

## اندازه گیری ضرایب اپتیکی خطی و غیر خطی صفحات اکسید روی رشد یافته به روش الکتروشیمی

عباس قاسم پور اردکانی، فاطمه کشاورز نسب، نیلوفر صادقی، مجتبی ابراهیمی رزگله، عبدالناصر ذاکری

شیراز، دانشگاه شیراز، بخش فیزیک

چکیده - در این مقاله، صفحات اکسید روی به روش الکتروشیمی بر روی یک زیر لایه از جنس *FTO* رشد داده می شوند. ضرایب اپتیک غیر خطی این صفحات با استفاده از روش جاروب *z* اندازه گیری می شود. در این روش از لیزر *Nd-YAG* پیوسته با طول موج ۵۳۲ نانومتر به عنوان چشمه تابشی استفاده شده است. نتایج تجربی ما نشان می دهد که صفحات *ZnO* دارای ضریب شکست غیر خطی مثبت بوده و از خود پدیده‌ی غیر خطی خود کانونی نشان می دهند. همچنین نتایج جاروب *z* نشان می دهد که صفحات *ZnO* رشد داده شده در این مقاله دارای جذب اشباع می باشند. در نهایت با استفاده از ضریب شکست غیر خطی و ضریب جذب غیر خطی، پذیرفتاری غیر خطی برای صفحات اکسید روی بدست می آید.

کلید واژه - صفحات اکسید روی، روش الکتروشیمی، روش جاروب *z*، خواص اپتیک غیر خطی.

## Measurement of linear and nonlinear optical properties of Zinc Oxide sheets grown by electrochemical deposition method

Abbas Ghasempour Ardakani, Fatemeh Keshavarznasab, Niloofar Sadeghi, Mojtaba Ebrahimi, Abdolnaser Zakery

Physics Department, Shiraz University, Shiraz, Iran

Abstract- In this paper zinc oxide sheets are grown on a *FTO* substrate using electrochemical method. The nonlinear optical coefficients of these sheets are determined using the *z*-scan technique. In this method, a cw *Nd-YAG* laser with wavelength of 532 nm is applied as the radiation source. Our experimental results indicate that the *ZnO* sheets have positive nonlinear refractive index and exhibit the nonlinear self-focusing phenomenon. Furthermore, the *z*-scan results reveal that *ZnO* sheets grown in this paper possess saturated absorption. Finally, the third order nonlinear susceptibility is obtained for *ZnO* sheets by using the measured nonlinear refractive index and nonlinear absorption coefficient.

Keywords: zinc oxide sheets, electrochemical method, *z*-scan technique, nonlinear optical properties.

## ۱- مقدمه

توسط عدسی کانونی شده قرار می‌گیرد. با جابجا کردن نمونه در امتداد محور کانونی شدن پرتوی لیزر، به دلیل تغییر شدت فرودی آن، نمونه مانند یک عدسی وابسته به شدت رفتار می‌کند. اگر در فاصله دور از نمونه یک روزنه کوچک قرار داده شود، تغییر در توزیع شدت در صفحه شکاف آشکار می‌شود. بنابراین تراگسیلندگی عبوری از روزنه در موقعیت‌های مختلف نمونه نسبت به روزنه تغییر می‌کند. با رسم نمودار تراگسیلندگی بهنجار برحسب مکان نمونه و برازش آن با نمودار نظری می‌توان ضریب شکست غیر خطی و همچنین در حالتی که روزنه باز باشد می‌توان ضریب جذب غیر خطی ماده را محاسبه کرد.

در سال‌های اخیر، خواص غیر خطی فیلم‌ها و نانو ساختارهای اکسید روی بررسی و اندازه‌گیری شده است [۳-۴]. با این وجود، تا آنجا که ما اطلاع داریم گزارشی در مورد اندازه‌گیری خواص غیر خطی صفحات ZnO منتشر نشده است. در این مقاله، صفحات اکسید روی به روش لایه نشانی الکتروشیمیایی رشد داده می‌شوند. سپس با استفاده از روش جاروب Z، ضریب شکست غیر خطی، ضریب جذب غیر خطی و پذیرفتاری مرتبه‌ی سوم برای این صفحات اندازه‌گیری خواهد شد.

## ۲- روش رشد صفحات اکسید روی

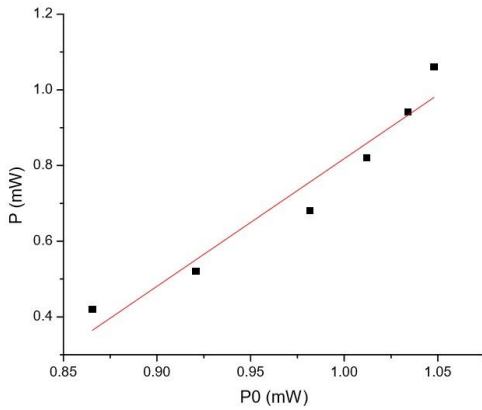
لایه نشانی الکتروشیمی در دمای ۷۰ درجه‌ی سانتیگراد و پتانسیل ۱/۱- ولت نسبت به پتانسیل الکتروکاتود کلرید جیوه اشباع انجام می‌شود. از یک شیشه که بر روی آن لایه‌ی نازک اکسید قلع آلیپیده به فلور (FTO) لایه نشانی شده است، به عنوان الکتروکاتود کار و شمارنده در یک سلول سه الکترودی استفاده می‌کنیم. بسته به زمان رشد و غلظت محلول نیترات روی، اندازه و شکل این صفحات تغییر می‌کند. در این مقاله، زمان رشد را ثابت و برابر با ۳ دقیقه در نظر می‌گیریم از ۲۰ میلی‌لیتر محلول آبی ۰/۱ مولار کلرید پتاسیم و غلظت ۰/۰۶ مولار نیترات روی به عنوان الکترولیت در سلول سه الکترودی استفاده می‌کنیم. لایه نشانی توسط دستگاه پتانسیو استات انجام می‌شود. سپس نمونه‌ی آماده شده را به مدت یک ساعت در هوا در دمای ۲۰۰ درجه‌ی سانتیگراد حرارت می‌دهیم.

اکسید روی یک ساختار شش گوشه پایدار و یک ترکیب نیمه رسانا است که دارای گاف نواری 3.4 eV است. همچنین داشتن ویژگی‌های قابل توجه دیگر از جمله: پیزوالکتریک بودن، پایداری مکانیکی، فراوانی و غیره منجر شده تا این ترکیب کاربردهای فراوانی در ابزارهای نوری، حسگرهای گازی، الکترونیک نوری و سلول خورشیدی داشته باشد. سنتز نانوساختارهای ZnO با روش‌های مختلفی از جمله: الکتروشیمیایی، اسپاترینگ، سل ژل و هیدروترمال انجام می‌شود. پرادهان و همکارانش در سال ۲۰۰۸ نانو ساختارهای یک بعدی و دوبعدی اکسید روی را به روش الکتروشیمیایی رشد دادند [۱]. همچنین در سال ۲۰۰۴ نانوصفحات اکسید روی را به روش الکتروشیمیایی رشد داده شد. [۲].

در سال‌های اخیر تعیین خواص نوری غیر خطی مواد به دلیل اهمیت بالا و کاربردهای فراوان آنها از جمله در سنسورها، سوئیچ‌ها و محدود کننده‌های نوری مورد توجه زیادی قرار گرفته است، که ZnO یکی از موادی است که از خواص نوری غیر خطی بالایی برخوردار است.

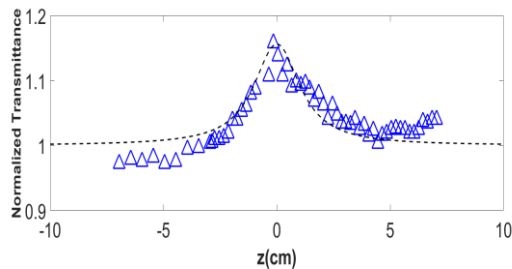
ژانگ و همکارش در سال ۲۰۰۴ به ساخت و بررسی نانو ساختارهای اکسید روی با روش جاروب Z پرداختند [۳]. همچنین هریپادمان و همکارانش در سال ۲۰۱۲ با استفاده از روش جاروب Z به مطالعه خاصیت محدودکنندگی نوری nanotop های اکسید روی پرداختند [۴].

اپتیک غیر خطی به بررسی برهم کنش نور شدید با ماده که منجر به تغییر خواص نوری آن می‌شود، می‌پردازد. از جمله پارامترهایی که می‌توان با اندازه‌گیری آنها خواص نوری غیر خطی ماده را تشخیص داد، ضریب شکست غیرخطی ( $n_2$ ) و ضریب جذب غیر خطی ( $\beta$ ) است. روش‌های مختلفی برای اندازه‌گیری این ضرایب وجود دارد که از جمله آنها می‌توان به روش جاروب Z، تداخل غیر خطی، ترکیب چهار موج تبهگن، اعوجاج پرتو و... اشاره کرد. روش جاروب Z توسط شیخ بهایی و همکارانش در سال ۱۹۸۹ بر پایه خود کانونی شدن پرتو توسعه داده شد [۵]. در این روش نمونه در مقابل یک پرتو لیزری که



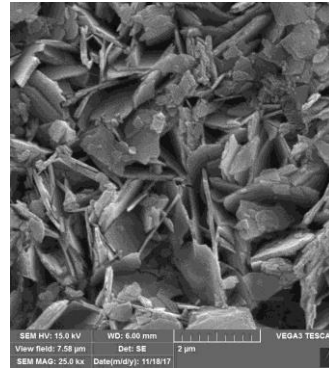
شکل ۳: منحنی توان خروجی برحسب توان ورودی برای صفحات ZnO

شکل ۴ نمودار روزنه باز جاروب Z را در توان ۴۰ میلی‌وات نشان می‌دهد نقاط نتایج تجربی و منحنی خط چین برازش تئوری را نشان می‌دهد. قله نشان داده شده در نمودار جاروب Z نشان دهنده جذب غیرخطی منفی است که این ناشی از جذب اشباع غیرخطی بزرگ در نمونه است. با استفاده از منحنی برازش شده مقادیر ضریب جذب غیرخطی و همچنین شدت اشباع بدست آمد [۶]. که مقادیر آن در جدول ۱ آمده است.



شکل ۴: نمودار جاروب Z روزنه باز نانو صفحات ZnO را نشان می‌دهد. نمودار نقطه چین مقدار تئوری و نقاط مثلثی مقادیر بدست آمده از آزمایش را نشان می‌دهند.

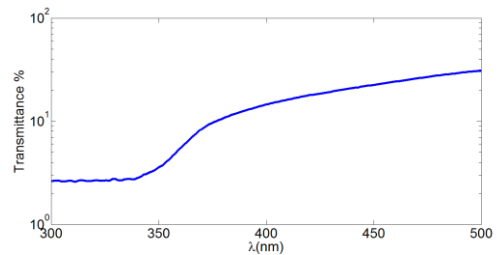
شکل ۵ نمودار روزنه بسته جاروب Z را نشان می‌دهد. وجود دره قبل از قله در نمودار نشان دهنده این موضوع است که ضریب شکست غیرخطی نمونه مثبت است و پدیده خودکانونی در این نمونه مشاهده می‌شود. به عبارت دیگر نمونه مانند یک عدسی مثبت وابسته به شدت عمل می‌کند. با برازش داده های تجربی نمونه شکل ۵ با تئوری [۵] مقدار ضریب شکست غیرخطی از مرتبه  $(\text{cm}^2/\text{W})$   $10^{-10}$  به دست می‌آید که این امر مکانیزم جذب اشباع اتمی را نشان می‌دهد [۷].



شکل ۱: تصویر SEM از نانو صفحات ZnO رشد یافته با استفاده از روش الکتروشیمی. خط مقیاس ۲ میکرون است.

### ۳- بحث و نتایج آزمایش

شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) مربوط به ساختار رشد یافته صفحات ZnO نشان داده شده است. تصویر SEM نشان می‌دهد که صفحات ZnO با اندازه و جهت گیری‌های مختلف رشد یافته‌اند. میانگین اندازه این صفحات دو میکرون است. شکل ۲، طیف عبوری از ساختار رشد یافته در بازه‌ی طول موجی ۳۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر نشان داده شده است.



شکل ۲: منحنی طیف عبور برای صفحات اکسید روی.

با بررسی شکل به این نتیجه می‌رسیم که لبه‌ی جذب در طول موج ۳۷۳ نانومتر قرار دارد و برای طول موج‌های کمتر از لبه‌ی جذب، نور فرودی به شدت جذب خواهد شد. مقدار لبه‌ی جذب بدست آمده از مقدار طول موج لبه‌ی جذب ZnO توده کمتر است که این امر به علت کوچک بودن اندازه صفحات اکسید روی است. شکل ۳ نمودار توان ورودی برحسب توان خروجی ماده را نشان می‌دهد. با برازش این داده‌ها با رابطه‌ی بیر مقدار جذب خطی نمونه بدست می‌آید که مقدار آن در جدول ۱ آورده شده است.

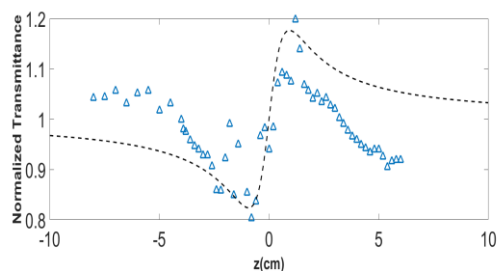
تغییر اندازه‌ی صفحات بتوان ضرایب غیر خطی صفحات را کنترل کرد. در ضمن رشد آسان صفحات ZnO، امکان آلایدن آنها با مواد مختلف، پایداری مکانیکی و شیمیایی بالای آنها و غیر سمی بودن آنها نیز موجب می‌شود که این نانوساختار کاندیدای مناسبی برای کاربرد در تراشه-هایی باشد که بر اساس اثرات غیر خطی کار می‌کنند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در ابتدا، در این مقاله نانو صفحات ZnO با استفاده از روش الکتروشیمیایی رشد داده شد. سپس با استفاده از یک لیزر Nd-YAG پیوسته با توان ۴۰ میلی‌وات با استفاده از تکنیک جاروب Z خواص غیر خطی صفحات اندازه‌گیری شد. اندازه ضریب شکست غیرخطی نمونه از مرتبه  $10^{-10}$  ( $\text{cm}^2/\text{W}$ ) بدست آمد که نشان دهنده جذب اشباع اتمی در نمونه است. همچنین با استفاده از نمودار جاروب Z روزنه باز، ضریب جذب غیرخطی محاسبه شد. که ضریب جذب غیرخطی نیز جذب اشباع را نشان می‌دهد. خواص غیرخطی بالای ZnO موجب می‌شود که این ماده کاندیدای مناسبی برای سوئچ‌های نوری و قفل‌شدگی مد باشد.

#### مراجع

- [1] Pradhan, Debabrata, and Kam Tong Leung. "Controlled growth of two-dimensional and one-dimensional ZnO nanostructures on indium tin oxide coated glass by direct electrodeposition." *Langmuir* 24.17 (2008): 9707-9716.
- [2] Illy, B., et al. "Electrochemical growth of ZnO nanoplates." *Nanotechnology* 16.2 (2005): 320.
- [3] Zhang, Lei Z., and Guo-Qing Tang. "Preparation, characterization and optical properties of nanostructured ZnO thin films." *Optical Materials* 27.2 (2004): 217-220.
- [4] Haripadmam, P. C., et al. "Optical limiting studies of ZnO nanotops and its polymer nanocomposite films." *Applied Physics Letters* 101.7 (2012): 071103.
- [5] Sheik-Bahae, M., Said, A.A., Wei, T.H., Hagan, D.J. and Van Stryland, E.W., 1990. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE journal of quantum electronics*, 26(4), pp.760-769.
- [6] M. Ebrahimi, A. Zakery, M. Karimipour, M. Molaei, "Nonlinear optical properties and optical limiting measurements of graphene Oxide-Ag@TiO2 compounds," *Optical materials*, vol.57, pp.146-152, 2016.
- [7] R. W. Boyd, *Nonlinear optics*. Academic press, 2003.



شکل ۵: نمودار جاروب z روزنه بسته را نشان می‌دهد نقاط داده‌های بدست آمده از آزمایش و نمودار خط چین مقدار بدست آمده از تئوری آزمایش را نشان می‌دهد

با استفاده از مقدار ضریب شکست غیر خطی و ضریب جذب غیرخطی که به ترتیب متناسب با قسمت حقیقی و موهومی پذیرفتاری مرتبه سوم هستند می‌توان بر اساس رابطه ۱ پذیرفتاری اپتیکی مرتبه سوم نانو صفحات ZnO بدست آورده شد. قدر مطلق پذیرفتاری مرتبه‌ی سوم در جدول ۱ نشان داده شده است.

$$\text{Im}(\chi^{(3)}) (\text{esu}) = 10^{-2} \epsilon_0 c^2 n_0^2 \lambda \beta \left( \frac{\text{cm}}{\text{W}} \right) / 4\pi^2 \quad (1)$$

$$\text{Re}(\chi^{(3)}) (\text{esu}) = 10^{-2} \epsilon_0 c^2 n_0^2 n_2 \left( \frac{\text{cm}^2}{\text{W}} \right) / \pi$$

جدول ۱: ضرایب اپتیک خطی و غیرخطی نانو صفحات ZnO

$I_0$ ( $\text{W}/\text{cm}^2$ )	$n_2$ ( $\text{cm}^2/\text{W}$ )	$\beta$ (cm/W)	$I_s$ ( $\text{W}/\text{cm}^2$ )	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$ \chi^{(3)} $
807	$8.192 \times 10^{-9}$	0.0011	1645	2.2	$1.47 \times 10^{-6}$

بنابراین صفحات ZnO رشد داده شده در این مقاله دارای خواص اپتیک غیرخطی بزرگ هستند که موجب می‌شود در سویچ‌های نوری، موجبرهای غیر خطی، تراشه‌های دو پایدار، پردازش سیگنال‌های اپتیکی، تولید هارمونیک دوم و سوم مورد استفاده قرار گیرند. علاوه بر این، ZnO با توجه به اینکه از گاف انرژی بالایی برخوردار است، دارای آستانه‌ی تخریب بالایی تحت تابش‌های لیزری می‌باشد. همچنین با توجه به اینکه اندازه‌ی صفحات اکسید روی، با تغییر زمان رشد قابل کنترل هستند، انتظار می‌رود که با