

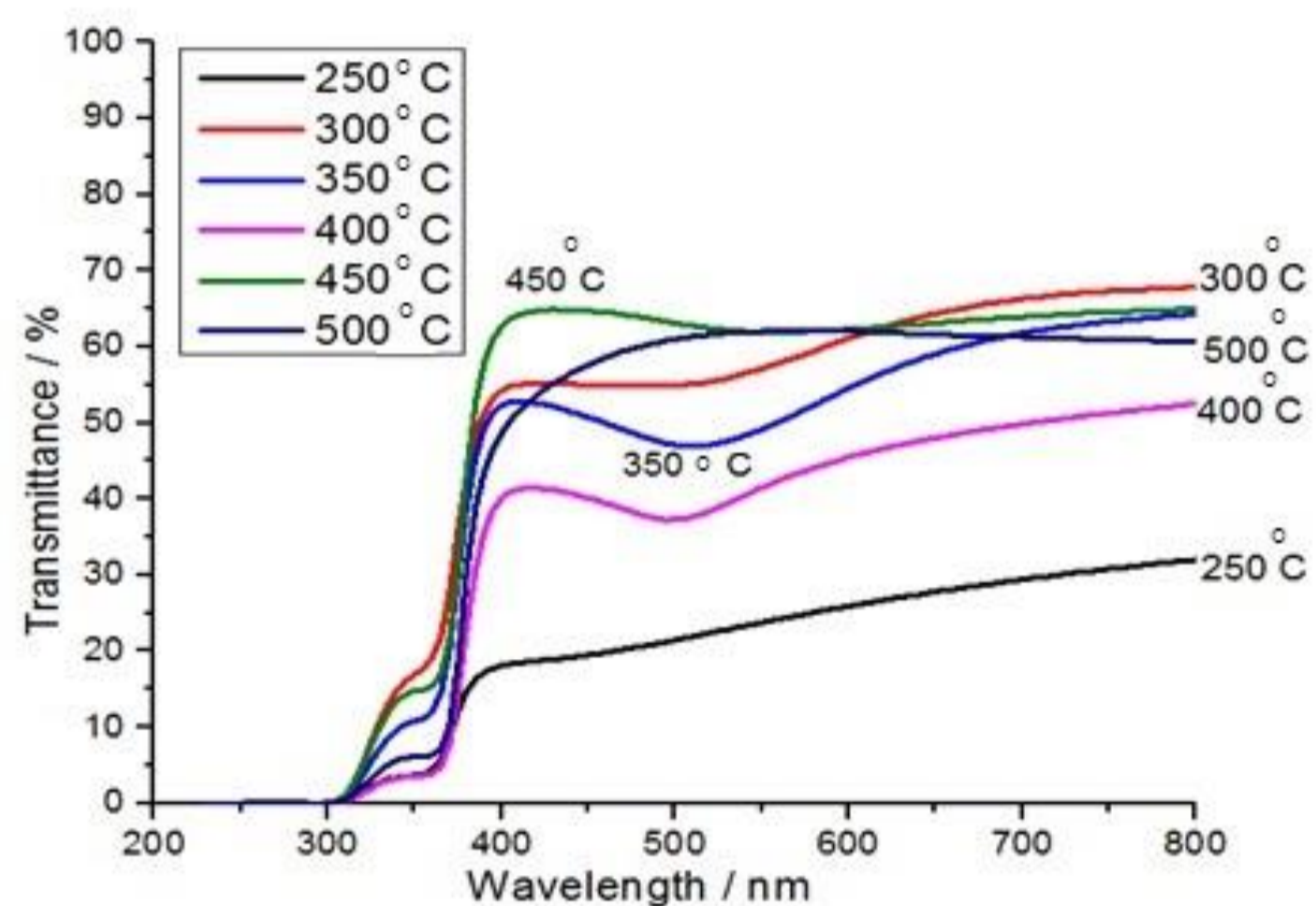
تأثیر دمای زیر لایه بر خواص ساختاری و نوری نانوکامپوزیت Ag:ZnO

نادر مهدی زاده^۱، مریم رزاق زاده^۲

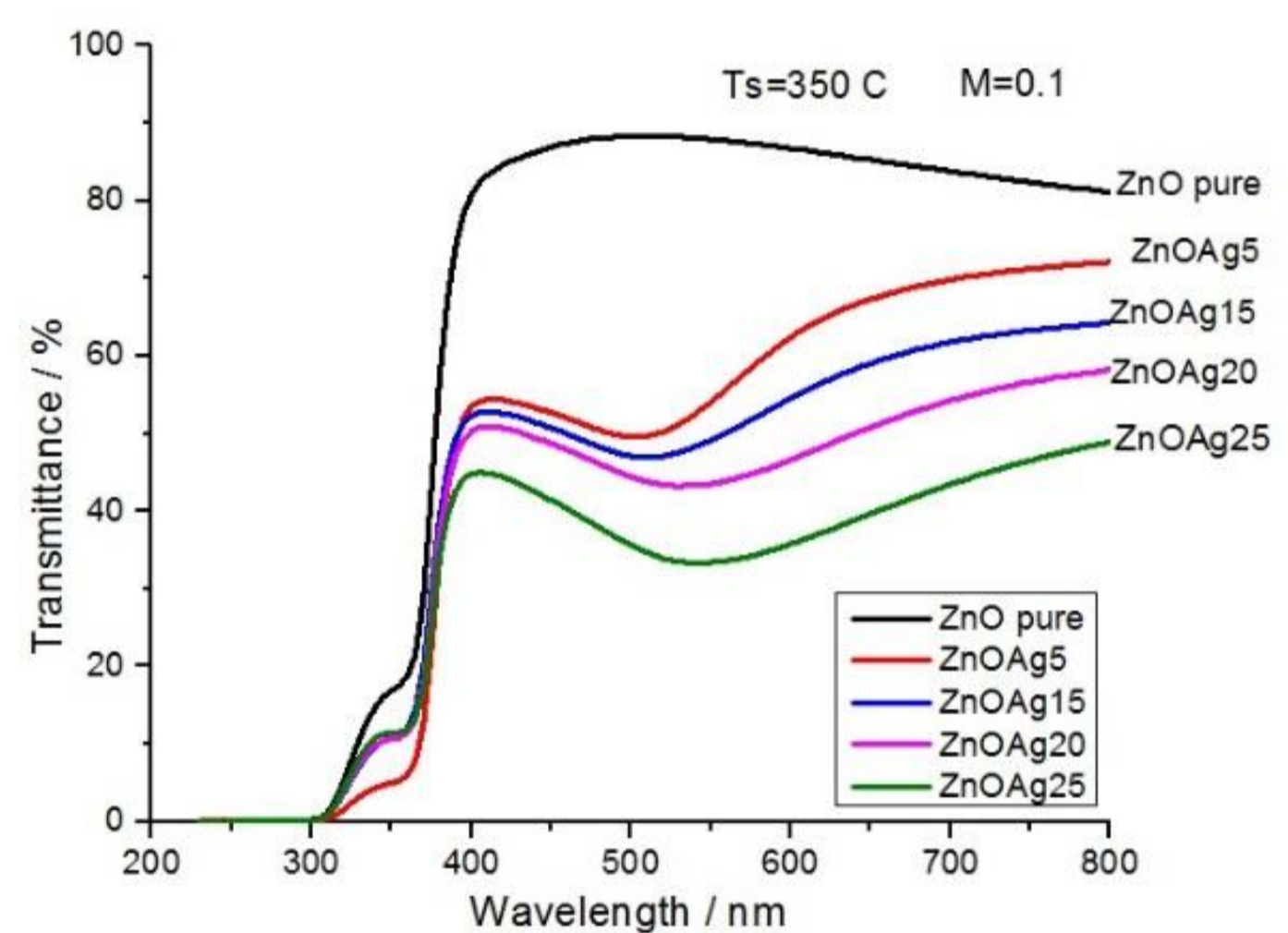
^۱. گروه فیزیک، واحد سبزوار، دانشگاه آزاد اسلامی، سبزوار، ایران

^۲. گروه فیزیک، واحد مشهد، دانشگاه آزاد اسلامی، مشهد، ایران

mahdizadeh@iaus.ac.ir



شکل ۲. طیف های انتقال نوری لایه های Ag:ZnO با ۱۵٪ نقره، در دمای ۰.۱ مولاریته، و برای دماهای مختلف زیر لایه.



شکل ۳. طیف انتقال نوری ZnO خالص و لایه های Ag:ZnO حاوی غلظت های مختلف نقره، در مورد مولاریته ۰.۱ و دمای زیر لایه 350°C است.

در شکل ۲ طیف OT با درصد ۱۵٪ Ag-دوپ شده ZnO در مقابل طول موج (nm) برای دمای مختلف زیر لایه، با مولاریته ۰.۱/ رسم شده است. زیرا حداقل انتقال در Ag:ZnO نانوکامپوزیت با این درصد نانوذرات نقره مشاهده می شود. از آنجایی که حداقل گذر در 400°C (به جز 250°C که در ادامه توضیح خواهیم داد) و حداکثر آن در 450°C برای طول موج ۴۰۰ nm، ۶۲ درصد انتقال) و 300°C است. (برای طول موج 540 nm، عبور ۶۸٪)، بنابراین، می توان T_s را به عنوان یک پارامتر برای کنترل خواص مطلوب در نانوکامپوزیت ها پیشنهاد کرد.

طول موج جذب پلاسمون در مقایسه با دمای زیر لایه افزایش می یابد، در نتیجه منجر به حداقل انتشار مربوط به تشدید پلاسمون سطحی می شود. در دماهای 250°C و 500°C هیچ حداقلی برای تشدید پلاسمون سطحی وجود ندارد که می تواند به دلیل عدم تجزیه حرارتی در 250°C و تجزیه نقره قبل از رسیدن به زیر لایه در دمای 500°C باشد. در این دو دما رنگ نمونه ها متفاوت می شود، در دو دمای ذکر شده یعنی 250°C رنگ نمونه نقره ای و در 500°C شفاف بود که می تواند نشان دهنده عدم وجود نانوذرات نقره باشد.

از شکل ۲ برای تمام مقادیر دماهای در نظر گرفته شده، یک لبه باند تیز عبور دیده شده است که مربوط به انرژی شکاف باند است. برای طول موج های کمتر از 400 nm، شیب انتقال بسیار سریع تغییر کرده است، که رژیم پیش اشباع است. برای طول موج های بالاتر از 400 nm، شیب منحنی ها بسیار کمتر و تقریباً ثابت می شود. با این حال، در مولاریته کمتر به جز اکسید روی خالص، در رژیم اشباع افزایش طول موج های بالاتر از 520 nm را مشاهده می کنیم. افزایش ۵ درصد نقره باعث کاهش ۲۰ درصد OT می شود، اما در مولاریته پایین حدود ۱۰ درصد کاهش می یابد که در شکل ها نشان داده نشده است. در هر دو مورد SPR نانوذرات نقره باعث جذب بیشتر نور به ویژه در محدوده مرئی می شود.

افزایش دما باعث تغییر غلظت الکترون ها می شود و در نتیجه شاهد یک جابجایی قرمز در پیک های جذب در نانوذرات نقره و همچنین گسترش تشدید پلاسمون سطحی بودیم. همچنین منجر به حداقل انتشار مربوط به تشدید تشدید پلاسمون سطحی شده است. افزایش دما منجر به افزایش سرعت پراکندگی الکترون-فونون می شود که مکانیسم غالب تشدید پلاسمون سطحی در نانوذرات نقره است.

شکل ۳ به عنوان معیار آزمایش ما ترسیم شده است که طیف های انتقال نوری لایه های خالص ZnO و Ag:ZnO را با درصد های مختلف فلز نقره نشان می دهد. در اینجا مولاریته و دمای زیر لایه به ترتیب ۰.۱/ و 350°C و لبه نوار روی اکسید خالص ۳۸۰ نانومتر است، توضیح بیشتر در مرجع [8-9] آمده است.

نتیجه گیری

در این مقاله، با استفاده از SPT، تأثیر دمای زیر لایه و همچنین غلظت نقره بر روی لایه های نازک اپتیکی، مورفولوژیکی و ساختاری ZnO بررسی شد. با افزایش مقدار فلز نقره، جذب نوری افزایش یافت. طول موج جذب پلاسمون تحت تأثیر دمای زیر لایه قرار می گیرد، به طوری که افزایش دمای زیر لایه منجر به انتشار حداقل حداقل شده است که به تشدید پلاسمون سطحی مربوط می شود. با افزایش T_s اندازه ریزساختارهای تشکیل شده در سطح نمونه ها بزرگتر شده است. تمام لایه های فلز نقره-روی اکسید بسیار کریستالی هستند و از فازهای مخلوط اکسید روی و فلز نقره تشکیل شده اند که دوپینگ اکسید روی با نقره را برای بهبود ویژگی های ریزساختار در دمای بهینه زیر لایه ارائه می دهد.

در نظر گرفتن پارامتر دمای زیر لایه در معادلات توصیف کننده در چارچوب یک مدل نظری جامع و مقایسه آن با کار حاضر نیاز به مطالعه بیشتری دارد.

این مطالعه با هدف توسعه دانش ما در مورد لایه نازک نانوکامپوزیت Ag:ZnO بر اساس تکنیک اسپری پیرولیز، که بر روی زیر لایه شیشه ای در دماهای مختلف قرار گرفته بود، انجام شد. اثر غلظت دوپینگ نقره (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد) و دمای زیر لایه (۲۰۰°C تا ۵۰۰°C) بر خواص ساختاری، مورفولوژیکی و نوری فیلم Ag:ZnO بررسی شده است. طیف پراش اشعه ایکس در دمای ۴۵۰°C نشان می دهد که طبیعت چند کریستالی دارای ساختار بلوری شش ضلعی است. مشاهده شد، طول موج جذب پلاسمون تحت تأثیر دمای زیر لایه است. افزایش دما منجر به حداقل انتشار مربوط به تشدید، پهن شدن و همچنین تغییر محسوس قرمز تشدید پلاسمون سطحی در نانوذرات نقره شده است. واژه های کلیدی: نانوکامپوزیت Ag:ZnO، اثر دمای زیر لایه؛ تشدید پلاسمون سطحی؛ پراش اشعه ایکس؛ خواص مورفولوژیکی و نوری؛ تصاویر FESEM؛ تکنیک اسپری پیرولیز.

مقدمه

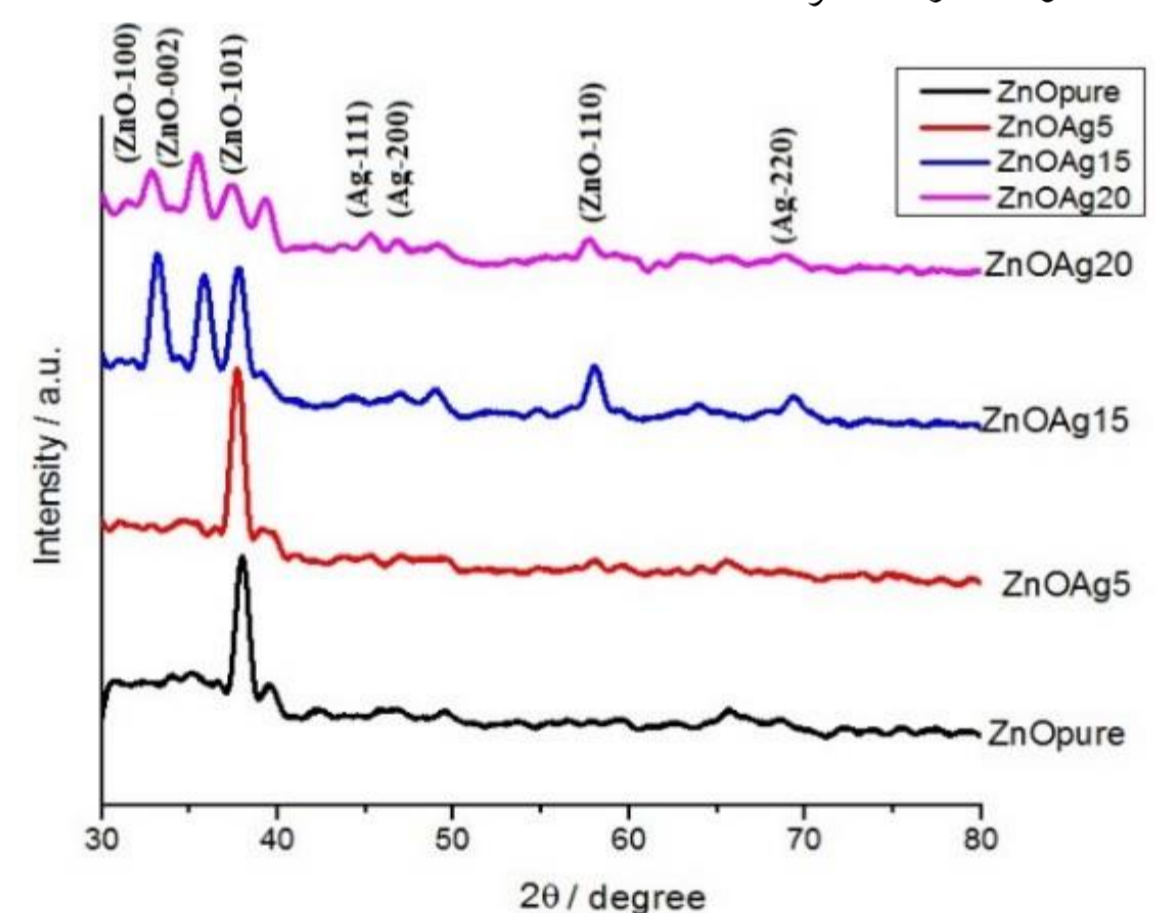
نانوکامپوزیت ها موادی مهم هستند که در دستگاه های با تکنولوژی بالا به کار می روند. اهمیت آنها به خاطر تنظیم خواص نوری، الکتریکی، مغناطیسی، مکانیکی و همچنین فعالیت کاتالیزوری است. این تنظیم پذیری با مقایسه خواص ماده خالص با ماده ای دارای درصدی از ناخالصی، میسر می شود. لایه های نازک نانوکامپوزیت در سلول های خورشیدی، حسگرهای گاز، دیودهای ساطع کننده نور و در کاربردهای پزشکی استفاده می شوند [1]. برخی از روش های مختلف مانند کاشت یون، تبخیر حرارتی در خلأ، شیمیایی، الکتروشیمیایی و سنتز سل-ژل برای ساخت لایه های نازک نانوکامپوزیت پیشنهاد شده اند. علاوه بر این، برخی از روش های ترکیبی مانند پاشش با مدار مستقیم پالس، پالس لیزری و غیره استفاده شده اند [2]. نانوذرات نقره قوی ترین تشدید پلاسمون سطحی (SPR) را به نمایش می گذارند، بنابراین، برای بسیاری از کاربردها پیشنهاد می شود. اکسید روی (ZnO) متعلق به ترکیبات نوع II-VI است و یک ماده نیمه رسانای معدنی است. دارای برخی خواص مطلوب مانند شفافیت خوب، شکاف باند وسیع (حدود ۳/۳۷ ولت)، بهره نوری بالا، رسانایی نوع n، استحکام پیوند بالا، نورتابی قوی، و تحرک الکترون بالا و همچنین انرژی تحریک بالا است. در اینجا، لایه های نازک Ag:ZnO نانوکامپوزیت با استفاده از SPT با موفقیت تهیه شده اند که در مقایسه با سایر تکنیک ها هزینه اش کمتر، استفاده از آن آسان و ایمن است [3]. هدف اصلی این مقاله، بررسی اثر دمای زیر لایه (250-500°C) و غلظت دوپینگ نقره (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد) بر خواص نوری، ساختاری و مورفولوژی سطح Ag:ZnO است. چنین کاری با استفاده از این تکنیک ولی بررسی عملکرد فوتوالکتروشیمیایی Ag:ZnO توسط تاروال و پاتیل انجام شده است. همچنین، انرژی شکاف باند نوری، جذب نوری و انتقال فیلم Ag:ZnO مطالعه شده است. با این وجود، اثر دمای زیر لایه بر گذر نوری و توزیع ارتفاع نقطه ای Ag:ZnO در آن کار گزارش نشده است [4]. لذا در این مطالعه اثر دمای زیر لایه و همچنین غلظت نقره بررسی شده است. مختصری از روش آزمایش در بخش دوم آمده است. در بخش سوم پراش اشعه ایکس ارائه شده است. بخش چهارم به مطالعه نوری اختصاص دارد. بخش پایانی به نتیجه گیری اختصاص یافته است.

روش آزمایش

سنتز نانوذرات Ag:ZnO به روش زیر انجام شد: لایه های نازک اکسید روی خالص و نانوکامپوزیت Ag:ZnO بر روی شیشه هایی با ابعاد ۷۶/۲*۲۵/۴ میلی متر و ضخامت حدود ۱.۲ میلی متر قرار گرفتند. قبل از آن زیر لایه های شیشه به روش اولتراسونیک، توسط دستگاه اولتراسونیک که حاوی مقداری استون بود، تمیز شدند. همچنین با استفاده از جریان هوای فشرده تمیز و خشک می شود و در نهایت با دستمال اپتیکال به طور ویژه تمیز و برای دوپینگ آماده می شوند. سپس مقدار معینی (۱.۵ میلی مول) پودر سفید استات روی (توماس بیگر، ۹۹.۱٪) با فرمول شیمیایی $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ و Zn (۴۰ سی سی آب دو بار مقطر به مدت چند دقیقه (۲۰ دقیقه) توسط همزن مغناطیسی حل شد تا تمام پودر به طور کامل حل شود. پس از آن درصد های مختلف ناخالصی (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد) مقادیر داده شده نیترات نقره با فرمول شیمیایی $AgNO_3$ به محلول اضافه شده است. در نهایت، با استفاده از SPT، محلول به دست آمده بر روی زیر لایه رسوب کرد. پس از تبخیر و تجزیه حرارتی لایه های نازک اسپری، مقداری قطرات ایجاد شدند. سنتز در پارامترهای رسوب بهینه مانند حجم محلول (40cc)، سرعت پاشش (10cc/min) و فاصله نازل تا زیر لایه، ۳۵ سانتی متر، فشار گاز حامل ۲ بار انجام شد.

پراش اشعه ایکس

در این آزمایش نقره با موفقیت در نانوذرات ZnO دوپ شده است تا خواص کریستالی، مورفولوژی و خواص ریزساختاری فیلم Ag:ZnO بررسی کنیم. برای شناسایی هر فاز احتمالی تشکیل شده، نمونه ها با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل XMD-300-Unisantis ساخت سوئیس بررسی شده اند. هر نمونه در محدوده ۳۰ تا ۸۰ درجه از زاویه (2θ) درجه اسکن شده است. سرعت شمارش حدود یک درجه در دقیقه بود و به طور مداوم برای درصد های مختلف ناخالصی انجام می شد. در شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس یک نمونه اکسید روی خالص و کامپوزیت های Ag:ZnO تهیه شده توسط محلول هایی حاوی ۵، ۱۵ و ۲۰ درصد نقره نشان داده شده است.



شکل ۱. الگوهای پراش اشعه ایکس از لایه های نازک ZnO دوپ شده با Ag برای مورد، ZnO خالص (سیاه) و درصد های مختلف نقره. ZnOAg5 (قرمز)، ZnOAg15 (آبی)، ZnOAg20 (بنفش).

همانطور که از شکل ۱ مشاهده می شود. موقعیت ها (در زاویه) (که با طول موج ها مطابقت دارد) و شدت الگوی Ag:ZnO آنها با الگوی اصلی (منحنی سیاه) مطابقت دارد و همان چیزی است که در مرجع گزارش شده است. (تروال و همکاران، ۲۰۱۲). الگوی پراش اشعه ایکس در دمای ثابت 350°C رسم شده است. پیک های پراش (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) برای Ag هستند که به مقادیر 2θ، به ترتیب ۴۵، ۶۹.۹ و ۶۸.۷ درجه اشاره می کنند. آنها با کارت JCPDS شماره ۰۷۱۷-۲۹ مطابقت دارند. این نتیجه مانند انواع نتایج قبلی است [5,6].

داده های پراش اشعه ایکس در شکل ۱ نیز با کارت های پراش ترکیبات Ag₂O و AgO مقایسه شد. نتایج نشان می دهد که هیچ پیک نامطلوب اکسید نقره در نمونه های تهیه شده وجود ندارد. همچنین پیک های موجود با پیک های مربوط به نیترات نقره و استات روی (پیش سازهای مورد استفاده) مطابقت نداشتند که نشان دهنده تشکیل نانوکامپوزیت های نقره و اکسید روی است.

مطالعات نوری

تأثیر پارامتر غلظت نقره و دمای زیر لایه بر پاسخ نوری. طیف های انتقال نمونه ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل T80-PG تهیه و در محدوده ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر به دست آمده اند. تداخل نور در مرز بین لایه نانو و زیر لایه آن دلیل تشکیل طیف انتقال نوری است [7] که در زیر نشان داده شده است.

References

- [1] A. S. Hassanien and I. Sharma; "Dielectric properties, Optoelectrical parameters and electronic polarizability of thermally evaporated a-Pb-Se-Ge thin films", *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 10.1016/j.physb.2021.413330, (2022)
- [2] N. L. Tarwal, R. S. Devan, Y. R. Ma, R. S. Patil, M. M. Karanjkar, P. S. Patil; "Spray deposited localized surface plasmonic Au-ZnO NCs for solar cell application" *Electrochimica Acta* 72 32– 39. (2012)
- [3] L. Xu, G. Zheng, Y. Liu, J. Su, W. Kuang, W. Rao; "The optical properties of Ag/ZnO NC thin films with different thickness", *International journal for light and electron, Optics*. (2017)
- [4] P. Yang, and K. N. Lio; "Finite-difference time domain method for light scattering by small ice crystals in three-dimensional space". *Journal of the Optical Society of America, Image Science and Vision*, 13(10) 2072-2085. (1996)
- [5] O. A. Yeshchenko, I. S. Bondarchuk, V. S., Gurin, I. M. Dmitruk, A. V. Kotko; "Temperature dependence of the surface plasmon resonance in gold NPs", *Surface Science*, 608 275–28. (2013)
- [6] N. L. Tarwal, and P. S. Patil; "Enhanced photoelectrochemical performance of Ag-ZnO thin films synthesized by spray pyrolysis technique", *Electrochimica Acta*, 56 6510– 6516. (2011)
- [7] Y.M. Lu, C.M. Chang, S.I. Tsai, T.S. Wey, *Thin Solid Films* 56 447. (2004)
- [8] M. Razaghzade, M.S. Hadavi, "Effect of Ag doping concentration on structural and optical properties of Ag-ZnO nanocomposite thin films", Annual Iranian Physics Conference, (2014) 1060-1064
- [9] N. Mahdizadeh, M. Razaghzadeh, A. Haghpeima, B. Haghghi, "Effect of substrate temperature on structural and optical properties of Ag:ZnO nanocomposites" *Optical Materials*, Elsevier, (2024).