

تعیین گاف انرژی و خواص نوری شیشه‌های $\text{MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$

حسینی، سیده فاطمه؛ سوری، داریوش

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ملایر

چکیده

در این پژوهش، نمونه‌های توده‌ای $x\text{MoO}_3\text{-(60-x)V}_2\text{O}_5\text{-40TeO}_2$ با درصد‌های مولی متفاوت $0 \leq x \leq 60$ به روش فرونشانی سریع مذاب تهیه شده‌اند. جهت ارزیابی خواص اپتیکی، طیف جذب نوری نمونه‌ها در محدوده طول موج ۱۹۰-۱۱۰۰ نانومتر گرفته شد. سپس، از روش مشتق انطباق طیف جذب (به طور اختصار DASF) به عنوان رویکردی دقیق برای تعیین گاف انرژی و همچنین ماهیت دقیق گذار حامل‌های بار استفاده شد. نتایج نشان می‌دهد که کمترین گاف انرژی نوری مقداری برابر با ۲/۳۸ eV برای $x = 10$ است. همچنین برخی از کمیت‌های اپتیکی مانند پهنای دنباله‌ای نوار انرژی (انرژی Urbach)، ضریب شکست (n) و ثابت دی الکتریک (ϵ) برای شیشه‌های مورد مطالعه بدست آمد. نتایج حاکی از آن است که نمونه TVM10، نمونه بهینه برای کاربردهای نوری مانند فیبرهای نوری است.

کلید واژه: مشتق انطباق طیف جذب، گاف انرژی نوری، انرژی اورباخ، ضریب شکست.

Determination of the optical band gap and optical properties of $\text{MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ glasses

Hosseini, Seyyede Fatemeh; Souri, Dariush

Department of Physics, Faculty of Science, Malayer University, Malayer

Abstract

In this research, the bulk samples of $x\text{MoO}_3\text{-(60-x)V}_2\text{O}_5\text{-40TeO}_2$ compositions with different molar contents of $0 \leq x \leq 60$ were prepared by rapid melt-quenching method. To investigate the optical properties, the optical absorption spectra of samples were taken within the wavelength range of 190-1100 nm. Then, derivation of absorption spectrum fitting method (shortened as DASF) was used as precise approach to determine the band gap and the exact nature of charge carriers transition. Results show that the minimum optical band gap is equal to 2.38 eV for $x = 10$. In addition, some optical quantities such as the width of the band tails (Urbach energy), refractive index (n) and dielectric constant (ϵ) were obtained for the under studied glasses. Results imply that the TVM10 sample is the optimal sample for optical applications such as optical fibres.

Keywords: derivation of absorption spectrum fitting, optical band gap, Urbach energy, refractive index.

PACS :78,81

مقدمه

شیشه‌های اکسیدی شامل اکسیدهای فلزات واسطه در سال‌های اخیر از جنبه‌های گوناگونی از قبیل خواص نوری، ترموالکتریکی، ساختاری و الکتریکی بطور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱-۴]. برخی از ویژگی‌های منحصر به فرد شیشه‌های تلوریومی عبارتند از: ضریب شکست بالا، ثابت‌های دی‌الکتریک بالا، توانایی تشکیل شیشه بالا، پایداری شیمیایی و محیطی بالا، استحکام مکانیکی خوب، دمای ذوب پایین، خاصیت غیر نمگیری، گذار فروسرخ و ساختار مقاوم در برابر شوک‌های گرمایی [۳ و ۵ و ۶]. در نیمرساناهای آمورف، گاف نوری (که به دلیل وجود دنباله نوری و لبه‌های متحرک به آن شبه گاف می‌گویند) را می‌توان با روش‌های شناخته شده‌ای که برای نیمه رساناهای بلوری و نانو بلوری نیز استفاده می‌شود، تعیین کرد. به دلیل عدم مطالعه گسترده و دقیق در مورد خواص نوری شیشه‌های سه‌تایی تلورو و نادیومی حاوی مولیبدن، در پژوهش حاضر از رویکرد DASF برای تعیین گاف نوری، ماهیت گذار حامل‌های بار نوری شیشه‌های مورد مطالعه استفاده شده است. در روش قدیمی تاک و روش بهبود یافته انطباق طیف جذبی (ASF) که تاکنون از آن بهره گرفته شده است، علاوه بر وقت گیر بودن می‌تواند با خطا در تعیین گاف انرژی نوری همراه باشد؛ چرا که شاخص نوع گذار نوری (m) باید ابتدا مشخص گردد. روش DASF با گسترش تئوری روش ASF، به روشی بسیار دقیق و سریع در تعیین گاف انرژی نوری نیمرساناها بدون نیاز به پیش داوری در زمینه نوع گذار صورت گرفته، و همچنین پرهیز از استفاده از روش مجموع کمترین مربعات تبدیل شده است [۷-۹].

روش ساخت نمونه

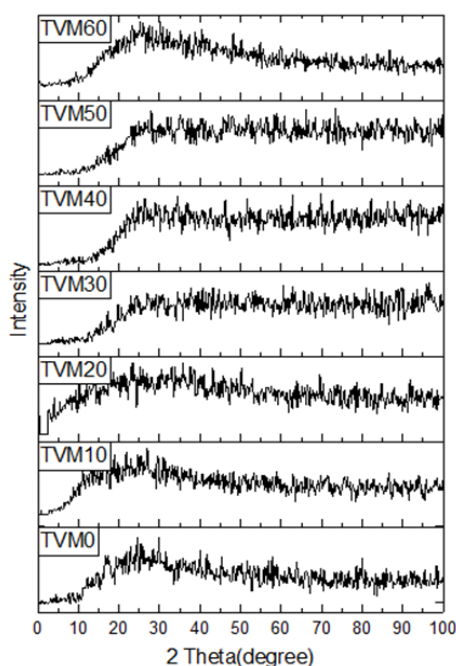
در این پژوهش، شیشه‌های اکسیدی سه مؤلفه‌ای $x\text{MoO}_3-(60-x)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{TeO}_2$ که به اختصار TVMx نامگذاری می‌شوند و x درصد مولی مؤلفه MoO_3 دارای مقادیر $x=0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 \text{ mol\%}$ می‌باشد، از ذوب مخلوط مناسب مؤلفه‌های تشکیل دهنده با درصد خلوص بالا به روش سرمایش سریع مذاب ساخته شده‌اند که

جزئیات مربوطه در مرجع شماره (۱) آمده است. علاوه بر ساخت نمونه‌های توده‌ای، لایه‌های آمورف جهت اندازه گیری‌های نوری با دمش در مذاب با ویسکوزیته بالا از طریق لوله‌ی باریک بور-سیلیکا حاصل شدند. تحلیل‌های ساختاری اپتیکی این نمونه‌ها، به ترتیب به وسیله پراش پرتو X توسط دستگاه (Diffractometer: SEIFERT3003, $\text{CuK}\alpha$) و دستگاه طیف سنج فرابنفش-مرئی (PerkinElmer, UV/VIS Spectrometer Lambda25, USA) انجام شده‌است.

نتایج و بحث

الف: مشخصه یابی پرتو X

مشخصه یابی پرتو ایکس روی نمونه‌های توده‌ای TVMx به روش پودری انجام شده است (شکل (۱)). عدم وجود قله-های بلوری در این الگوها طبیعت آمورف و غیر بلوری نمونه‌ها را تایید می‌کند [۱].

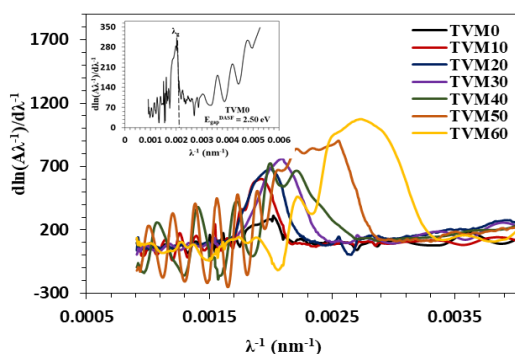


شکل (۱): الگوی XRD نمونه‌های TVMx [۱]

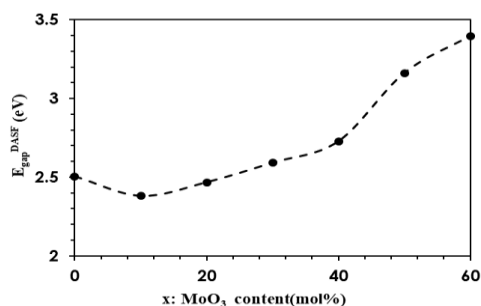
ب: تحلیل اپتیکی، تعیین گاف انرژی و پهنای حالت-های دنباله‌ای نوری

شکل (۲) طیف جذب نمونه‌های TVMx را در گستره فرابنفش-مرئی نشان می‌دهد که می‌توان از این نمودار

معیاری از بی نظمی اتمی و انحراف از وجود لبه های تیز نوارهای ظرفیت و رسانش (گذار نوری بین حالات دنباله ای نوار ظرفیت و حالات گسترده در نوار رسانش) می توان طبق آنچه در شکل (۶) آمده است، از قرار دادن شیب ناحیه خطی نمودار $\ln(A)$ برحسب λ^{-1} در رابطه $E_{tail}(eV) = 1239.83/\text{slope}$ محاسبه کرد؛ که نتایج در جدول (۱) آمده است. مقادیر انرژی اورباخ بدست آمده در محدوده ۰/۹۱۸ - ۰/۳۰۸ الکترون ولت می باشد.



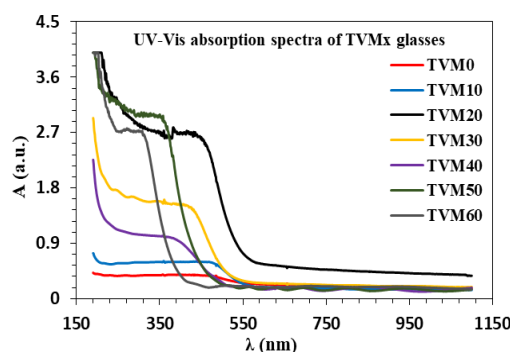
شکل (۳): نمودار $d\{\ln(A/\lambda)\}/d(1/\lambda)$ برحسب $(1/\lambda)$ برای نمونه های TVMx (منحنی های DASF).



شکل (۴): روند تغییرات مقادیر گاف انرژی نوری DASF برای شیشه های TVMx (E_{gap}^{DASF}).

کوچک بودن مقادیر انرژی اورباخ در مقایسه با مقادیر متناظر گاف انرژی نمونه ها، بیانگر احتمال بیشتری گذار حامل بار بین حالات جایگزیده در برانگیزش های الکتریکی است. ضریب شکست بالاتر و کمترین مقدار گاف انرژی برای نمونه TVM10 مبین بالاترین پذیرفتاری نوری غیر خطی مرتبه سوم در بین نمونه هاست و آن را بعنوان گزینه مناسبی جهت استفاده در فیبرهای نوری معرفی می کند.

اطلاعاتی از قبیل گاف نوری، پهنای انرژی حالت های دنباله ای در گاف انرژی و نوع گذار القایی نوری انجام شده برای حامل های بار را بدست آورد. همانطور که مشاهده می کنید، تیز نبودن لبه جذب نوری در نمونه های مورد پژوهش، مبین ماهیت غیربلوری نمونه ها و نتایج حاصل از پراش پرتو X می باشد. برای محاسبه گاف انرژی نوری نمونه های مورد نظر از روش DASF استفاده شده است که مراحل آن در مرجع شماره (۷) ذکر شده است.



شکل (۲): طیف جذب نوری نمونه های TVMx.

شکل (۳) نمودارهای DASF (نمودار $d\{\ln[A(\lambda)/\lambda]\}/d(1/\lambda)$) را برای نمونه های مورد بررسی نشان می دهد که به صورت نوعی برای نمونه TVM0 در تصویر درونی شکل (۳) نشان داده شده است و نتایج بدست آمده در جدول (۱) آمده است. مطابق شکل (۴)، نمونه TVM10 دارای کمترین گاف انرژی است که مبین افزایش بی نظمی ساختاری و گسترش حالات جایگزیده درون گاف انرژی نوری بر طبق مدل نواری دیویس-مات می باشد و ممکن است گزینه ی خوبی برای فیبرهای نوری (به دلیل پذیرفتاری نوری غیرخطی بالاتر) باشد. از طرفی، افزایش گاف در TVM50 و TVM60، می تواند ناشی از تغییرات ساختاری ناشی از افزایش مولی بدن و در نتیجه کاهش چگالی اکسیژن های غیرپیوندی می باشد. با توجه به رابطه (۲) از شیب بخش خطی نمودار $\ln\left(\frac{A}{\lambda}\right)$ برحسب $\ln\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g}\right)$ ، مقدار m (شاخص نوع گذار نوری) در محدوده ۰/۶۲۹۴ - ۰/۲۹۰۸ (نزدیک به ۰/۵) می باشد که مبین گذار نوری مجاز مستقیم برای نمونه های مورد پژوهش است. شکل (۵) نمودار تغییرات $\ln\left(\frac{A}{\lambda}\right)$ را برحسب $\ln\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g}\right)$ برای نمونه های TVMx نشان می دهد. انرژی اورباخ (E_{tail}) را بعنوان

نتیجه‌گیری

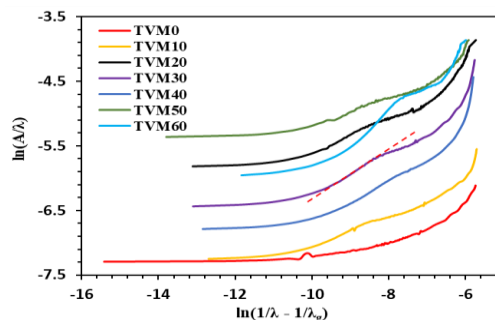
الگوهای XRD و تیز نبودن لبه جذب نوری نمونه‌ها مبین ماهیت آمورف نمونه‌ها می باشد. نتایج به دست آمده از روش DASF نشان می‌دهد که گاف انرژی نوری از ۲/۵۰ به ۲/۳۸ الکترون ولت برای $0 \leq x \leq 10$ کاهش می‌یابد و سپس به ۳/۴۰ eV برای $10 \leq x \leq 60$ افزایش می‌یابد. مقادیر m بدست آمده در محدوده ۰/۶۲۹۴ - ۰/۲۹۰۸ نشان‌دهنده گذار نوری مجاز مستقیم برای نمونه‌های مورد پژوهش است. همچنین، بیشترین ضریب شکست مربوط به نمونه TVM10 است که کمترین مقدار $E_{\text{gap}}^{\text{DASF}}$ را دارد.

جدول (۱): مقادیر گاف انرژی به دست آمده از روش DASF ($E_{\text{gap}}^{\text{DASF}}$)، انرژی اورباخ (E_{tail})، شاخص گذار (m)، ضریب شکست (n)، ثابت دی الکتریک (ϵ)، برای شیشه‌های TVMx.

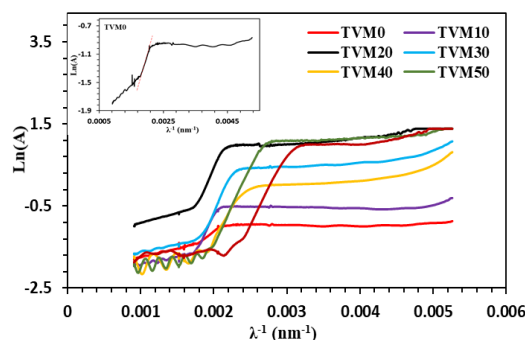
sample	$\lambda_g^{-1}(\text{nm}^{-1})$	n	m	$E_{\text{gap-DASF}}(\text{eV})$	$E_{\text{tail}}(\text{eV})$	ϵ
TVM0	0.00202	2.5449	0.3017	2.50445	0.9185	6.4769
TVM10	0.00192	2.5875	0.2908	2.38047	0.32046	6.6956
TVM20	0.00199	2.5572	0.333	2.46726	0.3144	6.5397
TVM30	0.00209	2.5166	0.3967	2.59124	0.3080	6.3332
TVM40	0.00220	2.4745	0.3665	2.7276	0.40488	6.1234
TVM50	0.00255	2.3548	0.3031	3.16156	0.32817	5.5452
TVM60	0.00274	2.2973	0.6294	3.39713	0.34337	5.2780

مراجع

- [1] D. Souri, M. Elahi; Phys. Script. 75 (2007) 219-222.
- [2] D. Souri; J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 105102.
- [3] G. Turky, M. Dawy; Mater. Chem. Phys. 77 (2002) 48-59.
- [4] K. Sega, H. Kasai, H. Sakata; Mater. Chem. Phys. 53 (1998) 28-33.
- [5] A.H. Khafagy, A.A. El-Adawy, A.A. Higazy, S. El-Rabaie, A.S. Eid; J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 3152.
- [6] M. M. Ahmad, E. S. Yousef, E. S. Moustafa; Physica B: Cond. Matt. 371 (2006) 74-80.
- [7] D. Souri, Z.E.Tahan; Appl. Phys. B 119 (2015) 273-279.
- [8] D. Souri, K. Shomalian, J. Non-Cryst. Solids 355 (2009) 1597-1601.
- [9] L.E. Alarcon, A. Arrieta, E. Camps, S. Muhl, S. Rudil, E.V. Santiago, Appl. Surf. Sci. 254 (2007) 412-415.
- [10] N. Chopra, A. Mansingh, G.K. Chadha; J. Non-Cryst. Solids 126 (1990) 194-201.



شکل (۵): نمودار تغییرات $\ln\left(\frac{A}{\lambda}\right)$ بر حسب $\ln\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g}\right)$ برای نمونه‌های TVMx به همراه برازش بخش خطی نمودار برای نمونه نوعی TVM30.



شکل (۶): نمودار $\ln(A/\lambda)$ بر حسب $(1/\lambda)$ برای شیشه‌های TVMx. تصویر درونی با خط چین ناحیه خطی نمودار اورباخ نمونه TVM0 را نشان می‌دهد.

ج: تعیین ضریب شکست و ثابت دی الکتریک در لبه جذب

ضریب شکست در تعیین تناسب مواد شیشه‌ای برای استفاده در دستگاه‌های نوری استفاده می‌شود و رابطه معکوسی با گاف انرژی دارد، که در لبه جذب با استفاده از رابطه زیر معرفی می‌شود [۱۰]:

$$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) = 1 - \sqrt{\frac{E_{\text{gap}}^{\text{DASF}}}{20}} \quad (4)$$

مقادیر ضریب شکست نمونه‌ها در جدول (۱) آمده است. بیشترین ضریب شکست مربوط به نمونه TVM10 است که کمترین مقدار $E_{\text{gap}}^{\text{DASF}}$ را دارد. همچنین با استفاده از مجذور ضریب شکست، می‌توان ثابت دی الکتریک (ϵ) در لبه جذب را بدست آورد که نتایج در جدول (۱) آمده است.