

جذب اشباع معکوس دوفوتونی افزایش یافته در نانو کامپوزیت‌های

هسته / پوسته ZnO/TiO_2 مهسا حسینی^۱، آزاده حقیقت زاده^{۲*}، بابک مزینانی^۳^۱ گروه فیزیک، پردیس علوم و تحقیقات خوزستان، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران^۲ گروه فیزیک، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران^۳ گروه مهندسی مواد، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

* ahaghighatzadeh@yahoo.com

چکیده:

در این پژوهش نخست هسته ZnO با استفاده از روش همرسوبی از پیش ماده‌های استات روى دو آبه و هیدروکسید سدیم تهیه شد. در مرحله بعد پوسته TiO_2 با استفاده از پیش ماده تیتانیوم ایزوپرولیکساید به روش همرسوبی بر روی نانو ذرات ZnO پوشش داده شد. مطالعات فازی و عنصری توسط آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) انجام شدند. ریخت شناسی نانو ساختارهای تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روشنی نشر میدانی (FE-SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تفسیر شد. برای تعیین طول موج بیشینه جذب انرژی ناجیه منوعه از طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-vis) استفاده شد. برای مطالعه پدیده جذب دوفوتونی از روش روشن-Z-دریچه باز بهره گیری شد. نتایج، افزایش ضریب جذب دوفوتونی اشباع معکوس را بعد از قرار دادن لایه‌های دی اکسید تیتانیوم بر روی هسته‌های اکسید روی نسبت به اکسید روی خالص نشان دادند.

اطلاعات مقاله:

دربافت: ۷ مهر ۱۳۹۷

پذیرش: ۱۲ آذر ۱۳۹۷

کلید واژه:

نانوساختارهای هسته / پوسته،
ویژگی‌های نوری غیر خطی، جذب
دوفوتونی.

۱- مقدمه

مواد نوری غیر خطی پیش‌بینی می‌کند [۱]. پژوهش بر روی موادی با قابلیت‌های گسترده در حوزه فناوری نوری منجر به توسعه ساختارهای نانو مقیاسی شده است که ویژگی‌های غیر خطی بزرگ و پاسخ‌های زمانی سریعی را ناشی از اثرات محدود کنندگی کوانتموی ارائه می‌دهند [۲,۳]. اکسیدهای فلزی و مواد نیمه رسانا از جمله گروههایی با مشخصه‌های رفتاری غیر خطی نوری هستند که بسیار مورد

در سال‌های اخیر، توسعه مواد نوری غیر خطی به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردشان در کاربردهای وابسته به فناوری‌های نوین بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است. نسل جدید ابزارهای الکترونوری با کاربردهای گسترده در ارتباطات مخابراتی، ذخیره سازی اطلاعات، کلید زنی نوری و پردازش سیگنال، درجه بالایی از پیشرفت را برای



همکارانش در پژوهشی دیگر، اثرات پوسته Au را بر روی خواص نوری غیرخطی و اثرات محدودکنندگی نانوساختارهای هسته / پوسته CdS/Au سنتز شده به روش رسوب حمام شیمیایی مطالعه کردند[۱۰]. در تحقیقی که توسط کریمی پور و همکارانش انجام شده است، ضربیب جذب و شکست غیرخطی افزایش یافته‌ای برای نانو ذرات هسته / پوسته Ag/TiO₂ سنتز شده به روش مایکروبویو سریع در مقایسه با ساختارهای منفرد دی اکسید تیتانیوم و همچنین نانو ذرات نقره بدست آمده است[۱۱].

دی اکسید تیتانیوم از جمله نیمه رساناهای پرطرفدار دیگر با ویژگی‌های نوری مشابه با اکسید روی است که در حوزه نورشناسی غیر خطی بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۲]. Hashimoto و همکارانش پذیرفتاری‌های غیرخطی مرتبه سوم کوچکی در حدود 2×10^{-12} esu و مرتبه سوم کوچکی در حدود 2×10^{-12} esu را به ترتیب برای فیلم‌های TiO₂ فاز روتایل و آناتاز تهیه شده به روش سل - ژل گزارش کردند[۱۳]. با این وجود، Gayvoronsky و همکارانش در تحقیقی دیگر پاسخ‌های نوری غیرخطی بسیار بزرگی در حدود 2×10^{-5} esu را برای پذیرفتاری مرتبه سوم نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم فاز آناتاز سنتز شده به روش سل - ژل تخمین زدند. آنها پاسخ غیرخطی بزرگ نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم فاز آناتاز تهیه شده را به اکسیتون‌های تشیدی مریبوط به حالت‌های الکترونیکی نقص‌های سطحی برآمده در ساختار کریستالی نانو ذرات TiO₂ نسبت دادند[۱۴].

در سال‌های اخیر، تحقیقات گسترده‌ای در خصوص سنتز و مشخصه‌یابی نانو ذرات هسته/پوسته ZnO/TiO₂ انجام

توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند [۴]. از میان اکسیدهای فلزی، اکسید روی با ویژگی‌های غیر خطی نوری همچون تولید هارمونیک دوم و جذب چند فوتونی، توجه تحقیقاتی و کاربردی بالایی را به عنوان نشانگرهای زیستی در حوزه تصویر برداری نوری غیر خطی جلب کرده است[۵]. در همین راستا، محققان گزارش‌های متعددی را در خصوص رفتارهای نوری غیر خطی نانوساختارهای اکسید روی ارائه داده‌اند. در تحقیقی، Valligatala و همکارانش جذب غیرخطی افزایش یافته‌ای در حدود 2×10^{-5} cm/W به همراه ویژگی‌های محدودکنندگی نوری برای کریستال‌های تک فوتونی اکسید روی ساخته شده به روش اسپاترینگ گزارش کردند[۶]. در پژوهشی دیگر، Ning و همکارانش آرایه‌های نانو ذرات Au/ZnO را با استفاده از روش لیتوگرافی بر روی زیر لایه‌های کوارتز پوشش دهی کرده و خواص نوری غیرخطی آنها را با بدست آوردن پذیرفتاری مرتبه سومی به بزرگی 1×10^{-7} esu مطالعه کردند[۷]. روش‌های متعددی همانند استفاده از نانو ذرات فلزی و ساختارهای پلیمری در شکل ساختارهای کامپوزیتی در کنار نیمه رساناهای باعث افزایش بازدهی غیر خطی نیمه رساناهای می‌شوند. مطالعات اخیر، رشد قابل ملاحظه‌ی مشخصه‌های غیر خطی مواد را در ساختارهای هسته/پوسته نشان می‌دهند [۸]. Mathew و همکارانش طی پژوهشی کوانتم دات‌های هسته/پوسته CdSe/ZnS را به روش میکروامولسیون سنتز کرده و بهبودهایی را در جذب غیرخطی و آستانه محدودکنندگی نوری ساختارهای هسته/پوسته CdSe/ZnS در مقایسه با هسته‌های کوانتم دات/ CdSe مشاهده کردند[۹]. علاوه بر این، Mathew و



۲-۲- روش ساخت نانو ذرات ZnO

نانو ذرات اکسید روی به روش همرسوبی با استفاده از پیش ماده‌های استات روی دو آبه و هیدروکسید سدیم تهیه شدند. برای این منظور محلول یک مولار استات روی دوا به و محلول ۰/۵ مولار هیدروکسید سدیم به طور جداگانه در ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر تهیه شده، به مدت ۳۰ دقیقه تحت همزدن پیوسته قرار گرفتند. محلول‌های بدست آمده قطره قطره و به طور همزمان به یک بشر خالی وارد شده و با یک همزن مغناطیسی به مدت ۲ ساعت با یکدیگر در دمای اتاق هم زده شدند. رسوب سفید رنگ حاصل توسط دستگاه سانتریفیوز با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه جمع آوری و پس از شستشو با آب مقطر و اتانول ۹۶٪ در دمای ۸۰°C خشک شد. در نهایت محصول بدست آمده در کوره الکتریکی و در دمای ۳۵۰°C به مدت ۲ ساعت تحت عملیات حرارتی کلسینه شد.

۲-۳- روش ساخت نانو کامپوزیت‌های

ZnO/TiO₂ هسته/پوسته

در این مرحله برای تهیه نانو ذرات هسته/پوسته ZnO/TiO₂ به روش همرسوبی، ۱ گرم از پودر ZnO تهیه شده در مرحله قبل به محلولی شامل ۱۵ گرم TTIP با یک نسبت مولی TTIP به ایزوپروپیل الکل ۱ به ۴ اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. سپس محصول بدست آمده به مدت ۴۵ دقیقه تحت التراسونیک قرار داده شد. در ادامه محلولی از ایزوپروپیل الکل و آب مقطر با نسبت مولی ۱ به ۱ به مخلوط بدست آمده اضافه شد، به گونه‌ای که بین TTIP، ایزوپروپیل الکل و آب مقطر نسبت ۱:۸:۴ برقرار شد. پس از ۲۴ ساعت همزدن، با استفاده از یک دستگاه

شده است. برای مثال، Liu و همکارانش نانو فیبرهای هیتروجانکشن‌های هم محور ZnO/TiO₂ را به روش الکترواسپینینگ تهیه کرده و خواص فوتوكاتالیستی آن را تحت تابش نور فرابنفش با آلاینده متیلن بلو بررسی کرده‌اند [۱۵]. همچنین Shao و همکارانش نانوسیم‌های هسته/پوسته ZnO/TiO₂ را طی یک فرایند دو مرحله‌ای شامل رشد نانوسیم‌های ZnO به روش هیدروترمال و سپس پوشش دهی با نانوساختارهای TiO₂ به کمک شیوه لایه نشانی اتمی با کاربرد حسگری فرابنفش سنتز کرده‌اند [۱۶]. با این وجود، با توجه به مطالعات وسیعی که در رابطه با ساختارهای هسته/پوسته ZnO/TiO₂ صورت گرفته است، رفتارهای غیر خطی در این نانو ساختارها مورد بررسی قرار نگرفته‌اند. در این پژوهش نانو ذرات هسته/پوسته ZnO/TiO₂ به روش همرسوبی تهیه و تغییرات جذب غیر خطی آن‌ها در مقایسه با نانو ذرات ZnO خالص مطالعه و مکانیسمی برای فرایند رخداد آن پیشنهاد شده است.

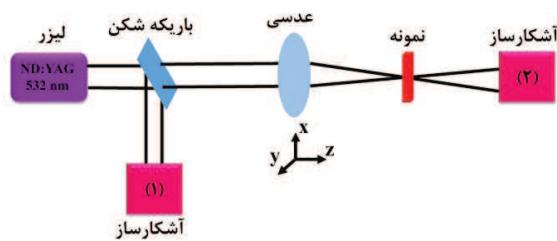
۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد

در این پژوهش از استات روی دو آبه (۹۸٪)، (Zn(CH₃COO)₂.2H₂O)، تیتانیوم ایزوپروپکساید (۹۷٪)، (TTIP، ۹۸٪)، هیدروکسید سدیم (NaOH، ۹۸٪)، هیدروکلراید اسید (۹۵٪)، (HCl)، ایزوپروپیل الکل (C₃H₈O، ۹۹٪) و اتانول (۹۶٪) خریداری شده از شرکت مرک ZnO/TiO₂ جهت تهیه نانو ذرات کامپوزیت هسته/پوسته استفاده شد. همچنین از آب مقطر در طول فرایندهای آزمایشگاهی بهره گیری شد.



نمایش داده شده است. میدان اپتیکی قوی جهت ایجاد پدیده‌های غیر خطی توسط لیزر ND:YAG تپی با طول موج عملگری ۵۳۲ نانومتر و توان ۱۲/۲ میلی وات ایجاد شد. تپ‌های لیزری دارای پهناز زمانی ۱۰ نانو ثانیه با نرخ تکرار ۱۰ کیلو هرتز بودند. باریکه لیزر قبل از کانونی شدن توسط یک باریکه شکن به دو بخش تقسیم شد. بخشی از باریکه با عنوان باریکه مرجع به سمت آشکارساز فوتونی ۱ برای اندازه گیری افت و خیزهای پرتو لیزر هدایت شد. بخش باقی مانده پس از عبور از عدسی همگرا کننده‌ای با فاصله کانونی ۱۱ سانتی متر به نمونه برخورد کرده و در نهایت توسط آشکارساز ۲ ثبت شد. برای اندازه گیری ضریب جذب غیر خطی، نمونه آماده شده در راستای محور Z (محور نوری) در مجاورت کانون حرکت داده شد. جهت آماده سازی نمونه‌ها، مقدار مشخصی از نمونه‌ها در حلال آبی ریخته و به سل کوارتزی با ضخامت ۱ میلی متر اضافه شد.



شکل ۱- آرایش تجربی چیدمان روبش-Z روزنه باز.

نمونه‌های نوری آزمایش شده با مشخصه‌های جذب غیر خطی، چگالی تابشی انتقال یافته غیر یکنواختی را در مجاورت نقطه کانونی نشان می‌دهند. برای چنین نمونه‌هایی، هر انحرافی در شدت انتقال یافته ناشی از فرایندهای جذب چند فوتونی است. در محدوده‌های تابشی

سانتریفیوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه فرایند رسوب گیری به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد. رسوب بدست آمده پس از شستشو با آب مقطر و اتانول به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۹۰°C خشک و به مدت ۱۲ ساعت در کوره الکتریکی تحت عملیات حرارتی با دمای ۵۵°C کلسینه شد.

۴-۲- شناسایی و اندازه گیری

به منظور بررسی فازهای موجود در نانو ذرات تهیه شده، از الگوهای XRD ثبت شده با استفاده از پراش سنج پرتو ایکس مدل D8DAVANCE با ولتاژ ۴۰KV و جریان ۳۰mA ساخت شرکت BRUKER با لامپ مسی و طول موج ۱/۵۴۰۵۶ Å استفاده شد. به منظور بررسی سطح نانو ذرات و اطلاعات ریخت شناسی از میکروسکوپ الکترونی SIGMA VP-500 (FE-SEM) مدل ZEISS نشر میدانی (TEM) مدل EM10C-100KV ساخت شرکت ZEISS آلمان و همچنین میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل BOMEN/MB102 برای بررسی شناسایی عنصری نمونه‌ها استفاده شد. مطالعات نوری خطی براساس تحلیل‌های طیف جذبی مرئی - فرابنفش توسط دستگاه AVASPEC-2048-TEC با چیدمان AVALAMP DH-S خطی توسط دستگاه روبش-Z بررسی شدند.

۵-۲- چیدمان آزمایشگاهی

برای مشاهده پاسخهای غیر خطی نانو ذرات سنتز شده از روش روبش-Z با چیدمان دریچه باز استفاده شد. آرایش تجربی چیدمان استفاده شده جهت بررسی رفتار جذب غیر خطی و اندازه گیری ضرایب جذب دو فوتونی در شکل ۱



۳- نتایج و بحث

۱-۳- بررسی‌های ساختاری و عنصری

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های ZnO خالص و نانوذرات هسته/پوسته ZnO/TiO₂ سنتز شده در گستره ۲۰ از ۲۰ تا ۸۰ درجه به ترتیب در شکل ۲ (الف) و (ب) نشان داده شده‌اند. مقایسه الگوی پراش نمونه ZnO ارائه شده در شکل ۲ (الف) با کارت مرجع به شماره ۱۴۵۱-۰۳۶-۰۰۰، تشکیل فاز اکسید روی هگزاگونال بدون ناخالصی را نشان می‌دهد. مقایسه الگوی پراش نمایش داده شده در شکل ۲ (ب) با الگوی پراش ZnO خالص حضور قله‌های اضافی در ساختار ZnO بعد از فرایند هسته سازی را نشان می‌دهد. بررسی مشخصه‌های قله‌های جدید با کارت مرجع به شماره ۱۲۷۲-۰۰۰-۰۲۱ تشکیل ساختار دی اکسید تیتانیوم با فاز آناتاز را بر روی هسته‌های دی اکسید روی نشان می‌دهد.

اندازه ریزبلورک‌های نمونه ZnO خالص و هسته/پوسته‌های ZnO/TiO₂ با استفاده از رابطه دبای-شرر [۱۹] و به ترتیب بر اساس صفحه فازی (۱۰۱) مربوط به هگزاگونال و همچنین صفحه (۱۰۱) مربوط به TiO₂ آناتاز و ۲۳ نانومتر بدست آمد.

به منظور بررسی بیشتر ترکیب نانوذرات کامپوزیت سنتز شده، نمونه هسته/پوسته ZnO/TiO₂ بر پایه آنالیز EDX مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۳، درصد عناصر روی، تیتانیوم و اکسیژن به ترتیب در حدود ۷۷٪ و ۲۴٪ دیده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود هیچ گونه ناخالصی در ساختار هسته/پوسته تهیه شده وجود ندارد.

که پدیده جذب چند فوتونی منحصر به اثر جذب دوفوتونی است، منحنی تغییرات گذار بر حسب فاصله‌ی روش نمونه (Z)، روندی را به سمت حضور یک دره یا یک قله در نقطه کانونی عدسی همگرا کننده نمایش می‌دهد. ظهور یک دره یا یک قله در فاصله کانونی به ترتیب، بیانگر افزایش یا کاهش در فرایند جذب دوفوتونی است. رفتارهای افزایشی و کاهشی مشاهده شده در اطراف فاصله کانونی که با افزایش شدت پرتو لیزر ورودی رخ می‌دهند، به ترتیب پدیده‌های جذب اشباع و جذب اشباع معکوس اتفاق افتدۀ در نمونه‌های غیر خطی آزمایش شده را نشان می‌دهند [۱۷]. مطابق با تئوری روش-z، تحت شرایط جذب دو فوتونی، ضریب جذب غیر خطی (β) از رابطه زیر بدست می‌آید [۱۸]:

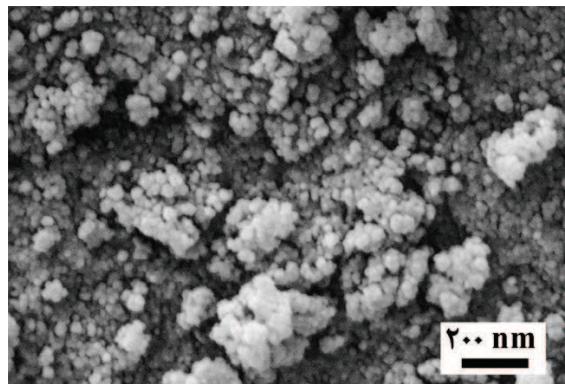
$$\beta = \frac{q_0(1 + (\frac{z}{z_0})^2)}{I_0 L_{\text{eff}}} \quad (1)$$

که در آن q_0 به گذار بهنجار شده $T(z)$ (عمق دره یا ارتفاع قله ظاهر شده در منحنی گذار بر حسب فاصله z) و L_{eff} به طول موثر نمونه با ضریب جذب خطی α مطابق معادلات زیر ارجاع داده می‌شوند [۸]:

$$T(z) = 1 - \frac{q_0}{2\sqrt{2}} \quad (2)$$

$$L_{\text{eff}} = \frac{(1 - \exp(-\alpha L))}{\alpha} \quad (3)$$

که در آن L ضخامت نمونه است. همچنین $z_0 = \pi / \omega_0^2 \lambda$ طول پراش پرتو و $k = 2\pi / \lambda$ بردار موج است. با در نظر گرفتن کمر پرتو $z_0 = \pi / \omega_0^2 \lambda$ ، طول پراش (z_0) و همچنین شدت پرتو در کانون (I_0) به ترتیب $1/4\text{cm}$ و $10^6 \mu\text{m}^6/6\text{cm}^2$ اندازه گیری شدند.

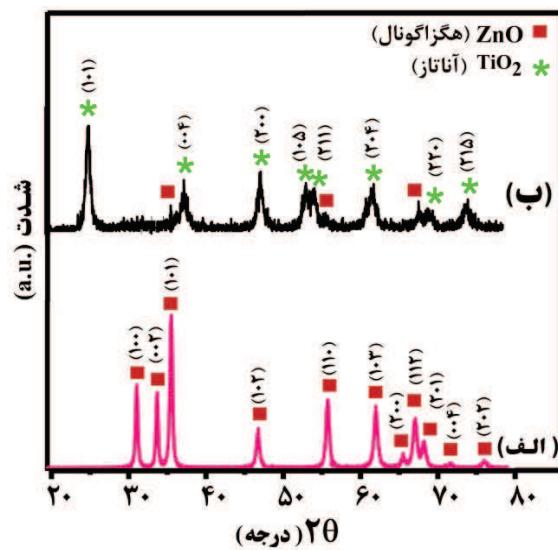


شکل ۴- تصویر FE-SEM نانوکامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO_2

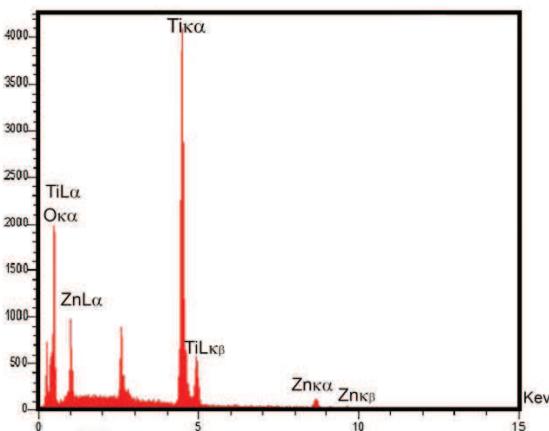
به منظور تشخیص دادن ساختارهای هسته/پوسته برای نانوکامپوزیت‌های سنتز شده، تصویر TEM گرفته شده از نانو ذرات ZnO/TiO_2 در شکل ۵ (الف) نشان داده شده است. شکل ۵ (الف) تشکیل موفق ساختارهای هسته/پوسته ZnO/TiO_2 را با نمایش پوسته‌های دی اکسید تیتانیوم خاکستری رنگ در اطراف هسته‌های اکسید روی سیاه رنگ نشان می‌دهد. اندازه ذرات و همچنین ضخامت پوسته‌های تشکیل شده در اطراف هسته‌ها با استفاده از نرم‌افزار پردازش تصویر ImageJ بررسی و نتایج عددی آنها به ترتیب در نمودارهای توزیع ذرات ارائه شده در شکل‌های ۵ (ب) و (ج) نشان داده شده‌اند. نتایج بدست آمده میانگین اندازه‌ای در حدود ۲۴ و ۱۳ نانومتر را به ترتیب برای اندازه ذره و ضخامت پوسته نشان می‌دهند.

۳-۳- بررسی‌های طیف‌سنجی مرئی- فرابنفش

در شکل ۶ (الف)، طیف جذبی مرئی- فرابنفش نانو ذرات ZnO/TiO_2 خالص و نانو کامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO_2 در گستره طول موجی ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر نشان داده شده است. طیف نانو ذرات ZnO خالص بیان کنندهٔ جذب قوی و



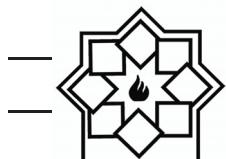
شکل ۲- تصویر پراش پرتو ایکس (الف) نانو ذرات ZnO و (ب) نانوکامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO_2



شکل ۳- تصویر EDX نانو هسته/پوسته‌های ZnO/TiO_2

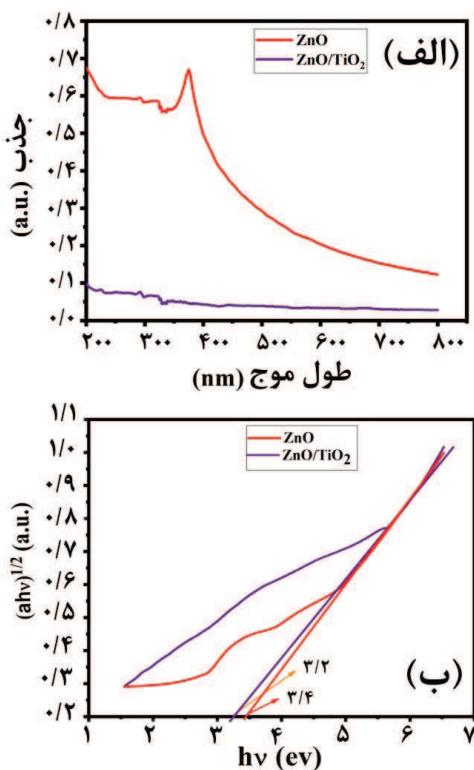
۲-۳- بررسی‌های ریز ساختاری و ریخت‌شناسی

شکل ۴، تصویر FE-SEM گرفته شده از نانوکامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO_2 را نشان می‌دهد. مطابق با شکل ۴، تصویر FE-SEM گرفته شده از ساختارهای هسته/پوسته ZnO/TiO_2 ، نانو ذراتی با مورفولوژی کروی تقریباً یکنواختی را نشان می‌دهد.



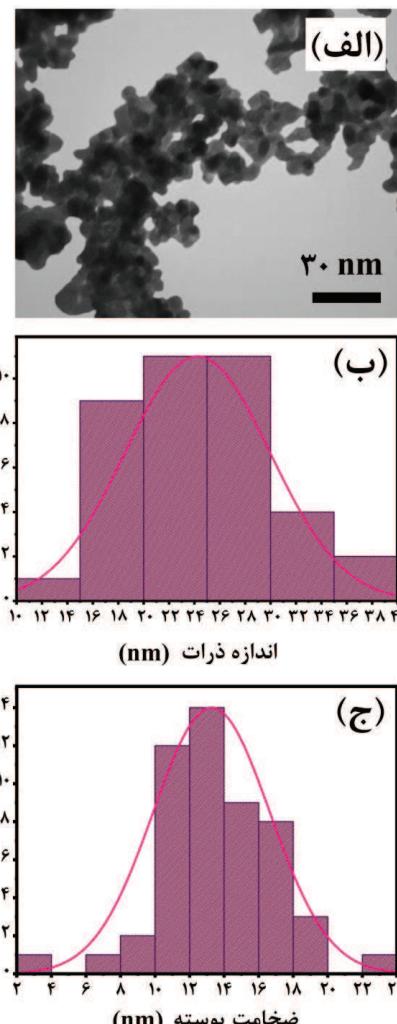
$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^2 \quad (4)$$

در جایی که α ضریب جذب، $h\nu$ انرژی فوتون، A ثابت تناسب و E_g انرژی ناحیه ممنوعه است. مقادیر انرژی ناحیه ممنوعه از رسم نمودار $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب $h\nu$ محاسبه و نتایج آن برای نانو ذرات ZnO خالص و نانو ذرات هسته/پوسته ZnO/TiO_2 در شکل ۶ (ب) ارائه شده‌اند. نتایج بدست آمده نشان دهنده جابجایی به سمت طول موج‌های قرمز بعد از شکل گرفتن پوسته‌های TiO_2 بر روی هسته‌های ZnO است. کاهش انرژی ناحیه ممنوعه از $3/4$ الکترون ولت برای ZnO خالص به $3/2$ الکترون ولت برای هسته/پوسته‌های ZnO/TiO_2 جابجایی طول موجی معادل با 23 نانومتر را نشان می‌دهد.



شکل ۶- (الف) طیف جذبی مرئی-فرابنفش و (ب) نمودار $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بر حسب انرژی فوتون برای نانو ذرات ZnO و نانوکامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO_2 .

گسترده این ذرات در ناحیه فرابنفش با شبیه تنیدی در 365 نانومتر به سمت ناحیه مرئی است. با این وجود، بررسی طیف جذبی نانو ساختارهای هسته/پوسته، قله‌ای را به عنوان قله جذب مشخصه نشان نمی‌دهد.



شکل ۵- (الف) تصویر TEM نانوکامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO_2 . (ب) نمودار توزیع ذرات نانوکامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO_2 و (ج) نمودار توزیع فضامت پوسته TiO_2 .

برای محاسبه انرژی ناحیه ممنوعه از معادله Kubelka-Munk به صورت زیر استفاده شده است [۲۰]:

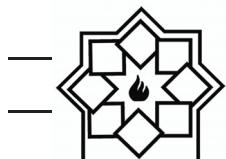


بدست آمده از شکل ۷ (گذار بهنجار شده $T(z)$ در نقطه کانونی $z=11\text{ cm}$) و همچنین با به کارگیری معادله ۱ محاسبه و نتایج عددی آن‌ها در جدول ۱ ارائه شده است. نتایج بدست آمده نشان دهنده ضریب جذب اشباع معکوس افزایش یافته بعد از فرایند هسته سازی برای نانو ذرات ZnO است. نتایج نشان می‌دهند که قرار دادن نانو ذرات ZnO در درون پوشش‌هایی از جنس نانو ذرات TiO₂، ضریب جذب اشباع غیر خطی دو فوتونی را در حدود ۴ برابر افزایش داده است. دهقانی پور و همکارانش ضرایب جذب غیرخطی به بزرگی $W/0.75 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{W}$ و $W/4.19 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{W}$ را برای هسته‌های Ag₂S و ساختارهای هسته/پوسته Ag₂S/ZnS تهیه شده به روش مایکروویو سریع بدست آورده‌اند که افزایشی در حدود ۵ برابر را برای ساختارهای هسته/پوسته نسبت به هسته‌های Ag₂S نشان می‌دهد [۲۲]. Mathew و همکارانش نیز ضرایب جذب غیرخطی در حدود $W/2.69 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{W}$ و $W/3.78 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{W}$ را برای هسته‌های کوانتموم دات CdSe و ساختارهای هسته/پوسته کوانتموم دات CdSe/ZnS اندازه گیری کرده‌اند که نشان دهنده افزایشی در حدود $1/4$ برابری برای نانوذرات هسته/پوسته سنتز شده به روش میکرومولسیون نسبت به هسته‌های CdSe است [۹]. با این وجود، ساختارهای هسته/پوسته CdSe/ZnO کاهاشی را در ضریب جذب غیرخطی از حدود $W/6.45 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{W}$ برای هسته‌های CdSe به حدود $W/1.08 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{W}$ بعد از پوسته گذاری با ZnO ارائه داده‌اند [۲۳]. در مقایسه با نتایج حاصل شده از دیگر ساختارهای هسته/پوسته، ساختار ZnO/TiO₂ سنتز شده در این پژوهش، جذب غیرخطی نسبتاً بزرگتری را

۴-۳- بررسی‌های جذب دوفوتونی

گذارهای بهنجار شده آزمایش‌های روبش-z روزنه باز برای نانو ذرات ZnO خالص و نانو کامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO₂ به ترتیب در شکل ۷ (الف) و (ب) نمایش داده شده‌اند. لوزی‌های پراکنده معرف داده‌های تجربی ثبت شده توسط چیدمان آزمایشگاهی روبش-z است. مطابق آنچه پیشتر توضیح داده شد، مشاهده دره‌های عمیق در اطراف نقطه کانونی برای هر دو نمونه سنتز شده حضور جذب غیرخطی اشباع معکوس را تحت تاثیر میدان‌های قوی لیزری نشان می‌دهد. پدیده جذب اشباع معکوس مشاهده شده در نانو ذرات سنتز شده تحت تابش پرتوهایی با طول موج ۵۳۲ نانومتر را می‌توان به پدیده غیر خطی جذب دو فوتونی نسبت داد. از اندازه‌های انرژی‌های باند ممنوعه بدست آمده از شکل ۶(ب)، رخداد جذب دو فوتونی در هر دو نمونه سنتز شده تحت شرایط نوری حاضر قابل انتظار است. بر اساس شرط دوفوتونی هنگامی که انرژی ناحیه ممنوعه ساختارهای مواد نیمه رسانا بسیار بزرگ‌تر از انرژی فوتون‌های تابشی باشد ($E_g > h\nu$ ، با ارضاع شرط $2h\nu > E_g > h\nu$ جذب نوری از طریق جذب همزمان دو فوتون اتفاق می‌افتد) [۲۱].

بنابراین، ضرایب مربوط به جذب‌های غیر خطی مشاهده شده در اثر ردیابی‌های پرتو لیزر می‌توانند از برازش داده‌های تجربی با معادله حاصل از شرایط جذب دوفوتونی (معادله ۱) حاصل شوند. همانگونه که در شکل ۷ دیده می‌شود، برازش نظری منحنی‌های حاصل از جذب دوفوتونی انبساط بسیار خوبی را با نتایج تجربی نشان می‌دهد. ضرایب جذب دو فوتونی نمونه‌های سنتز شده براساس داده‌های تجربی

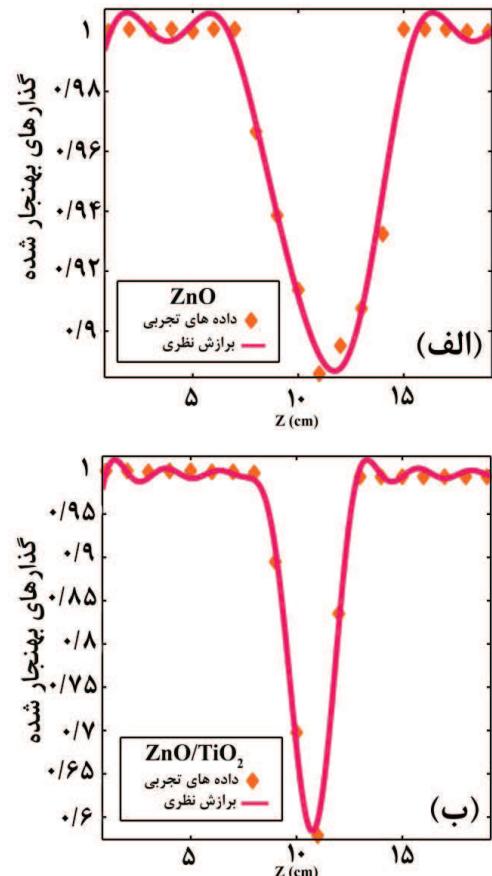


افزایش ضریب جذب در نانو ساختارهای هسته/پوسته ZnO/TiO₂ نسبت به نانو ذرات ZnO خالص را می‌توان به هیتروجانکشن‌های شکل گرفته شده در مرز مشترک بین نانو ساختارهای ZnO و TiO₂ نسبت داد. با فرض قرارگیری ترازهای انرژی پوسته دی اکسید تیتانیوم در موقعیت پتانسیلی منفی تر از هسته اکسید روی [۲۴]، می‌توان نتیجه گرفت که بعد از جذب فوتون‌ها و انتقال الکترون‌های تولید شده نوری از باند ظرفیت به باند رسانش در ساختارهای هسته ZnO و پوسته TiO₂، جذب اشعاع معکوس با انتقال الکtron‌ها از باند رسانش پوسته به باند متناظر آن در ساختار هسته اتفاق می‌افتد.

۴- نتیجه‌گیری

نانو ذرات ZnO و نانو کامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO₂ با موفقیت به روش همرسوبی تهیه شدند. مطالعه الگوهای پراش پرتو ایکس و همچنین طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس تشکیل نانو کامپوزیت‌های ZnO/TiO₂ را بدون حضور ناخالصی‌ها نشان داد. شکل‌گیری ساختارهای هسته/پوسته در نانو کامپوزیت‌های ZnO/TiO₂ با مشاهده پوسته‌های TiO₂ خاکستری رنگ در اطراف هسته‌های ZnO سیاه رنگ در تصویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری تایید شد. مطالعات طیف نوری، جایگایی به سمت طول موج‌های قرمز ناحیه طیف الکترومغناطیسی را برای لبه جذب نانو هسته/پوسته‌های تهیه شده نسبت به نانو ذرات ZnO خالص در اثر کوچک شدن انرژی ناحیه ممنوعه نشان دادند. مطالعات نوری غیر خطی حضور جذب اشباع معکوس را در

نشان داده است که، علاوه بر مشخصه‌های ساختارهای کربیستالی می‌تواند منشا گرفته از ویژگی‌های منبع لیزر تحریکی نیز باشد.



شکل ۷- گذارهای بهنجار شده تجربی رویش-z دریچه باز به همراه برآورد نظری در حضور (الف) نانو ذرات ZnO و (ب) نانو کامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO₂

جدول ۱- مشخصه‌های نوری نانو ذرات ZnO و نانو کامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO₂

نمونه	ویژگی	ضریب جذب خطی	ضریب جذب غیرخطی
$\beta (m/w)$	$\alpha (m^{-1})$		
ZnO	۲۵/۷	$۳/۲۲ \times 10^{-۳}$	
ZnO/TiO ₂	۳/۷	$۱۳/۶۲ \times 10^{-۳}$	



- Das, B.N.S. Bhaktha, A. ukowiak, F. Scotognella, D.N. Rao, R. Ramponi, G.C. Righini, "Optical field enhanced nonlinear absorption and optical limiting properties of 1-D dielectric photonic crystal with ZnO defect", *Optical Materials*, Vol. 50, pp. 229–233, 2015
- [7] T. Ning, Y. Zhou, H. Shen, H. Lu, Z. Sun, L. Cao, D. Guan, D. Zhang, G. Yang, "Nonlinear optical properties of Au/ZnO nanoparticle arrays", *Applied Surface Science*, Vol. 254 1900–1903, 2008
- [8] M.R. Sharifimehr, K. Ayoubi, E. Mohajerani, "Third order optical nonlinearities characteristics of Disperse Red1 organic dye molecules inside of polymeric nanocapsules", *Optical Materials*, Vol. 49, pp. 147–151, 2015
- [9] S. Mathew, B.S. Bhardwaj, A.D. Saran, P. Radhakrishnan, V.P.N. Nampoori, C.P.G. Vallabhan, J.R. Bellare, "Effect of ZnS shell on optical properties of CdSe-ZnS core-shell quantum dots", *Optical Materials*, Vol. 39, pp. 46–51, 2015
- [10] S. Mathew, B. Samuel, A. Mujeeb, M. Kailasnath, V.P.N. Nampoori, C.P. Girijavallabhan, "Effect of Au coating on optical properties of CdS nanoparticles and their optical limiting studies", *Optical Materials*, Vol. 72, pp. 673–679, 2017
- [11] M. Karimipour, M. Ebrahimi, Z. Abafat, M. Molaei, "Synthesis of Ag@ TiO₂ core-shells using a rapid microwave irradiation and study of their nonlinear optical properties", *Optical Materials*, Vol. 57, pp. 257–263, 2016
- [12] M. Ebrahimi, A. Zakery, M. Karimipour, M. Molaei, "Nonlinear optical properties and optical limiting measurements of graphene oxideAg@ TiO₂ compounds", *Optical Materials*, Vol. 57, pp. 146–152, 2016
- [13] T. Hashimoto, T. Yoko, S. Sakka, "Sol-gel preparation and third-order

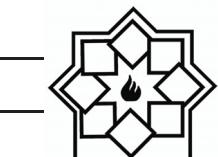
هر دو نمونه سنتز شده نشان دادند. نتایج حاکی از افزایش جذب اشباع معکوس ناشی از جذب دوفوتونی در ساختارهای هسته/پوسته در مقایسه با ساختارهای ZnO خالص بود.

۵- سپاسگزاری

این پژوهش مستخرج از پایان نامه دانشجویی مقطع کارشناسی ارشد و با حمایت دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز شکل گرفته است.

مراجع

- [1] P.C. Ray, "Size and shape dependent second order nonlinear optical properties of nanomaterials and their application in biological and chemical sensing", *Chemical reviews*, Vol. 110, pp. 5332–5365, 2010
- [2] V.I. Gavrilenko, T. V Murzina, G. Mizutani, "Nonlinear Optics of Nanostructures", *Physics Research International*, Vol. 2012, pp. 2
- [3] G. Banfi, V. Degiorgio, D. Ricard, "Nonlinear optical properties of semiconductor nanocrystals", *Advances in Physics*, Vol. 47, pp. 447–510, 1998
- [4] C.P. Singh, K.S. Bindra, "Saturation and reverse saturable absorption in semiconductor doped glass and its application to parallel logic gates", *Optical and Quantum Electronics*, Vol. 47, pp. 3313–3321, 2015
- [5] I. Rocha-Mendoza, S. Camacho-Lpez, Y.Y. Luna-Palacios, Y. n Esqueda-Barrn, M.A. Camacho-Lpez, M. Camacho-Lpez, G. Aguilar, "Second-harmonic generation of ZnO nanoparticles synthesized by laser ablation of solids in liquids", *Optics & Laser Technology*, Vol. 99, pp. 118–123, 2018
- [6] S. Valligatla, A. Chiasera, S. Varas, P.



- Geoffroy, F. Herbst, O. Heintz, I. Bezverkhyy, M. Skompska, "Enhancement of visible light photoelectrocatalytic activity of ZnO (core)/TiO₂ (shell) composite by N-doping and decorating with Au₀ nanoparticles", *Electrochimica Acta*, Vol. 246, pp. 213–225, 2017
- [21] A.K. Kole, P. Kumbhakar, U. Chatterjee, "Observations on nonlinear optical properties of ZnS nanosheet, ZnS@ZnO composite nanosheet and porous ZnO nanostructures dispersed in aqueous medium", *Chemical Physics Letters*, Vol. 591, pp. 93–98, 2014
- [22] M. Dehghanipour, M. Khanzadeh, M. Karimpour, M. Molaei, "Dependence of nonlinear optical properties of Ag₂S@ZnS core-shells on Zinc precursor and capping agent", *Optics & Laser Technology*, Vol. 100, pp. 286–293, 2018
- [23] Deepika, R. Dhar, D. Mohan, "Study of optical nonlinearity of CdSe and CdSe@ZnO core@shell quantum dots in nanosecond regime", *Modern Physics Letters B*, Vol. 29, pp. 1550209, 2015
- [24] R. A. Rakkes, S. Balakumar, "Facile synthesis of ZnO/TiO₂ core@shell nanostructures and their photocatalytic activities", *Journal of nanoscience and nanotechnology*, Vol. 13, pp. 370–376, 2013
- nonlinear optical properties of TiO₂ thin films", *Bulletin of the Chemistry Society of Japan*, Vol. 67, pp. 653–660, 1994
- [14] V. Gayvoronsky, A. Galas, E. Shepelyavyy, T. Dittrich, V.Y. Timoshenko, S.A. Nepijko, M.S. Brodyn, F. Koch, "Giant nonlinear optical response of nanoporous anatase layers", *Applied Physics B*, Vol. 80, pp. 97–100, 2005
- [15] X. Liu, Y. Hu, R.-Y. Chen, Z. Chen, H.-C. Han, "Coaxial Nanofibers of ZnO-TiO₂ Heterojunction With High Photocatalytic Activity by Electrospinning Technique", *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, Vol. 44, pp. 449–453, 2014
- [16] D. Shao, H. Sun, G. Xin, J. Lian, S. Sawyer, "High quality ZnO-TiO₂ core-shell nanowires for efficient ultraviolet sensing", *Applied Surface Science*, Vol. 314, pp. 872–876, 2014
- [17] V. Kumari, V. Kumar, B.P. Malik, R.M. Mehra, D. Mohan, "Nonlinear optical properties of erbium doped zinc oxide (EZO) thin films", *Optics Communications*, Vol. 285, pp. 2182–2188, 2012
- [18] R.A. Ganeev, M. Baba, M. Morita, D. Rau, H. Fujii, A.I. Ryasnyansky, N. Ishizawa, M. Suzuki, H. Kuroda, "Nonlinear optical properties of CdS and ZnS nanoparticles doped into zirconium oxide films", *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, Vol. 6, pp. 447, 2004
- [19] D. Ram rez-Ortega, A.M. Meléndez, P. spero Acevedo-Peña, I. González, R. Arroyo, "Semiconducting properties of ZnO/TiO₂ composites by electrochemical measurements and their relationship with photocatalytic activity", *Electrochimica Acta*, Vol. 140, pp. 541–549, 2014
- [20] M. Kwiatkowski, R. Chassagnon, N.