

پاسخ نوری فیلم نانوذرات اکسیدروی تحت دمای بازپخت

سعید جعفری، مجید طاهری، نسترن منصور

گروه فیزیک، دانشگاه شهید بهشتی، اوین، تهران

چکیده- در این تحقیق، پاسخ نوری فیلم‌های نانوذرات اکسیدروی پس از بازپخت حرارتی مورد مطالعه قرار گرفته است. فیلم‌ها با روش لایه‌نشانی سانتریفیوژ از محلول نانوذرات اکسیدروی در آب تهیه شده است. مشخصه‌یابی نمونه‌ها با دستگاه طیف‌سنج فرابنفش- مرئی و ساختار بلوری فیلم‌ها با دستگاه پراش پرتو ایکس انجام شده است. نتایج طیف فرابنفش- مرئی فیلم‌ها، نشان می‌دهد که قله اکسایتونی به سمت طول موج‌های بلند انتقال داشته است. نتایج طرح پراش پرتو ایکس بیانگر این است که عملیات بازپخت، باعث افزایش جهت‌گیری بلورک‌ها در فازهای اصلی ساختار هگزاگونال نانوذرات اکسیدروی شده است. پاسخ زمانی فیلم‌های نانوذرات اکسیدروی تحت تابش پرتو لیزری با طول موج ۴۰۵ نانومتر، بیانگر بهبود خواص حسگر نوری با افزایش دمای بازپخت است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که افزایش جریان عبوری به علت افزایش نقص ساختاری فیلم‌ها شامل نقصان اکسیژن در اثر بازپخت است. ویژگی‌های اندازه‌گیری شده در فیلم‌های بازپخت شده‌ی نانوذرات اکسیدروی، این ماده را منتخب خوبی برای ساخت آشکارسازهای نوری فرابنفش می‌نماید.

کلید واژه- اکسیدروی، فیلم نانوذرات، بهبود حسگر نوری.

The Effect of Thermal Annealing on Optical Response of ZnO Nanoparticles Film

Saeed Jafari, Majid Taheri, Nastaran mansour

Department of Physics, Shahid Beheshti University, Evin, Tehran

Abstract- In this work, effect of thermal annealing on optical response of the zinc oxide nanoparticles film is investigated after thermal annealing. The film is deposited using centrifuge coating method from the solution of the zinc oxide nanoparticles dispersed in the deionized water. The samples is characterized by UV-visible absorption spectrometer and X-ray diffraction patterns (XRD). The UV-visible results show that exciton absorption edge has been red shifted. The XRD results relating to films indicate hexagonal crystal structure has stayed intact. The DC current of annealed films shows extreme change under laser irradiation at the wavelength 405 nm. Our results show that the intrinsic defects such as oxygen vacancies play important role in improving the electrical properties of the films under laser illumination. The measured photoelectrical properties of the zinc oxide nanoparticles films makes them good candidate in UV detectors.

Keywords: Zinc Oxide, Nanoparticles Film, Enhanced Optical Sensing.

۱- مقدمه

اکسیدروی یک نیمه‌رسانای نوع n با انرژی گاف مستقیم $3/2$ الکترون ولت است [۱]. اکسیدروی دارای خاصیت پایداری شیمیایی بالا، ثابت دی‌الکتریک پایین، جذب نور زیر قرمز و فرابنفش و خاصیت ضد باکتری است. بنابراین بطور بالقوه در کاتالیزورها، حسگرهای گازی، روکش‌های ضد خوردگی و آشکارسازهای نوری استفاده می‌شود [۲]. در آشکارسازهای نوری نانوساختارهای اکسیدروی معمول‌ترین ساختارها به شمار می‌روند. در این آشکارسازها ماده‌ای که دارای شکاف انرژی بالا، عمق نفوذ بالای نور و مقاومت مناسب در برابر تابش باشد لازم است.

تاکنون از روش‌هایی مانند اسپاترینگ، لایه‌نشانی بخار شیمیایی، سل ژل و افشانه داغ برای تولید لایه‌های اکسیدروی استفاده شده است. در این پژوهش از دستگاه سانتریفیوژ برای لایه‌نشانی نانوذرات اکسیدروی استفاده شده است. اغلب لایه‌های اکسیدی که به روش دمای پایین رسوب گذاری می‌شوند، پیوندهای کشتی با انرژی کاهیده دارند. به منظور ارتقاء کیفیت لایه‌های اکسیدی، آن‌ها را تحت عملیات حرارتی در دماهای بالاتر از 200°C قرار می‌دهند. در این مقاله به بررسی اثر دمای بازپخت بر خواص الکتریکی و پاسخ حسگری فیلم نانوذرات اکسیدروی پرداخته شده است.

۲- بخش تجربی

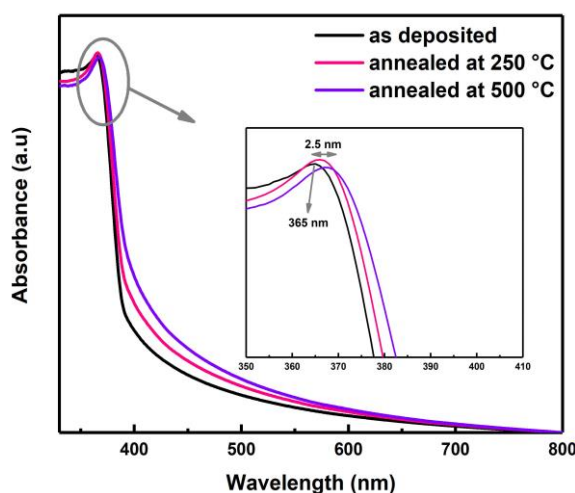
پودر نانوذرات اکسیدروی با خلوص ۹۹/۹٪ و میانگین اندازه ۱۰ تا ۳۰ نانومتر با غلظت ۱ گرم بر لیتر در آب مقطر حل شده و به مدت ۴۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده می‌شود تا به خوبی در آب پراکنده شود. قبل از لایه‌نشانی، زیرلایه‌های شیشه‌ای به ترتیب با اتانول و استون در حمام فراصوت تمیز شده و در کوره‌ی خلأ خشک می‌شوند. لایه‌نشانی به مدت ۷ دقیقه در سرعت ۶۰۰۰ rpm با دستگاه Centrifuge K240 انجام گرفته است. فیلم‌های لایه‌نشانی شده در شرایط یکسان محیطی به مدت دو ساعت در دماهای ۲۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت بازپخت حرارتی قرار گرفته است.

مشخصه‌یابی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی در گستره‌ی طول موجی ۸۰۰-۳۳۰ نانومتر

انجام گرفته است. ساختار بلوری فیلم‌های حاصل با استفاده از طرح پراش پرتو ایکس بررسی شده است. اندازه‌گیری‌های ولتاژ-جریان بر حسب ولتاژ اعمالی از ۰ تا ۳۵ ولت و پاسخ حسگری نمونه‌ها تحت تابش پرتو لیزری ۴۰۵ نانومتر با شدت پرتو خروجی ۵۰ mW و با اعمال ولتاژ ثابت ۳۵ V مطالعه شده است. زمان پاسخ جریان عبوری از فیلم در حالت لیزر روشن و خاموش با استفاده از دستگاه Keithley Source Meter 2450 با یک سیستم سنجی دو نقطه‌ای در دمای اتاق به ثبت رسیده است.

۳- نتایج تجربی و بحث

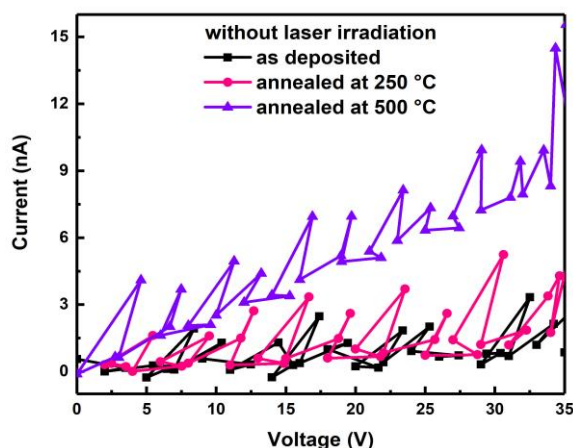
شکل ۱ طیف جذبی فرابنفش- مرئی فیلم نانوذرات اکسیدروی قبل و بعد از بازپخت را نشان می‌دهد. لبه جذب فرابنفش حاصل از جذب اکسایتون نانوذرات اکسیدروی در طول موج ۳۶۵ نانومتر می‌باشد. همانطور که در طیف جذبی مشاهده می‌شود، قله جذبی فیلم نانوذرات اکسیدروی با افزایش دمای بازپخت جابه‌جایی اندکی به سمت طول موج-های بلندتر داشته است. این تغییر در جابه‌جایی قله مربوط به افزایش در اندازه نانوذرات تشکیل دهنده‌ی لایه بازپخت شده می‌باشد.



شکل ۱: طیف جذبی فرابنفش- مرئی فیلم نانوذرات اکسیدروی قبل و بعد از بازپخت در دماهای ۲۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد.

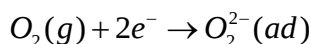
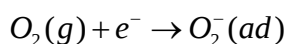
ساختار بلوری فیلم نانوذرات اکسیدروی قبل و بعد از بازپخت در شکل ۲ نشان داده شده است. براساس طیف پراش پرتو ایکس، قله‌های پراش مربوط به صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۲۰۰)، (۱۱۲) و (۲۰۱) مطابق با شماره کارت ۱۴۵۱-۳۶ از کمیته مشترک

اکسیدروی را میسر می‌سازد [۵].



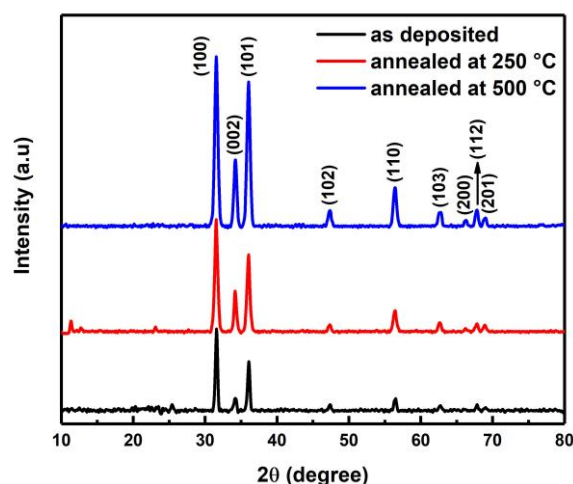
شکل ۳: نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ فیلم‌های نانوذرات اکسیدروی.

در شکل ۴ نتایج تجربی حسگر نوری مبتنی بر فیلم‌های نانوذرات اکسیدروی نشان داده شده است. پاسخ حسگری نمونه‌ها تحت تابش پرتو لیزری با طول موج ۴۰۵ نانومتر بررسی شده است. همانطور که در نمودار مشاهده می‌شود، جریان عبوری از فیلم نانوذرات اکسیدروی تحت تابش پرتو لیزری افزایش می‌یابد. نمودار پاسخ زمانی نشان می‌دهد که افزایش دمای بازپخت باعث افزایش جریان عبوری فیلم‌ها شده است. بر حسب ساختار نانوذرات اکسیدروی و سازوکار حسگر نوری، می‌توان گفت که جذب اکسیژن نقش مهمی در کنترل آشکارسازهای نوری دارد [۶]. هنگامی که فیلم نانوذرات اکسیدروی در معرض تابش نباشد، به دلیل کاستی‌های اکسیژن در ساختار سطحی فیلم، مولکول‌های اکسیژن با جذب شدن به سطح اکسید و گرفتن الکترون‌های آزاد به صورت بار منفی یونیده می‌شوند:



این فرآیند یک لایه تخلیه با رسانایی کم در نزدیکی سطوح فیلم نانوذرات اکسیدروی ایجاد می‌کند. زمانی که آشکارساز در معرض پرتو نور نزدیک به طول موج جذبی قرار می‌گیرد، تولید جفت الکترون-حفره می‌کند. حفره‌ها از طریق اختلاف پتانسیل ایجاد شده در سطح و بازترکیبی الکترون‌های اکسیژن جذب شده، اتم‌های اکسیژن موجود در سطح را آزاد می‌کنند:

استانداردهای پراش پودری (JCPDS)، با ساختار بلوری ورتزیت اکسیدروی منطبق می‌باشند [۳]. سه قله اصلی این طیف‌ها با صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) به ترتیب در زوایای $2\theta = 31.52^\circ$ ، $2\theta = 34.17^\circ$ و $2\theta = 36.06^\circ$ نمایان شده است. در تحلیل نتایج طرح پراش پرتو ایکس طیف‌های حاصل مربوط به نانوذرات اکسیدروی بوده و هیچ‌گونه ناخالصی دیگری مشاهده نشده است. اندازه متوسط نانوذرات اکسیدروی را می‌توان از یک قله در الگوی طرح پراش تعیین نمود. براساس رابطه دبای شرر اندازه بلوری نانوذرات اکسیدروی برای نمونه‌ها در دمای اتاق تقریباً ۱۷ نانومتر محاسبه شده است [۴]. در ساختار فیلم نانوذرات اکسیدروی بلورک‌ها ترجیحاً دارای جهت‌گیری (۱۰۰) می‌باشند. با افزایش دمای بازپخت تا $500^\circ C$ ، ذرات در فازهای اصلی شروع به رشد می‌کنند.



شکل ۴: طرح پراش پرتو ایکس از فیلم نانوذرات اکسیدروی و فیلم‌های بازپخت شده در دماهای $250^\circ C$ و $500^\circ C$ درجه سانتی‌گراد.

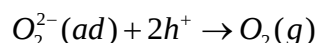
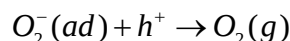
شکل ۳ نمودار ولتاژ-جریان مربوط به فیلم‌های نانوذرات اکسیدروی در دماهای مختلف بازپخت را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود جریان‌های گرفته شده از فیلم‌ها در محدوده ولتاژ اعمالی به صورت نويز از مرتبه زیر ۱۵ نانوآمپر می‌باشد. این جریان با افزایش دمای بازپخت تغییر آنچنانی نداشته است. جریان کم در فیلم‌های نانوذرات اکسیدروی وابسته به مقاومت بالای نانوذرات اکسیدروی است. دلیل دیگر این است که حامل‌های بار در فیلم نانوذرات اکسیدروی تحت ولتاژ الکتریکی برانگیخته نشده است. این تغییر ناپذیری جریان فیلم‌های بازپخت شده تا دمای $500^\circ C$ مسیر ساخت حسگرهای مبتنی بر نانوذرات

۴- نتیجه‌گیری

در این کار، پاسخ نوری فیلم‌های نانوذرات اکسیدروی قبل و بعد از بازپخت بررسی شده است. نتایج طیف فرابنفش- مرئی نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت پیک جذبی فیلم نانوذرات اکسیدروی به سمت طول موج-های بلندتر جابه‌جا شده است. نتایج طرح پراش پرتو ایکس بیانگر افزایش جهت‌گیری بلورک‌ها در فازهای اصلی است. همچنین فیلم‌های نانوذرات اکسیدروی با ساختار بلوری هگزاگونال با افزایش دمای بازپخت بدون تغییرات ساختاری می‌باشند. نتایج تغییرات جریان فیلم‌های نانوذرات اکسیدروی تحت تابش پرتو لیزری با طول موج ۴۰۵ نانومتر بیانگر افزایش عبوری با افزایش دمای بازپخت است. پاسخ حسگری نمونه‌ها یک افزایش و کاهش سریع جریان به ترتیب پس از روشن و خاموش کردن لیزر در فیلم بازپخت شده در دمای ۵۰۰ °C را نشان می‌دهد. این افزایش جریان عبوری وابسته به نقصان اکسیژن در ساختار فیلم نانوذرات اکسیدروی با تغییرات دمای بازپخت قابل کنترل است. با افزایش رسانایی، این فیلم‌ها قابلیت کاربرد در آشکارسازهای نوری را دارند.

مراجع

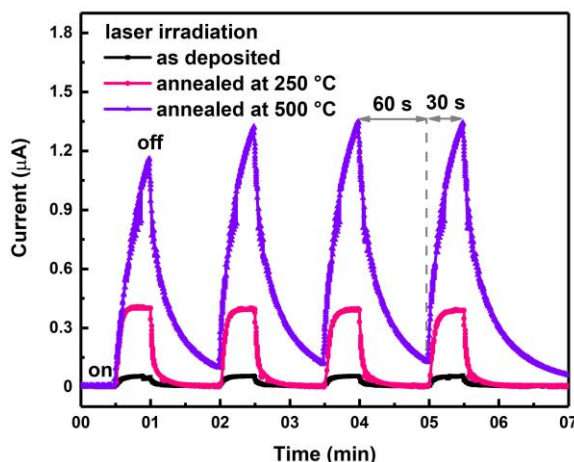
- [۱] S. Zandi, et al, "Microstructure and Optical Properties of ZnO Nanoparticles Prepared by a Simple Method", *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 406, No. 17, pp. 3215-3218, 2011.
- [۲] Y. W. Heo, et al, "ZnO Nanowire Growth and Devices", *Materials Science and Engineering*, Vol. 47, No. 1, pp. 1-47, 2004.
- [۳] R. Zamiri, et al, "Aqueous Starch as a Stabilizer in Zinc Oxide Nanoparticle Synthesis via Laser Ablation", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 516, No. 1, pp. 41-48, 2012.
- [۴] C. Zimmer, et al, "Tumor Cell Endocytosis Imaging Facilitates Delineation of the Glioma-Brain Interface", *Experimental Neurology*, Vol. 143, No. 1, pp. 61-69, 1997.
- [۵] K. W. Liu, et al, "Ultraviolet Photoconductive Detector with High Visible Rejection and Fast Photoresponse Based on ZnO Thin Film", *Solid-State Electronics*, Vol. 51, No. 5, pp. 757-761, 2007.
- [۶] H. Kind, et al, "Nanowire Ultraviolet Photodetectors and Optical Switches", *Advanced Materials*, Vol. 14, No. 2, pp. 158-160, 2002.



این الکترون‌های باقی مانده در فرآیند تولید جفت الکترون-حفره در نوار هدایت به افزایش جریان رسانش فیلم نانوذرات اکسیدروی کمک خواهند کرد.

با افزایش دمای بازپخت تا ۵۰۰ °C نقصان اکسیژن و نقصان اکسیژن یک بار یونیده و دوبار یونیده در ساختار فیلم نانوذرات اکسیدروی زیاد می‌شود. فرآیند بازترکیبی الکترون-حفره تحت تابش طول موج نزدیک لبه جذب بیشتر شده و الکترون‌های آزاد بیشتری در نوار هدایت قرار می‌گیرند. بطوریکه الکترون‌های تولید شده توسط نور در یک زمان، لایه تخلیه ایجاد شده را بازسازی کرده و باعث افزایش رسانایی در سطح فیلم می‌شود.

همانطور که از نمودار شکل ۴ مشاهده می‌شود، جریان نوری در فیلم بازپخت شده در دمای ۵۰۰ °C نسبت به دمای ۲۵۰ °C و فیلم بدون بازپخت افزایش قابل ملاحظه‌ای داشته است و پس از مدت زمان ۳۰ ثانیه به حالت اشباع نرسیده است. بطوریکه در اثر تابش پرتو لیزری با طول موج ۴۰۵ نانومتر جریان نوری از ۵۰ nA در فیلم نانوذرات اکسیدروی قبل از بازپخت به ۱/۳ μA در فیلم بازپخت شده در دمای ۵۰۰ °C افزایش یافته است. همانطور که مشاهده می‌شود اندازه‌گیری‌ها در چندین مرحله رفتار تقریباً یکسانی را نشان داده است.



شکل ۴: پاسخ زمانی فیلم‌های نانوذرات اکسیدروی تحت تابش لیزر ۴۰۵ نانومتر.