

تعیین انرژی نوار ممنوع نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم به روش کوبلکا- مونک و ارزیابی آشکارسازی نوری فرابنفش ساختار طلا/ دی‌اکسید تیتانیوم/ طلا

ساینا سیمرخ^۱ و مرجان رجبی^۲

۱. گروه فیزیک، دانشگاه الزهرا، تهران

۲. پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران

پست الکترونیکی: mrajabi@irost.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۰۴/۰۱؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۸/۰۴/۱۹)

چکیده

این مقاله به بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و آشکارسازی نوری فرابنفش نانومیله‌های روتایل دی‌اکسید تیتانیوم می‌پردازد. آرایه منظم از نانومیله‌های نسبتاً عمود دی‌اکسید تیتانیوم طی یک مرحله به روش هیدروترمال بر سطح پوشش رسانای شفاف دی‌اکسید قلع آلاینده با فلئوئور بر زیرلایه شیشه رشد داده شده است. بررسی ریخت‌شناسی و ساختار بلوری به ترتیب به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش پرتوی ایکس انجام شده است. اندازه‌گیری طیف نورتایی و طیف‌های عبور و انعکاس پخشی دو روش تجربی مورد استفاده برای تخمین انرژی نوار ممنوع نانوساختارها می‌باشند. طیف‌های نورتایی در دمای اتاق، با دو انرژی برانگیختگی ۴/۱۳ و ۳/۸۲ الکترون ولت اندازه‌گیری شده است. بر این اساس انرژی نوار ممنوع نمونه تقریباً برابر ۳/۰۴ الکترون ولت می‌باشد و هنگامی مشاهده می‌شود که نمونه با انرژی ۴/۱۳ الکترون ولت برانگیخته می‌شود. مقایسه روش‌های موجود گزارش شده برای تعیین انرژی نوار ممنوع با استفاده از طیف‌های عبور و انعکاس پخشی به روش کوبلکا-مونک نشان می‌دهد که بیشترین همخوانی با مقدار حاصل از طیف نورتایی هنگامی وجود دارد که از رابطه $[F(R)h\nu] = B(h\nu - E_g)^n$ استفاده می‌شود. در پایان عملکرد آشکارسازی نوری فرابنفش نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم در ساختار Au/TiO₂/Au تحت تابش ۳۶۵ nm با اندازه‌گیری کمیت‌های ضریب پاسخ، حساسیت، ثابت‌های زمانی افزایش و کاهش جریان ارزیابی و تحلیل شده است.

واژه‌های کلیدی: دی‌اکسید تیتانیوم، نورتایی، روش کوبلکا-مونک، آشکارساز نوری

۱. مقدمه

فوتوکاتالیستی (تولید هیدروژن و تجزیه آلاینده‌ها) برهم‌کنش نور و ماده، نخستین گام فرایندی است که بازده عملکرد قطعه را تعیین می‌کند [۱-۵]. در این برهم‌کنش انرژی نوار ممنوع مهم‌ترین مشخصه نیم‌رسانا است که امکان جذب نور توسط ماده و یا عبور از آن را تعیین می‌کند. انرژی نوار ممنوع را می‌توان به

دی‌اکسید تیتانیوم (TiO₂) ماده نیم‌رسانا با نوار انرژی ممنوع پهن می‌باشد که بواسطه زیست‌سازگاری در بسیاری از صنایع به عنوان ماده مؤثر فعال استفاده می‌شود. در اغلب موارد مانند سلول‌های خورشیدی، آشکارسازهای نوری و فرایندهای

است که با نسبت مقدار انعکاس نمونه مورد مطالعه به انعکاس نمونه استاندارد^۲ $(R_{\text{sample}} / R_{\text{standard}})$ برابر است بازتاب از یک نمونه استاندارد می‌باشد که بیشترین بازتاب را از خود نشان می‌دهد. در برخی از گزارش‌های موجود بدون در نظر گرفتن ماهیت ساختار نوار الکترونی از ترسیم بازتاب پخشی بر حسب طول موج و یا مستقیماً از برون‌یابی نمودار $F(R)$ بر حسب $h\nu$ به عنوان روش‌هایی برای محاسبه انرژی شکاف نوار ممنوع استفاده می‌شود [۹ و ۱۷]. در یک ماده کاملاً پراکننده ضریب جذب کوبلکا-مونک با 2α برابر می‌باشد. از این رو با فرض آن که ضریب پراکندگی (S) نسبت به طول موج کمی ثابت است، رابطه (۱) را می‌توان بر حسب تابع کوبلکا-مونک به صورت زیر نوشت [۱۱ و ۱۷]:

$$[F(R)h\nu] = B(h\nu - E_g)^n \quad (3)$$

از آنجا که B کمی ثابت است با رسم نمودار تغییرات $[F(R)h\nu]^2$ بر حسب انرژی می‌توان انرژی نوار ممنوع ماده‌ای با نوار ممنوع مستقیم را محاسبه نمود. در این روش به دلیل وجود مراحل برون‌یابی و ترسیم امکان خطا در تخمین وجود دارد. نورتایی یک روش مستقیم و غیرمخرب برای تعیین انرژی نوار ممنوع مواد نیم‌رسانا برپایه فرایند بازترکیب تابشی الکترون و حفره برانگیخته به وسیله نور تکفام می‌باشد. این روش به طور گسترده برای تعیین انرژی نوار ممنوع، تشخیص بلورینگی و تنش در شبکه، وجود نقص و ناخالصی و تعیین نوع و چگالی آنها و ارزیابی دیگر خواص مواد نیم‌رسانا در پژوهش‌ها و صنعت نیمه‌هادی استفاده می‌شود [۷].

مواد نیم‌رسانایی مانند دی‌اکسید تیتانیوم به واسطه نوار ممنوع پهن که پاسخ آنها را به طول موج‌های مرئی محدود می‌سازد برای استفاده در آشکارسازهای نوری فرابنفش که نسبت به نور مرئی کورند مورد توجه هستند. این آشکارسازها در زمینه‌های گوناگون مخابرات اپتیکی، مطالعات فضایی، تشخیص شعله و تابش و سایر حوزه‌های کاربرد تابش فرابنفش نظیر مطالعات زیستی، شیمیایی و محیطی استفاده می‌شوند [۱۸]. یکی از ویژگی‌های جالب توجه دی‌اکسید تیتانیوم آن

وسیله روش‌های اپتیکی مختلف مانند بیضی‌سنجی، طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی و طیف‌سنجی نورتایی اندازه‌گیری و محاسبه نمود. روش طیف‌سنجی برپایه اندازه‌گیری طیف‌های عبور و انعکاس در ناحیه طول موج‌های مرئی و فرابنفش، محاسبه ضریب جذب، رسم نمودار تغییرات حاصل ضرب انرژی در ضریب جذب $(\alpha h\nu)^n$ بر حسب انرژی، رسم خط مماس بر ناحیه خطی این نمودار و تعیین محل برخورد این خط با محور انرژی استوار است. در نیم‌رساناهای بلوری با شکاف نوار مستقیم مانند اکسیدروی و دی‌اکسید تیتانیوم (در فاز روتایل) ضریب جذب (α) از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۶]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n, \quad (1)$$

در این رابطه A عدد ثابتی است (2×10^4) که مستقل از بسامد می‌باشد و n متناسب با قواعد گرینش کوانتومی برای گذارهای مجاز مستقیم و غیر مجاز مستقیم به ترتیب یکی از دو مقدار $1/2$ و $3/2$ را دارد [۷ و ۸]. در نیم‌رساناهای شکاف نوار غیرمستقیم مانند دی‌اکسید تیتانیوم در فاز آناتاز، مقدار ثابت n متناسب با ماهیت مجاز یا غیرمجاز گذارهای غیرمستقیم به ترتیب برابر ۲ و ۳ می‌باشد [۶]. برای محاسبه انرژی نوار ممنوع در محیط‌های پراکنده مانند نانوذرات کلئیدی و آرایه نانومیله‌های مواد نیم‌رسانا استفاده از مدل‌های تکمیلی مانند مدل کوبلکا-مونک^۱ مورد توجه می‌باشد [۹-۱۲]. مدل کوبلکا-مونک بر این فرض استوار است که بازتابندگی پخشی، ناشی از جذب و پراکندگی نور از سطوح است و در ساختارهایی قابل استفاده می‌باشد که اندازه آنها کوچک‌تر یا تقریباً برابر طول موج نور تابشی است [۱۳-۱۵]. در این مدل تابعی با نام بازگسیل یا تابع کوبلکا-مونک (K-M) طبق معادله زیر تعریف می‌شود [۱۶]:

$$\frac{K}{S} = F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}, \quad (2)$$

در این رابطه، کمیت‌های K و S به ترتیب ضرایب جذب و پراکندگی کوبلکا-مونک نامیده می‌شوند. کمیت R که در برخی مقالات به صورت R_∞ نیز نمایش داده می‌شود، انعکاس پخشی

۲. R_{standard}

۱. Kubelka-Munk

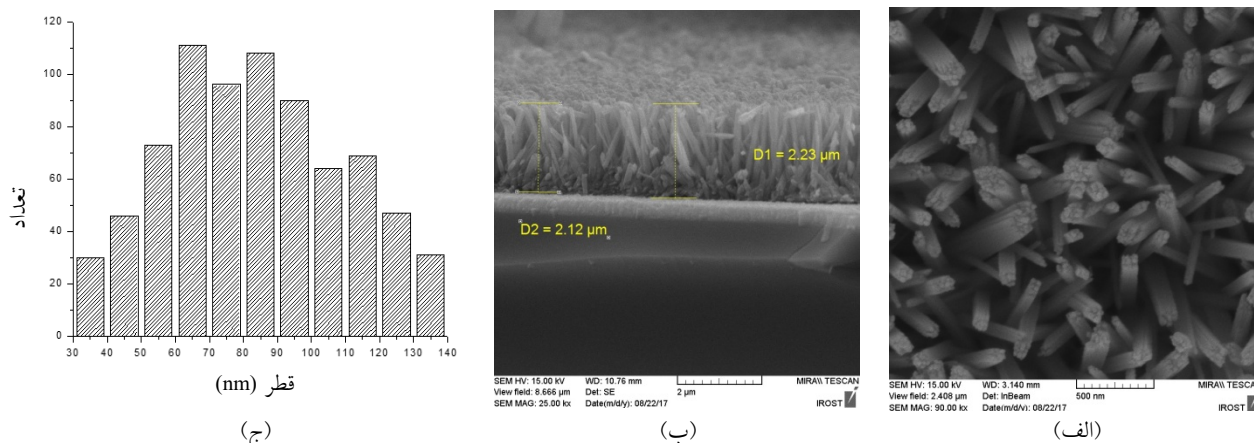
۲. روش ساخت

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق ساخت شرکت مرک (Merck) می‌باشد. رشد نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم به روش هیدروترمال بر سطح پوشش رسانای شفاف دی‌اکسید قلع آلائیده با فلئوئور (FTO; Solaronix) که بر زیرلایه شیشه نشانده شده است، انجام می‌شود. مقاومت سطحی لایه رسانای شفاف $15 \Omega/\square$ است. ابتدا زیرلایه‌ها به ترتیب با استون (۹۹٫۸٪)، اتانول (۹۹٫۹٪) و آب یون زدایی شسته شده و به مدت ۳۰ دقیقه داخل آن در دمای ۱۰۰ درجه خشک می‌شوند. محلول واکنش ترکیب آب، اسید هیدروکلریک (۳۷٪) و تیتانیوم بوتوکساید (۹۸٪، $C_{16}H_{36}O_4Ti$) است که به نسبت مشخص با یکدیگر ترکیب می‌شوند. در این پژوهش ۳۰ میلی‌لیتر آب دیونیده با ۳۰ میلی‌لیتر اسید هیدروکلریک به مدت ۵ دقیقه به وسیله همزن مغناطیسی مخلوط می‌شود. سپس ۱٫۱ میلی‌لیتر محلول تیتانیوم بوتوکساید به تدریج به ترکیب اضافه شده و به مدت ۶۰ دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی و ۳۰ دقیقه با همزن اولتراسونیک مخلوط می‌شود تا محلولی شفاف به دست آید. رشد در اتوکلاو با آستر تفلون در دمای $180^\circ C$ به مدت ۴ ساعت انجام می‌شود. زیرلایه‌ها بر کف آستر تفلون طوری قرار داده می‌شوند که سطح رسانای آنها که رشد بر روی آن انجام می‌شود رو به بالا باشد. پس از پایان مدت زمان فرایند، اتوکلاو به تدریج در دمای محیط خنک می‌شود. نمونه‌ها پس از خروج از اتوکلاو با آب دیونیده شستشو شده و پس از گذشت ۲۴ ساعت در دمای $45^\circ C$ به مدت یک ساعت در کوره حرارت داده شده‌اند.

برای مشاهده ریخت‌شناسی نمونه‌ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM; Mira² TESCAN) استفاده شده است. مطالعه خواص ساختاری و شناسایی فازهای تشکیل شده به وسیله دستگاه پراش پرتوی ایکس XRD; X'Pert PRO MPD انجام شده است. طیف‌های نورتایی نمونه‌ها در دمای اتاق با طیف‌سنج فلئورسانس (CaryEclipse) و طیف‌های عبور و انعکاس پخش‌نی نیز به وسیله طیف‌سنج فرابنفش/ مرئی

است که ساختار آناز آن شکاف نوار غیرمستقیم و ساختار روتایل آن شکاف نوار مستقیم دارد. مقادیر گزارش شده برای انرژی نوار ممنوع از مقدار 3.23 eV برای ساختار آناز تا 3.02 eV الکترون ولت برای روتایل (میانگین مقادیر گزارش شده برابر 3.05 eV) متغیر است [۱۹-۲۲]. نانومیله‌ها و نانوسیم-ها (نانوساختارهای یک بعدی) در مقایسه با نانوذرات مسیره‌های مستقیم انتقال الکترون هستند که به دلیل نسبت سطح به حجم زیاد ضمن افزایش سطح مؤثر برهم‌کنش نور و ماده، امکان به دام اندازی نور را به واسطه فرایند پراکندگی فراهم می‌آورند. از این رو انتظار می‌رود استفاده از نانوساختارهای یک بعدی به عنوان بدنه اصلی، کمیت‌های حساسیت، بازده کوانتومی و سرعت پاسخ آشکارسازهای نوری را افزایش دهند. در این راستا بخشی از آخرین یافته‌ها در حوزه آشکارسازهای نوری فرابنفش مبتنی بر نانوساختارهای مواد نیمه هادی که نوار ممنوع پهن دارند شامل اکسید روی، دی‌اکسید تیتانیوم، نیتريد گالیوم و کربید سیلیسیوم توسط نصیری و همکاران مرور شده‌اند [۲۳]. شایان توجه است که افزایش نسبت سطح به حجم با افزایش چگالی حالت‌های سطحی که به عنوان مراکز به دام اندازی و بازترکیب حامل‌های نوری عمل می‌کنند بر فرایند انتقال الکترون‌ها و در نتیجه عملکرد قطعات مبتنی بر آنها به ویژه آشکارسازهای نوری که سرعت پاسخ (کلیدزنی) در آنها کمیت حائز اهمیت می‌باشد، اثر گذارند. با وجود گزارش‌هایی از ساخت انواع آشکارسازهای نوری فرابنفش بر پایه نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم [۲۴-۲۸]، وابستگی خواص نانومیله‌ها به ابعاد و جهت‌گیری آنها که متأثر از شرایط رشد می‌باشند عاملی است که پژوهش‌های بنیادی در این حوزه را ارزشمند می‌سازد.

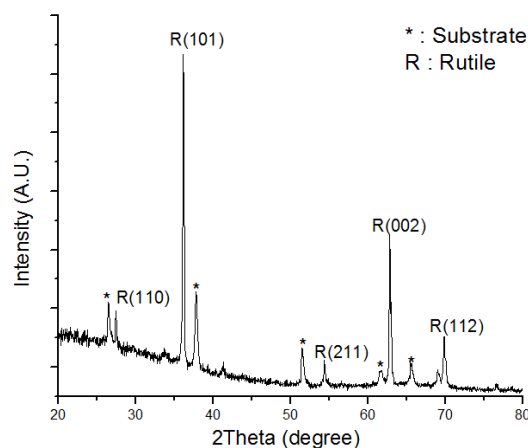
در این مقاله کارایی روش طیف‌سنجی پخش‌نی فرابنفش- مرئی و درستی روش‌هایی که در محاسبه انرژی شکاف نوار ممنوع از طیف انعکاس پخش‌نی استفاده می‌کنند در مقایسه با طیف‌سنجی نورتایی، برای تعیین انرژی نوار ممنوع آرایه‌ای از نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم بررسی می‌شود. همچنین عملکرد آرایه نانومیله‌ها به عنوان ماده جاذب در آشکارسازی نور فرابنفش با ساختار فلز/ نیم‌رسانا/ فلز ارزیابی و گزارش شده است.



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (الف) سطح نانومیله‌های تیتانیا و (ب) مقطع عرضی پس از شکست نمونه. (ج) نمودار توزیع اندازه قطر نانومیله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم مستخرج از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی.

تیتانیوم به ترتیب در شکل ۱ (الف) و (ب) ارائه شده است. همان گونه که در تصاویر سطح (شکل ۱ (الف)) مشاهده می‌شود، نانومیله‌های رشد یافته در رأس مستطیلی (تتراگونال) می‌باشند و از کنار هم قرار گرفتن نانوسیم‌های متعدد حاصل شده‌اند. بر اساس تصاویر سطح، نمودار توزیع اندازه قطر نانومیله‌ها ترسیم و در شکل ۱ (ج) نشان داده شده است. طبق این نمودار میله‌هایی با قطر ۶۰ تا ۱۰۰ نانومتر بیشترین فراوانی در آرایه نانومیله‌های رشد یافته را دارند. طول نانومیله‌ها نیز تقریباً برابر $2.12 \pm 0.06 \mu\text{m}$ است.

شکل ۲ الگوی پراش پرتوی ایکس این نانومیله‌ها را نشان می‌دهد. در این شکل تمام قله‌های پراش زیرلایه که مربوط به دی‌اکسید قلع با ساختار بلوری تتراگونال هستند، مطابق با کارت استاندارد پودر شماره ۱۰۸۸-۰۴۶-۰۰ با علامت ستاره مشخص شده‌اند. سایر قله‌های موجود در الگوی پراش، به خوبی معرف ساختار بلوری دی‌اکسید تیتانیوم در فاز روتایل طبق کارت استاندارد پودر به شماره ۱۲۷۶-۰۲۱-۰۰ هستند. قله‌های مشخصه در مکان‌های 2θ ، 36.11° ، 69.82° و 62.81° درجه به ترتیب متناظر با صفحات بلوری (۱۰۱)، (۰۰۲) و (۱۱۲) فاز روتایل می‌باشند. مقادیر ثابت‌های شبکه دی‌اکسید تیتانیوم عبارتند از $a=b=4.59 \text{ \AA}$ و $c=2.95 \text{ \AA}$ که همخوانی خوبی با مقادیر کارت استاندارد پودر دارند. در الگوی پراش هیچ قله‌ای ناشی از حضور فازهای ناخالصی در نمونه مشاهده نشده است.



شکل ۲. الگوی پراش پرتوی ایکس نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم. قله‌هایی که با علامت ستاره مشخص شده‌اند به پوشش دی‌اکسید قلع زیرلایه اختصاص دارند.

اندازه‌گیری منحنی‌های جریان-ولتاژ و جریان-زمان نمونه‌ها از دستگاه سورس متر کیتلی 2450 استفاده شده است. لامپ LED با طول موج 365 nm و توان تابشی 10 mW/cm^2 به عنوان منبع تابش فرابنفش استفاده شده است. توان تابشی لامپ به وسیله ابزار سنجش نور فرابنفش Lutron; UV-340A اندازه‌گیری شده است.

۳. نتایج و بحث

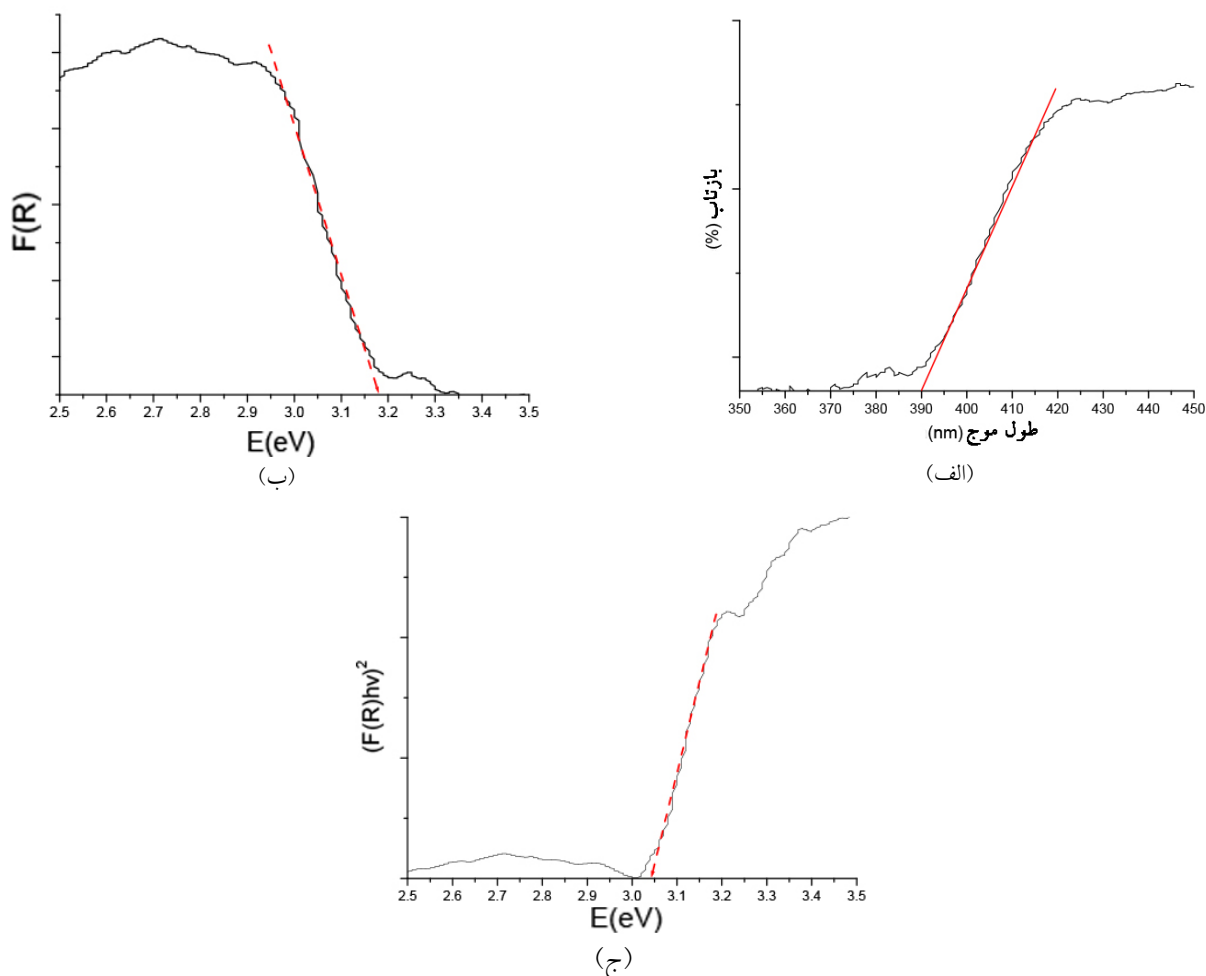
تصاویر FESEM سطح و مقطع عرضی نانومیله‌های دی‌اکسید

در شکل ۳ (الف) رسم شده است خط مماس بر منحنی محور افقی را در طول موج 390 nm قطع کرده که با انرژی 3.18 eV متناظر است. این مقدار 0.13 الکترون ولت بیشتر از مقدار انرژی نوار ممنوع دی‌اکسید تیتانیوم روتایل (3.05 eV) است. در روش دوم برای محاسبه انرژی نوار ممنوع منحنی تغییرات تابع کوبلکا- مونگ ($F(R)$) بر حسب انرژی ($h\nu$) همانند شکل ۳ (ب) ترسیم می‌شود. طبق این نمودار انرژی نوار ممنوع تقریباً برابر 3.17 eV است. شکل ۳ (ج) منحنی تغییرات $(F(R)h\nu)^2$ را بر حسب انرژی نشان می‌دهد. براساس این نمودار انرژی نوار ممنوع آرایه نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم تقریباً برابر 3.04 eV است. این مقدار بیشترین همخوانی را با مقدار انرژی نوار ممنوع ساختار روتایل را دارد.

با هدف تعیین انرژی نوار ممنوع، بررسی ساختار الکترونی و شناسایی نقائص، طیف نورتایی در دمای اتاق با دو انرژی برانگیختگی 4.13 eV (300 nm) و 3.82 eV (325 nm) اندازه‌گیری شده است. شکل ۴ طیف‌های نورتایی آرایه نانومیله‌ها را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود انرژی برانگیختگی که حالت اولیه الکترون برای بازترکیب تابشی را تعیین می‌کند بر شکل طیف نورتایی اثر گذار است. طیف نورتایی هنگام برانگیختگی نمونه با طول موج 300 نانومتر، از یک قله نسبتاً تیز که رأس آن در طول موج تقریبی 408 نانومتر متناظر با 3.04 الکترون ولت قرار دارد و یک گسیل پهن در بازه 500 تا 850 نانومتر تشکیل شده است. قله 408 نانومتر متناظر با گسیل نزدیک لبه نوار نانو ساختارهای روتایل است [۳۱]. از این رو انرژی نوار ممنوع تقریباً برابر 3.04 الکترون ولت است که همخوانی خوبی با مقدار حاصل از منحنی تغییرات $(F(R)h\nu)^2$ بر حسب انرژی دارد. کاهش انرژی برانگیختگی به مقدار 3.82 الکترون ولت (متناظر با 325 نانومتر) قله مشاهده شده در 408 نانومتر را به طول موج تقریبی 400 نانومتر (3.10 الکترون ولت) جابه‌جا می‌کند. همچنین قله ضعیف در طول موج تقریبی 440 نانومتر (2.82 الکترون ولت) با شدت بیشتری در این طیف نمایان شده است. علاوه بر موارد فوق شدت گسیل در ناحیه طول موج‌های 500 تا 850 نانومتر افزایش

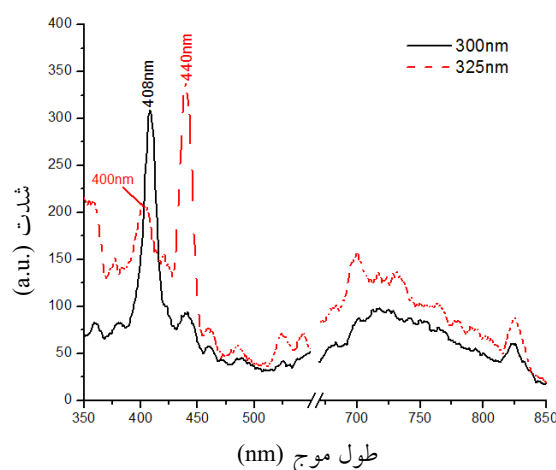
بررسی ریخت شناسی نانومیله‌ها نشان می‌دهد که سازوکار حاکم بر رشد همانند آنچه توسط هوآنگ و همکارانش بیان شده است، می‌باشد [۲۹]. طبق سازوکار پیشنهادی این گروه تشکیل آرایه نانومیله‌ها با هسته‌بندی منفرد و یا جمعی نانوستون‌های دی‌اکسید تیتانیوم بر بلورهای FTO آغاز می‌شود. با افزایش مدت زمان واکنش و هسته‌بندی نانوستون‌های جدید، همزمان با افزایش طول و قطر، تراکم آرایه افزایش می‌یابد و برخی از نانومیله‌های منفرد به یکدیگر برخورد می‌کنند. بر اساس مطالعات این گروه که در آن از ابزار میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نیز استفاده شده است، نانومیله‌ها را می‌توان به صورت مجموعه‌ای چند بلوری از نانوستون‌های تک بلور دی‌اکسید تیتانیوم در نظر گرفت [۲۹]. در بلور روتایل دی‌اکسید تیتانیوم صفحه (001) بیشترین انرژی سطحی و صفحه (110) کمترین انرژی را دارد ($(001) < (101) < (100) < (110)$) [۳۰]. رشد در جهتی پیش می‌رود که سطوح با بیشترین انرژی کمترین سطح و سطوح با انرژی کمتر مساحت بیشتری را ایجاد می‌کنند تا کل انرژی سطحی کمینه شود. همچنین یون کلر در محلول واکنش به عنوان عامل محدودکننده رشد صفحات (110) و تشدید کننده رشد در جهت $[001]$ شناخته شده است. این عوامل سبب می‌شوند صفحه (001) در رأس میله قرار گیرد [۲۹]. شدت زیاد قله (101) در الگوی پراش مؤید آنست که صفحات (101) دیواره جانبی نانومیله‌ها را تشکیل داده و در مقابل تابش پرتوی ایکس قرار گرفته‌اند [۳۰].

همان گونه که در مقدمه نیز بیان شد یکی از اهداف اصلی این پژوهش مقایسه روش‌های مختلفی است که با استفاده از اطلاعات طیف بازتاب پخشی به محاسبه انرژی شکاف نوار ممنوع پرداخته‌اند. طیف بازتاب پخشی آرایه نانومیله‌های رشد یافته بر بستر FTO در شکل ۳ (الف) ارائه شده است. در ساده‌ترین روش ممکن با صرف نظر کردن از نوع ساختار نواری و گذارهای ممکن و فقط با رسم خط مماس بر شیب نمودار بازتاب و یافتن طول موجی که در آن بازتاب به شدت کاهش می‌یابد، انرژی شکاف نوار ممنوع تعیین می‌شود. همان گونه که

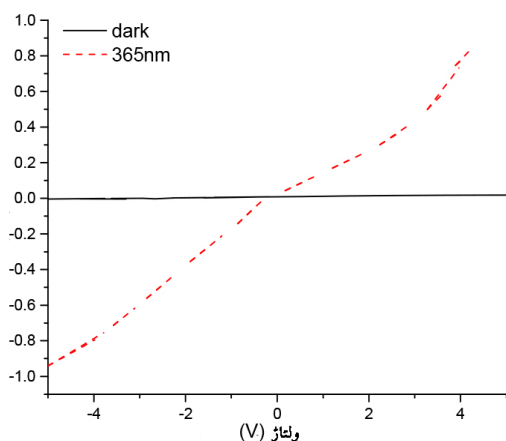


شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طیف بازتاب پخشی آرایه نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم بر زیرلایه FTO. (ب) منحنی تغییرات تابع کوبلکا-مونک بر حسب انرژی و (ج) طیف $(F(R)hv)^2$ آرایه نانومیله‌ها بر حسب انرژی.

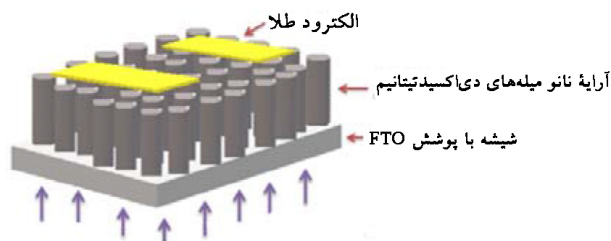
یافته و تغییر قابل ملاحظه‌ای در شکل آن مشاهده نمی‌شود. در برخی منابع برای ساختار روتایل یک شکاف مستقیم با انرژی 3.06 eV و یک شکاف غیرمستقیم با انرژی 3.10 eV گزارش شده است [۱۹]. بر این اساس شاید بتوان گسیل مشاهده شده در 400 nm نانومتر را به گذار تابشی از حالت‌های نزدیک لبه نوار غیرمستقیم نسبت داد که به واسطه ماهیت غیرمستقیم و مشارکت فونون در چنین باز ترکیب‌هایی که اغلب غیرتابشی می‌باشند، شدت گسیل در این طول موج در مقایسه با قله 440 nm و 408 nm نانومتر کمتر می‌باشد. در ساختار نوار الکترونی تیتانیا ترازهای مربوط به تهی‌جای اکسیژن در حد فاصل 1 eV الکترون ولت پایین‌تر از لبه نوار رسانش قرار دارند، از اینرو گسیل‌های مرئی مشاهده شده ناشی از این نقائص می‌باشند [۳۱ و ۳۲].



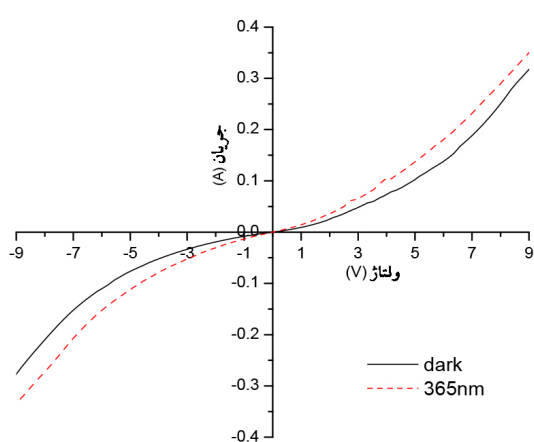
شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طیف نورتابی نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم با دو انرژی برانگیختگی 3.82 eV و 4.13 eV الکترون ولت که به ترتیب متناظر با طول‌موج‌های 325 nm و 300 nm است.



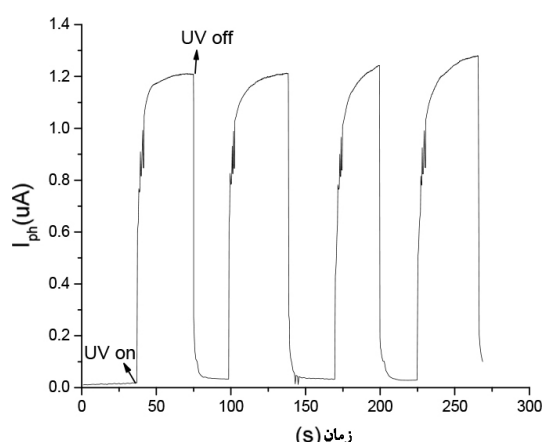
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) رسم نمادین ساختار نمونه مورد مطالعه. الکترودهای سطح طرح شانه‌ای دارند. (ب) منحنی جریان-ولتاژ تاریک و تحت تابش 365 nm آرایه نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم. برای اندازه‌گیری دو الکتروود سوزنی بر روی اتصال قرار داده شده‌اند. (ج) منحنی جریان-زمان نمونه که در ولتاژ ثابت 5 V ولت اندازه‌گیری شده است و (د) منحنی جریان-ولتاژ تاریک و تحت تابش هنگامی که نمونه به وسیله سیم‌های مسی که با چسب نقره به طلا وصل شده‌اند در مدار اندازه‌گیری قرار می‌گیرد.

جریان بسیار کمی از مرتبه نانو آمپر از نمونه عبور می‌کند. مقدار جریان تاریک در ولتاژهای -5 ، 5 ، 29 و 18 ، 08 نانوآمپر است. با روشن شدن منبع تابش فرابنفش مقدار جریان عبوری از نمونه به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد که بیانگر جذب تابش 365 نانومتر و افزایش رسانایی نانومیله‌ها است. در ولتاژ تقریباً صفر مقدار جریان عبوری از نمونه برابر 27 ، 90 نانوآمپر است. بر این اساس مقدار جریان نوری در ولتاژ صفر، که به صورت تفاضل جریان تاریک و تحت تابش تعریف می‌شود، تقریباً برابر 22 ، 61 نانو آمپر است. همان طور که انتظار داریم مقدار جریان تحت تابش

برای ارزیابی آشکارسازی نوری فرابنفش آرایه نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم دو اتصال الکتریکی از جنس طلا با طرح انگشتی به وسیله ماسک سایه‌ای به روش کندوپاش بر روی سطح آرایه نشانده شده است. پهنای هر انگشت و فاصله میان آنها یک میلی‌متر می‌باشد. طرح نمادین قطعه در شکل ۵ (الف) ترسیم شده است. شکل ۵ (ب) منحنی تغییرات جریان-ولتاژ تاریک و تحت تابش فرابنفش 365 nm را در بازه 5 V تا 5 V را نشان می‌دهد. برای انجام این اندازه‌گیری دو الکتروود سوزنی به طور مستقیم بر روی دو لایه طلا قرار داده شده‌اند. طبق نمودار در تاریکی با اعمال ولتاژ الکتریکی در بازه مذکور،

میان دی‌اکسید تیتانیوم و طلا نشان می‌دهد که ناشی از تفاوت الکترون خواهی نیم‌رسانا و تابع کار فلز است. طبق نمودار شکل ۵ (د) جریان تاریک عبوری از نمونه از مرتبه میلی آمپر و در بازه ۳۵۱- تا ۳۷۹ میلی آمپر متغیر است. مانند قبل تحت تابش فرابنفش جریان عبوری از نمونه افزایش می‌یابد. بیشترین مقدار جریان نوری ایجاد شده در ساختار برابر ۶۳ میلی آمپر در بایاس معکوس ۸ ولت است. در این ولتاژ کمیت ضریب پاسخ تقریباً برابر $1.57 A/W$ است.

همان گونه که در شکل ۵ (الف) مشاهده می‌شود، پس از شیشه پوشش FTO نخستین لایه‌ای است که در معرض تابش فرابنفش قرار دارد. طبق تصاویر FESEM گرفته شده از مقطع عرضی نمونه‌ها، ضخامت این پوشش در بازه ۴۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر است. در این حالت انرژی ممنوع لایه بیش از ۳/۵ الکترون ولت است [۳۳ و ۳۴]. از این رو FTO قادر به جذب تابش با طول موج 365 nm (3.4 eV) نمی‌باشد و فرایندهای جذب، تولید زوج الکترون-حفره و جداسازی آنها کاملاً در آرایه نانومیله‌ها انجام می‌شود. سازوکار رسانندگی نوری نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم را می‌توان بر اساس جذب سطحی مولکول‌های اکسیژن و به دام اندازی الکترون‌های آزاد در تاریکی و در نتیجه تشکیل لایه تهی در نزدیکی سطح نانومیله‌ها، کاهش ارتفاع سدشوتکی در اثر تابش و بدام افتادن حفره‌های نوری در حالت‌های سطحی نانومیله‌ها و واجذب اکسیژن توصیف کرد [۳، ۲۴ و ۲۵]. زوج‌های الکترون-حفره که در اثر جذب تابش در نانومیله‌ها تولید می‌شوند در ناحیه تهی پیوندگاه شوتکی طلا و دی‌اکسید تیتانیوم از یکدیگر جدا می‌شوند. به دام افتادن حفره‌ها در حالت‌های سطحی نانومیله‌ها عامل ایجاد بار تصویری منفی بر سطح فلز در فصل مشترک فلز و نیم‌رسانا و افزایش میدان الکتریکی موضعی است که ارتفاع سد پتانسیل شوتکی را کاهش می‌دهد [۳]. هنگامی که از دو الکتروود سوزنی برای قرارگیری نمونه در مدار استفاده می‌شود، جریان تاریک بسیار اندک است که کارایی مطلوب آرایه نانومیله‌ها را در آشکارسازی نور فرابنفش تأیید می‌کند. استفاده از خمیر نقره برای اتصال سیم مسی به سطح لایه طلا، مقدار

و در نتیجه جریان نوری با اعمال بایاس خارجی افزایش می‌یابد. تحت تابش، مقادیر جریان عبوری از نمونه در ولتاژهای ۵- و ۵ ولت به ترتیب برابر ۷۹۵- و ۸۳۱ نانوآمپر می‌باشند و مقادیر جریان نوری به ترتیب متناظر با ۷۹۰- و ۸۱۳ نانوآمپر است. با توجه به مقادیر جریان‌های تاریک و نوری، مقدار حساسیت قطعه که به صورت نسبت جریان نوری به جریان تاریک تعریف می‌شود به ترتیب برابر ۱۵۸ و ۴۵ می‌باشد. علت حساسیت بالای قطعه در بایاس معکوس ۵ ولت مقدار کم جریان تاریک است که کمیتی مهم در طراحی و ساخت آشکارسازهای نوری می‌باشد.

برای بررسی سرعت پاسخ نمونه به تابش فرابنفش، تغییرات زمانی جریان نوری در اثر وصل و قطع تابش در ولتاژ ثابت ۵ ولت اندازه‌گیری و نتیجه آن در شکل ۵ (ج) ارائه شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود با روشن شدن منبع تابش مقدار جریان نوری به سرعت افزایش یافته و به مقدار اشباع خود می‌رسد. کاهش جریان نوری پس از قطع تابش نیز نسبتاً سریع است. اندازه‌گیری انجام شده تکرارپذیری رفتار قطعه را نیز در پی قطع و وصل متوالی تابش تأیید می‌کند. بر اساس این نمودار، تحت ولتاژ خارجی ۵ ولت، بیشترین مقدار ضریب پاسخ نمونه که برابر نسبت جریان نوری و توان اپتیکی منبع تابش است، تقریباً برابر 0.03 mA/W است. با روشن شدن لامپ، مقدار جریان نوری در مدت کمتر از ۰/۳۳ ثانیه به ۱۰ درصد مقدار اشباع خود و پس از ۴ ثانیه به ۸۰ درصد مقدار اشباع می‌رسد. با خاموش شدن منبع تابش نیز مقدار جریان نوری در کمتر از ۰/۱۸ ثانیه به ۸۰ درصد مقدار بیشینه و پس از ۱/۰۸ ثانیه به ۱۰ درصد مقدار اشباع کاهش می‌یابد. از این رو مقادیر ثابت‌های زمانی افزایش (τ_r) و کاهش (τ_d) جریان نوری به ترتیب کمتر از ۳/۷ و ۰/۹ ثانیه هستند.

شکل ۵ (د) نتیجه اندازه‌گیری منحنی جریان-ولتاژ این نمونه را در بازه ۹- تا ۹ ولت نشان می‌دهد. برای انجام این اندازه‌گیری سیم‌های مسی که به وسیله خمیر نقره به لایه طلا چسبانده شده‌اند جایگزین الکترودهای مسی شده‌اند. رفتار غیرخطی منحنی جریان-ولتاژ تاریک ایجاد پیوندگاه شوتکی را

جدول ۱. مقایسه عملکرد آشکارسازی نوری فرابنفش این گزارش با سایر موارد مشابه.

شماره مرجع	τ_d (s)	τ_r (s)	R (mA/W)	شدت تابش (mW/cm^2)	λ (nm)	V (V)	ساختار قطعه
این گزارش	۰٫۹	۳٫۷	۰٫۰۳	۱۰	۳۶۵	۵	Au/TiO _۲ / Au نانومیله
۲۵	-	-	$۶٫۸۵ \times 10^{-2}$	-	۳۹۰	۵	Pt/TiO _۲ /Pt نانوسیم
۲۴	۶٫۱	۱٫۴	-	۱٫۲۵	۳۶۵	-۱	FTO/ TiO _۲ / FTO* نانومیله بر پارچه کربن

* در این مقاله نسبت جریان UV به تاریک (I_{uv}/I_d) در این ولتاژ برابر مقدار ۶۰ گزارش شده است.

۴. جمع‌بندی

در این مقاله آرایه نسبتاً منظم از نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم به روش هیدروترمال بر سطح پوشش رسانای شفاف FTO بر زیرلایه شیشه نشانده شده است. بررسی ریخت شناسی و تعیین منحنی توزیع اندازه قطر نانومیله‌ها نشان می‌دهد که در آرایه‌های رشدیافته بیشترین فراوانی به میله‌هایی با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر تعلق دارد. بررسی روش‌های مختلفی که به محاسبه انرژی نوار ممنوع براساس اطلاعات مستخرج از طیف بازتاب پخشی پرداخته‌اند نشان می‌دهد بیشترین همخوانی با نتایج نورتایی هنگامی حاصل می‌شود که از رابطه $(F(R)/hv)^2$ برای محاسبه انرژی نوار ممنوع استفاده شود. بررسی آشکارسازی نوری فرابنفش نانومیله‌های دی‌اکسید تیتانیوم عملکرد مطلوب ماده را به عنوان بدنه اصلی آشکارساز نشان می‌دهد که با فرایندهای تکمیلی قابل ارتقا می‌باشد. همچنین کیفیت اتصال بر کارایی قطعه بسیار اثر گذار است.

قدردانی

این پژوهش با حمایت سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران (کد طرح ۱۴۰۹۵۰۱۲۰۱۰) انجام شده است.

جریان تاریک و نوری را به میزان قابل ملاحظه از مرتبه نانوآمپر به میلی آمپر افزایش می‌دهد. این افزایش اگر چه با افزایش قابل ملاحظه ضریب پاسخ همراه است، اما به دلیل بالا بودن مقدار جریان تاریک و کاهش حساسیت نمونه اثر نامطلوبی بر عملکرد قطعه دارد. این اثر نامطلوب می‌تواند ناشی از نفوذ خمیر نقره به فضای میان آرایه نانومیله‌ها در نتیجه عدم تشکیل لایه پیوسته طلا به دلیل نفوذ آن به فضای بین نانومیله‌ها در طی فرایند لایه‌نشانی به روش کندوپاش باشد [۳۵]. پژوهش انجام شده تکرارپذیری و پایداری عملکرد ماده را پس از ۲۴ ماه از ساخت نمونه نشان می‌دهد.

از آنجایی که کیفیت لایه فعال، جنس ابعاد و مشخصات اتصال الکتریکی، طول موج و شدت تابش و مقدار ولتاژ خارجی از جمله عوامل مؤثر بر پاسخ قطعه هستند، مقایسه عملکرد نمونه با سایر گزارش‌ها بسیار دشوار است. برای نمونه مقدار پاسخ $1/138 A/W$ در بایاس ۵۰ ولت تحت تابش ۳۰۰ نانومتر برای ساختار مشابه طلا/ تیتانیا/ طلا گزارش شده است [۳۶]. در این گزارش لایه نازک دی‌اکسید تیتانیوم به روش کندوپاش^۳ بر زیرلایه شیشه نشانده شده است و فاصله انگشت‌های طلا در اتصال الکتریکی ۵ میکرومتر می‌باشد. در جدول ۱ عملکرد این نمونه با برخی مقالات مشابه مقایسه شده است.

مراجع

19. A Welte, C Waldauf, C Brabec, and P Wellmann, *Thin Solid Films* **516** (2008) 7256.
20. C Chen, M Ye, M Lv, C Gong, W Guo, and C Lin, *Electrochimica Acta* **121** (2014) 175.
21. J Nowotny, "Oxide Semiconductor for Solar Energy Conversion Titanium Dioxide", CRC Press (2012).
22. S A Sherif, D Yogi Goswami, E K Stefanakos, and A Steinfeld (Eds), "Handbook of Hydrogen Energy", CRC Press (2014).
23. N Nasiri, D Jin, and A Tricoli, *Adv. Optical Mater.* **7** (2019) 1800580.
24. Z Wang, H Wang, B Liu, W Qui, J Zhang, S Ran, H Huang, J Xu, H Han, D Chen, and G Shen, *American Chemical Society, Nano* **5**, 10 (2011) 8412.
25. T Y Tsai, S J Chang, W Y Weng, C L Hsu, S H Wang, C J Chiu, T J Hsueh, and S P Chang, *Journal of Electrochemical Society* **159**, 4 (2012) J132.
26. O Guller, E Peksu, and H Karaagac, *Phys. Status Solidi A* **215** (2018) 1700404.
27. D Chen, L Wei, L Meng, D Wang, Y Chen, Y Tian, S Yan, L Mei, and J Jiao, *Journal of Alloys and Compounds* **751** (2018) 56.
28. P Deb and J Chandra Dhar, *Institute of Electrical and Electronics Photonics Technology Letters* **31**, 8 (2019) 571.
29. H Huang, L Pan, C K Lim, H Gong, J Guo, M S Tse, and O K Tan, *Small* **9**, 18 (2013) 3153.
30. J Wu, S Lo, K Song, B K Vijayan, W Li, K A Gray, and V P Dravid, *J. Mater. Res.* **26** (2011) 1646.
31. N Daude, C Gout, and C Jouanin, *Physical Review B* **15** (1977) 3229.
32. N D Abazovic, M I Comor, M D Dramicanin, D J Jovanovic, S P Ahrenkiel, and J M Nedeljkovic, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 25366.
33. Z Y Banyamin, P J Kelly, G West, and J Boardman, *Coatings* **4** (2014) 732.
34. S Abdullah, A U Moreh, B Hamza, U Sadiya, Z Abdullahi, M A Wara, H Kamaluddeen, M A Kebbe, and U F Monsurat, *International Journal of Innovation and Applied Studies* **9**, 2 (2014) 947.
35. Z Yang, M Wang, X Song, G Yan, Y Ding, and J Bai, *J. Mater. Chem. C* **2** (2014) 4312.
36. D Caliskan, B Butun, and E Ozbay, *J. Vac. Sci. Technol. B* **31**, 2 (2013) 020606.
37. A M Selman and Z Hassan, *Materials Research Bulletin* **73** (2016) 29.
1. V Augugliaro, V Loddo, M Pagliaro, G Palmisano, and L Palmisano, "Clean by light Irradiation: Practical Applications of Supported TiO₂", Royal Society of Chemistry Publishing (2010).
2. X Zhang, Z Bao, X Tao, H Sun, Wen Chen, and X Zhou, *R. Soc. Chem. Adv.* **4** (2014) 64001.
3. H Huang, Y Xie, Z Zhang, F Zhang, Q Xu, and Z Wu, *Applied Surface Science* **293** (2014) 248.
4. H Wang, P Qin, G Yi, X Zu, L Zhang, W Hong, and X Chen, *Materials Chemistry and Physics* **194** (2017) 42.
5. D Chen, L Wei, L Meng, D Wang, Y Chen, Y Tian, S Yan, L Mei, and J Jiao, *Nanoscale Research Letters* **13** (2018) 92.
6. C G Granqvist, "Handbook of Inorganic Electrochromic Materials", Elsevier Science (1995).
7. S Perkowitz, "Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman, and Photoluminescence Spectroscopy", Academic Press (1993).
8. M A Green, "Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Applications", Prentice-Hall (1982).
9. A B Murphy, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **91**, 14 (2007) 1326.
10. R Lopez and R Gomez, *J Sol-Gel Sci. Technol.* **61** (2012) 1.
11. R Kumari, A Sahai, and N Goswami, *Progress in Natural Science: Materials International* **25** (2015) 300.
12. A Sanz-Trevizo, P Amezaga-Madrid, P Piza-Ruiz, W Antunez-Flores, and M Miki-Youshida, *Materials Research* **19** (2016) 33.
13. P Kubelka and F Munk, *Zeitschrift für Technische Physik* **12** (1931) 593.
14. J I Pankove, "Optical Processes in Semiconductors" Dover Publications, New Jersey (2010).
15. A E Morales, E Sanchez Mora, and U Pal, *Revista Mexicana De Física S* **53**, 5 (2007) 18.
16. H Ali, N Ismail, M Mekewi, and A C Hengazy, *J. Solid State Electrochem* **19** (2015) 3019.
17. A Sahai, Y Kumar, V Agarwal, S F Olive-Mendez, and N Goswami, *Journal of Applied Physics* **116** (2014) 164315.
18. L Sang, M Liao, and M Sumiya, *Sensors* **13** (2013) 10482.