار سطحی خاص به دلیل امکان به کارگیری آن‌ها در شاخه‌های مختلف، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. نیمرساناهای نانو ساختار با گاف انرژی پهن به دلیل خواص اپتیکی و الکترونیکی نوین سهم چشم گیری در تحقیقات دهه‌های اخیر ایفا کرده‌اند. از این بین نیمرسانای نانو ساختار اکسیدروی به دلیل جنبه‌های وسیع کاربرد صنعتی، بیشترین سهم را در این تحقیقات داشته است. ZnO بعنوان ماده‌ای به علت برخورداری از ویژگی‌های منحصر به فردی از قبیل گاف انرژی مستقیم و انرژی بستگی اکسایتون بالا از مرتبه ۶۰ meV با قابلیت عبوردهی بالای نور بین ۸۵٪ تا ۹۵٪ جهت استفاده در ابزارآلات الکترواپتیکی توجه بسیاری از دانشمندان را به خود جلب کرده است [1]. دامنه‌ی کاربردهای این ماده نیمرسانا گسترده‌ی وسیعی از افزارها مانند دیودهای نورگسیل، دیود لیزرها و آشکارسازهای فرابنفش، سلول‌های خورشیدی، موجرها، حسگرهای گاز مایع و بسیاری کاربردهای فیزیکی، شیمیایی و دارویی دیگر را در بر می‌گیرد [2]. ضمن اینکه آلیاژ $Mg_xZn_{1-x}O$ که از ترکیب MgO در ساختار ZnO به دست می‌آید، ماده‌ای است دارای گاف انرژی وسیع که مقدار گاف آن بسته به میزان Mg موجود در آلیاژ قابل تنظیم است و محدوده‌ی وسیعی از گاف انرژی حدود ۳/۳ تا ۷/۸ الکترون ولت را پوشش می‌دهد و در زمینه‌های مختلفی که جذب و تابش اشعه‌ی فرابنفش در آن دخیل است، به کار می‌رود [۱]. هرچند شعاع یونی ($0.57 \text{ \AA}$) به شعاع یونی ($0.60 \text{ \AA}$) Zn^{2+} بسیار شبیه است، اما انحلال MgO در ماتریس ZnO بخاطر تفاوت در ساختار کریستالیشان محدود است. MgO ساختار مکعبی سنگ نمکی دارد در حالیکه ساختار ZnO هگزاگونال ورتزیت است [۳]. برای تهیه نانو ساختارهای اکسید روی روش‌های فیزیکی و شیمیایی بسیاری مورد استفاده قرار می‌گیرد که از این بین روش

شیمیایی سل-ژل به دلیل امکان کنترل خواص ماده و هزینه کم جهت کاربردهای صنعتی بزرگ مقیاس بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [4]. پارامترهای زیادی بر کیفیت لایه‌های تشکیل شده از محلول تاثیر می‌گذارند که از آن میان می‌توان به غلظت سل، عامل لیگاند سل، دمای پیش گرم کردن، دمای بعد از پخت و ... اشاره کرد. آنچه بدیهی است، خواص سل اثرات حائز اهمیتی بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک دارد. حال آنکه تهیه سل غلیظ به جهت پایداری کوتاه مدت یکی از مهمترین چالش محققان در تهیه محلولی همگن و با کیفیت به منظور کاربردهای لایه نشانی بوده است که تحقق این امر به سادگی امکان پذیر نیست و نیازمند دقت بالا در انتخاب و ترکیب پیش واکنشگرها و کنترل عوامل موثر بر واکنش خواهد بود [۵]. در این تحقیق روش تهیه سل ترکیبی غلیظ اکسیدروی و منیزیم و تاثیر استوکیومتری‌های مختلف روی پایداری سل از طریق خواص اپتیکی مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲- بخش تجربی یا فعالیت‌های آزمایشگاهی

برای پیش ماده های این آزمایش از مواد با درجه خلوص بالا استفاده شده است که شامل: استات روی دو آبه مرک آلمان با درجه خلوص ۹۹٫۵٪، منیزیم استات چهار آبه مرک آلمان با درجه خلوص ۹۹٫۵٪، اتانول مطلق مرک آلمان و تری اتانول آمین (TEA) مرک آلمان با درجه خلوص ۹۹٫۵٪ است. برای بررسی اثر غلظت منیزیم بر خواص اپتیکی سل اکسید روی و منیزیم دو محلول با غلظت‌های متفاوت ۱ و ۲ مولار از پیش ماده‌های استاتی روی و منیزیم تهیه می‌شود. بدین منظور از روش ارائه شده در مرجع [۶] برای تهیه محلول‌ها استفاده شده که در آن ابتدا ۲۰ ml اتانول مطلق را در دمای اتاق روی همزن قرار داده و مقدار مناسب استات روی به آن می‌افزاییم. سپس به آن به میزان خیلی دقیق، با نسبت ۳:۵ (استات روی: تری اتانول آمین) تری اتانول آمین افزوده که با گذشت ۳۰ دقیقه انحلال

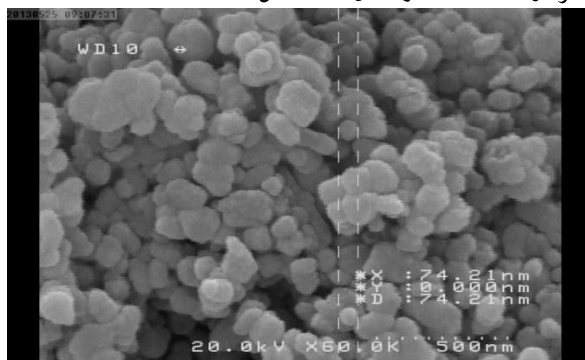
باعث کاهش نقصان ساختار بلوری ماده شده و پایداری محلول را افزایش می‌دهد که این مهم نقشی بسیار اساسی در طراحی و ساخت ادوات اپتوالکترونیکی ایفا خواهد کرد، چرا که مطابق آنچه در بخش قبل مورد بحث قرار گرفت پایداری یکی از مهمترین چالش‌های محققان در استفاده تجاری از این محلول‌ها می‌باشد. شفافیت بالای این دو نمونه با درصد منیزیم بالاتر در طول موج‌های مرئی، کاربرد آن را در طول موج‌های فرابنفش بعنوان آشکارساز و همچنین فیلتر نور فرابنفش میسر می‌سازد. با رسم نمودار جذب بر حسب انرژی می‌توان گاف انرژی نانو ذرات ترکیب اکسیدروی و منیزیم را تخمین زد که از رابطه $\alpha\nu = E_g + (h\nu E_g)^{1/2}$ قابل محاسبه است. در این رابطه α ضریب جذب، $h\nu$ انرژی فوتون، E_g ثابت عددی و E_g گاف انرژی است. از روی شکل جذب واضح است که گاف انرژی نانو ذرات در محدوده ۴٫۵ الکترون - ولت قرار دارد که با افزایش درصد ترکیب منیزیم با انتقال به سوی آبی طول موج جذب به سمت انرژی‌های بیشتر و افزایش گاف انرژی پیش می‌رود.



شکل ۲- طیف عبوری نمونه‌های حاوی درصد‌های مختلف

۳-۳- تصاویر SEM

تصویر برداری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، نشان می‌دهد که نانوذرات اکسید روی سنتز شده دارای ابعاد نانومتری و کروی شکل هستند. این ذرات غالباً دارای ابعادی کمتر از ۱۰۰ نانومتر هستند که در شکل ۳ مشخص شده است.



شکل ۳- تصاویر SEM نانوذرات اکسید روی سنتز شده

۴. نتیجه گیری

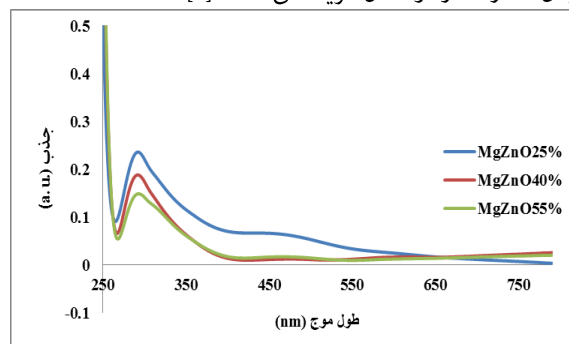
همانطور که بررسی نتایج نشان داد، پایداری سل حاصل از ترکیب دو پیش‌ماده با درصد ترکیب و استوکیومتری منیزیم رابطه مستقیم دارد. بطوریکه با افزایش درصد ترکیب منیزیم پایداری محلول برای مدت زمان قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. همچنین

کامل و سل شفاف پایدار حاصل می‌شود. همچنین برای تهیه سل اکسید منیزیم هم از همین روش استفاده شده و در نهایت برای دستیابی به نانو کامپوزیت MgZnO با استوکیومتری‌های مشخص، نسبت معینی از هر دو محلول را با هم ترکیب کردیم. خواص اپتیکی سل بدست آمده با مطالعه طیف جذبی و عبوری مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. با محاسبه گاف انرژی با بررسی میزان عبوردهی نور نسبت به تطبیق نتایج عملی و نظری اقدام شده است.

۳- تجزیه و تحلیل نتایج

۳-۱- طیف جذبی

در شکل ۱ طیف جذبی محلول با غلظت ۱ مولار نشان داده شده است. با بررسی این منحنی‌ها می‌توان دریافت که بیشینه جذب نمونه‌ها در محدوده ۲۹۰ نانومتر قرار دارند. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش درصد منیزیم، شدت قله‌ها و پهنای آن‌ها، کمتر شده است که این پدیده در اثر پهن شدن گاف انرژی ماده اتفاق می‌افتد. از طرفی متناظر با روند یکنواخت تغییرات جذب در ناحیه مرئی افزایش درصد منیزیم منجر به بهبود ساختار کریستالی شبکه بلوری ماده و افزایش پایداری خواهد شد، چرا که تفرق کمتر نور در برخورد با ذرات نشان دهنده توزیع یکنواخت- تر آن‌ها در اندازه و شکل کریستالی است [۷].



شکل ۱- طیف جذبی نمونه‌های حاوی درصد‌های مختلف منیزیم

۳-۲- طیف عبوری

بررسی رفتار عبوری نمونه‌های مذکور از طریق طیف‌سنجی نشان می‌دهد که نمونه‌های حاوی منیزیم با درصد وزنی بالاتر با میزان عبور بیش از ۹۰ درصد طیف مرئی هم از شفافیت بیشتری برخوردارند و هم اینکه با افزایش میزان منیزیم موجود، طیف در ناحیه فرابنفش به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر جابجا شده است و در اصطلاح انتقال آبی داشته است. نکته جالب توجه آنکه سل حاوی ۵۵ درصد منیزیم در مقایسه با نمونه‌های دیگر از پایداری شیمیایی بالاتری برخوردار بود و این در حالیست که سل- های ZnO و MgO که به صورت مجزا برای تهیه این محلول‌ها آماده شده بودند، در مدت زمان بسیار کوتاه‌تری نسبت به سل- های حاوی ۵۵ و ۴۵٪ منیزیم رسوب کردند. این پدیده با انجام آزمایشات مکرر و بررسی‌های بعدی هم به همین ترتیب تکرار شد. همانطور که از طیف عبوری شکل ۲ نیز معلوم است انحلال بهتر نمونه‌های حاوی درصد بالاتر منیزیم با شفافیت بالاتر احتمالاً

بررسی‌های اپتیکی نشان داد که نه تنها ساختار کریستالی ماده‌ی حاصل بلکه گاف انرژی و اندازه‌ی ذرات نیز با افزایش مقدار منیزیم تغییر می‌کند.

۵. منابع

1. Y F Li, B Yao, R Deng, B H Li and et.al, J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 105102
2. L. Schmidt. Mende, J.L. MacManus, Driscoll, Mater.Today 10, (2007); 40.
3. M. S. Kim, Keun Tae Noh, Kwang Gug Yim and et.al, Bull. Korean Chem. Soc. 2011, Vol. 32, No. 9 3453
4. M.M. Ba-Abbad ,A.H. Kadhum, A. Mohamad, M.S.Takriff, K.Sopian, Journal of Alloys and Compounds , 550 , (2013); 63–70.
5. M. Dutta, S. Mridha, D. Basak, Appl.Surf.Sci. 254, (2008); 2743.
6. B. Efafi, M. Sasani Ghamsari, M.A. Aberoumand, M.H. Majles Ara, H. Hojati, Mater. Lett. 111(2013) 78.
7. A. H. Moharram, S. A. Mansour, M. A. Hussein and M. Rashad, Journal of Nanomaterials Volume 2014 (2014), Article ID 716210.