

خواص ساختاری و فوتولومینسانس نانوبلورهای تنگستات روی ساخته شده به روش هیدروترمال

زهره چمن زاده^{۱*}، ازهر عبدالرضا صیهود^۱
۳- دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان
*z.chamanzadeh@du.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، نانوبلورهای تنگستات روی (ZnWO_4) به روش هیدروترمال در دماهای ۱۲۰ و ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد و زمان‌های ۲ و ۱۲ ساعت سنتز شدند. نتایج پراش پرتو ایکس تشکیل فاز خالص ZnWO_4 با ساختار مونوکلینیک و گروه فضایی P2/c را تأیید کرد. افزایش دما یا زمان واکنش موجب بهبود بلورینگی نمونه‌ها شد. در حالی که افزایش همزمان دما و زمان سبب کاهش شدت قله‌ها گردید. تصاویر SEM مورفولوژی تقریباً کروی و توزیع یکنواخت نانوذرات با اندازه متوسط حدود ۳۰ نانومتر را نشان داد. بررسی خواص اپتیکی حاکی از جذب قوی در ناحیه فرابنفش و گاف نواری مستقیم پهن برابر با ۴.۰۵ eV بود. طیف فوتولومینسانس نیز باندهای گسیلی مشخصی در ناحیه فرابنفش و مرئی نشان داد که بیانگر قابلیت تبدیل تابش فرابنفش به نور مرئی در ZnWO_4 است.

کلیدواژه‌ها: نانوبلور، هیدروترمال، خواص نوری، فوتولومینسانس

Structural and photoluminescence properties of hydrothermally synthesized ZnWO_4 nanocrystals

Zohreh Chamanzadeh^{1*}, Azhar Abdolreza Seyhoud¹

¹ School of physics, Damghan university, Damghan
z.chamanzadeh@du.ac.ir

Abstract

In this study, zinc tungstate (ZnWO_4) nanocrystals were synthesized by the hydrothermal method at temperatures of 120 and 160 °C and reaction times of 2 and 12 h. X-ray diffraction results confirmed the formation of pure-phase ZnWO_4 with a monoclinic crystal structure and P2/c space group. Increasing either the reaction temperature or time led to an improvement in the crystallinity of the samples, whereas the simultaneous increase of both parameters resulted in a reduction in peak intensities. SEM images revealed a nearly spherical morphology with a uniform particle size distribution and an average particle size of approximately 30 nm. Optical studies indicated strong absorption in the ultraviolet region and a wide direct optical band gap of 4.05 eV. Furthermore, the photoluminescence spectrum exhibited distinct emission bands in the ultraviolet and visible regions, demonstrating the ability of ZnWO_4 nanocrystals to convert ultraviolet radiation into visible light.

Keywords: Nanocrystal, Hydrothermal, Optical properties, Photoluminescent

۱- مقدمه

مواد لومینسانس در سال‌های اخیر به دلیل نقش کلیدی خود در توسعه فناوری‌های نوین نوری و اپتوالکترونیکی، به‌طور گسترده مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱]. این مواد در حوزه‌هایی نظیر لیزرها، دیودهای نورگسیل، نمایشگرها، آشکارسازهای تابش، تصویربرداری زیستی و سامانه‌های تبدیل انرژی نوری کاربردهای فراوانی یافته‌اند [۲]. به‌ویژه، استفاده از مواد لومینسانس به‌عنوان مبدل‌های بالا یا پایین‌بر در سامانه‌های فتوولتائیک، رویکردی مؤثر برای کاهش تلفات انرژی ناشی از عدم تطابق طیفی و افزایش بازده تبدیل انرژی محسوب می‌شود [۳]. در این میان، ترکیبات تنگستاتی به دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، سمیت پایین و خواص نوری مناسب، به‌عنوان میزبان‌های کارآمد لومینسانس شناخته می‌شوند. تنگستات روی ($ZnWO_4$) با ساختار بلوری مونوکلینیک، از جمله این مواد است که گسیل نوری پهن و قابل توجهی در ناحیه مرئی از خود نشان می‌دهد که منشأ آن به انتقال‌های بار در کمپلکس‌های اکسیژنی $[WO_6]^{6-}$ نسبت داده می‌شود [۴]. در مقیاس نانو، $ZnWO_4$ به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم و بهبود فرآیندهای جذب و گسیل نوری، رفتار لومینسانس بهتری از خود نشان می‌دهد. نانوذرات و نانو ساختارهای $ZnWO_4$ را می‌توان با استفاده از روش‌هایی نظیر هم‌رسوبی، هیدروترمال، سل-ژل و احتراق محلولی ساخت که هر یک تأثیر مستقیمی بر مورفولوژی، اندازه ذرات و خواص نوری ماده دارند [۵]. علاوه بر این، آرایش نانو ساختارهای $ZnWO_4$ با یون‌های عناصر خاکی کمیاب امکان تنظیم طول موج گسیل و افزایش شدت لومینسانس را فراهم کرده و آن را به گزینه‌ای امیدبخش برای کاربردهای تبدیل انرژی نوری در سلول‌های فتوولتائیک تبدیل می‌کند [۶].

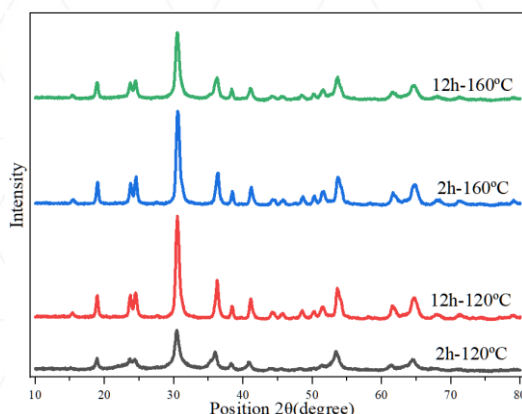
در این پژوهش به منظور ساخت نانوبلورهای تنگستات روی از روش هیدروترمال استفاده شد و تأثیر تغییر دما و زمان واکنش بر ساختار بلوری نمونه مورد بررسی قرار گرفت. پس از انتخاب بهترین نمونه از نظر ساختار بلوری، ریختار نانوبلورها با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی و خواص نوری آن‌ها با دستگاه‌های طیف‌سنج فرابنفش-مرئی و طیف‌سنج فوتولومینسانس مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

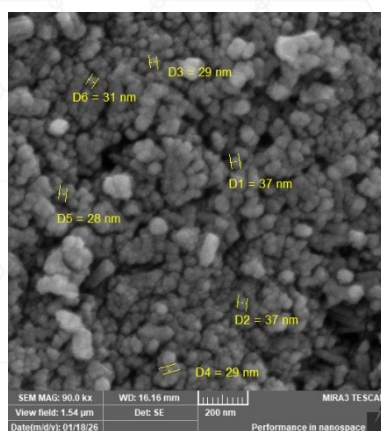
نانوذرات تنگستات روی به روش هیدروترمال ساخته شدند. در ابتدا، مقدار 0.1883 گرم نیترات روی در $19/97$ میلی لیتر آب یون‌زدایی شده به‌همراه 0.03 میلی لیتر اتیلن‌گلیکول حل شده و محلولی شفاف تهیه گردید؛ سپس pH محلول با استفاده از محلول رقیق آمونیاک روی 7.5 تنظیم شد (محلول اول). به‌طور جداگانه، 0.3298 گرم سدیم تنگستات در 20 میلی لیتر آب یون‌زدایی شده حل و محلول دوم آماده گردید. محلول دوم به‌صورت قطره‌ای و با سرعت 1 میلی لیتر بر دقیقه به محلول اول تحت هم‌زدن مداوم افزوده شد تا رسوب سفیدرنگ تشکیل گردد، در حالی که pH محلول در مقدار 7.5 ثابت نگه داشته شد. مخلوط حاصل به اتوکلاو منتقل و فرآیند هیدروترمال در دمای 160 درجه سانتی‌گراد و زمان 2 ساعت انجام گرفت. پس از پایان واکنش، رسوب تشکیل‌شده جمع‌آوری و توسط سانتریفیوژ، دو مرتبه با آب یون‌زدایی شده و دو مرتبه با اتانول شستشو داده شد. نمونه‌ها به مدت 2 ساعت در دمای 60 درجه سانتی‌گراد خشک و سپس آسیاب شدند تا پودر یکنواخت حاصل گردد. به‌منظور بررسی اثر دما و زمان واکنش، سنتز در چهار شرایط مختلف دما-زمان انجام و نمونه‌های حاصل مورد مطالعه قرار گرفتند. بررسی ویژگی‌های ساختاری، مورفولوژیکی و نوری نمونه‌ها به‌ترتیب با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنج فرابنفش-مرئی (UV-Vis) و طیف‌سنج فوتولومینسانس (PL) انجام شد.

۳- بحث

شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های ساخته شده در دماهای ۱۲۰ و ۱۶۰ درجه سانتی گراد و در زمان های ۲ و ۱۲ ساعت را نشان می‌دهد. چنانچه مشاهده می‌شود، همه نمونه‌ها دارای قله‌های تیزی در حدود زوایای (2θ) ۱۹، ۳۰، ۳۶ و ۵۳ درجه و به ترتیب مربوط به صفحات بلوری $[100]$ ، $[111]$ ، $[002]$ و $[202]$ هستند و بیانگر ساختار مونوکلینیک نانوبلورهاست. تیزی قله‌های الگوی پراش بیانگر بلورینگی مناسب نمونه هاست و با گروه فضایی P2/c با کارت استاندارد JCPDS با شماره ۹۶-۲۱۰-۱۶۷۵ مطابقت دارد. همان طور که مشاهده می‌شود، در دمای واکنش ۱۲۰ درجه سانتی گراد، افزایش زمان به ۱۲ ساعت و همچنین افزایش دمای واکنش از ۱۲۰ به ۱۶۰ درجه سانتی گراد در مدت زمان ۲ ساعت، سبب افزایش شدت قله‌ها و بنابراین بهبود بسیار زیاد بلورینگی نانوذرات شده است. به هر حال، افزایش همزمان دما و زمان واکنش (160°C -۱۲ h) سبب کاهش شدت قله‌ها و بنابراین بلورینگی نمونه خواهد شد. با توجه به نتیجه تقریباً مشابه الگوی پراش نمونه‌های ساخته شده در دما و زمان 120°C -۱۲ h و 160°C -۲ h و بلورینگی خوب هر دو نمونه، به منظور صرفه جویی در زمان واکنش، نمونه 160°C -۲ h به عنوان بهینه انتخاب شد. برای محاسبه اندازه بلورک نمونه‌های ساخته شده از رابطه دیبای شرر استفاده شد. با استفاده از این رابطه اندازه متوسط نانو بلورک‌ها در نمونه 120°C -۲ h برابر با ۱۶/۳۸ نانومتر، نمونه 120°C -۱۲ h برابر با ۱۷/۳۶ نانومتر، نمونه 160°C -۲ h برابر با ۲۴/۱۶ نانومتر و نمونه 160°C -۱۲ h برابر با ۱۳/۵۶ نانومتر به دست آمد.



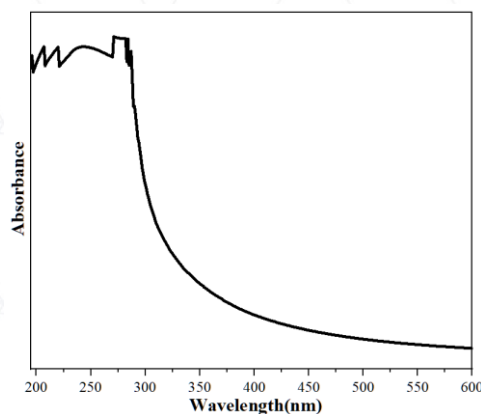
شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس روی تنگستات در شرایط مختلف زمانی و دمایی



شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات ZnWO_4

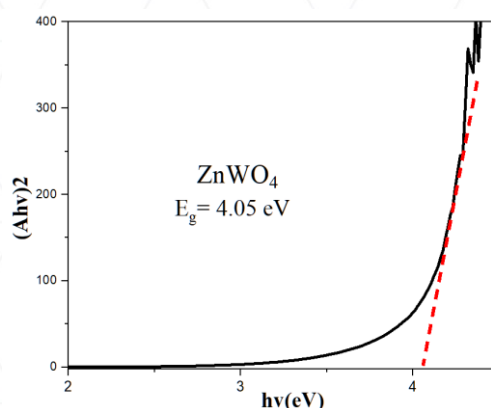
شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوبلورهای ZnWO_4 را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ذرات تنگستات روی به شکل دانه‌های مجزا و تقریباً کروی با توزیع یکنواخت بوده و اندازه متوسط آن‌ها در حدود ۳۰ نانومتر می‌باشد.

جهت بررسی ویژگی‌های اپتیکی با استفاده از طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش طیف جذب نانوبلورهای $ZnWO_4$ گرفته شد و در شکل ۳ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، بیشترین جذب نور در ناحیه فرابنفش (زیر ۳۰۰ نانومتر) رخ می‌دهد. در ناحیه ۲۷۰ الی ۲۸۰ نانومتر بیشینه جذب مشاهده شده که مربوط به انتقال الکترونی درون مولکولی WO_4^{2-} می‌باشد. در محدوده ۲۸۰ نانومتر، به جای یک قله جذب، یک افزایش ناگهانی و سپس کاهش تدریجی جذب مشاهده می‌شود که به صورت یک «پله» در نمودار ظاهر شده است. این رفتار مشخصه‌ی مواد نیمه‌رسانایی با باندگپ وسیع مانند $ZnWO_4$ است و مربوط به آغاز جذب نوری ناشی از انتقال الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش می‌باشد. همچنین، وجود حالت‌های بین‌نوری ناشی از نقص‌های شبکه‌ای یا انتقال‌های ممنوعه نیز می‌تواند در شکل‌گیری این ساختار پله‌مانند نقش داشته باشد. این نانوبلورها تا حد زیادی در محدوده‌ی نور مرئی شفاف‌اند.



شکل ۳: طیف جذب نانوذرات $ZnWO_4$

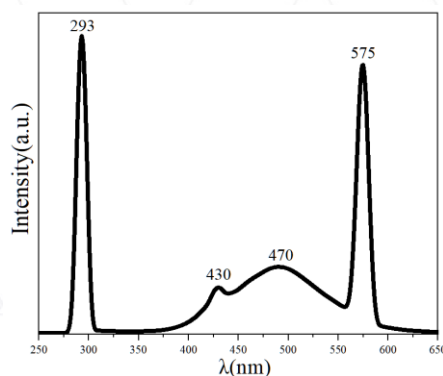
گاف نوری نانوبلورها از رابطه تاوک و برون‌یابی قسمت خطی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ محاسبه شد و در شکل ۴ نشان داده شده است. گاف انرژی مستقیم پهن ۴/۰۵ الکترون‌ولت بدست آمد.



شکل ۴: منحنی $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ برای محاسبه گاف انرژی

به منظور بررسی بیشتر خواص نوری نانوبلورها، از طیف سنجی فوتولومینسانس استفاده شد. طیف گسیلی نانوبلورهای $ZnWO_4$ ، با تهییج در طول موج ۲۸۷ نانومتر، در شکل ۵ نشان داده شده است. طیف گسیلی فوتولومینسانس تنگستات روی

چهار باند انتشاری در حدود ۲۹۳، ۴۳۰، ۴۷۰ و ۵۷۵ نانومتر نشان می‌دهد که به گذارهای ذاتی شبکه و نقص‌های ساختاری مربوط هستند. باند فرابنفش ۲۹۳ نانومتر به گذار انتقال بار لیگاند به فلز ($O^{2-} \rightarrow W^{6+}$) در گروه‌های $[WO_4]^{2-}$ نسبت داده می‌شود. قله آبی ۴۳۰ نانومتر ناشی از لومینسانس ذاتی شبکه $ZnWO_4$ و بازترکیب تابشی از حالت برانگیخته به حالت پایه است. باند گسلی ۴۷۰ نانومتر به نقص‌های کم عمق لومینسانس شبکه‌ای مانند جای‌خالی‌های اکسیژن مربوط بوده و در نمونه‌های نانوساختار تقویت می‌شود. گسیل ۵۷۵ نانومتر نیز به نقص‌های عمیق‌تر شبکه و کمپلکس‌های W^{5+} جای‌خالی اکسیژن نسبت داده می‌شود که بیانگر کاهش نظم بلوری و افزایش عیوب ساختاری است.



شکل ۵: طیف گسلی نانوذرات $ZnWO_4$

نتایج نشان می‌دهد که نانوبلورهای $ZnWO_4$ قابلیت جذب تابش فرابنفش و تبدیل آن به تابش مرئی را دارند که بیانگر رفتار مبدل پایین این ماده است.

۴- نتیجه‌گیری

نانوبلورهای $ZnWO_4$ با بلورینگی مناسب و اندازه نانومتری به‌طور موفقیت‌آمیز ساخته شدند. نتایج XRD نشان داد که شرایط بهینه ساخت، دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۲ ساعت است که ضمن حفظ بلورینگی بالا، موجب کاهش زمان واکنش می‌شود. بررسی‌های میکروسکوپی بیانگر مورفولوژی تقریباً کروی و توزیع یکنواخت ذرات بود. مطالعات اپتیکی جذب قوی در ناحیه فرابنفش و شفافیت نسبی در ناحیه مرئی را تأیید کرد. گاف انرژی مستقیم پهن و حضور باندهای گسلی متنوع در طیف فوتولومینسانس نشان‌دهنده نقش گذارهای ذاتی شبکه و نقص‌های ساختاری است. این نتایج قابلیت $ZnWO_4$ را به‌عنوان یک ماده مبدل پایین و مناسب برای کاربردهای اپتیکی و فوتونیک تأیید می‌کند.

۵- تقدیر و تشکر

بدینوسیله از حمایت مالی دانشگاه دامغان در انجام این تحقیق کمال تشکر و قدردانی را داریم.

۶- مراجع

- [1] Bünzli, J.-C.G., Piguet, C., 2021. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. Chemical Society Reviews 50, 2173–2195.
- [2] Xu, J., Tanabe, S., 2020. Persistent luminescent materials: synthesis, properties, and applications. Journal of Materials Chemistry C 8, 12088–12111.

- [3] Richards, B.S., 2020. Luminescent layers for enhanced photovoltaic performance: down-conversion and spectral management. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 206, 110268.
- [4] Zhang, Y., Li, X., Chen, D., 2021. Photoluminescence properties and charge transfer mechanism in ZnWO_4 phosphors. *Journal of Luminescence* 236, 118102.
- [5] Kumar, V., Sharma, S., Ntwaeaborwa, O.M., 2022. Controlled synthesis of ZnWO_4 nanostructures and their optical properties. *Ceramics International* 48, 18945–18953.
- [6] Singh, V., Rai, S.B., 2023. Rare-earth-doped ZnWO_4 nanophosphors for down-conversion applications. *Optical Materials* 136, 113403.