فیلم نانوذرات اکسیدروی به عنوان آشکارسازهای نوری

جعفری، سعید؛ طاهری، مجید؛ منصور، نسترن

گروه فیزیک، دانشگاه شهید بهشتی، اوین، تهران

چکیده

در این کار، پاسخ نوری فیلم اکسیدروی حاصل از محلول مورد مطالعه قرار گرفته‌است. فیلم با روش لایه‌نشانی سانتریفیوژ از محلول اکسیدروی در آب با غلظت ۱ گرم بر لیتر تهیه شده‌است. مشخصه‌یابی نمونه با دستگاه طیف‌سنج فرابنفش- مرئی و ساختار کریستالی فیلم با دستگاه پراش پرتو ایکس انجام شده‌است. با استفاده از نتایج طیف فرابنفش- مرئی انرژی گاف اپتیکی فیلم نانوذرات اکسیدروی $3/22\ eV$ بدست آمده‌است. نتایج طرح پراش پرتو ایکس بیانگر این است که لایه‌نشانی نانوذرات اکسیدروی با ساختار هگزاگونال بر روی زیر لایه‌ی شیشه بدون تغییرات ساختاری است. در طیف فوتولومینسانس گسیل شدید در ناحیه‌ی فرابنفش نشان‌دهنده‌ی نقص ساختاری کم در فیلم اکسیدروی می‌باشد. نتایج تغییرات جریان بر حسب زمان فیلم نانوذرات اکسیدروی تحت تابش پرتو لیزری با طول موج‌های مختلف بیانگر جذب طول موج ۴۰۵ نانومتر و افزایش جریان نوری در مرتبه نانو است.

The zinc oxide nanoparticles film for optical detectors

Jafari, Saeed; Taheri, Majid; Mansour, Nastaran

Department of Physics, Shahid Beheshti University, Evin, Tehran

Abstract

In this work, response time of the zinc oxide film with concentration of 1 $g.l^{-1}$ is investigated. The film is deposited using centrifuge coating method from the solution of the zinc oxide dispersed in the deionized water. The sample is characterized by UV-visible absorption spectrometer and the crystal structure analyzed by X-ray diffraction (XRD). Using UV-Visible spectrum optical band gap energy of $E_g = 3.22$ eV for film is obtained. The XRD results relating to film indicate hexagonal crystal structure has stayed intact. The photoluminescence (PL) in UV range shows extreme emission which indicates structural defects in ZnO film is minimum. The current change results of film under laser radiation with various wavelengths indicate that absorption of 405 nm is highest; it is noteworthy that current increases dramatically at this wavelength.

PACS No. 78.67

مقدمه

اکسیدروی (ZnO) یک نیمه‌رسانای نوع n با انرژی گاف مستقیم ۳/۲ eV و انرژی بستگی اکسایتونی ۶۰ meV در دمای اتاق می‌باشد [۱]. اکسیدروی دارای خاصیت پایداری شیمیایی بالا، ثابت دی‌الکتریک پایین، فعالیت کاتالیزوری بالا، جذب نور زیر قرمز و فرابنفش و خاصیت ضد باکتری است و بنابراین به‌طور بالقوه در کاتالیزورها، حسگرهای گازی، روکش‌های ضد خوردگی و آشکارسازهای نوری استفاده می‌شود [۲]. در آشکارسازهای نوری نانو ساختارهای اکسیدروی معمول‌ترین ساختارها به‌شمار می‌روند. در این آشکارسازها ماده‌ای که دارای شکاف انرژی بالا، عمق نفوذ بالای نور و مقاومت مناسب در برابر تابش باشد لازم می‌باشد.

تاکنون از روش‌هایی مانند اسپاترینگ، لایه‌نشانی بخار شیمیایی، سل ژل و افشانه داغ برای تولید لایه‌های ZnO استفاده شده‌است. در این پژوهش از روش لایه‌نشانی سانتریفیوژ برای لایه‌نشانی نانوذرات اکسیدروی استفاده شده‌است. در این روش نانوذرات کلوئیدی اکسیدروی توسط نیروی گریز از مرکز به‌طور مستقیم بر روی زیرلایه چسبانده می‌شوند. سادگی و ارزان بودن

ابزار، عدم نیاز به خلأ و امکان استفاده این روش در مقیاس صنعتی را می‌توان از جمله مزیت‌های لایه‌نشانی به روش سانتریفیوژ ذکر کرد. در این مقاله به بررسی اثر تابش طول موج‌های مختلف بر خواص الکتریکی لایه ZnO تهیه شده پرداخته شده‌است.

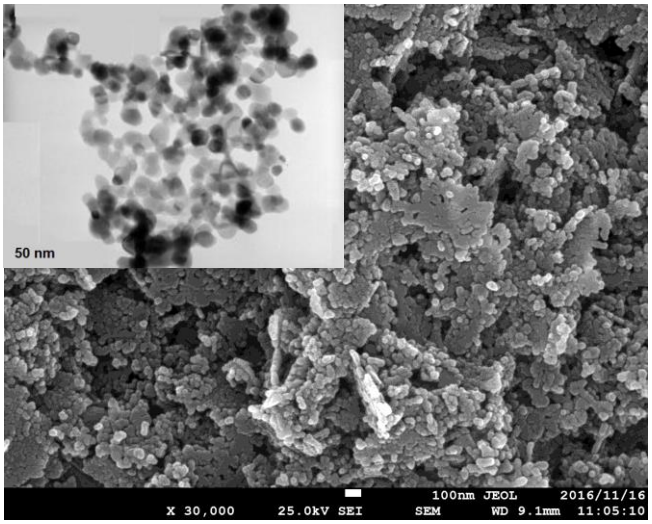
بخش تجربی

پودر نانوذرات اکسیدروی با خلوص ٪۹۹/۹ و میانگین اندازه ۱۰ تا ۳۰ نانومتر با غلظت ۱ گرم بر لیتر در آب مقطر حل شده و به مدت ۴۰ دقیقه تحت امواج فراصوت در حمام اولتراسونیک قرار داده می‌شود تا به خوبی در آب حل شود. قبل از لایه‌نشانی زیرلایه‌های شیشه‌ای با اندازه‌های ۲۵×۹ میلی‌متر به مدت ۵ دقیقه به ترتیب با آب مقطر، اتانول و استون در حمام اولتراسونیک تمیز شده و در کوره‌ی خلأ خشک می‌شوند. لایه‌نشانی به مدت ۷ دقیقه در سرعت ۶۰۰۰ rpm در دستگاه Centrifuge K240 انجام گرفته‌است. فیلم اکسیدروی لایه‌نشانی شده به مدت ۲۰ دقیقه درون کوره‌ی حرارتی خشک می‌شود.

مشخصه‌یابی نمونه با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و عبوری (TEM) و طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی (UV-vis) در گستره‌ی طول موج‌های ۸۰۰-۳۰۰ نانومتر انجام گرفته‌است. ساختار کریستالی فیلم حاصل با استفاده از طرح پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شده‌است. خصوصیات فوتولومینسانس لایه با دستگاه طیف‌سنج نوری در طول موج تحریک ۳۶۵ نانومتر مطالعه شده‌است. پاسخ حسگری نمونه در اثر تابش پرتو لیزر با سه طول موج ۶۳۰، ۵۳۲، ۴۰۵ نانومتر و شدت نور خروجی ۵۰ mW برحسب اعمال ولتاژ ثابت ۳۵ V مطالعه شده‌است. زمان پاسخ جریان عبوری از فیلم در حالت لیزر روشن و خاموش با استفاده از دستگاه Keithley Source Meter 2450 با یک سیستم پروب دو نقطه‌ای در دمای اتاق ثبت شده‌است.

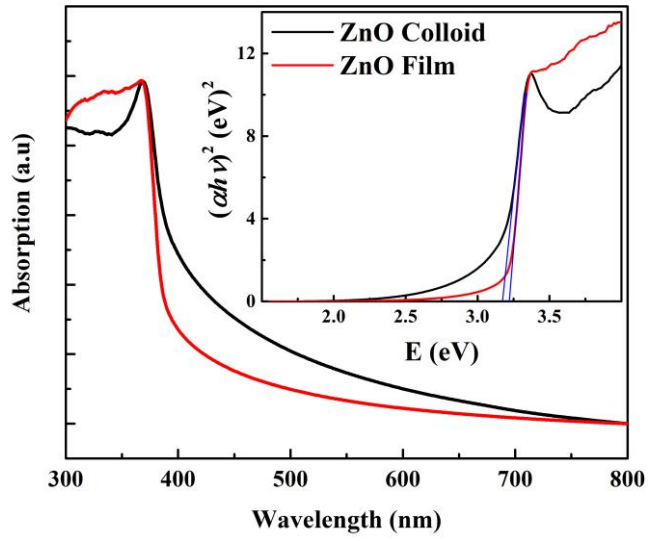
نتایج و بحث

تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از پودر نانوذرات اکسیدروی در مقیاس ۵۰ نانومتر و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از فیلم نانوذرات اکسیدروی در مقیاس ۱۰۰ نانومتر در شکل۱ نشان داده شده‌است. همانطور که در تصاویر مشاهده می‌شود نانوذرات تقریباً کروی و با میانگین اندازه بین ۱۰ تا ۳۰ نانومتر می‌باشند.



شکل ۱ : تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و روبشی به ترتیب از پودر و فیلم نانوذرات اکسیدروی.

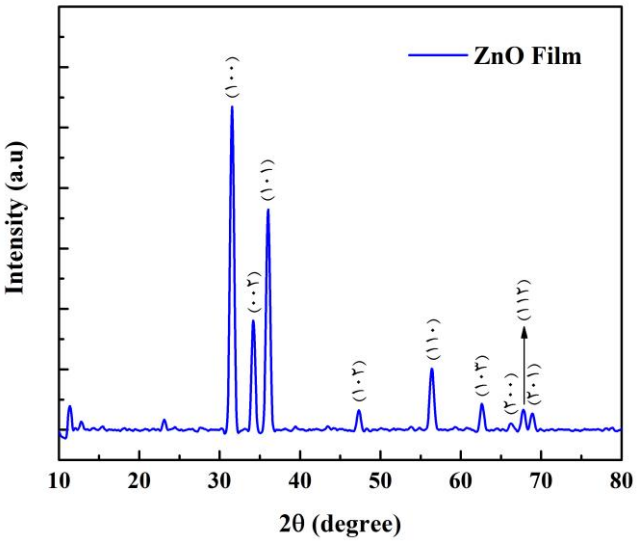
شکل۲ طیف جذبی فرابنفش- مرئی محلول و فیلم نانوذرات اکسیدروی با غلظت ۱ گرم برلیتر را نشان می‌دهد. لبه جذب UV حاصل از جذب اکسایتون نانوذرات اکسیدروی در طول موج ۳۶۷ نانومتر می‌باشد. همانطور که در طیف جذبی مشاهده می‌شود لایه-نشانی به روش سانتریفیوژ تأثیری بر پیک جذبی نانوذرات اکسیدروی ندارد. این طیف جذبی نشان می‌دهد که اکسیدروی یک نیمه‌رسانا با انرژی گاف مستقیم است.



شکل ۲ : طیف جذبی فرابنفش- مرئی محلول و فیلم نانوذرات اکسیدروی؛ نمودار الحاقی مدل تاک برای محاسبه‌ی انرژی گاف اپتیکی را نشان می‌دهد.

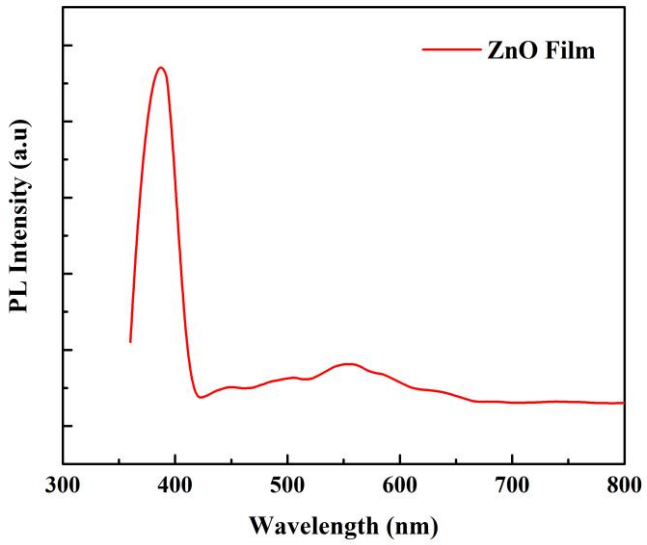
انرژی گاف اپتیکی را می‌توان از طیف جذبی فرابنفش- مرئی با استفاده از مدل تاک محاسبه کرد [۳]. این روش به صورت رسم منحنی $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ است که در آن α ضریب جذب و $h\nu$ انرژی تابش فرودی و توان ۲ مربوط به گذارهای مستقیم مجاز است. برون‌یابی قسمت خطی منحنی‌ها به محور افقی، انرژی گاف را نشان می‌دهد. نمودار تاک در داخل شکل۱ مقدار E_g =۳/۱۷ eV و E_g =۳/۲۲ eV را به‌ترتیب برای محلول و فیلم نانوذرات اکسیدروی نشان می‌دهد.

ساختار کریستالی فیلم نانوذرات اکسیدروی در شکل۳ نشان داده شده‌است. براساس طیف پرتو ایکس، قله‌های پراش مربوط به صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۲۰۰)، (۱۱۲) و (۲۰۱) مطابق با شماره کارت ۱۴۵۱-۳۶ از کمیته مشترک استانداردهای پراش پودری (JCPDS)، منطبق با ساختار بلوری ورتزیت اکسیدروی می‌باشند [۴]. سه قله اصلی این طیف‌ها با صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) به ترتیب در زوایای 2θ=۳۱,۵۲°، 2θ=۳۴,۱۷° و 2θ=۳۶,۰۶° نمایان شده‌است. در آنالیز XRD تنها طیف‌های حاصل مربوط به ZnO بوده و هیچ‌گونه ناخالصی دیگری مشاهده نشده‌است. اندازه متوسط نانوذرات اکسیدروی خالص را می‌توان از یک پیک در الگوی XRD تعیین نمود. براساس رابطه دبای شرر اندازه کریستالی نانوذرات اکسیدروی در دمای اتاق ۱۷ نانومتر محاسبه شده‌است [۵]. که در توافق خوبی با نتایج حاصل از تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی می‌باشد.



شکل ۳ : طرح پراش پرتو ایکس از فیلم نانوذرات اکسیدروی.

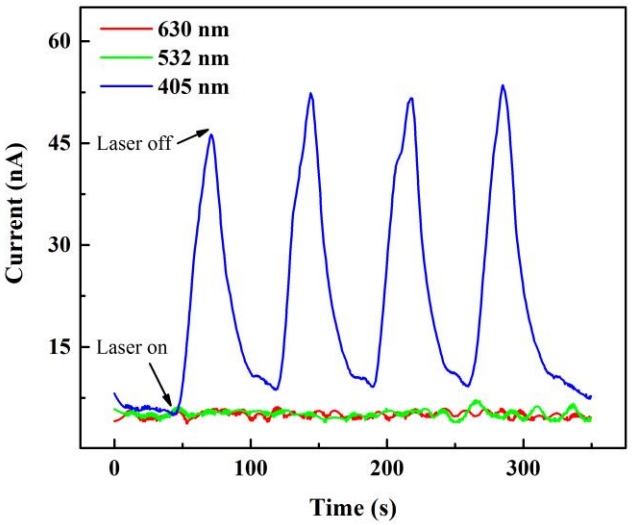
شکل۴ طیف فوتولومینسانس فیلم نانوذرات اکسیدروی را که در طول موج ۳۶۵ نانومتر تحریک شده‌است، نشان می‌دهد. به‌طور معمول در طیف فوتولومینسانس نانوذرات اکسیدروی، نوارهای گسیلی در نواحی UV و مرئی مشاهده می‌شود. پیک UV که معمولاً به‌عنوان مشخصه‌ای از گسیل ZnO درنظر گرفته می‌شود، به گسیل لبه نوار یا گذار اکسایتونی منسوب است. در حالیکه نوارهای گسیلی در محدوده‌ی مرئی ناشی از بازترکیب حفره‌های حاصل از تابش فوتون با حالت‌های باردار یونیزه شده در نقص-های ذاتی مانند جای خالی اکسیژن، Zn درون شبکه‌ای و یا ناخالصی‌ها می‌باشد [۶]. در فیلم نانوذرات اکسیدروی، پیک UV در طیف فوتولومینسانس غالب است. در حالیکه شدت پیک‌های موجود در ناحیه مرئی ضعیف می‌باشد. به عبارت دیگر، گسیل شدید اکسایتونی نشان می‌دهد که فیلم نانوذرات اکسیدروی تهیه شده به روش سانتریفیوژ دارای نقص کمی است.



شکل ۴ : طیف فوتولومینسانس فیلم نانوذرات اکسیدروی تهیه شده به روش سانتریفیوژ.

در شکل۵ آنالیز حسگر نوری مبتنی بر فیلم نانوذرات اکسیدروی نشان داده شده‌است. پاسخ حسگری نمونه در اثر تابش پرتو لیزر با سه طول موج ۴۰۵، ۵۳۲، ۶۳۰ نانومتر بررسی شده است. همانطور که در شکل۵ مشاهده می‌شود فیلم مورد مطالعه تحت تابش پرتو لیزر با طول موج ۵۳۲ و ۶۳۰ نانومتر هیچ‌گونه پاسخی را نشان نمی‌دهد و در ولتاژ ثابت ۳۵ V با لیزر روشن و

خاموش دارای جریانی کمتر از nA ۱۰ می‌باشد. در حالیکه در اثر تابش لیزر با طول موج ۴۰۵ نانومتر جریان عبوری فیلم نانوذرات اکسیدروی دارای افزایش قابل ملاحظه‌ای است. به‌طوری که جریان فیلم در ولتاژ ثابت با لیزر روشن تقریباً ۶ برابر جریان عبوری با لیزر خاموش می‌باشد. این جریان نوری به‌وجود آمده در فیلم نانوذرات اکسیدروی با تابش لیزر در طول موج ۴۰۵ نانومتر مربوط به ناحیه جذب شدید کمتر از ۴۵۰ نانومتر و بازترکیبی جفت الکترون–حفره در سطح ZnO می‌باشد [۷]. زمان افزایش و کاهش جریان در فیلم تهیه شده به‌ترتیب با روشن و خاموش کردن لیزر سریع است. به‌طوری که در اثر تابش پرتو لیزر با طول موج ۴۰۵ نانومتر جریان نوری تا حد nA ۵۰ در زمانی کمتر ۳۰ ثانیه اندازه‌گیری شده‌است. با خاموش کردن لیزر بیشتر جریان نوری به‌وجود آمده در کمتر از ۲۰ ثانیه کاهش می‌یابد. برای بهبود پاسخ نوری فیلم تهیه شده لیزر به مدت ۴۰ ثانیه در حالت خاموش قرار داده می‌شود. همانطور که مشاهده می‌شود اندازه‌گیری‌ها در چندین مرحله نتایج تقریباً یکسانی را نشان داده‌است. با افزایش جریان عبوری از سطح نانوذرات اکسیدروی از این لایه‌ها می‌توان در آشکارسازهای نوری با طول موج‌های کمتر از ۴۰۵ نانومتر و UV استفاده کرد.



شکل ۵ : پاسخ زمانی فیلم نانوذرات اکسیدروی به تابش پرتو لیزر در سه طول موج متفاوت.

نتیجه‌گیری

در این مقاله، پاسخ نوری فیلم نانوذرات اکسیدروی حاصل از محلول با غلظت ۱ گرم بر لیتر بررسی شده‌است. با استفاده از نتایج طیف فرابنفش- مرئی انرژی گاف اپتیکی فیلم نانوذرات اکسیدروی مورد مطالعه با روش تاک E_g =۳/۲۲ eV به‌دست آمده‌است. نتایج طرح پراش پرتو ایکس بیانگر لایه‌نشانی نانوذرات اکسیدروی با ساختار کریستالی هگزاگونال بر روی زیرلایه بدون تغییرات ساختاری است. در طیف فوتولومینسانس گسیل شدید در ناحیه UV نشان دهنده‌ی نقص ساختاری کم در فیلم نانوذرات اکسیدروی می‌باشد. نتایج تغییرات جریان فیلم نانوذرات اکسیدروی تحت تابش پرتو لیزر با طول موج‌های مختلف بیانگر جذب طول موج لیزری ۴۰۵ نانومتر و افزایش جریان نوری در مرتبه نانو است. پاسخ حسگری نمونه یک افزایش و کاهش سریع جریان نوری به ترتیب پس از روشن و خاموش کردن لیزر با طول موج ۴۰۵ نانومتر را نشان می‌دهد. در نتیجه افزایش جریان عبوری وابسته به طول موج پرتو تابشی است. با افزایش رسانایی، این فیلم‌ها قابلیت کاربرد در آشکارسازهای نوری را دارد.

مراجع

[۱] S. Zandi, P. Kameli, H. Salamati, H. Ahmadvand and M. Hakimi; "*Microstructure and Optical Properties of ZnO Nanoparticles Prepared by a Simple Method*"; *Physica B: Condensed Matter* **406**, No. 17 (2011) 3215-3218.

[۲] Y. W. Heo, D. P. Norton, L. C. Tien, Y. Kwon, B. S. Kang, F. Ren, S. J. Pearton and J. R. LaRoche, "*ZnO Nanowire Growth and Devices*"; *Materials Science and Engineering: R: Reports* **47**, No. 1 (2004) 1-47.

[۳] J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, "*Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*"; *Physica Status Solidi (b)* **15**, No. 2 (1966) 627-637.

[۴] R. Zamiri, A. Zakaria, H. A. Ahangar, M. Darroudi,A. K. Zak and G. P. Drummen; "*Aqueous Starch as a Stabilizer in Zinc Oxide Nanoparticle Synthesis via Laser Ablation*"; *Journal of Alloys and Compounds* **516**, No. 1 (2012) 41-48.

[۵] C. Zimmer, S. C. Wright, R. T. Engelhardt, G. A. Johnson, C. Kramm, X. O. Breakefield and R. Weissleder, "*Tumor Cell Endocytosis Imaging Facilitates Delineation of the Glioma-Brain Interface*"; *Experimental Neurology* **143**, No. 1 (1997) 61-69.

[۶] H. Zeng, G. Duan, Y. Li, S. Yang, X. Xu and W. Cai; "*Blue Luminescence of ZnO Nanoparticles Based on Non-Equilibrium Processes: Defect Origins and Emission Controls*"; *Advanced Functional Materials* **20**, No. 4 (2010) 561-572.

[۷] H. Kind, H. Yan, B. Messer, M. Law and P. Yang; "*Nanowire Ultraviolet Photodetectors and Optical Switches*"; *Advanced Materials* **14**, No. 2 (2002) 158-160.