

دستگاه طیف سنج نور مرئی – فرابنفش (UV-Vis) ابزاری جهت

اندازه گیری خواص نوری نانو مواد

نویسنده: مرضیه شیرازی

۱- مقدمه

هنگامی که ابعاد مواد تا حد نانو کاهش یابد، خواص شان نسبت به حالت توده‌ای متفاوت می‌شود. از جمله این خواص می‌توان به خواص نوری اشاره نمود. به‌عنوان نمونه خواص نوری نانوذرات طلا با تغییر اندازه نانوذرات به شدت تغییر می‌کند به گونه‌ای که دامنه جذب نور در بازه معینی از طول موج افزایش می‌یابد. دستگاه اسپکتروفتومتر برای اندازه‌گیری کیفی و کمی خواص اپتیکی طیف وسیعی از مواد در زمینه‌های مختلف علمی و تحقیقاتی مانند شیمی، بیوشیمی، داروسازی، مواد و محیط زیست بکار می‌رود. در این مقاله به معرفی روش طیف سنجی نور مرئی و فرابنفش (UV-Vis) جهت اندازه‌گیری پارامترهای اپتیکی نانومواد مانند جذب، عبوردهی، بازتاب و گاف انرژی خواهیم پرداخت.

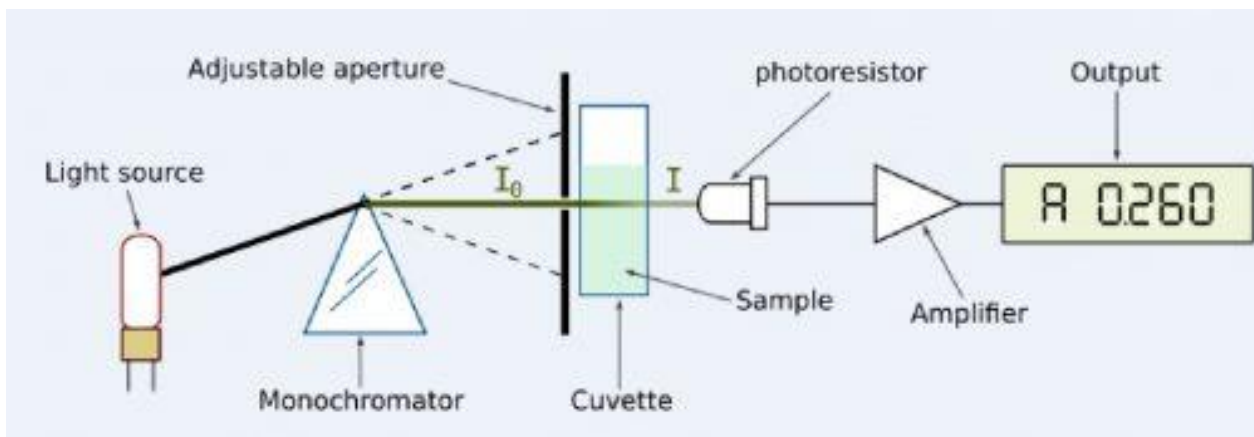
۲- اساس کار دستگاه اسپکتروفتومتر UV-VIS

اسپکتروفتومتر یا طیف‌سنج مرئی و ماوراء بنفش دستگاهی است که مستقیماً برای اندازه‌گیری شدت نور در طول موج‌های مختلف استفاده می‌شود و می‌تواند درصد نور عبور یافته، جذب شده و یا بازتاب شده را به صورت تابعی از طول موج اندازه‌گیری نماید. در این دستگاه نور توسط یک منبع نور تولید شده و پس از گذشتن از میان نمونه مورد نظر نور، به صورت طیفی منتشر می‌شود سپس به وسیله سنسور ها آشکارسازی می‌شود. خروجی اسپکتروفتومتر همیشه نموداری از شدت نور نسبت به طول موج است [۱].

بخش‌های اصلی اسپکتروفتومتر عبارتند از:

- منبع نور
- منشور یا آینه گریٹینگ
- مونوکروماتور
- آشکار ساز
- پردازشگر

در شکل (۱) تصویر کلی از نحوه کار دستگاه اسپکتروفتومتر و اجزای آن نمایش داده شده است.



شکل (۱) تصویر کلی از نحوه کار دستگاه اسپکتروفوتومتر و اجزای آن

منبع نور می‌تواند نور مرئی، مادون قرمز یا ماورا بنفش باشد در دستگاه اسپکتروفوتومتر یا طیف سنج از لامپ تنگستن برای تولید نور مرئی و از لامپ دوتریم برای تولید نور ماوراء بنفش یا UV استفاده می‌شود. بازه طول موجی قابل اندازه گیری بصورت معمول در این دستگاه از ۲۰۰ نانومتر تا ۱۱۰۰ نانومتر می‌باشد. برای اندازه‌گیری نواحی خارج این بازه معمولاً از دستگاه‌های مجهزتری استفاده می‌شود. جهت تکفام نمودن نور در دستگاه اسپکتروفوتومتر از منشور یا آینه گریٹینگ^۱ استفاده می‌شود. این قسمت دستگاه نور مخلوط را به پرتوهای تک رنگ تجزیه می‌کند، نور تک فام شده از نمونه می‌گذرد و پس از جذب بخشی از آن و گذشتن از مجموعه ای از لنزها، شکافها، آینه‌ها و فیلترها به آشکارساز رسیده و پس از تفسیر شدن به صورت نموداری در خروجی قرار می‌گیرد. در انتهای مسیر نور، آشکار ساز وجود دارد که وظیفه آن اندازه گیری شدت نور را تابیده شده و انتقال اطلاعات به کنترولی است که آنها را ثبت و مقدار را بر روی LCD به اپراتور نمایش دهد.

استفاده از دو نوع آشکارساز در اسپکتروفوتومتر UV / VIS متداول است: فتوتیوب و فتومالٹی پلایر^۲ تیوب.

فتوتیوب یا فتوسل با تولید یک جریان الکتریکی عمل می‌کند. وقتی یک فوتون به کاتد سلول ضربه بزند، الکترون به سمت آند رانده شده و بدین ترتیب جریان الکترونی به وجود می‌آید که مقدار آن به میزان انرژی فوتون بستگی دارد. تیوب فتومالٹی پلایر که بسیار حساس تر است براساس قانون اثر فتوالکتریک پلانک عمل می‌کند. فوتون‌ها به سطح حساس تیوب ضربه زده و الکترون‌های اولیه را به حرکت در می‌آورند، با برخورد این الکترون‌ها با سطح بعدی الکترون‌های ثانویه نیز رها می‌شوند. این روال به همین ترتیب ادامه پیدا می‌کند تا به آند برسند و جریان الکتریکی راه بیفتد. جریان تولید شده چندین بار تقویت می‌شود تا بتواند انرژی بسیار پایینی یک فوتون را آشکار سازی و ثبت کند.

¹ Grating Mirror

² Photomultiplier

اسپکتروفتومتر ها می توانند خروجی خود را به صورت های مختلف نمایش دهند، اما متداول تر است که آن را به کامپیوتر وصل کرده و برای آنالیز داده ها از نرم افزار استفاده کنند و آن را به صورت قابل کاربردی مانند نموداری از مقدار عبور یا مقدار جذب بر حسب طول موج نمایش می دهند.

محل نمونه قسمتی از دستگاه است که نمونه مورد نظر یا بلانک در آن قرار می گیرد. این بخش معمولاً به صورت استوانه یا مستطیل بوده و از شیشه کوارتز یا پلاستیک ساخته می شود که به آن کووت می گویند. پلاستیک و شیشه UV را جذب می کنند از این رو تنها می توان از آنها را برای اندازه گیری در ناحیه مرئی استفاده کرد. برای اندازه گیری در ناحیه UV کووت های کوارتز استفاده می شود. در شکل (۲) تصویری از یک کووت کوارتز نشان داده شده است.



شکل (۲) تصویری از یک کووت کوارتز

طیف سنج و یا اسپکتروفتومتر در دو نوع تک پرتویی^۳ و دو پرتویی^۴ موجود است. سیستم تک پرتویی نور جذب شده بعد از گذاشتن نمونه در دستگاه را با نور اصلی قبل از گذاشتن نمونه در دستگاه مقایسه می کند. از محاسن این سیستم سادگی، کوچکی و ارزانی آن است و از معایب آن خطای جزئی بدلیل عدم ثبات محیط اندازه گیری می باشد.

³ Single beam

⁴ Double Beam

اما سیستم دو پرتوئی دارای دو پرتو تابیده شده است که همزمان یکی به سمت آشکار ساز می‌رود و دیگری از داخل نمونه می‌گذرد و اختلاف بین این دو محاسبه می‌شود. از محاسن این سیستم دقت بیشتر در مقایسه با سیستم تک پرتوئی است و از معایب آن پیچیده بودن و قیمت گرانتر است.

با استفاده از دستگاه طیف سنج نورمرئی - فرابنفش، می‌توان موارد زیر را برای آنالیزهای کمی بررسی کرد:

- بررسی خواص جذبی و عبوری یک ماده در یک بازه طول موجی
- بررسی تغییرات جذب و عبور در یک طول موج مشخص در یک بازه زمانی
- بررسی میزان جذب در چند طول موج مشخص
- اندازه گیری گاف انرژی
- شناسایی کیفی و کمی یک یا چند گونه خاص در یک مخلوط
- اندازه گیری غلظت محلول

۳- اندازه گیری غلظت محلول

به طور کلی میزان نور جذب شده در یک ماده در حالت مایع بستگی مستقیم با غلظت آن ماده در مایع دارد. در صورتیکه نمونه آنالیز جامد باشد ابتدا باید در یک حلال شفاف حل شود تا قابل اندازه‌گیری باشد. حلال نمونه (معروف به شاهد) معمولاً بدون جذب در نظر گرفته می‌شود و یا در عمل جذب جزئی آن از جذب کلی (نمونه همراه با حلال) کم می‌شود.

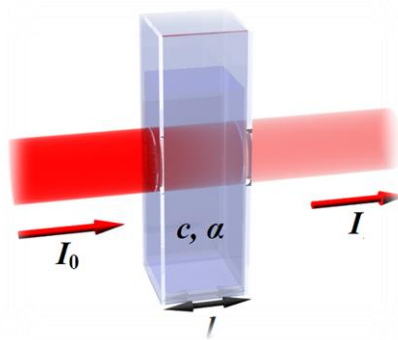
محاسبات جذب یا عبور نور از قانون لامبرت بیر پیروی می‌کند. همانطور که در شکل (۳) نشان داده شده، از نظر ریاضی اگر I_0 مقدار نوری باشد که از محیطی با طول L و غلظت C می‌گذرد، شدت نور باقیمانده I پس از گذشت از محیط عبارتست از [۲]:

$$I = I_0 e^{-\alpha CX} \quad (1)$$

در این رابطه α ثابت نسبی (ضریب جذب)^۵ خواهد بود. لذا جذب محیط یا همان A اینگونه حاصل می‌شود:

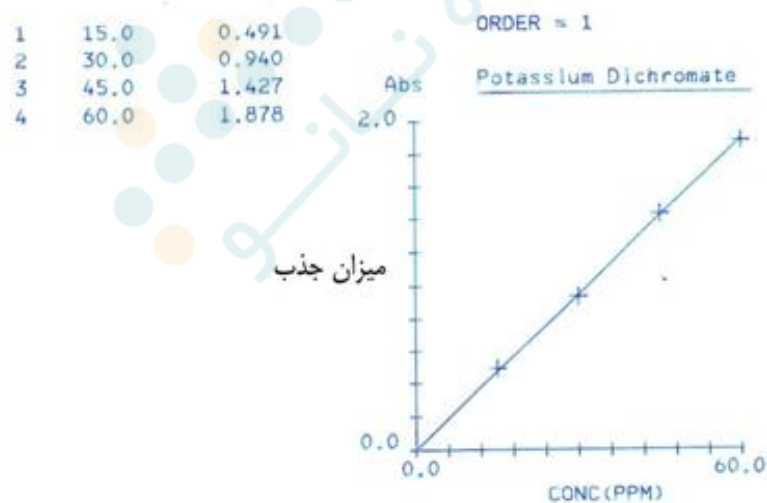
$$A = \log(I_0/I) = \alpha CX \quad (2)$$

⁵ Absorption or Extinction Coefficient



شکل (۳) طرح شماتیکی از قانون بیر- لمبرت در اجسام

طبق قانون بیرلمبرت هرگاه یک اشعه نور تک رنگ از دورن محلولی با رنگ مکمل عبور کند، مقدار نور جذب شده توسط محلول با غلظت آن نسبت مستقیم دارد. براساس قوانین بیرلامبرت رابطه بین غلظت محلول و نور جذب شده به صورت خطی است و معمولاً در محدوده ای که جذب با غلظت رابطه خطی دارد، تعیین غلظت مواد انجام می شود. اگر غلظت نمونه و استاندارد به هم نزدیک باشد و غلظت ها هم در محدوده خطی باشند می توان با استفاده از تناسب محاسبات را انجام داد. در شکل (۴) رابطه خطی بین میزان جذب و غلظت برای یک نمونه پتاسیم دی کرومات رسم شده است.



شکل (۴) رابطه خطی بین میزان جذب و غلظت

در صورتی که خروجی یک طیف نورسنج هم بر حسب عبور و هم بر حسب جذب درجه بندی شود، بر طبق معادله ۲ مقیاس جذب باید لگاریتمی باشد. جذب کمیته بدون واحد است.

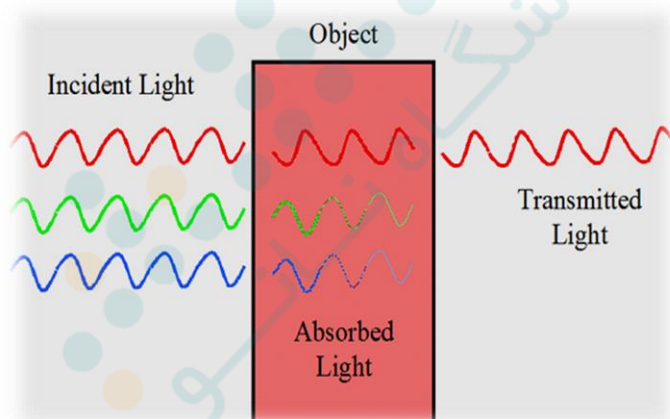
چنانچه غلظت در معادله (۲) بر حسب مولاریته (مول بر لیتر) و L بر حسب cm بیان شود. ثابت تناسب ضریب جذب مولی نام دارد و با نماد e مشخص می‌گردد. در این صورت واحد e برابر است با $L\ cm^{-1}\ mol^{-1}$.

$$A = eLc \quad (۳)$$

e مقدار تابش جذب شده در واحد غلظت است. e برای یک ماده مشخص ثابت است و به ماهیت ماده، نوع حلال، طول موج پرتو عبوری بستگی دارد. با کاهش غلظت، جذب کاهش می‌یابد تا ضریب جذب مولی ثابت بماند.

۴- اندازه‌گیری شدت جذب، عبوردهی و بازتاب با استفاده از طیف سنج نور مرئی و فرابنفش

خواص اپتیکی مواد از برهم کنش تابش الکترومغناطیس با مواد حاصل می‌گردد. از تأثیر متقابل پرتوهای الکترومغناطیس با ماده پدیده‌هایی مانند بازتاب، جذب، عبور، شکست و خاصیت الکترونیکی حاصل می‌شود که این پدیده‌ها، ویژگی‌های نوری اجسام را مشخص می‌کنند. در واقع مانند آنچه که در شکل (۶) بطور شماتیک نشان داده شده است، وقتی پرتو نور با طول موج‌های مختلف به یک ماده می‌تابد، بخشی از آن توسط ماده جذب شده و بخشی نیز از سطح ماده بازتاب می‌کند و قسمتی نیز از ماده عبور می‌کند.



شکل (۵) طرح شماتیکی از برهم کنش نور با ماده

مقدار شدت نور تابشی با مجموع شدت پرتوهای بازتابی و جذبی در همه طول موج‌ها برابر است، بنابراین در تابش نور به ماده رابطه زیر را خواهیم داشت:

$$T + R + A = I \quad (۴)$$

که T شدت نور عبور یافته، R شدت نور بازتابی و A شدت نور جذب شده توسط ماده می‌باشد. شدت پرتو نور نیز به صورت تعداد پرتوها در واحد سطح در واحد زمان تعریف می‌گردد.

همان گونه که در شکل (۴) نیز ارائه شده است، اگر ضخامت جسم X باشد، شدت نور جذب شده برابر است با:

$$(1 - R)I_0 \text{Exp}(-\alpha x) \quad (5)$$

و شدت نور عبور یافته از جسم برابر است با:

$$(1 - R)^2 I_0 \text{Exp}(-\alpha x) \quad (6)$$

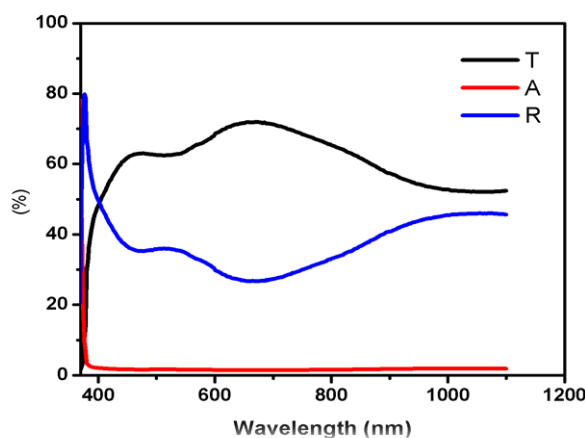
که در روابط (5) و (6) پارامتر α ضریب جذب جسم است، که از رابطه بیر-لمبرت بدست می آید. طبق قانون بیرلمبرت وقتی پرتو نور با شدت I_0 به جسمی با ضخامت x می تابد، شدت نور عبوری از جسم برابر با

$$I = I_0 \text{Exp}(-\alpha x) \quad (7)$$

که α ضریب جذب ماده است که به جنس آن بستگی دارد.

اندازه گیری‌های تجربی A, R, T با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر (طیف سنج) انجام می‌گیرد. در یک دستگاه اسپکتروفوتومتر با تابش نور با طول موج های گوناگون به ماده شدت نور عبوری، جذبی و بازتابی توسط آشکارساز اندازه گیری شده و براساس طول موج نور گزارش می شود. از روی مقدار داده های خروجی دستگاه اسپکتروفوتومتر (A, R, T) می توان برای محاسبه پارامترهای اپتیکی مثل (ضریب جذب α) و گاف انرژی (E_g) استفاده نمود.

اسپکتروفوتومتر ها مستقیما برای اندازه گیری شدت نور در طول موج های مختلف استفاده می شود و می تواند نماینده در صد نور تابشی، جذب شده و یا بازتابی باشند. با استفاده از این اطلاعات و مقایسه تغییرات آنها با پارامترهای مختلف می توان خواص اپتیکی مواد را بررسی نمود و آن را برای اهداف بکار گرفت. در شکل (7) میزان عبور، بازتاب و جذب از لایه نازک اکسید روی با ضخامت 200 نانومتر برحسب طول موج نشان داده شده است. این داده ها از طریق یک دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-VIS اندازه گیری شده است.



شکل (6) میزان عبور، بازتاب و جذب از لایه نازک اکسید روی

۵- روش های تجربی برای بدست آوردن مقدار انرژی گاف نیمه رسانا ها

مواد بلوری بسته به این که در دماهای پایین حالت انرژی پایه آنها بوسیله نوارهای ظرفیت پر و نوارهای رانش خالی مشخص شده باشند، بعنوان عایق ، نیمه رسانا و یا رسانا دسته بندی می شوند. حالت پایه بعنوان حالتی از ماده ، وقتی که آن ماده با ساز و کارهای نوری، الکتریکی و حرارتی و یا دیگر فرآیندهای تحریک برانگیخته نشده باشد، معین می شود. فاصله بین نوار ظرفیت و نوار رسانش در یک بلور را گاف انرژی یا همان E_g می گویند، که مقدار گاف انرژی در مواد عایق بیش از ۴ الکترون ولت می باشد، اما برای مواد نیمه رسانا بین ۴-۱ الکترون ولت و برای مواد رسانا کمتر از ۱ الکترون ولت می باشد، [۳].

نیمه رساناها براساس نوع گاف انرژی خود به دو دسته نیمه رسانا با گاف انرژی مستقیم و غیرمستقیم تقسیم بندی می شوند، [۴]. همانگونه که پیش از این اشاره شد، ضریب جذب اپتیکی (α) از رابطه بیرلمبرت بدست می آید، که می توان آن را به شکل زیر بازنویسی نمود:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) \quad (8)$$

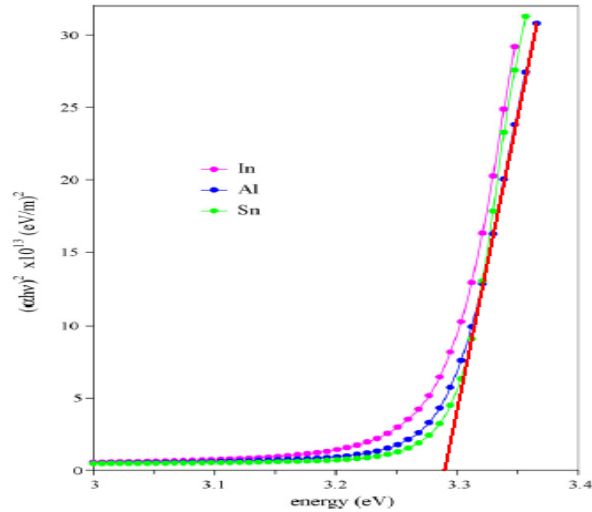
که t ضخامت ماده، T_0 توان پرتونور فرودی و T توان پرتو عبوردی می باشد. از سویی دیگر ضریب جذب اپتیکی توسط رابطه زیر که به رابطه $Tauc$ معروف می باشد، با انرژی فوتون و گاف انرژی بستگی دارد، [۴].

$$ahv = A(hv - E_g)^n \quad (9)$$

که α ضریب جذب اپتیکی ماده، hv انرژی فوتون تابشی و E_g گاف انرژی می باشد. در رابطه $Tauc$ (رابطه (۹))، A یک عدد ثابت و n به نوع گذار اپتیکی بستگی دارد، که به ترتیب برای گذارهای مستقیم مجاز و غیر مجاز $1/3$ ، $1/2$ و $n=1/2$ و برای گذارهای غیرمستقیم مجاز و غیرمجاز $n=2,3$ می باشد. به عنوان مثال برای اکسید روی با گذار مستقیم مجاز $n=1/2$ است. که در این صورت رابطه (۹) به شکل زیر می باشد:

$$ahv = A(hv - E_g)^{1/2} \quad (10)$$

برای بدست آوردن گاف انرژی کافی است نمودار تغییرات $(\alpha hv)^2$ را بر حسب hv رسم نموده و با برون یابی قسمت خطی نمودار از روی محل تقاطع خط مماس بر منحنی با محور انرژی مقدار E_g بدست می آید. در شکل (۸) نمودار تغییرات $(\alpha hv)^2$ را بر حسب hv برای اکسیدروی آلاییده با ایندیم، آلومینیوم و قلع ارائه شده است، که مقدار گاف انرژی آن در حدود ۲,۳ الکترون ولت بدست می آید [۳]. در واقع می توان از این روش مقدار گاف انرژی را با اندازه گیری طیف عبوری با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر بدست آورد.



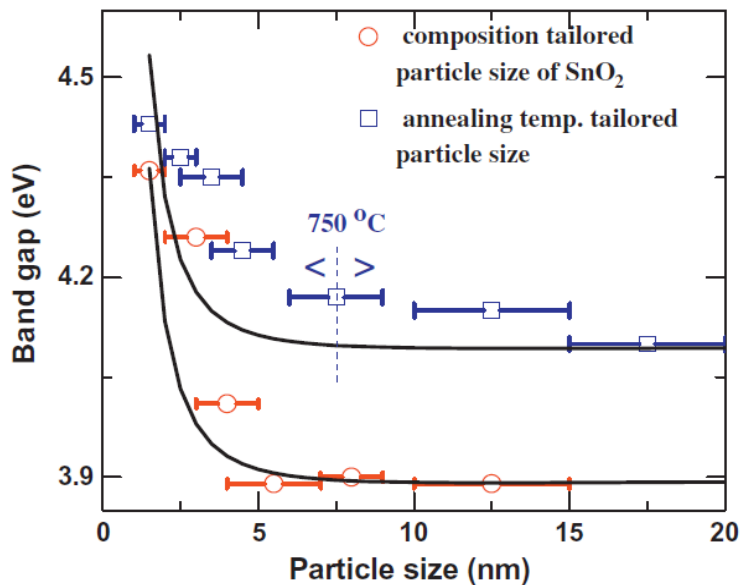
شکل (۷) نمودار تغییرات $(\alpha hv)^2$ را بر حسب $h\nu$ برای اکسیدروی آلاییده با ایندیم، آلومینیوم و قلع [۵]

۶- وابستگی گاف انرژی به اندازه نانوذرات

یکی از پارامترهای مهمی که گاف انرژی نانوذرات را تحت تاثیر قرار می دهد، اندازه یا قطر نانوذرات می باشد. در واقع وقتی اندازه نانوذرات خیلی کوچک می شود (کمتر از ۱۵ نانومتر) ابعاد نانوذرات از مرتبه طول موج فوتون می گردد، و پدیده ای حبس کوانتومی رخ می دهد. براساس پدیده حبس کوانتومی فوتون ها در فضای بین نانوذرات محبوس شده و مقدار گاف انرژی بیشتر می شود. در این صورت گاف انرژی به اندازه $(h^2 \Pi^2 / 2\mu r^2)$ از گاف انرژی ماده بزرگتر است. که r شعاع اندازه نانوذره و μ جرم کاهش یافته الکترون و حفره است.

$$E = E_g + \frac{h^2 \pi^2}{2\mu r^2} \quad (11)$$

درواقع همان گونه که در شکل (۹) ارائه گردیده است با کوچک شدن اندازه نانوذرات اکسیدقلع به کمتر از ۵ نانومتر انرژی گاف افزایش می یابد ، اما در مورد ذرات بزرگتر اثر جمله دوم در رابطه (۱۱) ناچیز شده و گاف انرژی تغییر چندانی نمی کند [۶].



شکل (۸) تغییرات گاف انرژی اکسیدقلع با اندازه نانوذرات [۶]

منابع:

¹ Skoog, D. A. , Holler, F. J. , Crouch, S. R. "Principles of Instrumental Analysis", 6th edition, Canada:David Harris, (2007).

^۲ سگوگ، وست، هالر، "مبانی شیمی تجزیه، جلد دوم." ترجمه: عبدالرضا سلاجقه، ابوالقاسم نجفی. چاپ دوم. تهران: مرکز نشر دانشگاهی، ۱۳۸۰

³ K.Takahashi, A.Yoshikawa, A.Sandhu, Wide Bandgap Semiconductors Fundamental Properties and Modern Photonic and Electronic Devices", © Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007

^۴ ناصرپیغمبریان، استفان کخ، آندره میریرووچ، مقدمه ای بر نورشناخت نیمه رسانا ها، ترجمه دکتر تجلی، انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد.

⁵ Y. Caglar, S.Ilican, M.Caglar, F.Yakuphanoglu, Spectrochimica Acta Part A, Vol.67, pp. 1113–1119, 2007

⁶ M.B.Sahana, C.Sudakar, A.Dixit, J.S.Thakur, R.Naik, V.M.Naik, Acta Materilia 60 (2012) 1072-1078