

بابک عفاقی^۱، محمدامین آبرومند^۱،
مرتضی ساسانی قمصری^{۲*}

۱. آزمایشگاه نانوفوتونیک، دانشکده فیزیک، دانشگاه خوارزمی، تهران

۲. مرکز تحقیقات اپتیک و لیزر، تهران

بررسی اثر غلظت ناخالصی آلومینیوم بر خواص اپتیکی نانو کریستال های اکسیدروی

چکیده

در این پژوهش، روش تهیه سل غلیظ و پایدار اکسیدروی با غلظت ۲ مولار مورد بررسی قرار گرفته است. این غلظت نقش بسیار اساسی در تهیه لایه های نازک یکنواخت ایفا می کند. به منظور بهبود خواص اپتیکی، اتم های ناخالصی آلومینیوم با درصدهای وزنی مختلف به سل پایدار افزوده می شود که برای دستیابی به این مهم از پیش ماده ی استات روی دوآبه، استات آلومینیوم بدون آب و تری اتانول آمین (TEA) به عنوان تنها پایدار کننده استفاده گردیده است. میزان ناخالصی آلومینیوم در محلول با ۴ غلظت متفاوت از ۰/۵٪ تا ۲٪ وزن اتمی مورد استفاده قرار گرفته است. خواص اپتیکی نانو ذرات اکسیدروی در حضور ناخالصی آلومینیوم در این محلول با محاسبه گاف انرژی و سایز ذرات از روی طیف جذبی و بررسی نشر نور با استفاده از طیف لومینسانس مورد تجزیه و تحلیل قرار می گیرد.

کلمات کلیدی: سل غلیظ، اکسیدروی، ناخالصی آلومینیوم، سل-ژل.

۱- مقدمه

افزودن ناخالصی به نانوساختارهای نیم رسانا در سال های اخیر مسیری پویا جهت تحقیق و بررسی اثر اصلاح کننده ناخالصی ها بر خواص اپتیکی، الکتریکی و مغناطیسی نیم رساناها گشوده است [۱]. امروزه چنین سیستم هایی پایه ی اصلی بسیاری از ابزارآلات اپتوالکترونیکی را تشکیل داده اند. نیم رساناها نانو ساختار با گاف انرژی پهن به دلیل خواص اپتیکی و الکتریکی نوین سهم چشم گیری در تحقیقات دهه های اخیر ایفا کرده اند. از این بین نیم رسانای نانو ساختار اکسیدروی (ZnO) به دلیل جنبه های وسیع کاربرد صنعتی، بیشترین سهم را در این تحقیقات داشته است. آرایش با اتم های چند ظرفیتی به جهت افزایش چگالی حامل های بار (الکترون ها با بار منفی و حفره ها با بار مثبت) نقش بسیار مهمی در این حوزه ایفا می کند [۲]. از بین نیم رساناها ی مختلف جهت آرایش با اتم های ناخالصی، اکسیدروی به جهت غیرسمی بودن، ماده ای بسیار عالی برای این مهم است. نانو ساختارهای اکسیدروی با شبکه شش گوش ورتزیت و گاف انرژی پهن و مستقیم ۳/۳ eV در حالت ذاتی دارای خاصیت نیم رسانایی نوع منفی (n-type) می باشند که در اثر نقص های ذاتی این ماده از قبیل تهی جایی اکسیژن^۱ (V_O) و عدم قرارگیری فلزروی در شبکه^۲ (Zn_i) حاصل می شود [۳]. افزودن مقدار کمی از اتم های ناخالصی به ماده، باعث ایجاد تغییرات گسترده ای در خواص الکتریکی و اپتیکی آن می شود. در سال های اخیر از بین ناخالصی های موجود برای اصلاح خواص الکترواپتیکی اکسیدروی عناصری از قبیل آلومینیوم، گالیم، لیتیم، سدیم و منگنز بیش تر مورد توجه قرار گرفته اند [۴،۵]. اکسیدروی آلائیده به علت کاربردهای فراوان در فناوری های مختلف از قبیل ابزارآلات اپتوالکترونیکی،

1. Oxygen vacancy

2. Zinc interstitials

پیوندگاه‌های یک‌سوساز، سلول‌های خورشیدی فوتوولتائیک، یابنده‌های نوری ماوراءبنفش و بسیاری کاربردهای دیگر بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۶،۷]. از این بین آلومینیوم به دلیل فراوانی منابع آن، ارزانی و ساختار شبکه ویژه به عنوان ناخالصی بخشنده الکترون برای ایجاد نیم‌رسانای نوع منفی بیش‌تر مورد توجه قرار گرفته است. آلومینیوم فلزی است که در لایه‌ی ظرفیت خود تنها ۳ الکترون اضافه نسبت به آرایش پایدار گازهای نجیب را دارا می‌باشد، پس با قرارگیری در شبکه بلوری اکسیدروی به جای یون Zn^{2+} جای می‌گیرد و با افزایش چگالی حامل‌های بار از ۲ مسیر به اصلاح خواص الکترواپتیکی این ماده کمک می‌کند، مسیر اول جابه‌جایی تراز انرژی فرمی بر اثر افزایش چگالی حامل‌های بار است و مسیر دوم در اثر جابه‌جایی ترازهای گسسته انرژی در نوارهای ظرفیت و رسانش می‌باشد که منجر به تغییر و جابه‌جایی گاف انرژی ماده می‌شود [۸].

برای تهیه نانو ساختارهای اکسیدروی روش‌های فیزیکی و شیمیایی بسیاری مورد استفاده قرار می‌گیرد که از این بین روش شیمیایی سل-ژل به دلیل امکان کنترل خواص ماده و هزینه کم جهت کاربردهای صنعتی بزرگ مقیاس بیش‌تر مورد توجه قرار گرفته است [۹]. حال آنکه تهیه سل غلیظ به جهت پایداری کوتاه مدت مشکل اساسی محققان در تهیه محلولی همگن و با کیفیت جهت کاربردهای لایه‌نشانی می‌باشد که به سادگی امکان پذیر نیست و نیازمند دقت بالا در انتخاب و ترکیب پیش واکنش‌گرها و کنترل عوامل موثر بر واکنش خواهد بود [۱۰]. در این تحقیق روش تهیه سل غلیظ اکسیدروی با پایداری طولانی مدت و تاثیر غلظت‌های مختلف ناخالصی آلومینیوم بر روی خواص اپتیکی این ماده از طریق بررسی طیف‌های جذبی، عبوری و لومینسانس از دیدگاه نظری و تجربی مورد تجزیه و تحلیل قرار خواهد گرفت.

۲- روش تجربی

پیش‌ماده‌های مورد استفاده در این آزمایش با درجه خلوص بالا می‌باشند که شامل: (۱) استات روی دو آب مرک آلمان با درجه خلوص ۹۹/۵٪، استات آلومینیوم سیگما آلد ریچ آمریکا با درجه خلوص ۹۹/۹٪، اتانول مطلق با درجه خلوص ۹۹/۷٪ و تری اتانول آمین (TEA) مرک آلمان با درجه خلوص ۹۹/۵٪ می‌باشد.

۱-۲ تهیه سل پایدار اکسیدروی

به منظور تهیه سل غلیظ و پایدار اکسیدروی از روشی مشابه روش ارائه شده در مرجع [۱۱] استفاده شده که در آن ابتدا ۲۰ mL اتانول مطلق را در دمای 60°C گرم کرده و مقدار مناسب استات روی را جهت تهیه‌ی سلی با غلظت ۲ مولار به آن افزوده و در همین دما روی همزن مغناطیسی قرار می‌دهیم. از آنجایی که انحلال استات روی در اتانول مطلق بسیار ناچیز است به میزان خیلی دقیق، تری اتانول آمین به محلول افزودیم که با گذشت ۳۰ دقیقه انحلال کامل و سل شفاف پایدار حاصل شد. به دلیل غلظت بسیار زیاد محلول تنظیم مقدار پایدارکننده و شیوه‌ی افزودن آن به محلول کار دشواری است که نیازمند دقت بسیار بالا به هنگام افزودن TEA به محلول می‌باشد تا مانع از به هم چسبیدن ذرات و تشکیل ژل شود. سل تهیه شده به این روش دارای پایداری طولانی مدت می‌باشد.

۲-۲ افزودن ناخالصی آلومینیوم

جهت افزودن ناخالصی آلومینیوم به سل اکسیدروی از پیش‌ماده‌ی استات آلومینیوم استفاده می‌شود. مزیت استفاده از این نوع نمک آلومینیوم در مقایسه با نمک‌های دیگر این ماده از قبیل آلومینیوم کلرید و آلومینیوم نیتريت، انحلال بیش‌تر و بهتر استات است که در محیط استاتی کمپلکس‌های کم‌تری تولید کرده و به افزایش مدت زمان پایداری سل کمک می‌کند [۱۲،۱۳]. برای این منظور به

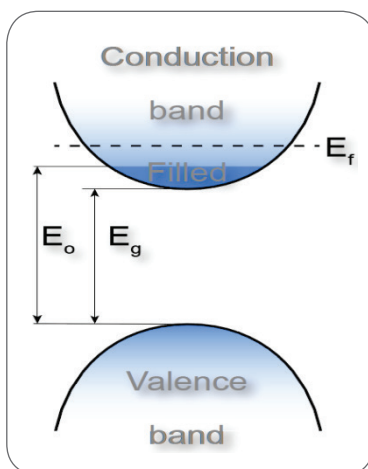
جای افزودن مستقیم استات آلومینیوم به سل اکسیدروی به جهت جلوگیری از تشکیل خوشه و کاهش پایداری، بهتر است ابتدا استات آلومینیوم را به شکل محلول درآورده و سپس به سل اکسیدروی بی‌افزائیم که این مهم پس از تهیه تعداد زیادی سل در حضور ناخالصی آلومینیوم استنباط شده است. به همین جهت مقدار مورد نیاز از استات آلومینیوم را در ۱ mL اتانول غیرمطلق (به دلیل انحلال بهتر استات در این حلال) در دمای 80°C روی همزن مغناطیسی قرار داده تا انحلال کامل شود، سپس سل حاوی اکسیدروی را به این محلول افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار می‌دهیم.

در این پروژه ۴ سل با غلظت‌های مختلف آلومینیوم در سل ۲ مولار اکسیدروی تهیه شده است که درصد‌های وزنی اتم‌های آلومینیوم موجود در این ۴ نمونه به ترتیب برابر ۰/۵٪، ۱٪، ۱/۵٪، ۲٪ وزن اتمی (at) انتخاب شده‌اند. مطالعه طیف جذبی و لومینسانس سل‌های حاصل جهت تجزیه و تحلیل خواص اپتیکی مورد بحث قرار گرفته است. با محاسبه گاف انرژی با بررسی میزان عبوردهی نور و بررسی نظری اندازه ذرات از طریق مدل جرم موثر و رابطه‌ی براس (Bruse) نسبت به تطبیق نتایج عملی و نظری اقدام شده است.

۳. نتایج و بحث

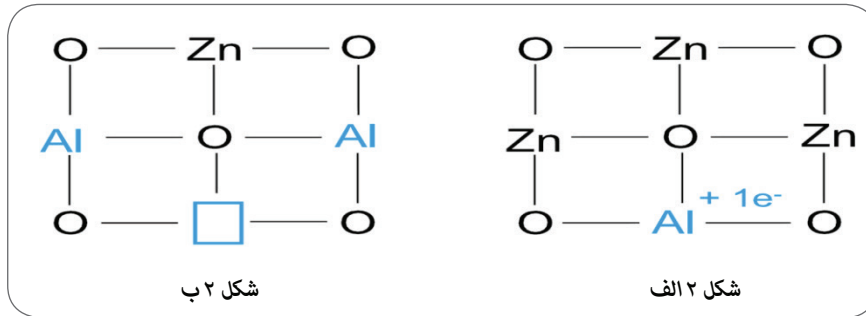
۳-۱ دیدگاه نظری

همان‌طور که در بخش قبل اشاره شد، اکسیدروی در حالت ذاتی یک نیم‌رسانای نوع منفی است، به عبارتی دیگر در این ماده چگالی حامل‌های اکثریت، الکترون‌ها با بار منفی بوده و تراز فرضی انرژی فرمی (E_f) به سمت نوار رسانش جابه‌جا می‌شود که در طرح‌واره‌ی شکل ۱ نمایش داده شده است.

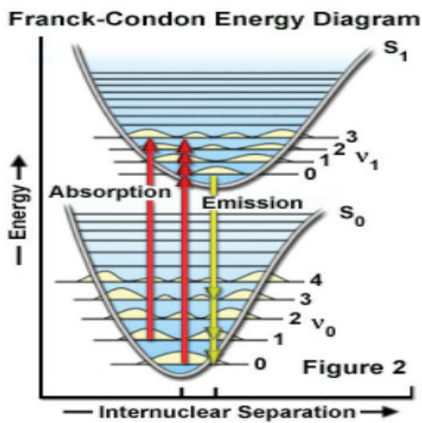


شکل ۱: نمودار تراز انرژی نیم‌رسانا نوع منفی

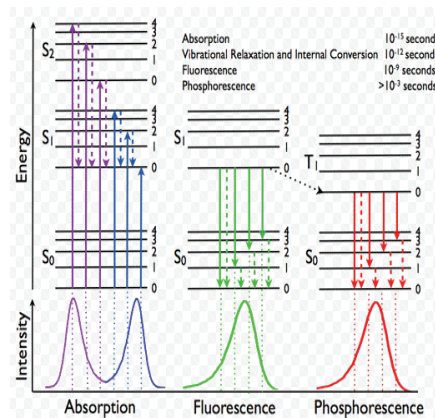
با افزودن ناخالصی آلومینیوم اتم‌های Al که در لایه ظرفیت خود ۳ الکترون دارند به ۲ روش وارد شبکه بلوری اکسیدروی می‌شوند، ممکن است این اتم‌ها جایگزین اتم Zn که در لایه ظرفیت خود ۲ الکترون دارند شده و اتم آلومینیوم به یون Al^{2+} تبدیل شود و یک بار الکتریکی منفی در شبکه بلوری آزاد شده و از این طریق چگالی حامل‌های بار افزایش یابد (شکل ۲-الف) و از مسیری دیگر ممکن است اتم‌های آلومینیوم به علت الکترون‌گاتیوی کم‌تر و شعاع کوچک‌تر نسبت به فلز روی، به درون شبکه نفوذ کرده و هیچ بار اضافی تولید نشود و با هم‌پوشانی توابع موج الکترونی منجر به جابه‌جایی ترازها در نوارهای رسانش و ظرفیت شده و گاف انرژی ماده را



عامل موثر بر خواص اپتیکی و الکتریکی، تغییر و جابه جایی ساختار نواری ماده است که منجر به تغییر طیف‌های جذبی و نشری نیم‌رسانا می‌شود. بررسی ترازهای انرژی و توانایی جذب و گذار بین این ترازها از طریق نمودارهای انرژی جابلونسکی^۱ (شکل ۳-الف) و بررسی شکل‌گیری ترازها در نوارهای رسانش و ظرفیت از طریق نمودار انرژی فرانک-کاندون^۲ (شکل ۳-ب) صورت می‌گیرد.



شکل ۳: ب- نمودار ترازهای فرانک-کاندون

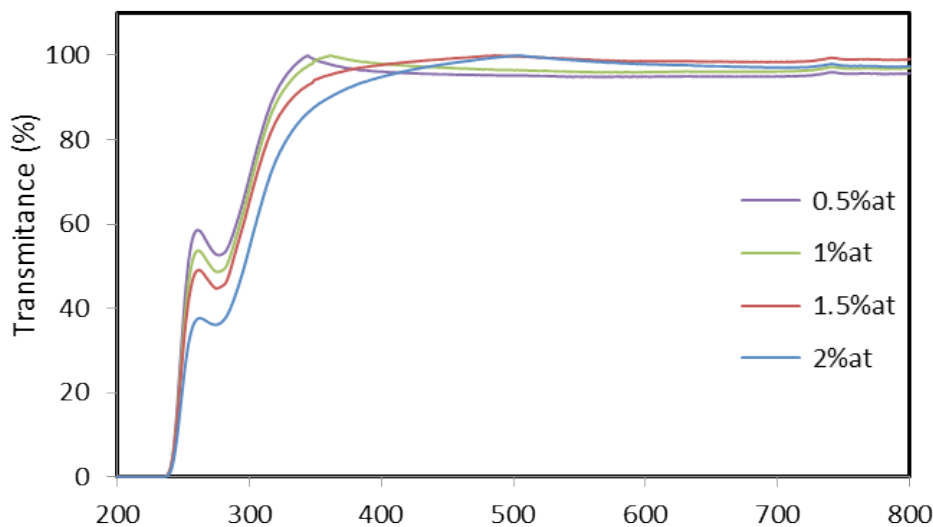


شکل ۳: الف- نمودار ترازهای انرژی جابلونسکی

۲-۳ طیف عبوری

طیف عبوری سل‌های تهیه شده در شکل (۴) نشان داده شده است. از این شکل می‌توان فهمید که قله جذب نمونه‌ها در محدوده ۲۷۰ تا ۲۸۰ نانومتر قرار دارند که با افزایش غلظت، میزان عبوردهی کاهش یافته است. مطابق این نمودار سل تهیه شده با میزان ناخالصی ۲٪ وزن اتمی آلومینیوم، در حوالی طول موج پرنرژی ۲۸۰ نانومتر در ناحیه ماوراءبنفش بیش از ۶۰٪ مانع عبور این طول موج می‌شود که نشان از توان بالای اکسیدروی به عنوان محافظی در برابر پرتوهای پرنرژی و خطرناک ماوراءبنفش است.

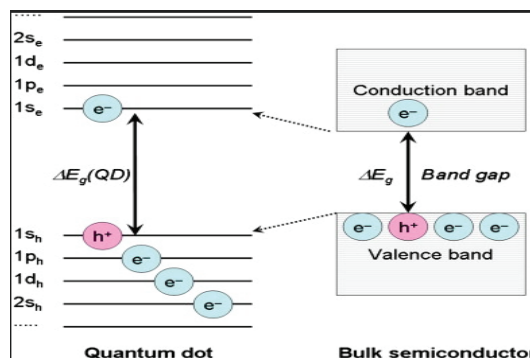
1- Jablonski
 2- Franck-condon



شکل ۴: طیف عبوری سل اکسیدروی در حضور ناخالصی آلومینیوم

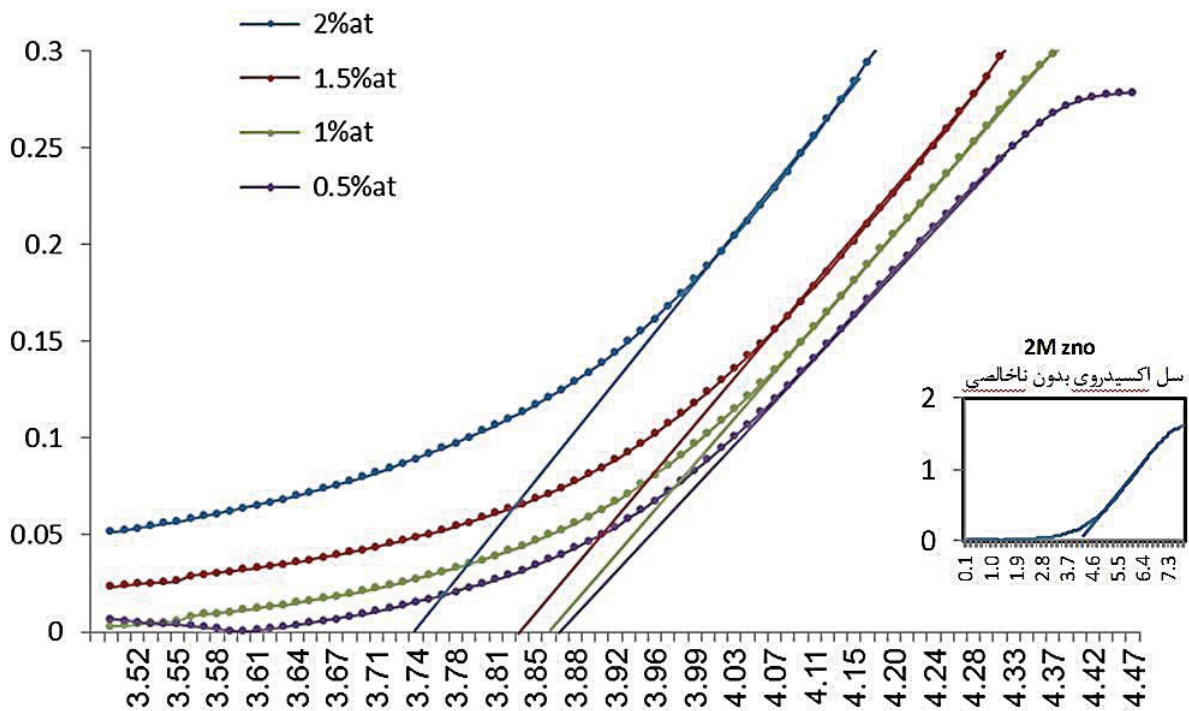
۳-۳ گاف انرژی و اندازه ذرات

برای تعیین گاف انرژی از طریق نمودار جذب، لازم است این نمودار را برحسب الکترون-ولت رسم کرده، خط مماس بر منحنی که محور انرژی را قطع می‌کند حداقل انرژی ناحیه ممنوع یا گاف انرژی را که معادل اختلاف بین بالاترین تراز نوار ظرفیت و پایین‌ترین تراز نوار رسانش است مشخص خواهد کرد. طرح‌واره‌ی این ناحیه در شکل ۵ نشان داده شده است. ناحیه ممنوع در حالت حجیم (bulk) که حامل‌های بار در نواری پیوسته قرار دارند پهنای کم‌تری نسبت به نانوذرات دارد که حامل‌های بار در ترازهای گسسته قرار می‌گیرند.



شکل ۵: نمودار ناحیه ممنوع (گاف انرژی)

با رسم نمودار جذب بر حسب انرژی (الکترون - ولت) می‌توان مطابق شکل (۶) گاف انرژی نانو ذرات اکسیدروی در حضور ناخالصی آلومینیوم را تخمین زد که از رابطه‌ی $\alpha h\nu = E_g(h\nu - E_g)^{1/2}$ قابل محاسبه است. در این رابطه α ضریب جذب، $h\nu$ انرژی فوتون، E_g ثابت عددی و E_g گاف انرژی است. از روی شکل واضح است که گاف انرژی نانو ذرات در محدوده‌ی $3/7$ تا $3/85$ الکترون-ولت قرار دارد که با افزایش غلظت ناخالصی به سمت انرژیهای کم‌تر پیش می‌رود.



شکل ۴: نمودار گاف انرژی سل اکسیدروی با ناخالصی آلومینیوم

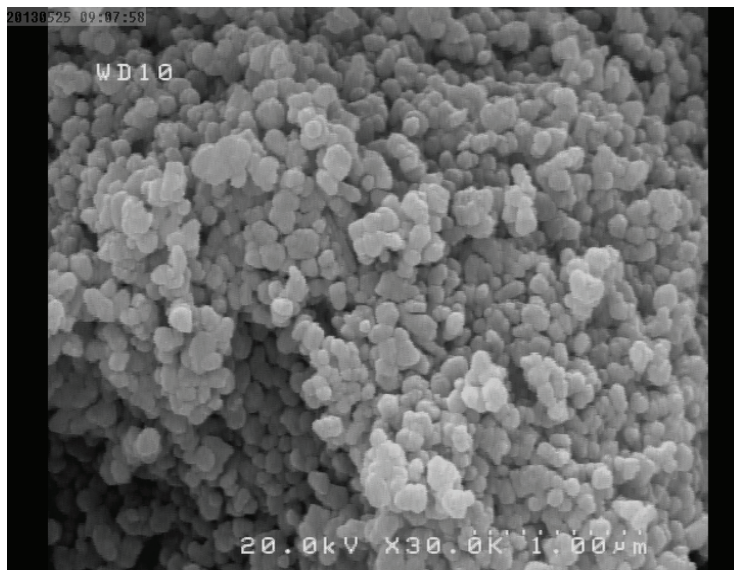
با استفاده از این طیف و از طریق رابطه‌ی براس [۱۸] می‌توان اندازه نانو ذرات را تخمین زد که در محدوده‌ی ۳ تا ۴ نانومتر قرار دارند. مشاهده می‌شود با افزایش غلظت و کاهش گاف انرژی، اندازه ذرات نیز افزایش می‌یابد.

$$E_g^{nano} \approx E_g^{bulk} + \frac{h^2}{8R^2} \left(\frac{1}{M_e} + \frac{1}{M_h} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R}$$

در رابطه‌ی اخیر که معروف به رابطه براس است E_g^{nano} گاف انرژی محاسبه شده از طریق نمودار جذب است که توضیح داده شد. E_g^{bulk} گاف انرژی مربوط به نیم‌رسانای اکسیدی معادل ۳/۳۷ eV، M_e جرم موثر الکترون، M_h جرم موثر حفره، R شعاع نانو ذره، e بار الکترون، ϵ_0 ثابت گذردمی خلاء و ϵ_r گذردمی نسبی است که برای اکسیدروی برابر ۸/۵ می‌باشد، نهایتاً با تعیین E_g^{nano} از روی نمودار جذب می‌توان شعاع نانو ذرات را تعیین کرد.

۴-۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی

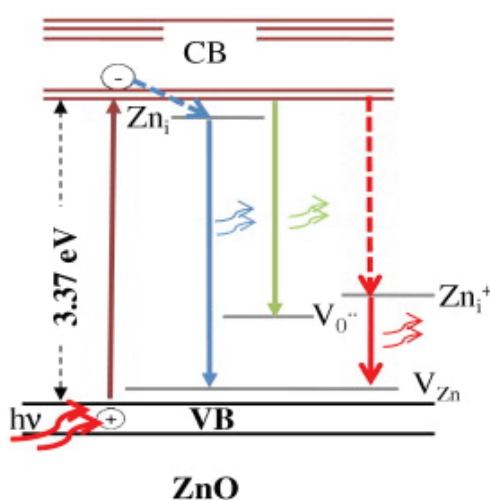
همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، عکس حاصل از پودر ماده سنتز شده اکسید روی با ناخالصی آلومینیوم حاوی ذرات کروی می‌باشد که در اثر افزودن پایدارکننده تری اتانول آمین به محلول شکل می‌گیرند.



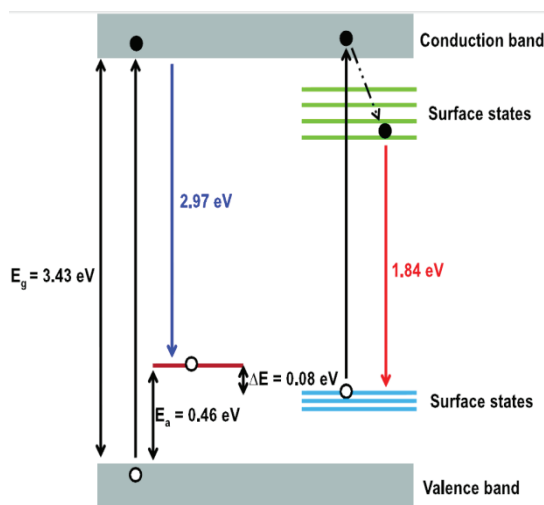
شکل ۷: تصویر میکروسکوپ الکترونی نانو پودر اکسیدروی با ناخالصی آلومینیوم

۴-۳ طیف لومینسانس

اکسیدروی دارای سه طیف نشری در نواحی آبی، سبز و قرمز است [۱۹]. انتشار نور در ناحیه اول مربوط به گاف انرژی اکسیدروی بوده که با انرژی بین ۳ تا ۳/۵ الکترون - ولت در ناحیه ماوراءبنفش تا آبی گسترده شده است، به همین علت از سایر طیف‌ها قوی‌تر است. اما نواحی سبز و قرمز که در موارد خاص قابل مشاهده هستند در اثر وجود نقص‌های سطحی و اتمی از جمله تهی‌جایی‌های اکسیژن و روی انتشار می‌یابند و معمولاً شدت بسیار کمی دارند. وجود این طول موج‌های انتشار بر اساس نحوه‌ی تهیه نمونه و کنترل عوامل موثر، در مواردی بسیار محدود قابل رویت می‌باشند [۱۹، ۲۰]. در طرح‌واره‌ی شکل ۸-الف مکانیزم کلی طیف نشری لومینسانس و در طرح‌واره‌ی شکل ۸-ب نواحی مربوط به گذارهای مرئی اکسیدروی نمایش داده شده است. در این شکل عوامل موثر بر شکل‌گیری سطوح انرژی مربوط به گذارهای رنگی با رنگ مربوط به هر گذار مشخص شده است که در نتیجه‌ی تهی‌جایی‌های اکسیژن (V_o) و روی (V_{Zn}) و عنصر روی درون شبکه‌ای (Zn_i) می‌باشد [۲۱].



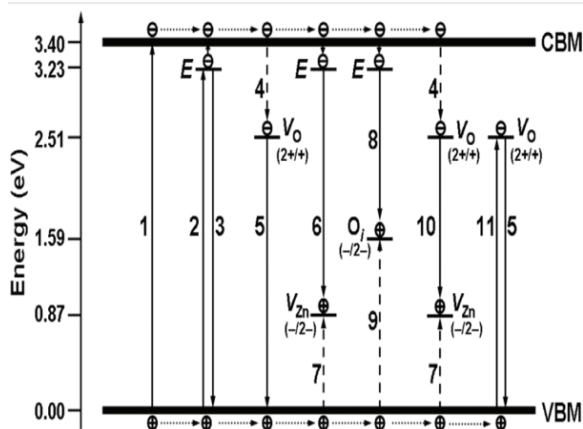
شکل ۸- (ب)



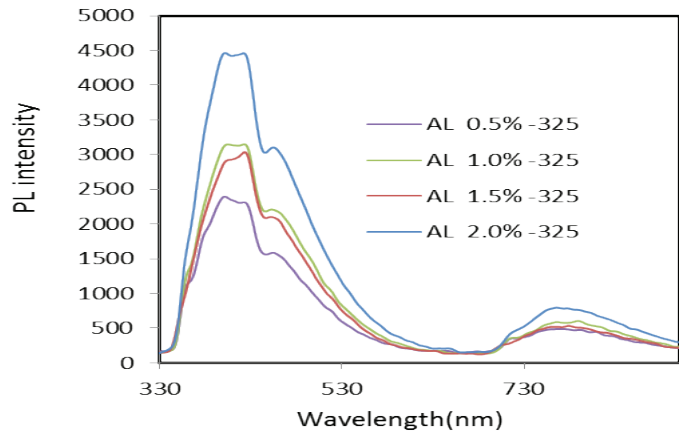
شکل ۸- (الف)



شکل ۹-الف طیف لومینسانس نمونه‌های تهیه شده اکسیدروی در حضور درصدهای مختلف ناخالصی آلومینیوم را نشان می‌دهد. بر اساس طیف جذبی ارائه شده در بخش قبل و محاسبه گاف انرژی نمونه‌های سنتز شده، طول موج تحریک لومینسانس در محدوده‌ی حداقل گاف انرژی یعنی ۳۲۵ نانومتر قرار داده شده است. در شکل ۹-ب نحوه‌ی قرارگیری ترازهای انرژی و عوامل موثر بر آن نشان داده شده است [۲۲].



شکل ۹- (ب)



شکل ۹- (الف)

مطابق شکل ۹-الف مشاهده می‌شود که کلیه نمونه‌های تهیه شده در حوالی ۴۰۰ نانومتر دارای نثری آبی هستند که نشان‌دهنده انرژی معادل ۳/۱ الکترون - ولت است. از طرفی مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت، شدت نشرافزایش یافته و پهنای طیف کوچک می‌شود که نشان از نازک تر شدن تراز انرژی در نوار ظرفیت و رسانش دارد [۲۳]. این مورد در اثر افزایش تعداد حامل‌های بار اتفاق می‌افتد. با بزرگ‌نمایی تصویر در ناحیه مذکور مشخص می‌شود که همه‌ی نمونه‌ها در این ناحیه دارای دو قله هستند که با افزایش میزان ناخالصی و افزایش شدت قابل تفکیک می‌شوند. نکته‌ی مهم دیگر انتقال به سوی سرخ (redshift) شدت نمونه‌ها با افزایش غلظت است که برای نمونه حاوی ۰/۵٪ وزن اتمی ناخالصی آلومینیوم، قله اول در طول موج ۳۸۶ نانومتر قرار دارد و با افزایش غلظت تا ۲٪ وزن اتمی این قله به نزدیکی ۴۰۰ نانومتر جابه‌جا می‌شود که این جابه‌جایی نشان‌دهنده کاهش گاف انرژی معادل این طول موج‌ها از ۳/۲۲ الکترون - ولت تا ۳/۱ الکترون - ولت می‌باشد. اما در همه‌ی نمونه‌ها قله‌ی دیگری در حوالی ۴۵۰ تا ۴۶۰ نانومتر معادل با انرژی ۲/۷ الکترون - ولت قرار دارد که مطابق شکل ۹-ب مربوط به تهی‌جایی اکسیژن (V_o) می‌باشد که به علت تعداد کم این تهی‌جایی‌ها شدت این طیف کوچک شده است [۲۴]. ناحیه‌ی دیگر اما مربوط به گذارهای قرمز است که در نتیجه‌ی اتم روی درون شبکه‌های (Zn_i) با انرژی معادل ۱/۶ تا ۱/۷ الکترون - ولت در طول موج ۷۵۰ تا ۷۶۰ نانومتر اتفاق می‌افتد [۲۴-۲۰] که در شکل ۸-الف و ب نمایش داده شده است.

۴- نتیجه‌گیری

- با توجه به بررسی طیف جذبی اندازه نانوذرات اکسیدروی موجود در محلول بین ۳ تا ۴ نانومتر اندازه‌گیری شد که طبق رابطه براس با افزایش گاف انرژی سایز ذرات کاهش می‌یابد و سل پایدار با غلظت بیشتر ناخالصی آلومینیوم دارای گاف انرژی کوچکتر و ذرات

