فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۷، شماره‌ی ۲، تابستان ۱۳۹۷

جذب اشباع معکوس دوفوتونی افزایش یافته در نانوکامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO_2

مهسا حسینی[۱و۲]، آزاده حقیقت زاده[۲*]، بابک مزینانی[۳]

[۱] گروه فیزیک، پردیس علوم و تحقیقات خوزستان، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

[۲] گروه فیزیک، واحداهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

[۳] گروه مهندسی مواد، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

* ahaghighatzadeh@yahoo.com

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۷ مهر ۱۳۹۷

پذیرش: ۱۲ آذر ۱۳۹۷

کلید واژه:

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

چکیده:

در این پژوهش نخست هسته ZnO با استفاده از روش همرسوبی از پیش ماده‌های استات روی دو آبه و هیدروکسید سدیم تهیه شد. در مرحله بعد پوسته TiO_2 با استفاده از پیش ماده تیتانیوم ایزوپروپکساید 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 روبشی نشر میدانی (FE-SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تفسیر شد. برای تعیین طول موج بیشینه جذب و انرژی ناحیه ممنوعه از طیف سنجی مرئی– فرابنفش (UV-vis) استفاده شد. برای مطالعه پدیده جذب دوفوتونی از روش روبش-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.

۱- مقدمه

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 مواد نوری غیر خطی پیش بینی 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 محدودکنندگی کوانتومی ارائه می‌دهند[۲،۳]. اکسیدهای فلزی و مواد نیمه رسانا از جمله گروه‌هایی با مشخصه‌های رفتاری غیر خطی نوری هستند که بسیار مورد

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.2.5.1]

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 $۲/۶\times۱۰^{-۵}cm/W$را به همراه ویژگی‌های محدودکنندگی نوری برای کریستال‌های تک فوتونی اکسید روی ساخته شده به روش اسپاترینگ rf گزارش کرده‌اند[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 esu $۱/۲۷\times۱۰^{-۷}$ مطالعه کرده‌اند[۷]. روش‌های متعددی همانند استفاده از نانو ذرات فلزی و ساختارهای پلیمری در شکل ساختارهای کامپوزیتی در کنار نیمه رساناها باعث افزایش بازدهی غیر خطی نیمه رساناها می‌شوند. مطالعات اخیر، رشد قابل ملاحظه‌ی مشخصه‌های غیر خطی مواد را در ساختارهای هسته/پوسته نشان می‌دهند [۸]. Mathew و همکارانش طی پژوهشی کوانتوم 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 کوانتوم دات CdSe مشاهده کرده‌اند[۹]. علاوه بر این، Mathew و 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 کرده‌اند[۱۰]. در تحقیقی که توسط کریمی پور و همکارانش انجام شده است، ضریب جذب و شکست غیرخطی افزایش یافته‌ای برای نانو ذرات هسته / پوسته Ag/TiO_2 سنتز شده به روش مایکروویو 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 esu ۲×۱۰^{-۱۲} و esu $۲/۴\times۱۰^{-۱۲}$ را به ترتیب برای فیلم‌های TiO_2 فاز روتایل و آناتاز تهیه شده به روش سل – ژل گزارش کرده‌اند[۱۳]. با این وجود، Gayvoronsky و همکارانش در تحقیقی دیگر پاسخ‌های نوری غیرخطی بسیار بزرگی در حدود esu ۲×۱۰^{-۵} را برای پذیرفتاری مرتبه سوم نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم فاز آناتاز سنتز شده به روش سل – ژل تخمین زده‌اند. آنها پاسخ غیرخطی بزرگ نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم فاز آناتاز تهیه شده را به اکسیتون‌های تشدیدی مربوط به حالت‌های الکترونیکی نقص‌های سطحی برآمده در ساختار کریستالی نانو ذرات TiO_2 نسبت داده‌اند[۱۴].

در سال‌های اخیر، تحقیقات گسترده‌ای در خصوص سنتز و مشخصه‌یابی نانو ذرات هسته/پوسته ZnO/TiO_2 انجام

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.2.5.1]

شده است. برای مثال، Liu و همکارانش نانو فیبرهای هیتروجانکشن‌های هم محور ZnO/TiO_2 را به روش الکترواسپینینگ تهیه کرده و خواص فوتوکاتالیستی آن را تحت تابش نور فرابنفش با آلاینده متیلن بلو بررسی کرده‌اند[۱۵]. همچنین Shao و همکارانش نانوسیم‌های هسته/پوسته ZnO/TiO_2 را طی یک فرایند دو مرحله‌ای شامل رشد نانوسیم‌های ZnO به روش هیدروترمال و سپس پوشش دهی با نانوساختارهای TiO_2 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/TiO_2 صورت گرفته است، رفتارهای غیر خطی در این نانو ساختارها مورد بررسی قرار نگرفته‌اند. در این پژوهش نانو ذرات هسته/پوسته ZnO/TiO_2 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٪ ,$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$)، تیتانیوم ایزوپروپکساید (۹۷٪ ,TTIP)، هیدروکسید سدیم (۹۸٪ ,NaOH)، هیدروکلراید اسید (۹۵٪ ,HCL)، ایزوپروپیل الکل (۹۹٪ ,C_3H_8O) و اتانول (۹۶٪ ,C_2H_5OH) خریداری شده از شرکت مرک جهت تهیه نانو ذرات کامپوزیت هسته/پوسته ZnO/TiO_2 استفاده شد. همچنین از آب مقطر در طول فرایندهای آزمایشگاهی بهره گیری شد.

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 دوآبه 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 سانتریفیوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه جمع آوری و پس از شستشو با آب مقطر و اتانول ۹۶٪ در دمای $80^{o}C$ خشک شد. در نهایت محصول بدست آمده در کوره الکتریکی و در دمای $350^{o}C$ به مدت ۲ ساعت تحت عملیات حرارتی کلسینه شد.

۲-۳- روش ساخت نانو کامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO_2

در این مرحله برای تهیه نانو ذرات هسته/پوسته ZnO/TiO_2 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

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.2.5.1]

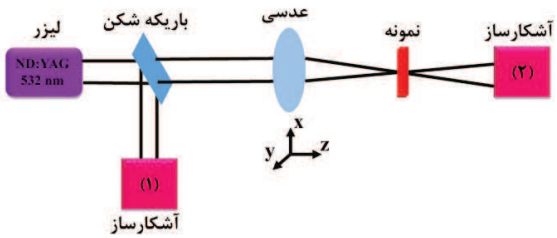
سانتریفیوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه فرایند رسوب گیری به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد. رسوب بدست آمده پس از شستشو با آب مقطر و اتانول به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۹۰°C خشک و به مدت ۱۲ ساعت در کوره الکتریکی تحت عملیات حرارتی با دمای ۵۵۰°C کلسینه شد.

۲-۴- شناسایی و اندازه‌گیری

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 Å ۱/۵۴۰۵۶ استفاده شد. به منظور بررسی سطح نانو ذرات و اطلاعات ریخت شناسی از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) مدل SIGMA VP-500 ساخت شرکت ZEISS آلمان و همچنین میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل EM10C-100KV ساخت ZEISS بهره گیری شد. از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) 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 انجام شدند. خواص نوری غیر خطی توسط دستگاه روبش-z بررسی شدند.

۲-۵- 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 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 پهنای 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

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.2.5.1]

که پدیده جذب چند فوتونی منحصر به اثر جذب دوفوتونی است، منحنی تغییرات گذار بر حسب فاصله‌ی روبش 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 افتاده در نمونه‌های غیر خطی آزمایش شده را نشان می‌دهند[۱۷]. مطابق با تئوری روبش-z، تحت شرایط جذب دو فوتونی، ضریب جذب غیر خطی (β) از رابطه زیر بدست می‌آید[۱۸]:

$$\beta = \frac{q_0(1+(\frac{z}{z_0})^2)}{I_0 L_{eff}} \qquad (۱$$

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

$$T(z) = 1 - \frac{q_0}{2\sqrt{2}} \qquad (۲$$

$$L_{eff} = \frac{(1-\exp(-\alpha L))}{\alpha} \qquad (۳$$

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 ۱/۴cm و ۶/۲۱۶×۱۰^{۶}μm اندازه گیری شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی‌های ساختاری و عنصری

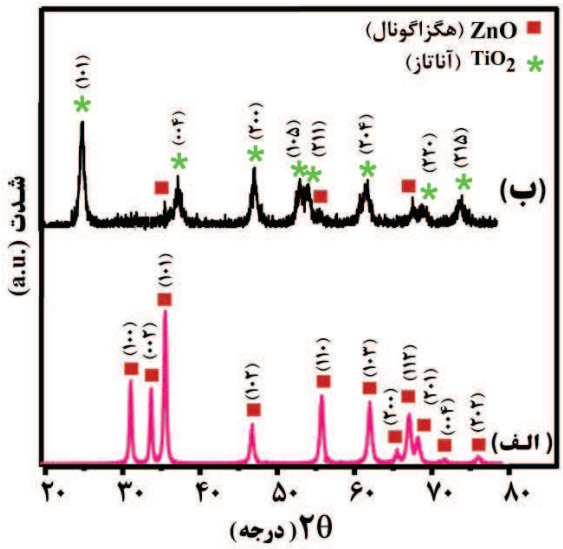
الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های ZnO خالص و نانو ذرات هسته/پوسته ZnO/TiO_2 سنتز شده در گستره 2θ از ۲۰ تا ۸۰ درجه به ترتیب در شکل ۲ (الف) و (ب) نشان داده شده‌اند. مقایسه الگوی پراش نمونه ZnO ارائه شده در شکل ۲ (الف) با کارت مرجع به شماره ۱۴۵۱-۰۳۶-۰۰، تشکیل فاز اکسید روی هگزاگونال بدون ناخالصی را نشان 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 ۱۲۷۲-۰۲۱-۰۰ 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/TiO_2 با استفاده از رابطه دبای- شرر [۱۹] و به ترتیب بر اساس صفحه فازی (۱۰۱) مربوط به ZnO هگزاگونال و همچنین صفحه (۱۰۱) مربوط به TiO_2 آناتاز ۲۳ و ۲۵ نانومتر بدست آمد.

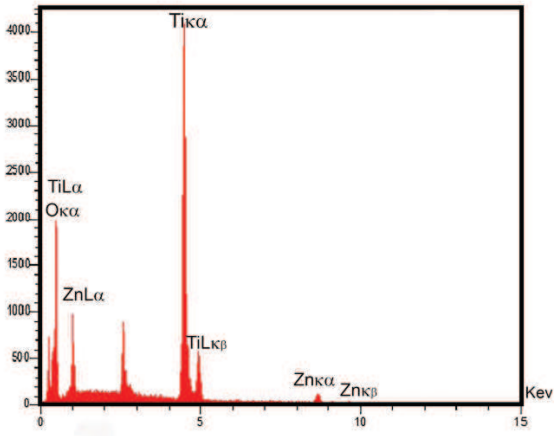
به منظور بررسی بیشتر ترکیب نانو ذرات کامپوزیت سنتز شده، نمونه هسته/پوسته ZnO/TiO_2 بر پایه آنالیز EDX مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۳، درصد عناصر روی، تیتانیوم و اکسیژن به ترتیب در حدود ۱٪، ۲۴٪ و۷۵٪ دیده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود هیچ گونه ناخالصی در ساختار هسته/پوسته تهیه شده وجود ندارد.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.2.5.1]



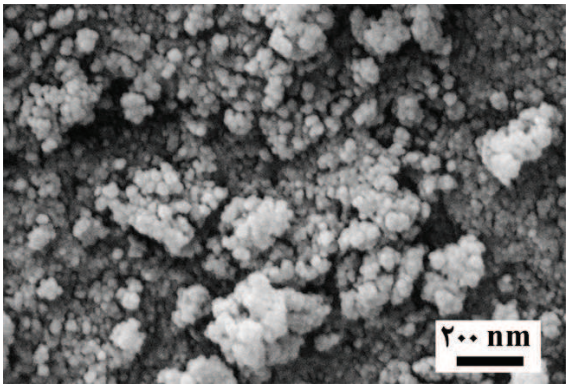
شکل ۲- تصویر پراش پرتو ایکس (الف) نانو ذرات ZnO و (ب) نانوکامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO_2.



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

۳-۲- 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 تقریبا یکنواختی را نشان می‌دهد.



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.

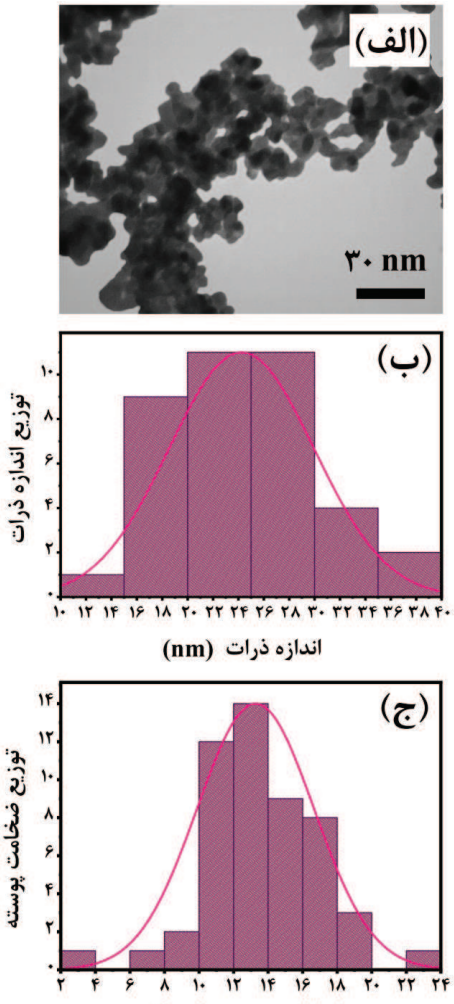
۳-۳- بررسی‌های طیف‌سنجی مرئی- فرابنفش

در شکل ۶ (الف)، طیف جذبی مرئی- فرابنفش نانو ذرات ZnO 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 بیان‌کننده‌ی جذب قوی و

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.2.5.1]

گسترده این ذرات در ناحیه فرابنفش با شیب تندی در ۳۶۵ 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.

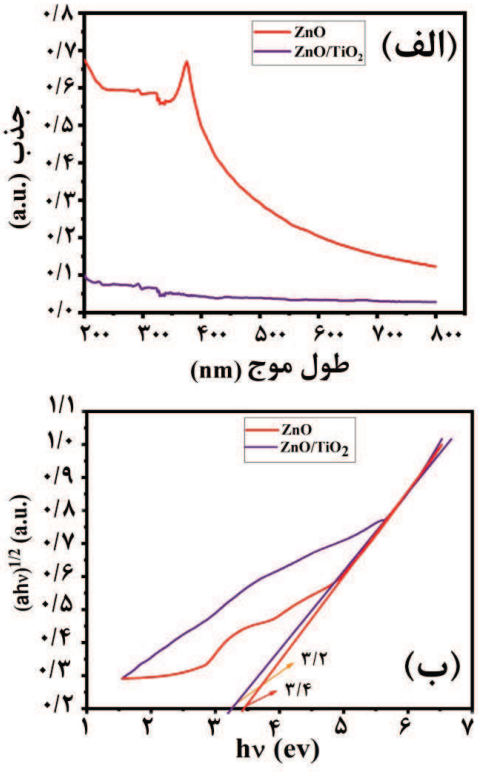


شکل ۵- (الف) تصویر TEM نانوکامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO_2، (ب) نمودار توزیع ذرات نانوکامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO_2 و (ج) نمودار توزیع ضخامت پوسته TiO_2.

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

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^2 \quad (۴$$

درجایی که α ضریب جذب، hν 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 hν محاسبه و نتایج آنبرای 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 ۳/۴ الکترون ولت برای ZnO خالص به ۳/۲ الکترون ولت برای هسته/پوسته‌های ZnO/TiO_2 جابجایی طول موجی معادل با ۲۳ نانومتر را نشان می‌دهد.



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

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.2.5.1]

۳-۴- بررسی‌های جذب دوفوتونی

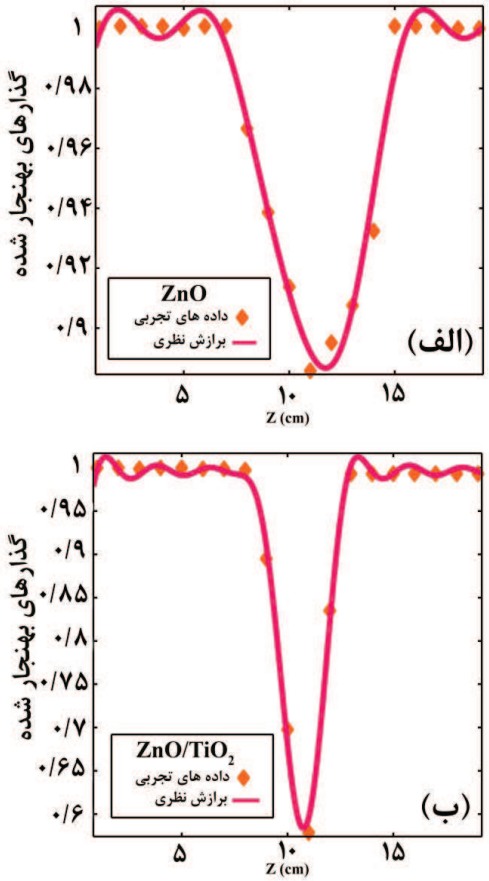
گذارهای بهنجار شده آزمایش‌های روبش-z روزنه باز برای نانو ذرات ZnO خالص و نانو کامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO_2 به ترتیب در شکل ۷ (الف) و (ب) نمایش داده شده‌اند. لوزی‌های پراکنده معرف داده‌های تجربی ثبت شده توسط چیدمان آزمایشگاهی روبش-z است. مطابق آنچه پیشتر توضیح داده شد، مشاهده دره‌های عمیق در اطراف نقطه کانونی برای هر دو نمونه سنتز شده حضور جذب غیر خطی 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 ممنوعه‌ی ساختارهای مواد نیمه رسانا بسیار بزرگتر از انرژی فوتون‌های تابشی باشد ($E_g > h\nu$)، با ارضا 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 انطباق بسیار خوبی را با نتایج تجربی نشان می‌دهد. ضرایب جذب دو فوتونی نمونه‌های سنتز شده براساس داده‌های تجربی بدست آمده از شکل ۷ (گذار بهنجار شده $T(z)$ در نقطه کانونی $z=۱۱\ cm$) و همچنین با به کارگیری معادله ۱ محاسبه و نتایج عددی آن‌ها در جدول ۱ ارائه شده است. نتایج بدست آمده نشان دهنده‌ی 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 TiO_2، ضریب جذب اشباع غیر خطی دو فوتونی را در حدود ۴ برابر افزایش داده است. دهقانی پور و همکارانش ضرایب جذب غیرخطی به بزرگی $۰/۷۵\times۱۰^{-۷}\ m/W$ و $۴/۱۹\times۱۰^{-۷}\ m/W$ را برای هسته‌های Ag_2S و ساختارهای هسته/پوسته Ag_2S/ZnS تهیه شده به روش مایکروویو سریع بدست آورده‌اند که افزایشی در حدود ۵ برابر را برای ساختارهای هسته/پوسته نسبت به هسته‌های Ag_2S نشان می‌دهد [۲۲]. Mathew و همکارانش نیز ضرایب جذب غیرخطی در حدود $۲/۶۹\times۱۰^{-۱۰}\ m/W$ و $۳/۷۸\times۱۰^{-۱۰}\ m/W$ را برای هسته‌های کوانتوم دات CdSe و ساختارهای هسته/پوسته کوانتوم دات CdSe/ZnS اندازه گیری کرده‌اند که نشان دهنده افزایشی در حدود ۱/۴ برابری برای نانوذرات هسته/پوسته سنتز شده به روش میکروامولسیون نسبت به هسته‌های CdSe است [۹]. با این وجود، ساختارهای هسته/پوسته CdSe/ZnO کاهشی را در ضریب جذب غیرخطی از حدود $۶/۴۵\times۱۰^{-۱۴}\ m/W$ برای هسته‌های CdSe به حدود $۱/۰۸\times۱۰^{-۱۴}\ m/W$ بعد از پوسته گذاری با ZnO ارائه داده‌اند[۲۳]. در مقایسه با نتایج حاصل شده از دیگر ساختارهای هسته/پوسته، ساختار ZnO/TiO_2 سنتز شده در این پژوهش، جذب غیرخطی نسبتا بزرگتری را

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.2.5.1]

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



شکل ۷- گذارهای بهنجار شده تجربی روبش-z دریچه باز به همراه برازش‌های نظری در حضور (الف) نانو ذرات ZnO و (ب) نانو کامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO_2.

جدول ۱- مشخصه‌های نوری نانو ذرات ZnO و نانو کامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO_2.

ویژگی	ضریب جذب خطی	ضریب جذب غیرخطی
نمونه	$\alpha(m^{-1})$	$\beta(m/W)$
ZnO	۲۵/۷	$۳/۲۲\times۱۰^{-۳}$
ZnO/TiO_2	۳/۷	$۱۳/۶۲\times۱۰^{-۳}$

افزایش ضریب جذب در نانو ساختارهای هسته/پوسته ZnO/TiO_2 نسبت به نانو ذرات ZnO خالص را می‌توان به هیتروجانکشن‌های شکل گرفته شده در مرز مشترک بین نانو ساختارهای ZnO و TiO_2 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 فوتون ها و انتقال الکترون‌های تولید شده نوری از باند ظرفیت به باند رسانش در ساختارهای هسته ZnO و پوسته TiO_2، جذب اشباع معکوس با انتقال الکترون‌ها از باند رسانش پوسته به باند متناظر آن در ساختار هسته اتفاق می‌افتد.

۴- نتیجه‌گیری

نانو ذرات ZnO و نانو کامپوزیت‌های هسته/پوسته ZnO/TiO_2 با موفقیت به روش همرسوبی تهیه شدند. مطالعه الگوهای پراش پرتو ایکس و همچنین طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس تشکیل نانوکامپوزیت‌های ZnO/TiO_2 را بدون حضور ناخالصی‌ها نشان داد. شکل‌گیری ساختارهای هسته/پوسته در نانو کامپوزیت‌های ZnO/TiO_2 با مشاهده پوسته‌های TiO_2 خاکستری رنگ در اطراف هسته‌های ZnO سیاه رنگ در تصویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری تایید شد. مطالعات طیف نوری، جابجایی 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

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.2.5.1]

هر دو نمونه سنتز شده نشان دادند. نتایج حاکی از افزایش جذب اشباع معکوس ناشی از جذب دو فوتونی 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-L pez, Y.Y. Luna-Palacios, Y. n Esqueda-Barr n, M.A. Camacho-L pez, M. Camacho-L pez, 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. 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

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.2.5.1]

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-Orangic, and Nano-Metal Chemistry,_ Vol. 44, pp. 449–453, 2014

[16] D. Shao, H. Sun, G. Xin, J. Lian, S. Sawyer, "High quality ZnO-TiO 2 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] [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. Melèndez, P. spero Acevedo-Pe a, I. Gonz lez, 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. 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. Karimipour, M. Molaei, "Dependence of nonlinear optical properties of Ag 2 S@ 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. Rakkesh, 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

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.2.5.1]