



بیست و پنجمین کنفرانس اپتیک و  
فوتونیک ایران و یازدهمین کنفرانس  
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،  
دانشگاه شیراز،  
شیراز، ایران.  
۱۳۹۷ بهمن ۱۱-۹



## اندازه‌گیری ضرایب اپتیکی خطی و غیرخطی لایه‌ی نازک شامل نانومیله‌های اکسید مولیبدن رشد یافته به روش الکتروشیمی

عباس قاسم‌پور اردکانی<sup>۱</sup>، نیلوفر صادقی<sup>۱</sup>، هانیه حقیقی<sup>۱</sup> و زهرا حسینی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> ایران، شیراز، دانشگاه شیراز، دانشکده‌ی علوم، بخش فیزیک، [aghasempour@shirazu.ac.ir](mailto:aghasempour@shirazu.ac.ir)

چکیده - در این مقاله لایه‌ای شامل نانومیله‌های اکسید مولیبدن با استفاده از روش الکتروشیمیابی بر روی زیرلایه FTO رشد داده می‌شود. سپس برای مشخصه‌یابی نمونه‌ی مورد نظر از آنالیزهایی مانند اندازه‌گیری طیف عبور، پراش اشعه‌ی ایکس و تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی استفاده می‌شود. در ادامه با رسم منحنی توان خروجی بر حسب توان ورودی، ضریب جذب غیرخطی نمونه بدست آورده می‌شود. در نهایت با استفاده از روش جاروب z روزنه بسته و باز، ضریب شکست غیر خطی و ضریب جذب غیرخطی نمونه را اندازه‌گیری می‌کنیم.

کلید واژه - نانومیله اکسید مولیبدن، روش جاروب z، خواص اپتیک غیرخطی.

## Measurement of linear and nonlinear optical properties of a thin film including Molybdenum Oxide nanorods grown by electrochemical deposition method

Abbas Ghasempour Ardakani<sup>1</sup>, Niloufar sadeghi<sup>1</sup>, Hanieh Haghghi<sup>1</sup>, Zahra Hoseini<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Physics Department, College of Science, Shiraz University, Shiraz, Iran,  
[aghasempour@shirazu.ac.ir](mailto:aghasempour@shirazu.ac.ir)

Abstract- In this paper, a layer including Molybdenum oxide nanorods is grown on a FTO substrate. Then for sample characterization analyses such as transmission spectrum, x-ray diffraction and scanning electron microscopy are applied. Furthermore, the linear absorption coefficient is obtained by plotting the output power versus input power. Finally, we measure the nonlinear refractive index and nonlinear absorption coefficient using the closed and open aperture z-scan technique.

Keywords: Molybdenum oxide nanorod, electrochemical method, z-scan technique, nonlinear optical properties.

پرتوی لیزر، می‌توان تغییرات تراگسیلندگی عبوری از نمونه را به دلیل تغییر شدت فرودی پرتو بر آن مشاهده کرد که در نتیجه نمونه مانند یک عدسی عمل خواهد کرد. به این حالت جاروب  $Z$  روزنه باز گفته می‌شود و می‌توان با برآش منحنی تراگسیلندگی بهنجار بر حسب مکان نمونه، با نمودار نظری، ضریب جذب غیر خطی را بدست آورد. همچنین با قرار دادن یک روزنه کوچک در فاصله‌ی دور بعد از نمونه می‌توان جاروب  $Z$  روزنه بسته را ایجاد و تغییر در توزیع شدت در صفحه‌ی شکاف را مشاهده کرد و با برآش منحنی بدست آمده ضریب شکست غیر خطی را بدست آورد. برحسب اینکه نمونه، پرتوی لیزر را واگرا یا همگرا کند، علامت ضرایب مختلف خواهد بود. در این مقاله، نانومیله‌های اکسید مولیبدن به روش لایه نشانی الکتروشیمیایی رشد داده می‌شوند. سپس با استفاده از روش جاروب  $Z$ ، ضرایب شکست و جذب غیر خطی و پذیرفتاری مرتبه‌ی سوم برای این نانوساختارها اندازه‌گیری خواهد شد.

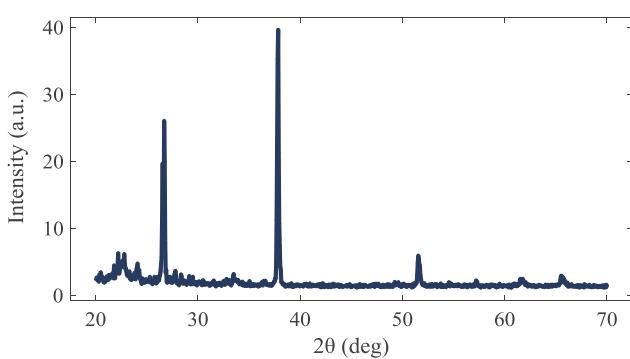
## ۲- روش رشد الکتروشیمیایی لایه‌ی نازک شامل نانومیله‌ها

لایه نشانی به روش الکتروشیمیایی توسط یک دستگاه پتانسیواستات دارای یک سلول سه الکترودی انجام شد که در آن از آلیاژ  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  به عنوان الکترود مرجع، یک سیم پلاتین به عنوان الکترود شمارشگر و یک شیشه لایه نشانی شده‌ی نازک با قلع آلایده به فلور (FTO) به عنوان الکترود کار استفاده شده است. در این آزمایش، سلول الکتروشیمیایی شامل ۱۰ میلی‌لیتر محلول الکترولیت از نمک‌های  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  با غلظت  $20\text{ Molar}$ ،  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  با غلظت  $10\text{ Molar}$  و آب دیونیزه می‌باشد. لایه نشانی در دمای  $68^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد، ولتاژ  $-1/1 - 1/1$ - ولت و مدت زمان  $120$  ثانیه انجام شد. در نهایت نمونه رشد داده شده در کوره با دمای  $500^\circ\text{C}$ ، تصویر میکروسکوب الکترونی روبشی گرفت. شکل ۱، تصویر میکروسکوب الکترونی روبشی (SEM) گرفته شده از لایه‌ی نازک اکسید مولیبدن را نشان می‌دهد. در این تصویر نانومیله‌ها با اندازه‌های

## ۱- مقدمه

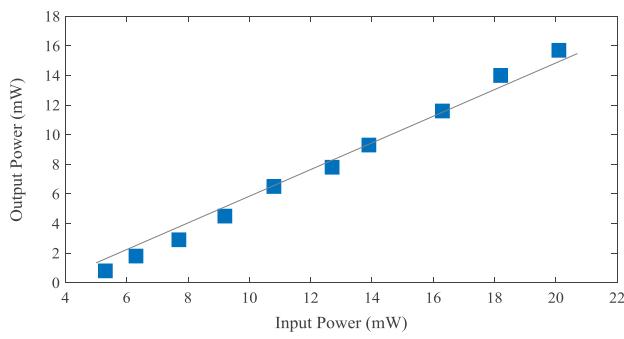
اکسید مولیبدن به عنوان اکسید یک فلز واسطه و به دلیل داشتن ویژگی‌های الکترونیکی و اپتیکی قابل توجه، کاربردهای فراوانی در بسیاری از موضوعات از جمله حسگرهای گازی، مواد نگهدارنده، کاتالیزورها، باتری‌ها، مواد الکتروکرومیک و غیره دارد. همچنین از آن به دلیل ذخیره‌بار در شبه خازن‌ها، به عنوان ماده آند یا کاتد در خازن‌های آبی استفاده می‌شود [۱]. اکسید مولیبدن یک نیمه رسانای نوع II با گاف پهن می‌باشد [۱]. در سال ۲۰۰۵، پاتیل و همکارانش به ساخت و بررسی خواص اپتیکی لایه‌های نازک اکسید مولیبدن پرداختند [۲]. این لایه‌ها را می‌توان به روش‌های مختلفی از جمله تبخیر در خلاء، اسپاترینگ، لایه نشانی بخار شیمیایی و الکتروشیمی تهیه کرد که از بین آنها با روش الکتروشیمی می‌توان لایه‌های بزرگ نازک و یکنواختی ساخت که مقرن بصره تر نیز می‌باشد و همچنین در این روش امکان کنترل ضخامت لایه‌ها با تغییر بار الکتریکی جابجا شده وجود دارد [۳].

اپتیک غیر خطی به مطالعه پدیده‌هایی می‌پردازد که در اثر تغییر و اصلاح ویژگی‌های نوری مواد در واکنش به نور رخ می‌دهد [۴]. بررسی خواص غیر خطی و اندازه‌گیری پذیرفتاری مرتبه سوم  $(\chi^3)$  و در نتیجه ضرایب اپتیکی غیرخطی  $n_2$  و  $\beta$ ، به دلیل داشتن کاربردهای فراوان در تابش غیرخطی در فیبرها، کلیدزنی نوری، محدود کنندگی نوری، حسگرهای غیرخطی، از اهمیت خاصی برخوردار است. ضرایب شکست  $(n_2)$  و جذب غیرخطی  $(\beta)$ ، دو فاکتور مهم در تعیین رفتار ماده است که برای اندازه‌گیری آنها می‌توان از روش‌هایی مانند روش جاروب  $Z$ ، ترکیب چهار موج تبعه‌گن، تداخل غیرخطی، اعوجاج پرتو و غیره استفاده کرد. از بین آنها روش جاروب  $Z$  که در سال ۱۹۸۹ توسط شیخ بهایی و همکارانش توسعه داده شد، بر پایه‌ی تبدیل واپیچش فاز به واپیچش دامنه در حین انتشار پرتو، روشی برای اندازه‌گیری مستقیم  $n_2$  و  $\beta$  و تعیین علامت آنها ارائه می‌دهد [۵]. در این روش یک پرتو لیزر توسط یک عدسی کانونی شده، با قرار دادن نمونه و جابجا کردن آن حول نقطه‌ی کانون عدسی و در امتداد محور کانونی شدن



شکل ۳: الگوی پراش اشعه X (XRD) برای لایه‌ی نازک اکسید مولیبدن.

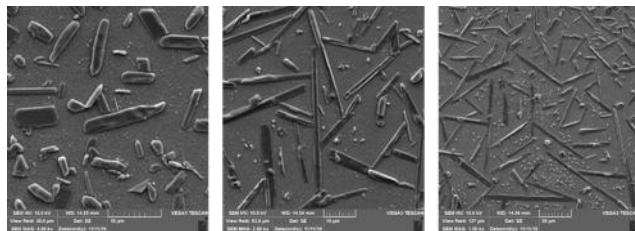
در این آزمایش، روش جاروب Z با استفاده از یک لیزر Nd-YAG پیوسته با طول موج ۵۳۲ نانومتر و توان اولیه ۲۰ میلیوات و همچنین یک عدسی با فاصله کانونی ۵/۲ سانتی‌متر انجام شده است.



شکل ۴: منحنی توان خروجی بر حسب توان ورودی برای لایه‌ی نازک اکسید مولیبدن.

شکل ۵، نمودار روزنه باز جاروب Z را نشان می‌دهد. مقدار تراگسیلنگی در کانون افزایش یافته و یک قله به وجود آمده است که این نشان دهنده جذب اشباع در لایه نازک رشد یافته و منفی بودن ضریب جذب غیر خطی می‌باشد. با برآش داده‌های این منحنی با روابط تئوری می‌توان ضریب جذب غیر خطی را بدست آورد [۵]، که مقدار آن در جدول ۱ نوشته شده است. همچنین در شکل ۶، می‌توان نمودار روزنه بسته جاروب Z را مشاهده کرد. در این منحنی ابتدا یک افزایش (قله) و به دنبال آن یک کاهش (دره) در تراگسیلنگی رخ داده است که این نشان دهنده رفتاری شبیه به عدسی منفی و ویژگی خود واکانونی بودن لایه نازک می‌باشد.

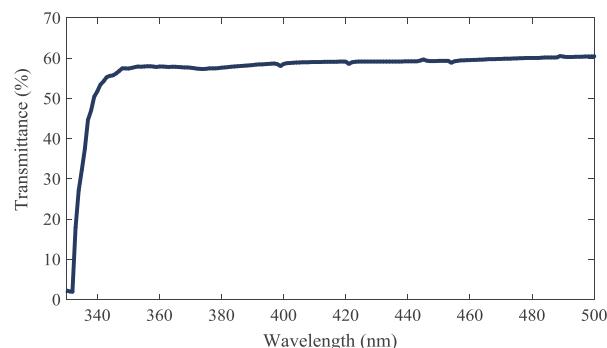
متفاوت قابل مشاهده است. لازم به ذکر است که میزان غلظت محلول الکترولیت به کار رفته و زمان لایه نشانی تعیین کننده‌ی ابعاد و شکل این نانو میله‌ها می‌باشد.



شکل ۱: تصویر SEM از لایه‌ی نازک اکسید مولیبدن رشد یافته با استفاده از روش الکتروشیمی. خط مقیاس به ترتیب از سمت چپ، ۲۰، ۱۰ و ۲۰ میکرون است.

### ۳-بحث و نتایج

شکل ۲، منحنی طیف عبور از لایه‌ی نازک رشد یافته را در بازه‌ی طول موجی ۳۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر نشان می‌دهد. از منحنی بدست آمده می‌توان مشاهده کرد که لبه‌ی جذب در طول موج ۳۴۰ نانومتر رخ داده است که درنتیجه برای طول موج‌های کمتر از آن، نمونه نور فرودی را جذب خواهد کرد، بنابراین لایه‌ی نازک ساخته شده دارای گاف نواری بسیار پهن حدود ۶۵/۳ الکترون ولت می‌باشد.



شکل ۲: منحنی طیف عبور برای لایه‌ی نازک اکسید مولیبدن.

در شکل ۳ می‌توان منحنی مربوط به الگوی پراش اشعه X (XRD) لایه‌ی نازک را مشاهده کرد که بر الگوی مربوط به اکسید مولیبدن منطبق است. در شکل ۴، نمودار توان خروجی بر حسب توان ورودی لایه‌ی نازک مشاهده می‌شود. اگر داده‌های این منحنی را با رابطه تئوری بیر لامبرت برآش کنیم، ضریب جذب خطی نمونه بدست می‌آید که مقدار آن در جدول ۱ نوشته شده است.

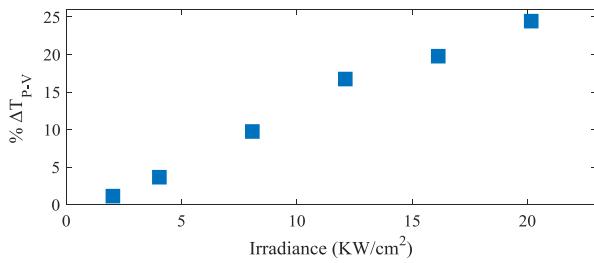
$$Im(\chi^{(3)})(esu) = 10^{-2} \left( \frac{\varepsilon_0 c^2 n_0^2 \lambda}{4\pi^2} \right) \beta (cm/w)$$

(۱)

$$Re(\chi^{(3)})(esu) = 10^{-4} \left( \frac{\varepsilon_0 c^2 n_0^2}{\pi} \right) n_2 (cm^2/w)$$

همچنین با تغییر شدت پرتو ورودی، فاصله بین قله و دره منحنی روزنه بسته جاروب  $Z$  نیز اندازه‌گیری شد که نتایج در شکل ۷ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش شدت، این فاصله نیز افزایش یافته است.

[۵]



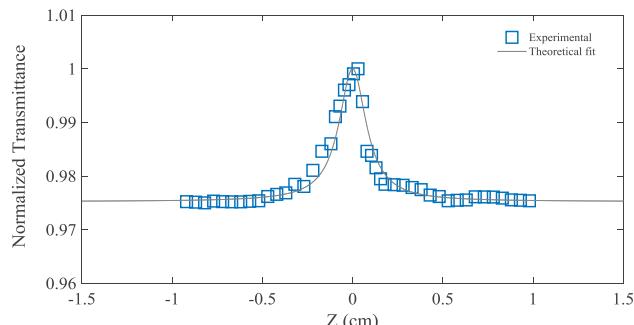
شکل ۷: نمودار فاصله قله-دره منحنی روزنه بسته جاروب  $Z$  بر حسب شدت پرتو ورودی.

#### ۴-نتیجه‌گیری

در اینجا لایه‌ی نازک متشکل از نانومیله‌های اکسید مولیبدن بر روی زیر لایه‌ی FTO لایه نشانی شد. مقدار گاف نواری ساختار  $65/3$  الکترون ولت اندازه‌گیری شد که نشانده‌نده شفافیت آن در ناحیه اپتیکی است. همچنین با استفاده از روش جاروب  $Z$  خواص غیر خطی نمونه‌ی ساخته شده اندازه‌گیری شد.

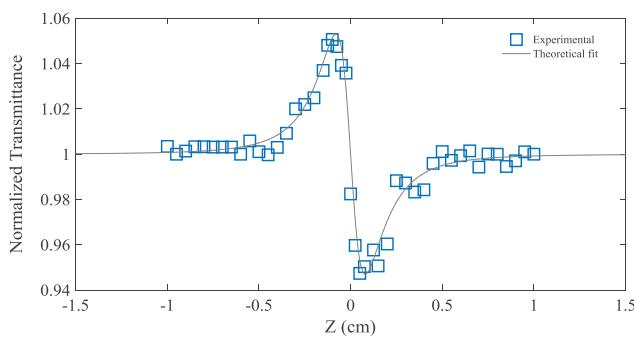
#### مرجع‌ها

- [1] Y. Zhao, J. Liu, Y. Zhou, Z. Zhang, Y. Xu, H. Naramoto, and S. Yamamoto, "Preparation of MoO<sub>3</sub> nanostructures and their optical properties", *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 15, No. 35, pp. L547, 2003.
- [2] R.S. Patil, M.D. Uplane, and P.S. Patil, "Structural and optical properties of electrodeposited molybdenum oxide thin films", *Appl. Surf. Sci.* Vol. 252, No. 23, pp. 8050-8056, 2006.
- [3] A. Guerfi, R.W. Paynter, and L.H. Dao, "Characterization and stability of electrochromic MoO<sub>3</sub> thin films prepared by electrodeposition", *J. Electrochem. Soc.* Vol. 142, No. 10, pp. 3457-3464, 1995.
- [4] R.W. Boyd, *Nonlinear optics*, Elsevier, pp. 211, 2003.
- [5] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.-H. Wei, D.J. Hagan, and E.W. Van.Stryland, "Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam", *IEEE J. Quantum Electron.* Vol. 26, No. 4, pp. 760-769, 1990.



شکل ۵: منحنی تراگسیلنندگی بهنجار شده جاروب  $Z$  روزنه باز برای لایه‌ی نازک اکسید مولیبدن.

با برآذش داده‌های این منحنی با روابط تئوری ضریب شکست غیر خطی بدست آمده [۵] و در جدول ۱ نوشته شده است. این مقدار از مرتبه ( $cm^2/W$ )  $10^{-10}$  می‌باشد که این امر مکانیزم جذب اشباع اتمی را نشان می‌دهد [۴] و همانطور که از شکل منحنی انتظار می‌رفت علامت آن منفی است.



شکل ۶: منحنی تراگسیلنندگی بهنجار شده جاروب  $Z$  روزنه بسته برای لایه‌ی نازک اکسید مولیبدن.

با استفاده از مقادیر بدست آمده برای ضرایب غیر خطی و رابطه ۱ می‌توان پذیرفتاری اپتیکی مرتبه سوم لایه‌ی نازک اکسید مولیبدن را محاسبه کرد که مقدار قدر مطلق آن نیز در جدول ۱ نوشته شده است.

جدول ۱: ضرایب اپتیک خطی و غیرخطی لایه‌ی نازک اکسید مولیبدن.

$\alpha (cm^{-1})$	$n_2 (cm^2/W)$	$\beta (cm/W)$	$ \chi^{(3)} $
$53/0$	$-73/9 \times 10^{-10}$	$-8/3 \times 10^{-5}$	$24/2 \times 10^{-7}$