



ساخت آشکارساز نوری با استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم

محمدی نوری، مهدیه؛ عبدی، یاسر؛ ارضی، عزت اله

دانشکده فیزیک دانشگاه تهران، انتهای خیابان کارگر شمالی، تهران

چکیده

در این تحقیق خواص اپتیکی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم برای ساخت یک آشکارساز نوری مورد مطالعه قرار گرفت و تأثیر قرارگیری اکسید گرافن و نقاط کوانتومی سولفید کادمیم در کنار نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم بر پاسخ نوری آن بررسی شد. در نهایت این نتیجه به دست آمد که هرچند نمونه‌های اکسید گرافن و نقاط کوانتومی Cds حساسیت کمتری نسبت به TiO_2 دارند، کاهش نرخ بازترکیب الکترون‌ها و حفره‌ها و کاهش گاف انرژی TiO_2 در این دو نمونه سبب شده تا پاسخ دهی، بازده کوانتومی و بهره خارجی مقادیر بیشتری داشته باشد.

Fabrication of a photo-detector using titanium dioxide nanoparticle

Mohammadi Nouri, Mahdieh; Abdi, Yaser; Arzi, Ezatollah

Department of Physics, University of Tehran, Tehran,

Abstract

In this study optical properties of titanium dioxide nanoparticles for fabricating a photodetector were investigated and the effect of graphene oxide and cadmium sulfide nanoparticles was examined. It was shown that although the sensitivity of TiO_2 is higher compared to the others, but due to a reduction in the rate of electron-hole recombination and the band gap of TiO_2 , respectively, quantum efficiency and gain are higher in comparison to the other devices which are TiO_2 -based.

Pacs No. 85.60.Gz, 61.46.Df, 73.22.-f, 7867.Bf, 81.07.-b

مقدمه

در دهه‌های اخیر نانو ساختارها به خاطر خصوصیت‌های منحصر به فرد، از جمله ساختار ویژه‌ای که دارند در زمینه‌های اپتیک، الکترونیک، مغناطیس و شیمی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. در میان نانو ساختارها از جمله، نانو لوله‌ها، نانو سیم‌ها، نانو ذرات و نانو کره‌ها، نانو ذرات به این علت که خواصشان تابع اندازه آن‌ها است بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱]. در این بین نانو ذرات TiO_2 به دلیل استفاده‌های فراوانی که در فناوری دارند - کاربردهای فوتوکاتالیستی، سلول‌های خورشیدی فوتوشیمیایی و ادوات اپتوالکترونیکی و کاربردهای دیگر - مورد توجه و کاوش زیادی قرار گرفته‌اند [۲]. خواص نانو ذرات TiO_2 تابعی از ساختار

بلوری، اندازه ذرات و مورفولوژی آن است و بنابراین به شدت به روش ساخت وابسته است. TiO_2 در سه شکل بلوری آناتاز، روتایل و بروکایت وجود دارد [۳].

بسیاری از کاربردهای نانو ذرات TiO_2 به خواص اپتیکی آن وابسته است، هرچند استفاده مؤثر از این ماده به دلیل گاف بزرگ انرژی آن محدود شده است. گاف انرژی توده‌ای TiO_2 در ناحیه UV قرار دارد [۴] و با کاهش اندازه ماده، این گاف بزرگ‌تر می‌شود [۵]. بنابراین برای افزایش کارایی نانو ذرات TiO_2 باید ناحیه پاسخ آن را از فرابنفش به مرئی انتقال داد. از جمله روش‌هایی که می‌توان توسط آن این انتقال را انجام داد، افزودن ناخالصی به TiO_2 و یا ساخت آن با ترکیبات آلی و غیر آلی



دست آمده از صافی عبور داده شد و با محلول HCl و آب DI با نسبت ۱ به ۱۰ سه مرتبه شسته شد تا ناخالصی‌های نمکی آن زدوده شود. ماده قهوه‌ای رنگ به دست آمده در دمای °C ۶۰ به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. در نهایت پودر اکسید گرافیت خاکستری رنگی به دست آمد.

برای به دست آوردن صفحات اکسید گرافن، این پودر در آب DI به کمک هم‌زن مغناطیسی کاملاً حل گردید و بعد به کمک حمام فراصوت صفحات اکسید گرافیت از یکدیگر جدا شدند. بعد از حدود ۳ ساعت قرارگیری در حمام فراصوت، محلول برای یک روز در مکانی بی حرکت قرار داده شد تا صفحات اکسید گرافن بر روی آن قرار گیرند. سپس این صفحات به روی الکترودهای ساخته شده انتقال داده شد؛ نانو ذرات TiO_2 به روش لایه نشانی بخار شیمیایی بر روی آن لایه نشانی شده و سپس نمونه به مدت ۹ ساعت تحت تابش UV قرار گرفت تا اکسید گرافن به اکسید گرافن احیا شده^۱ تبدیل شود.

در نمونه سوم نقاط کوانتومی سولفید کادمیم (CdS) به روش لایه نشانی حمام شیمیایی (CBD) بر روی نانو ذرات TiO_2 که در نمونه اول تهیه شده بود قرار داده شد. به این ترتیب که ابتدا ۳/۳۸ گرم $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ با ۲۵ میلی‌لیتر اتانول مخلوط شد و به مدت ده دقیقه درون حمام فراصوت قرار گرفت تا مخلوط یکنواختی از $Cd(NO_3)_2$ به دست آید. سپس ۳/۰۲ گرم $Na_2S \cdot 9H_2O$ با ۱۲/۵ میلی‌لیتر متانول و ۱۲/۵ میلی‌لیتر آب دو بار یونیزه مخلوط شد و این مخلوط به منظور یکنواخت شدن ده دقیقه درون حمام فراصوت قرار گرفت و پس از آن Na_2S به صورت مخلوط یکنواخت در آمد. پس از تهیه مخلوط‌های مورد نظر نمونه به مدت پنج دقیقه درون $Cd(NO_3)_2$ قرار گرفت. پس از شستشو با اتانول و خشک کردن، نمونه به مدت ۵ دقیقه درون Na_2S قرار داده شد. سپس با آب شسته و خشک شد. این فرآیند سه مرتبه تکرار شد تا نقاط کوانتومی CdS روی نمونه قرار گیرند.

است [۴]. مشخص شده است زمانی که اتم‌های کربن گرافن در کنار نانو ذرات TiO_2 قرار می‌گیرند، مانند ناخالصی عمل کرده و موجب کاهش گاف انرژی آن می‌شوند [6] و با کاهش نرخ بازترکیب الکترون و حفره خاصیت فوتوکاتالیستی آن را بهبود می‌بخشند [7]. از طرفی اضافه کردن نیم رسانای سولفید کادمیم موجب افزایش جذب در ناحیه مرئی و همچنین افزایش فوتو جریان TiO_2 می‌شود [8].

در این تحقیق پاسخ اپتیکی نانو ذرات TiO_2 ، به علاوه تأثیر قرارگیری اکسید گرافن و نقاط کوانتومی سولفید کادمیم در کنار نانو ذرات TiO_2 مورد بررسی قرار گرفته است.

روشهای آزمایش

برای انجام این تحقیق سه نمونه ساخته شد. در هر سه نمونه الکترودهای فلزی از جنس کروم وجود دارد. این الکترودها از فوتولیتوگرافی کروم که با روش لایه نشانی بخار فیزیکی (PVD) گرمایی بر روی شیشه پاکسازی شده به روش RCA قرار گرفته است، به دست آمده اند. نمونه اول از قرارگیری نانو ذرات اکسید تیتانیوم بر روی الکترودها به روش لایه نشانی بخار شیمیایی (CVD) تهیه شد. در روش CVD مواد اولیه $TiCl_4$ و O_2 در دمای °C ۲۶۵ با هم ترکیب شده و پس از انجام واکنش نانو ذرات TiO_2 بر روی الکترودها لایه نشانی می‌شوند.

در نمونه دوم پودر اکسید گرافیت با روش بهبود یافته هامرز تولید شد. در ابتدا ۲ گرم پودر گرافیت به ۴۶ میلی‌لیتر H_2SO_4 اضافه شد و بعد از آن یک گرم $NaNO_3$ به مخلوط اضافه گردید و به مدت ۱۰ دقیقه در حمام یخ هم زده شد، سپس ۶ گرم $KMnO_4$ به تدریج به مخلوط اضافه شده و از آنجایی که این واکنش گرمازا است به کمک حمام یخ دما زیر °C ۲۰ نگه داشته شد. در ادامه دمای محلول به دست آمده به مدت ۳۰ دقیقه به کمک حمام یخ و گرم‌کن الکتریکی در طول فرآیند اکسید شدن در دمای ثابت °C ۳۵ نگهداری شد. سپس ۲۲ ml آب دو بار یونیزه (DI) به آرامی اضافه و دمای محلول تا °C ۹۸ بالا رفت و محلول ۱۵ دقیقه در این دما قرار گرفت. واکنش با اضافه کردن ۲۸۰ میلی‌لیتر آب DI و ۲۰ میلی‌لیتر H_2O_2 ادامه یافت. مخلوط به

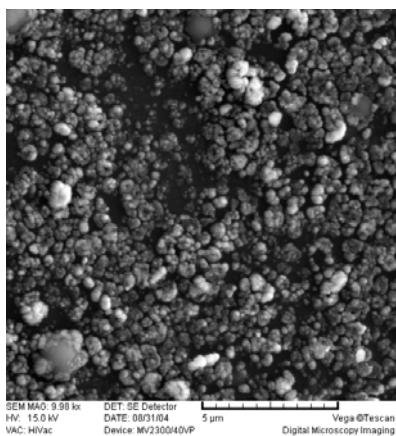
¹ Reduced Graphene Oxide (RGO)

در جدول ۱ حساسیت (S)، پاسخدهی (R_{λ})، بازده کوانتومی (Q.E.) و بهره خارجی (G) این سه آشکارساز آورده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود حساسیت نمونه ساخته شده از TiO_2 از سایر نمونه‌ها بیشتر است. علت پاسخ دادن TiO_2 به نور مرئی با وجود اینکه گاف انرژی آن در ناحیه فرابنفش قرار دارد، انتقال غیر مستقیم الکترون‌ها (که در آن تکانه الکترون پایسته نمی‌ماند) به تراز رسانش است. با ازدیاد تخلخل و افزایش تعداد اتم‌های سطحی میزان جذب در نانوذرات افزایش می‌یابد [۱۱].

جدول ۱. ویژگی‌های آشکارسازهای تولید شده

نمونه	S	$R_{\lambda} * 10^{-6}$ (A/W)	Q.E. $* 10^{-6}$	$G * 10^{-2}$
TiO_2	۲/۶۷	۰/۶	۱/۱۴	۷/۶
RGO	۰/۱۹	۳/۷	۷/۱	۹/۴۷
$TiO_2 + CdS$	۱/۰۷	۴	۷/۶۷	۱۰/۲۴

تخلخل نانوذرات TiO_2 در تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی شکل ۳ نمایان است.



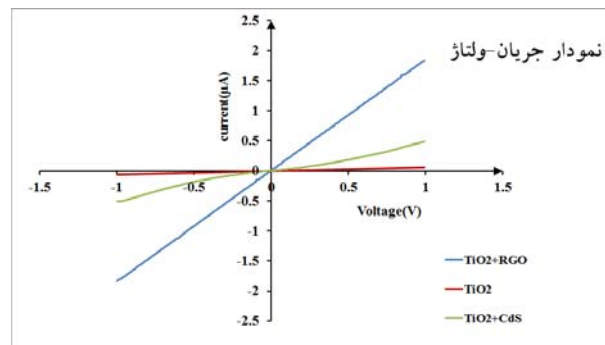
شکل ۳. تصویر SEM از نانوذرات TiO_2

در نمونه دوم به علت نواقص موجود در شبکه که در فرآیند احیا باقی مانده و همچنین اختلاف موجود میان تابع کار گرافن احیا شده و دی اکسید تیتانیوم، موجب به وجود آمدن سد پتانسیل بین آن دو شده که انتقال الکترون‌های برانگیخته بین آن دو را با مشکل

هر سه نمونه تحت تابش لیزر با توان ۸۰ mW و طول موج ۶۴۱ نانومتر قرار گرفت و نمودارهای جریان - ولتاژ و جریان - زمان سه نمونه فوق تحت تابش به دست آمد.

بررسی نتایج

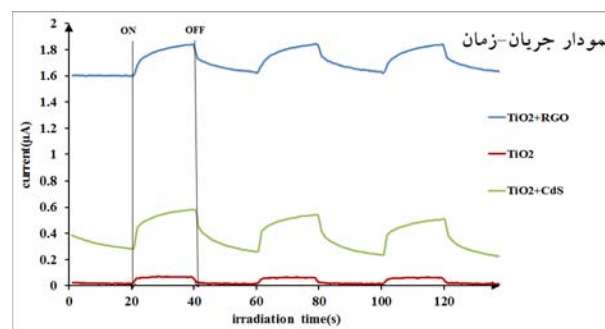
در شکل ۱ نمودار جریان - ولتاژ سه نمونه نشان داده شده است.



شکل ۱. نمودار جریان - ولتاژ برای سه نمونه تحت آزمایش

خطی بودن نمودار جریان - ولتاژ نمونه $TiO_2 + RGO$ حاکی از احیای موقت اکسید گرافن است که موجب از بین رفتن سد شاتکی بین کروم و گرافن شده است [۹]. در نمونه‌های دیگر بین کروم و TiO_2 به علت اختلاف تابع کار [۱۰] پیوند شاتکی ایجاد شده و سبب دیودی شدن نمودار جریان - ولتاژ می‌شود.

نمودار جریان بر حسب زمان نوردهی هر سه نمونه در شکل ۲ آمده است.



شکل ۲. نمودار جریان - زمان برای سه نمونه تحت تابش لیزر.

دلیل گذارهای بین ترازهای غیر مستقیم الکترون‌ها، حساسیت بالاتری مشاهده گردید.

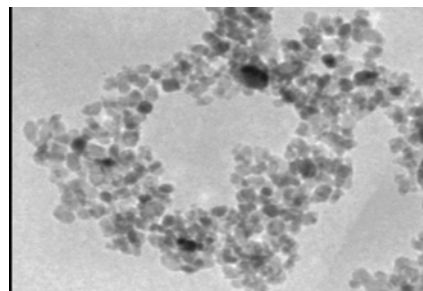
تصور می‌شد با اضافه کردن نقاط کوانتومی سولفید کادمیم پاسخ بهتری نسبت به TiO_2 خالص مشاهده شود، اما به علت ترازهای گسسته نقاط کوانتومی و تعداد گذارهای اندک، میزان حساسیت آن کم‌تر بود. به نظر می‌رسد استفاده از نانو ذرات سولفید کادمیم که طیف پیوسته‌ای داشته و تعداد برانگیختگی‌ها در آن‌ها می‌تواند بیشتر باشد برای بالاتر بردن حساسیت پیشنهاد مناسبی باشد.

در نمونه آخر (اکسیدگرافن) نواقص شبکه‌ای موجود که در فرآیند احیا باقی ماند، موجب گردید این نمونه کم‌ترین حساسیت را از خود نشان دهد. پیشنهاد می‌شود برای بازیابی بیشتر ساختار گرافن از چند فرآیند احیا استفاده شود تا نواقص شبکه‌ای به حداقل برسد. با این حال به دلیل کاهش نرخ بازترکیب الکترون‌ها و حفره‌ها و نیز کاهش گاف انرژی TiO_2 به نظر می‌رسد سایر ویژگی‌های دو آشکارساز دیگر نسبت به آشکارساز TiO_2 مناسب‌تر باشد.

مرجع‌ها

- [1] M. Archana, and P. Chauhan. "Structural and optical characterization of CdS/ TiO_2 nanocomposite" *Materials Characterization* **62**(4), (2011) 382-390.
- [2] V. V. Hoang, H. Zung, and N. H. B. Trong. "Structural properties of amorphous TiO_2 nanoparticles" *The European Physical Journal D* **44** (2007) 515-524.
- [3] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M. E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss and G. Oskam. "Phase-pure TiO_2 nanoparticles: anatase, brookite and rutile" *Nanotechnology* **19**(14), (2008) 145605.
- [4] X. Chen. "Titanium dioxide nanomaterials and their energy applications" *Chinese Journal of Catalysis* **30**(8), (2009) 839-851.
- [5] T. Trindade, P. O'Brien and NL, Pickett. "Nanocrystalline semiconductors: synthesis, properties, and perspectives." *Chemistry of Materials* **13**(11), (2001) 3843-3858.
- [6] X. Wang, Sh. Meng, X. Zhang and H. Wang. "Multi-type carbon doping of TiO_2 photocatalyst." *Chemical Physics Letters* **444**(4-6), (2007) 292-296.
- [7] R. Leary, and A. Westwood. "Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO_2 photocatalysis." *Carbon* **49**(3), (2011) 741-772.
- [8] H. Jia, H. Xu, Y. Hu, Y. Tang, L. Zhang. " TiO_2 /CdS core-shell nanorods films: Fabrication and dramatically enhanced photoelectrochemical properties." *Electrochemistry communications* **9**(3), (2007) 354-360.
- [9] A. Nourbakhsh, M. Cantoro, A. Hadipour, T. Vosch, M.H. Van Der Veen, M.M. Heyns, B.F. Sels, S. Gendt. "Modified, semiconducting graphene in contact with a metal: Characterization of the Schottky diode." *Applied physics letters* **97**(16), (2010) 163101-163103.

روبه‌رو می‌کند، و در نتیجه پاسخی مورد انتظار برای گرافن مشاهده نخواهد شد. شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو ذرات TiO_2 بر روی اکسید گرافن را نشان می‌دهد.



شکل ۴: تصویر TEM نانو ذرات TiO_2 بر روی اکسید گرافین

در نمونه سوم به علت اختلاف سطوح انرژی تراز رسانش سولفید کادمیم و دی اکسید تیتانیوم، الکترون‌های برانگیخته شده در سولفید کادمیم به تراز رسانش دی اکسید تیتانیوم رفته و در جریان شرکت می‌کنند. از آنجا که الکترون‌های سولفید کادمیم و دی اکسید تیتانیوم باهم در جریان شرکت دارند، جریان نسبت به نمونه TiO_2 بیشتر خواهد بود. با این وجود بر خلاف آن که انتظار می‌رفت پاسخ این نمونه به نور مرئی بهتر باشد، به دلیل گسسته بودن ترازهای انرژی نقاط کوانتومی سولفید کادمیم [۱۲] و تعداد کم برانگیختگی‌های ممکن، پاسخ این نمونه از نمونه TiO_2 کم‌تر است.

با وجود حساسیت کم‌تر نمونه‌های دوم و سوم نسبت به TiO_2 ، کاهش نرخ بازترکیب الکترون‌ها و حفره‌ها و کاهش گاف انرژی TiO_2 در این دو نمونه سبب شده تا سایر ویژگی‌های آن‌ها - مانند پاسخدهی، بازده کوانتومی و بهره خارجی - مقدار بیشتری را نشان دهد.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق خواص اپتیکی نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید، اکسید گرافن احیا شده با نانو ذرات TiO_2 و نقاط کوانتومی لایه‌نشانی شده بر روی نانو ذرات TiO_2 بررسی شد. در نانو ذرات TiO_2 به



مقاله نامه ششمین کنفرانس ملی خلاء ایران

دانشگاه شهید چمران اهواز

۱۶ و ۱۷ بهمن ماه ۱۳۹۲



- [10] M. Wang, and X. Wang. "P3HT/TiO₂ bulk-heterojunction solar cell sensitized by a perylene derivative." *Solar Energy Materials and Solar Cells* **91**(19), (2007) 1782-1787.
- [11] L. Braginsky and V. Shklover. "Light absorption in TiO₂ nanoparticles." *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics* **9**(1), (1999) 627-630.
- [12] A. P. Alivisatos. "Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots." *Science* **271**(5251), (1996) 933-937.