بیست و سومین کنفرانس اپتیک و فوتونیک و نهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
دانشگاه تربیت مدرس
۱۲-۱۴ بهمن ۱۳۹۵
23rd Iranian Conference on Optics and Photonics and 9th Conference on Photonics Engineering and Technology
Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
January 31- February 2, 2017

اثر محیط بازپخت روی رفتار نوری و الکتریکی فیلم‌های نانوساختار طلا

زینب ابراهیم پور، نسترن منصور

دانشکده فیزیک کاربردی، دانشگاه شهید بهشتی اوین ، تهران

چکیده – در این پژوهش، نانوذرات لایه نشانی شده روی زیرلایه شیشه بررسی می‌شود. نمونه ها در هوا و در خلأ بازپخت می‌شوند. وابستگی فرایند بازپخت به محیط پیرامون مورد مطالعه قرار می‌گیرد. تحولات شدید مورفولوژی در اثر بازپخت گرمایی با میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده می‌شود. این تغییرات اثرات زیادی روی ویژگی‌های ساختاری، نوری و رسانندگی دارد. از طیف جذبی مرئی-فرابنفش برای بررسی ویژگیهای نوری استفاده می‌شود. اندازه گیری‌های ولتاژ-جریان (I-V) با به‌کار بردن دستگاه پروب دونقطه‌ای انجام می‌شود. اندازه‌گیری I-V فیلم نانوساختار قبل از بازپخت رفتار خطی دارد که بیانگر فرایند تونل‌زنی است. رسانندگی فیلم بازپخت شده در هوا رفتار غیراهمی نشان می دهد. بررسی های ما نشان داد که وجود لایه نازک اکسید طلا در حالت Au_2O_3 در ساختار فیلم نقش اساسی را در این رفتار غیراهمی ایفا می‌کند. با بازپخت در خلأ و حذف اکسیژن محیط، رسانندگی همچنان اهمی باقی می‌ماند و مشخصه های آن را می‌توان با فرایند تونل زنی وابسته به مورفولوژی توضیح داد. این ویژگی‌های نوری، ساختاری و الکتریکی فیلم های نانوساختار طلا آنها را مناسب برای کاربرد در حسگرها، مقاومت های بزرگ، فیوز ولتاژ، سنجه‌ی تنش و ابزارهای نوری-الکتریکی می‌کند.

کلید واژه- فیلم نانوذرات طلا، اندازه‌گیری ولتاژ-جریان، فرایند تونل زنی، لایه‌ی اکسید، بازپخت در خلأ.

Annealing Environment Effect on Optical and Electrical Behaviour of Gold Nanostructured Films

Zeinab Ebrahimpour, Nastaran Mansour

Applied Physics Department, Shahid Beheshti University, Evin, 19839, G. C., Tehran, Iran

Abstract- In this study, gold nanoparticles deposited on glass substrates are investigated. The effect of the ambient environment on the annealing process of the gold nanostructured films is studied. The thermally-induced drastic morphology evolutions are followed by scanning electron microscopy. Results reveal that the changes have a great influence on conductivity, optical and structural properties of the prepared structures. UV-Vis absorption spectra are used to investigate the optical properties. The current-voltage (I-V) measurements is performed using a two point probe instrument. The I-V measurement of the unannealed gold nanostructured film has a linear curve that represent a tunneling process. The conductivity of the annealed film in air environment shows a non-ohmic behavior. Results show that the existence of the stable thin oxide layer in Au2O3 phase in the structure of the annealed film plays an important role on the non-ohmic behavior. Annealing in a vacuum chamber and removing the ambient oxygen gas, the behaviour of conductivity remains ohmic and its characteristics could be explained by the morphology-dependent tunneling process. The stable optical and electrical properties of these gold nanostructured films could make them useful for many applications i.e., sensors, high value resistors, voltage fuse, strain gauges and optoelectronic devices.

Keywords: Gold nanoparticle film, Current-voltage measurement, Tunneling process, Oxide layer, Vacuum annealing.

[Downloaded from opsi.ir on 2024-05-06]

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

۱- مقدمه

نانوذرات فلزات نجیب مثل طلا و نقره لایه‌نشانی‌شده روی سطح دی الکتریک به دلیل داشتن ویژگی‌های منحصر بفرد اپتیکی و الکتریکی در ساخت ابزارهای اپتوالکترونیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. به دلیل وجود همبستگی بین خواص اپتیکی و الکتریکی فیلم نانوساختار ناپیوسته با مورفولوژی سطح فیلم می توان این ویژگی ها را با دستکاری فیلم فلزی برای کنترل مورفولوژی با روش‌های الکتروشیمیای، تابش لیزر پالسی و فرایند گرمایی بهبود بخشید.

در پژوهش اخیراین گروه، مطالعه مقایسه ای و روشمندی در مورد ویژگی‌های فیلم‌های نانوساختار طلا قبل و بعد از بازپخت گرمایی در هوا انجام شد[1]. نتایج نشان داد که رسانندگی الکتریکی فیلم بعد از بازپخت در هوا رفتار غیراهمی دارد. این رفتار مربوط به تغییرات ساختاری و مورفولوژی در طی فرایند بازپخت در دمای بالا است. کسر پوشش سطح با نانوذرات طلا و تشکیل لایه پایدار اکسید طلا در فاز Au_2O_3، به دلیل حضور اکسیژن در محیط بازپخت، نقش اساسی را در افزایش احتمال تونل زنی الکترونها و رفتار غیراهمی رسانندگی ایفا می‌کنند.

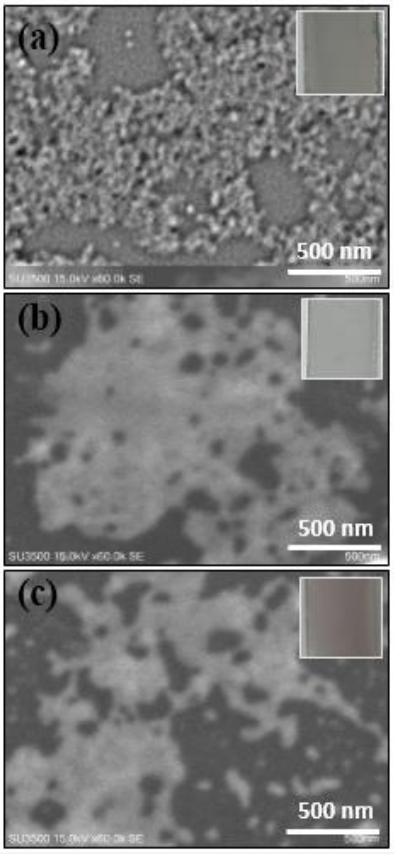
در این کار، با بازپخت در خلأ، به منظور حذف اکسیژن از محیط بازپخت و مقایسه با حالت بازپخت در هوا، تغییرات اعمال شده روی مورفولوژی سطح فیلم نانوساختار طلا بررسی می شود. سپس ویژگی‌های جذب تشدید پلاسمون سطحی (SPR) و رفتار رسانندگی الکتریکی آن درمقایسه با حالت بازپخت در هوا مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

۲- بخش تجربی

ابتدا نانوذرات کروی طلا به روش کاهش سدیم سیترات به شکل نانوکلوئید طلا تهیه می‌شود. از زیرلایه‌ی شیشه برای تهیه لایه نازک نانوذرات طلا استفاده می‌شود. پس از تمیزکردن زیرلایه، لایه‌نشانی نانوذرات با تکنیک سانتریفیوژ کردن انجام می‌شود. نانوذرات طلا با نیروی گریز از مرکز از درون کلوئید به سمت زیرلایه شتاب گرفته و روی آن می‌نشینند. بازپخت نمونه‌ها در دمای $500^{\circ}C$ به مدت ۲ ساعت یکی در محیط هوا (دارای گاز اکسیژن) و دیگری در خلأ (بدون اکسیژن) با فشار۰/۱ پاسکال انجام گرفته است. برای بررسی خواص اپتیکی و مورفولوژی سطح به ترتیب از اندازه گیری طیف جذبی مرئی-فرابنفش و میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) و برای بررسی ویژگی‌های ولتاژ-جریان (V-I) از دستگاه پروب دو نقطه‌ای، که در آن فاصله پروب ها ۳ میلی‌متر است، استفاده شده است.

۳- نتایج و بحث

شکل۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) فیلم-های نانوساختار طلا، مورفولوژی سطح فیلم‌ها را قبل و بعد از بازپخت نشان می‌دهد. همچنین تصویری ماکروسکوپی از فیلم ها در کنار هر تصویر میکروسکوپی نشان داده شده است.



شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از مورفولوژی سطح فیلم نانوساختار طلا: (a) لایه نشانی شده روی زیرلایه شیشه، (b) پس از بازپخت در هوا و (c) پس از بازپخت در خلأ.

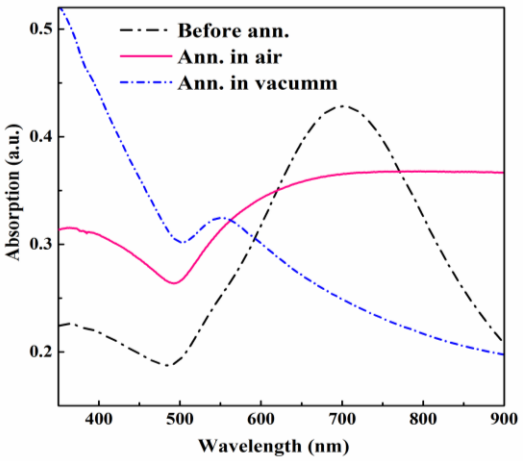
همانطور که در شکل۱ (a) می‌توان دید نانوذرات طلا روی زیرلایه به صورت مجموعه‌های تصادفی نزدیک به‌هم جمع شده‌اند. شکل۱ (b) نشان می‌دهد که پس از بازپخت در هوا، نانوذرات در حالت بهم‌آمیختگی قرار دارند و فاصله‌ی ذرات بسیار کم و برخی از مجموعه‌ها تا حدی به هم متصل هستند. تصویر حاصل از نمونه بازپخت شده در خلأ، که در شکل ۱ (c) نشان داده شده است، پیوستگی و اتصال کمتر مجموعه

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from opsi.ir on 2024-05-06]

نانوذرات را نشان می‌دهد. همچنین ذرات خیلی ریزی در سطح فیلم قابل مشاهده است. در طی فرایند بازپخت با دمایی بالاتر از نقطه‌ی ذوب نانوذرات طلا، نانوذرات ذوب شده با ذرات مجاور بهم می‌آمیزند. سپس طی فرایند دیوتینگ به تدریج نانو جزیره‌های جدا از هم تشکیل می‌شود. سرعت وکیفیت فرایند دیوتینگ و اندازه و شکل نانوجزیره‌های حاصل با انرژی کششی بین سطوح مرزی زیرلایه-طلا، زیرلایه-محیط و طلا-محیط کنترل می‌شود. وقتی که مجموع این انرژی ها به مقدار کمینه خود برسد تعادل برقرار می‌شود و ساختار پایدار بدست می‌آید. بنابراین مواد و فشار محیط اطراف می‌تواند مورفولوژی فیلم را بر اساس معادله یانگ تعیین کند [۲].

شکل۲ طیف جذبی نانوذرات را بعد از لایه نشانی روی زیرلایه و بعد از بازپخت در هوا و در خلأ نشان می‌دهد.



شکل ۲: طیف فرابنفش-مرئی نانوساختار طلا قبل از بازپخت (نقطه-خط مشکی)، بعد از بازپخت در هوا (خط پر قرمز) و بازپخت شده در خلأ (نقطه-خط ریز آبی).

همانطور که به وضوح در شکل مشخص است، بعد از لایه نشانی SPR نوار جذبی پهنی با پیکی در طول موج حدود ۷۰۰ نانومتر دارد. بعد از بازپخت در هوا، در پیک SPR پهن شدگی و جابجایی قابل ملاحظه ای به طرف طول موجهای بلند مشاهده می‌شود تا حدی که نوار جذبی تا ناحیه زیرقرمز ادامه دارد. بعد از بازپخت در خلأ طیف جذبی پیکی در طول موج ۵۵۰ نانومتر نشان می‌دهد. نکته قابل توجه این طیف، شیب جذب تیزی در طول موجهای کوتاه است که می توان به گذارهای بین باندی حاصل از وجود ذرات ریز زیر ۵ نانومتر در نانوساختار نسبت داد[۳]. این شیب در ساختار بازپخت شده در هوا کمتر است.

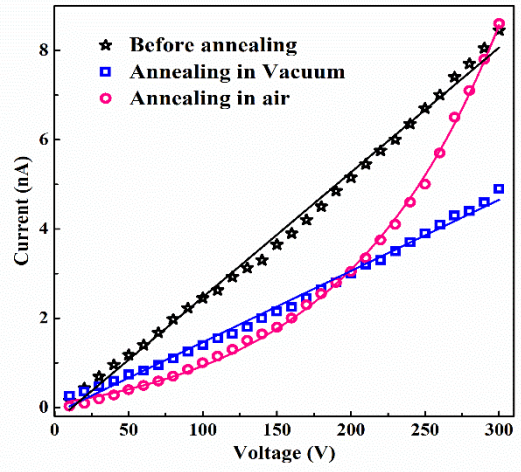
تجمع نانوذرات روی سطح به شکل ناهمسانگرد و در مجاورت هم منجر به افزایش اثر جفت‌شدگی پلاسمونی می‌شود که دلیل شیفت قرمز و پهن شدگی نوار جذب پلاسمونی فیلم بعد از لایه نشانی می‌باشد[۴]. همبستگی بین مورفولوژی سطح و رفتار اپتیکی برای همه نمونه ها برقرار است. چنانچه طیف جذبی پهنی را به دلیل بهم‌آمیختگی مجموعه های نانوذرات برای فیلم بازپخت شده در هوا و جایجایی آبی را برای فیلم پازپخت شد در خلا که گسستگی محموعه ها بیشتر است. مشاهده می‌کنیم.

شکل۳ نتایج اندازه‌گیری جریان عبوری از ساختار سطح نمونه‌ها را به ازای ولتاژ اعمال‌شده از ۱۰ تا ۳۰۰ ولت در دمای اتاق نشان می‌دهد. منحنی ولتاژ-جریان (V-I) برای ساختار فیلم لایه نشانی‌شده به صورت خطی است و نشانگر رفتار اهمی برای این ساختار می باشد. برای فیلم بعد از بازپخت در هوا، منحنی V-I برای ولتاژ بیشتر از حدود ۱۲۰ ولت رفتار نمایی دارد و در قسمت خطی رسانندگی کمتری را نسبت به حالت قبل از بازپخت نشان می‌دهد. رفتار منحنی V-I برای فیلم بازپخت شده در خلأ همچنان خطی است در حالی که رسانندگی آن بین حالت قبل بازپخت و حالت بازپخت شده در هوا است. رفتار متفاوت الکتریکی فیلم بعد از پازپخت در دو محیط مختلف بسیار جالب بوده و باید با جزییات بیشتری توضیح داده شود.

مکانیسم انتقال الکترون در فیلم به عنوان یک فیلم نازک فلزی ناپیوسته را می‌توان شامل تونل‌زنی الکترون بین ذرات نانوساختار در اعمال میدان الکتریکی توصیف کرد که رفتار خطی منحنی V-I را نتیجه می‌دهد. رسانندگی الکتریکی فیلم با فیت خطی داده‌های V-I فیلم لایه نشانی شده، بازپخت شده در خلأ و برای قسمت خطی منحنی پس از بازپخت در هوا به ترتیب مقادیر $(28 \times 10^{-12}\ [1/\Omega])$، $(15 \times 10^{-12}\ [1/\Omega])$ و $(13 \times 10^{-12}\ [1/\Omega])$ به دست آمده است.

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from opsi.ir on 2024-05-06]



شکل ۳منحنی ولتاژ-جریان (V-I) نانوساختار طلا قبل (ستاره مشکی، خطی فیت شده) ، بعد از بازپخت در هوا (دایره قرمز، نمایی فیت شده) و در خلأ (مربع آبی،خطی فیت شده).

تونل‌زنی الکترون بین جزیره های مجزا وابستگی شدیدی به اندازه و شکل جزیره‌ها و فاصله‌ی بین ذره‌ای دارد و رسانندگی الکتریکی با توجه به میزان پرشدن سطح مشخص با نانوذرات فلزی ممکن است چندین مرتبه بزرگی تغییر کند[۵]. بررسی های ما نشان داد که بازپخت در دمای بالا در محیط هوا موجب تغییرات ساختاری در فیلم مورد بررسی شده است که نقش پررنگ‌تری نسبت به تغییرات مورفولوژی سطح دارد که منجر به رفتار غیرخطی V- I مشاهده شده می‌شود. نتایج تحلیل اسپکتروسکوپی فوتوالکترونی پرتو X وجود لایه‌ی نازکی از اکسید طلا در حالت Au_2O_3 را در ساختار فیلم بازپخت شده نشان داد. تشکیل Au_2O_3 روی سطح طلا ممکن است با شکل گیری رادیکالهای OH موجود در هوا که طلای فلزی را اکسید می‌کنند مرتبط باشد. تشکیل این اکسید در سطح فیلم تابع کار طلا را نسبت به هوا و در واقع ارتفاع تونل زنی را کاهش می‌دهد و احتمال تونل زنی افزایش می‌یابد[۱]. همچنین با کاهش دادن تعداد حاملان بار در اثر اکسید شدن باعث کاهش رسانندگی فیلم می‌شود، چنانچه برای قسمت خطی فیلم بعد از بازپخت این کاهش مشاهده شد. وقتی که اثر اکسید طلا از طریق بازپخت در خلأ از سیستم حذف می‌شود، در واقع تغییرات ساختاری بازپخت حذف شده و کاهش رسانندگی فیلم تنها به دلیل تغییرات مورفولوژی سطح و افزایش فاصله بین جزیره‌ها و در واقع افزایش پهنای تونل زنی است.

۴- نتیجه گیری

وابستگی رفتار اپتیکی و الکتریکی فیلم نازک نانوساختار طلا بازپخت شده روی زیرلایه شیشه به محیط بازپخت گرمایی مورد بررسی قرار گرفت. بازپخت در دو محیط هوا و خلأ انجام شد. جذب اپتیکی مرئی-فرابنفش و تصاویر SEM نشان داد که محیط بازپخت رفتار جذب اپتیکی و مورفولوژی سطح را بخاطر وابستگی روند دیوتینگ به انرژی کششی محیط با تغییر مجاورت نانوذرات لایه‌نشانی شده و در نتیجه میزان اثرات جفت‌شدگی پلاسمونی تغییر می‌دهد. نتایج اندازه گیری رفتار V-I نشان می‌دهد که بازپخت رفتار الکتریکی ساختار را به دلیل تغییرات مورفولوژی و ساختاری به شدت تغییر می-دهد. مقایسه فیلم‌های بازپخت شده در هوا و خلأ نشان می-دهد که مقدار رسانندگی فیلم های بازپخت شده وابسته به مورفولوژی است درحالی‌که رفتار غیراهمی به دلیل تشکیل لایه نازک اکسیدطلا در اثر بازپخت در محیط دارای اکسیژن مشاهده شد. با کنترل و تنظیم ویژگی‌های اپتیکی و الکتریکی فیلم نانوساختار طلا می‌توان از آن برای حسگرهای گازی، فیوز ولتاژ، سنجه‌ی تنش و...استفاده کرد.

مراجع

[1] Z. Ebrahimpour and N. Mansour, “Annealing Effects on Electrical Behavior of Gold Nanoparticle Film : Conversion of Ohmic to Non-ohmic Conductivity,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 394, pp. 240–247, 2016.

[2] J. Siegel, O. Kvítek, O. Lyutakov, A. Řezníčková, and V. Švorčík, “Low pressure annealing of gold nanostructures,” *Vacuum*, vol. 98, pp. 100–105, 2013.

[3] B. Balamurugan and T. Maruyama, “Evidence of an enhanced interband absorption in Au nanoparticles: Size-dependent electronic structure and optical properties,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 14, pp. 1–3, 2005.

[4] P. K. Jain and M. A. El-Sayed, “Plasmonic coupling in noble metal nanostructures,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 487, no. 4–6, pp. 153–164, 2010.

[5] V. SvorcIk, J. Zehentner, V. Rybka, P. Slepicka, and V. Hnatowicz, “Characterization of thin gold layers on polyethyleneterephthalate: Transition from discontinuous to continuous, homogenous layer,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 75, no. 4, pp. 541–544, 2002.

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from opsi.ir on 2024-05-06]