فصلنامه سرامیک ایران

مطالعه تجربی اثر پیزوفوتوترونیک در بهبود خواص آشکارسازی نوری ساختار هسته–پوسته $ZnO@BaTiO_3$

ندا سادات فعال‌نظری[۱]، مرجان رجبی[۲]*، علیرضا مشفق[۳،۴]

[۱] دانشجوی دکتری تخصصی رشته مهندسی مواد، پژوهشکده مواد پیشرفته و فناوری های نوین، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران

[۲] دانشیار، عضو هیئت علمی پژوهشکده مواد پیشرفته و فناوری‌های نوین، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران

[۳] استاد، عضو هیئت علمی دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف

[۴] عضو هیئت علمی پژوهشکده علوم و فناوری همگرا، دانشگاه صنعتی شریف

نویسنده اول:
مهندس ندا سادات فعال‌نظری
نویسنده مسئول:
دکتر مرجان رجبی
سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران و پژوهشکده مواد پیشرفته و فناوری‌های نوین
* mrajabi@irost.ir

نوع مقاله: پژوهشی
صفحه‌های: ۶۲ تا ۷۲
شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۳۳۵۱
شاپا الکترونیکی: ۲۷۸۳-۳۰۹۷
زبان نشریه: فارسی
دسترس‌پذیر در نشانی:
www.JICERS.ir
تاریخ دریافت:
۱۴۰۳/۰۷/۲۸
تاریخ پذیرش:
۱۴۰۳/۰۸/۱۵
DOR: 20.1001.1.17353351.1402.19.0.14.7

چکیده: *در این تحقیق، سنتز و مشخصه‌یابی قطعه آشکارساز فرابنفش پیزوفوتوترونیک با ساختار $FTO/ZnO@BaTiO_3/FTO$ مورد مطالعه قرار می‌گیرد. ابتدا نانومیله‌های ZnO به‌عنوان هسته ساختار به روش هیدروترمال بر زیرلایه FTO حکاکی‌شده، سنتز و سپس پوسته نانوذرات $BaTiO_3$ با روش خلاقانه‌ای موسوم به روش بخار حرارتی (VTM) که تلفیقی از فرایند سل-ژل و هیدروترمال به صورت هم‌زمان است، تشکیل شد. ساختار بلوری و مورفولوژی نمونه‌های تهیه‌شده به ترتیب با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) و عبوری (TEM) مورد ارزیابی قرار گرفت. بر اساس تحلیل نتایج آشکارسازی نوری قطعه، تشکیل پوسته $BaTiO_3$ روی نانومیله‌های ZnO به‌عنوان هسته، سبب کاهش جریان تاریک از ۷/۷ به ۳/۷ μA، افزایش میزان حساسیت نوری از ۱۳ به ۲۴ و کاهش زمان پاسخ از ۱۲۰به ۲۰ s شد. در ادامه، با اعمال نیروی ۱ N و ۴ N، میزان پاسخگویی قطعه آشکارساز با ساختار هسته–پوسته از $22/4\ mAW^{-1}$ به ترتیب به ۳۹/۶ و $47/9\ mAW^{-1}$ افزایش یافت که دلالت بر خاصیت پیزوفوتوترونیک این آشکارساز است.*

کلمات کلیدی: *آشکارساز نوری، نانومیله اکسید روی، باریم تیتانات، پیزوفوتوترونیک، هیدروترمال.*

۱– مقدمه

باتوجه به پیشرفت فناوری‌های نوین، دانشمندان پیش‌بینی می‌کنند که در آینده مصرف‌کنندگان فناوری دیگر صرفا به دنبال سرعت بالای دستگاه‌ها نباشند، بلکه خواهان فناوری‌های شخصی، انعطاف‌پذیر و قابل حمل با حسگرهای چندمنظوره خواهند بود [۱]. پیزوالکتریسیته که یکی از بازیگران اصلی در این زمینه است، پدیده‌ای است که در آن یک ماده در اثر تغییر مکانیکی یا تغییر شکل ناشی از اعمال تنش، پتانسیل الکتریکی تولید می‌کند. این خاصیت در مواد بلوری مشاهده می‌شود که تقارن مرکزی در ساختار آن‌ها وجود ندارد. در این حالت، تنش اعمال‌شده مرکز بارهای مثبت و منفی را نسبت به هم برهم می‌زند و با جابه‌جایی

مرکز بار تحت نیروی خارجی، یک گشتاور دو قطبی برگشت‌پذیر ایجاد می‌شود. این قطبش عامل ایجاد پلاریزاسیون پیزوالکتریک و میدان الکتریکی داخلی می‌باشد.

اثر پیزوترونیک زمانی رخ می‌دهد که یک ماده هم خواص قطبش پیزوالکتریک و هم ویژگی‌های نیمه‌رسانایی داشته باشد. این خاصیت، برای اولین بار توسط گروه وانگ در نانومیله‌های اکسید روی (ZnO) با هدایت نوع n کشف شد [۲]. در این حالت، فشار خارجی باعث ایجاد قطبش پیزوالکتریک می‌شود که در نهایت منجر به تنظیم هدایت الکتریکی نانومیله می‌شود. اصطلاح پیزوفوتوترونیک که در سال ۲۰۱۰ ابداع شد، در موادی با خواص هم‌زمان پیزوالکتریکی، نیمه‌رسانایی و برانگیختگی نوری رخ می‌دهد. در پیزوفوتوترونیک، اعمال نیروی مکانیکی از درون ساختار بلوری ماده عامل ایجاد پتانسیلی است که تولید، انتشار، جداسازی و بازترکیب حامل‌های تولیدشده در اثر تابش نور را کنترل می کند [۳]. نانومیله‌های ZnO با ساختار بلوری ورتزیت[1] و خاصیت پیزوفوتوترونیک به‌عنوان یک آشکارساز نوری فرابنفش (UV) امروزه کاربرد گسترده‌ای در حوزه‌های کاربردی متنوعی چون بررسی آلاینده‌های محیط زیست، مطالعات نجوم، تشخیص دمای شعله در دماهای بالا و ارتباطات نوری دارند [۴].

اکسید روی (ZnO) با خواص فیزیکی و شیمیایی مناسب از جمله گاف انرژی پهن مستقیم (۳/۳۷ eV)، انرژی بستگی اکسایتون بزرگ (۶۰ meV) در دمای اتاق، تحرک بالای الکترون و پایداری حرارتی و شیمیایی بالا به‌عنوان نسل جدید آشکارسازهای نیمه‌هادی توجه گسترده‌ای را به خود جلب نموده است [۵–۷]. با ترکیب ویژگی‌های الکتریکی، پیزوالکتریکی و فوتوترونیکی مناسب همراه با سطح موثر بالا، نانومواد ZnO، به‌ویژه آرایه‌های منظم نانومیله‌ها(NRs[2])، عملکرد فوق‌العاده‌ای در کاربردهای آشکارسازی نوری ارائه می‌دهند [۸، ۹]. بر این اساس، مسئله نحوه طراحی آشکارسازهای نوری با بهینه‌سازی خواص آشکارسازی از جمله سرعت پاسخ، میزان پاسخگویی[3] و حساسیت[4] بالاتر با استفاده از ساختارهای یک بعدی نانومیله‌های اکسید روی هنوز به‌عنوان یک چالش کلیدی باقی‌مانده است. اخیرا، نانوساختارهای تک‌بعدی هسته-پوسته در آشکارسازهای نوری مورد اقبال قرار گرفته است.

مساحت سطح مخصوص بالا، اثر به دام اندازی نور بهتر و طول عمر بالاتر حامل‌های بار می‌تواند برخی از دلایل این رویکرد باشد. در این میان جهت یافتگی ساختار نواری در این دسته مواد به نحوی است که حامل‌های بار (الکترون و حفره) را از یکدیگر به شکلی جدا می‌نماید که گاهاً با ایجاد میدان الکتریکی داخلی شرایط بازترکیب میسر نشود یا بازترکیب به میزان کم‌تری صورت پذیرد [۱۰–۱۳]. علاوه‌بر این پوشش ماده‌ی پوسته مناسب می‌تواند حالات سطحی را غیرفعال کند و موجب کاهش سرعت بازترکیب غیرتابشی شود. همین امر سبب افزایش طول عمر حامل‌های بار و اثراتی چون افزایش میزان پاسخگویی و حساسیت آشکارساز می‌شود [۱۲]. بنابراین تحقیقات گسترده‌ای روی ساختارهای هسته–پوسته با پوسته‌هایی از مواد کاربردی جهت بهینه سازی عملکردی نوری و الکتریکی آشکارسازهای UV نانوساختارهای ZnO صورت گرفته است. برای مثال ساختارهای هسته–پوسته ZnO@ZnS [۱۴]، ZnO@CuBO$_2$ [۱۵]، ZnO@ZnTe [۱۶]، ZnO@SnO$_2$ [۱۷]، ZnO@TiO$_2$ [۱۸] آشکارسازهای خودتوان[5] پیزوالکتریک یا پایروالکتریک[6] با بهبود خواص آشکارسازی را پدید آورده‌اند. هر یک از این پوسته‌ها با خواص و سازوکاری مشخص خواص آشکارسازی را تحت تأثیر قرار داده است.

در این پژوهش، به سنتز و مشخصه‌یابی ساختار جدید هسته نانومیله‌های اکسید روی، پوسته تیتانات باریم (ZnO/BaTiO$_3$) به‌عنوان آشکارساز نوری پرداخته شده است. BaTiO$_3$ به‌عنوان ماده فروالکتریک با خواص دی‌الکتریک و پیزوالکتریک ویژه شناخته می‌شود. علاوه‌بر این، این ماده با رفتار نیمه‌هادی با گاف انرژی که در محدوده‌ی فرابنفش طیف الکترومغناطیسی است [۱۹]، ثابت دی‌الکتریک قابل توجه، که برهم‌کنش بین نور و ماده را تقویت می‌کند [۲۰] و پلاریزاسیون خودبه‌خودی که انتقال حامل‌های بار

[1] Wurtzite
[2] Nanorods
[3] Respositivity
[4] Sensitivity
[5] Self-powered
[6] Pyroelectric

را بهبود می‌بخشد [۲۱]، می‌تواند در بهبود خواص آشکارساز پیزوفوتوترونیک نقش موثری ایفا کند.
برای این‌کار، سنتز هسته نانومیله‌های ZnO طبق کارهای گذشته [۲۲] با استفاده از روش مرسوم هیدروترمال و ایجاد پوسته $BaTiO_3$ برای اولین بار با استفاده از روشی موسوم به روش حرارتی بخار (VTM)[1] انجام شده است. تکنیک انتخابی VTM در حقیقت، فرآیند سل_ژل تحت شرایط هیدروترمال اتفاق می‌افتد و از بخار آب با فشار بالا برای تسهیل هیدرولیز استفاده می‌شود. این رویکرد تک‌مرحله‌ای ساده، به‌صرفه و با دمای پایین و در محیط اسیدی-بازی ملایم، تخریب ساختاری ZnO را در طول پوشش‌دهی با نانوذرات $BaTiO_3$ به حداقل می‌رساند. در این روش با ایجاد فشار بخار آب در اطراف سل، فرایند سل_ژل در شرایط هیدروترمال انجام می‌شود.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- تهیه لایه دانه‌گذاری‌شده

ابتدا لایه‌ی دانه ZnO با روش لایه‌نشانی چرخشی روی سطوح قطعه آشکارساز (شیشه FTO حکاکی‌شده با الگویی مشخص) [۲۲] نهشته می‌شود. تمام بسترها پیش از لایه‌نشانی توسط استون، اتانول و آب یون‌زدایی‌شده تمیزکاری شدند. دانه‌گذاری با استفاده از محلول ۰/۰۸ M استات روی دوآبه $[Zn(CH_3COOH)_2\ 2H_2O]$ در متانول با افزودن اتانول آمین $[HOCH_2CH_2NH_2\ (C_2H_7NO)]$ انجام می‌شود. مخلوط به‌دست آمده در دمای ۶۰°C به مدت ۲ h روی همزن مغناطیسی هم‌زده شد و به مدت ۲۴ h در دمای اتاق پیرسازی شد. لایه‌نشانی محلول دانه اولیه روی سطوح تمیزشده دوبار انجام شد. بعد از هر بار؛ بستر به مدت ۱ دقیقه روی هات‌پلیت در دمای ۱۱۰°C قرار داده شد. در نهایت بسترها در دمای ۲۵۰°C به مدت ۱ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند.

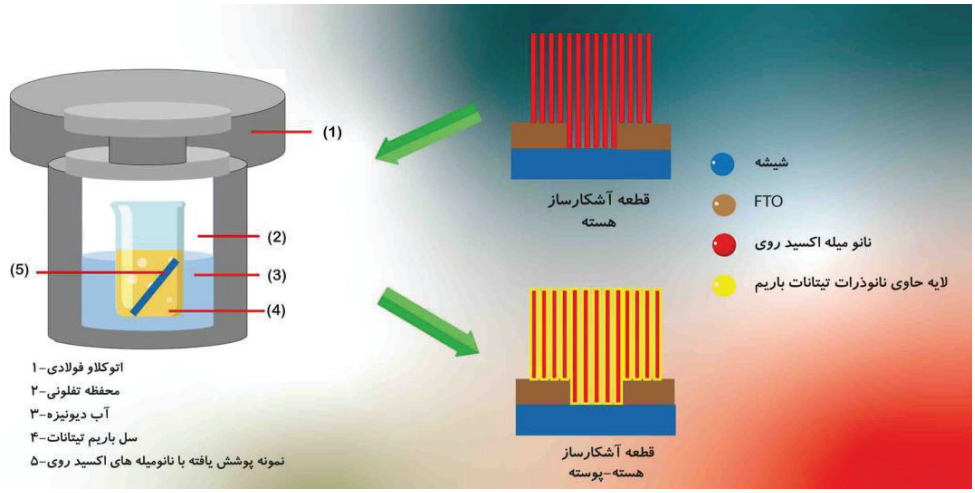
۲-۲-سنتز نانومیله‌های ZnO

نانومیله‌های اکسید روی به روش هیدروترمال، در محلول آبی ۰/۰۳ M نیترات روی ۶ آبه $[Zn(NO_3)_2\ 6H_2O]$، ۳۰ mM هگزامتیلن تترامین $[(HMTA)C_6H_{12}N_4]$ با افزودن ۰/۰۰۷ mM PEI [Mw~800][2] رشد کردند. عملیات هیدروترمال در دمای ۹۵°C به مدت ۶ ساعت انجام‌شده و پس از واکنش، نمونه‌ها از محلول خارج‌شده، با آب یون‌زدایی‌شده شستشو داده می‌شوند و در پایان در دمای ۴۵۰°C به مدت ۱ ساعت باز پخت می‌شوند.

۲-۳- سنتز ساختار هسته-پوسته $ZnO@BaTiO_3$

همان‌طور که اشاره شد، پوسته باریم تیتانات برای اولین بار در این پژوهش با روش VTM روی نانومیله‌های اکسید روی سنتزشده است. در این فرایند سل پایدار ۰/۲۵ M از پیش‌ماده‌های تیتانات و باریم طی دو مرحله تهیه می‌شود. در ابتدا سل پایدار پیش‌ماده تیتانات با مخلوط‌سازی TBOT[3] و AcAc[4] با افزودن دی‌اتانول آمین[5] در اتانول مطلق[6] تهیه شد و این سل پایدار به مدت ۲۴ h در دمای محیط پیرسازی شد و در مرحله دوم باریم هیدروکساید هشت‌آبه $[Ba(OH)_2.8H_2O]$ با غلظت ۰/۱ M به آن اضافه شد و به مدت ۲ h در دمای ۸۰°C روی همزن مغناطیسی هم‌زده شد. این مخلوط به بوته چینی ۲۰ mL منتقل شد و قطعه پوشش‌یافته با نانومیله سنتزشده ZnO به‌صورت مایل در آن قرار داده شد. در نهایت بوته درون اتوکلاو تفلونی به حجم ۶۰ mL قرار داده شده و فاصله‌ی بین بوته و اتوکلاو با آب یون‌زدایی‌شده پر شد (شکل ۱). اتوکلاو به مدت ۴ h در دمای ۲۰۰°C حرارت داده شد و پس از آن نمونه‌ها با آب یون‌زدایی‌شده و اتانول شستشو داده شد تا پیوندهای ضعیف سطحی خارج شوند و در دمای ۴۵۰°C به مدت ۱ h تحت عملیات حرارتی قرار گرفت.

---
[1] Vapor thermal method
[2] Polyethylenimine
[3] Tetrabuthyl ortho titanate
[4] Acethyle acetonate
[5] Diethanolamin
[6] Absolute ethanol



شکل ۱: شماتیک روش VTM در تشکیل پوسته $BaTiO_3$ روی نانومیله‌های ZnO در قطعه آشکارساز

۲-۴- آزمون‌های مشخصه‌یابی

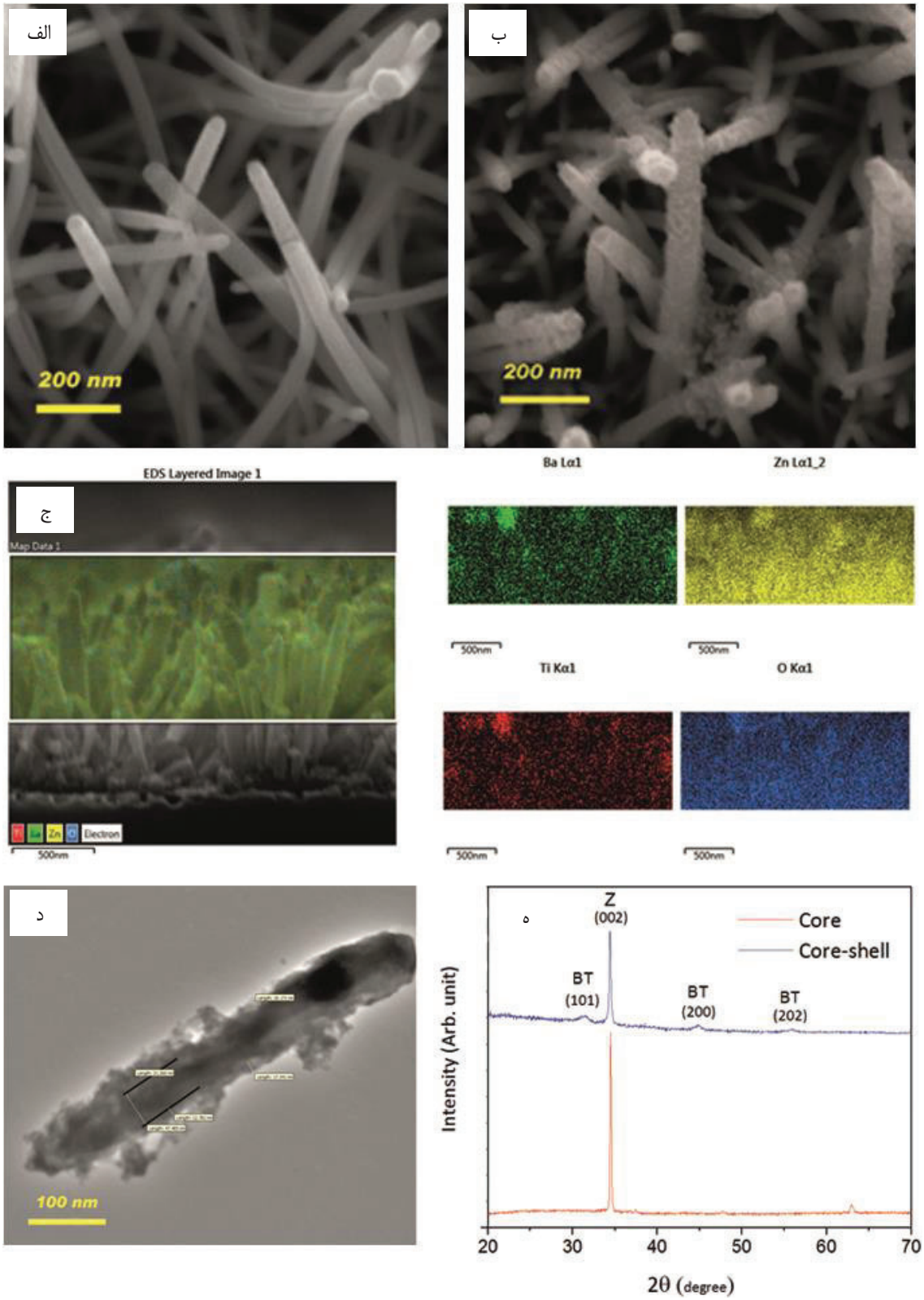
ریخت‌شناسی، ساختار بلوری و ویژگی‌های آشکارسازی نوری UV نمونه‌های سنتزشده با روش‌های مشخصه‌یابی FESEM با استفاده از دستگاه TeScan (مدل MIRA 3 LMU) مجهز به آنالیز عنصری EDS (Oxford (80 mm^2)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Ziess EM900، XRD با استفاده از دستگاه پراش اشعه X (PANanalytical X'pert PRO MPD) و منحنی‌های مشخصه I-V و زمان پاسخ آشکارسازی توسط دستگاه سورس‌متر[1] (Keithley 2450) در تاریکی و تحت تابش نور با طول موج ۳۶۵ nm اندازه‌گیری شد. به منظور بررسی خواص پیزوفوتوترونیک، منحنی مشخصه I-V نمونه‌های هسته و هسته-پوسته تحت تابش با اعمال نیروی فشاری با استفاده از وزنه‌هایی با وزن استاندارد در شرایط بدون اعمال نیرو، نیروی فشاری ۱ N و ۴ N مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱-ریخت‌شناسی و ریزساختار

تصاویر مربوط به نمونه‌های نانومیله‌های اکسید روی و ساختار هسته-پوسته $ZnO@BaTiO_3$ در شکل ۲ ارائه شده است. شکل ۲-الف و ۲-ب به ترتیب مربوط به نمونه هسته و هسته-پوسته است. فرم ساختاری نمونه هسته، به واسطه‌ی استفاده از افزودنی PEI که رشد جانبی نانومیله‌ها را در فرایند هیدروترمال محدود می‌کند، پدید آمده است. در این نمونه‌ها در عین افزایش طول نانومیله، با کاهش قطر و افزایش انعطاف مکانیکی نانومیله مواجه هستیم و این امر باعث خم‌شدن و تجمع نانومیله‌ها در سطح در نهایت تشکیل ساختاری شبیه آشیانه می‌شود [۲۳، ۲۴]. میانگین قطر نانومیله‌ها با استفاده از نرم‌افزار تجزیه و تحلیل تصویر تقریب‌زده شده است. برای این منظور، در هر نمونه، بیش از ۳۰۰ نانومیله‌ی ZnO از ۳ نقطه مختلف نمونه برای تضمین معناداری آماری مورد ارزیابی قرار گرفت و قطر نانومیله‌ها در حدود ۴۰ nm به‌دست آمد. تصاویر نمونه‌های هسته-پوسته در شکل ۲-ب و ۲-د ایجاد پوسته‌ای نازک را تائید می‌کند که این ضخامت براساس تصاویر TEM متغیر بین ۱۲ تا ۱۷ نانومتر اندازه‌گیری شده است. نتایج آنالیز عنصری EDX map از سطح مقطع نمونه هسته-پوسته در شکل ۲-ج آورده شده است که براساس آن تشکیل پوششی تقریبا یکنواخت حاوی عناصر باریم و تیتانیم روی نانومیله‌های اکسید روی تائید می‌شود. الگوهای XRD نانومیله هسته-پوسته و نانومیله‌های اکسید روی در شکل ۲-ه نمایش داده شده است. الگوی پراش، جهت یافتگی بالای ساختاری نانومیله‌های ZnO را در دو نمونه نشان می‌دهد. در هر دو الگو، قله شدید و منحصربه‌فردی که مرکز آن در زاویه ۳۴/۵ درجه قرار دارد که مربوط به صفحه بلوری (۰۰۲) است.

[1] Source meter



شکل ۲: تصاویر FESEM از بالا در نمونه الف) هسته، ب) هسته-پوسته، ج) آنالیز عنصری map از سطح مقطع نمونه هسته-پوسته، د) تصویر TEM نمونه هسته-پوسته و ه) الگوی پراش XRD از نمونه هسته-پوسته

مطابق با مقادیر استاندارد JCPDS Card No. 36-1451 مشاهده می‌شود که به ماده ZnO با ساختار شبه تک‌بلور ورتزیت اختصاص دارد. همان‌طور که پیداست شدت پیک (۰۰۲) در نمونه پس از فرایند VTM و ایجاد پوسته کاهش‌یافته است. این امکان وجود دارد که استفاده از سل باریم تیتانات در غلظت ۰/۱ M در شرایط VTM موجب خوردگی ساختار اولیه نانومیله‌های اکسید روی شده است. باریم تیتانات در این الگو خود را با پیک پهن در حوالی زاویه ۳۱ درجه نشان می‌دهد. که مطابق با مقادیر استاندارد JCPDS Card No. 83-1878، موقعیت پیک مشخصه این ساختار در فرم بلوری تتراگونال است. ابعاد حدودی بلورک باریم تیتانات بر اساس رابطه‌ی شرر برای این پیک حدود ۴ nm تخمین‌زده می‌شود.

۳-۲- مشخصه‌یابی آشکارسازی نوری

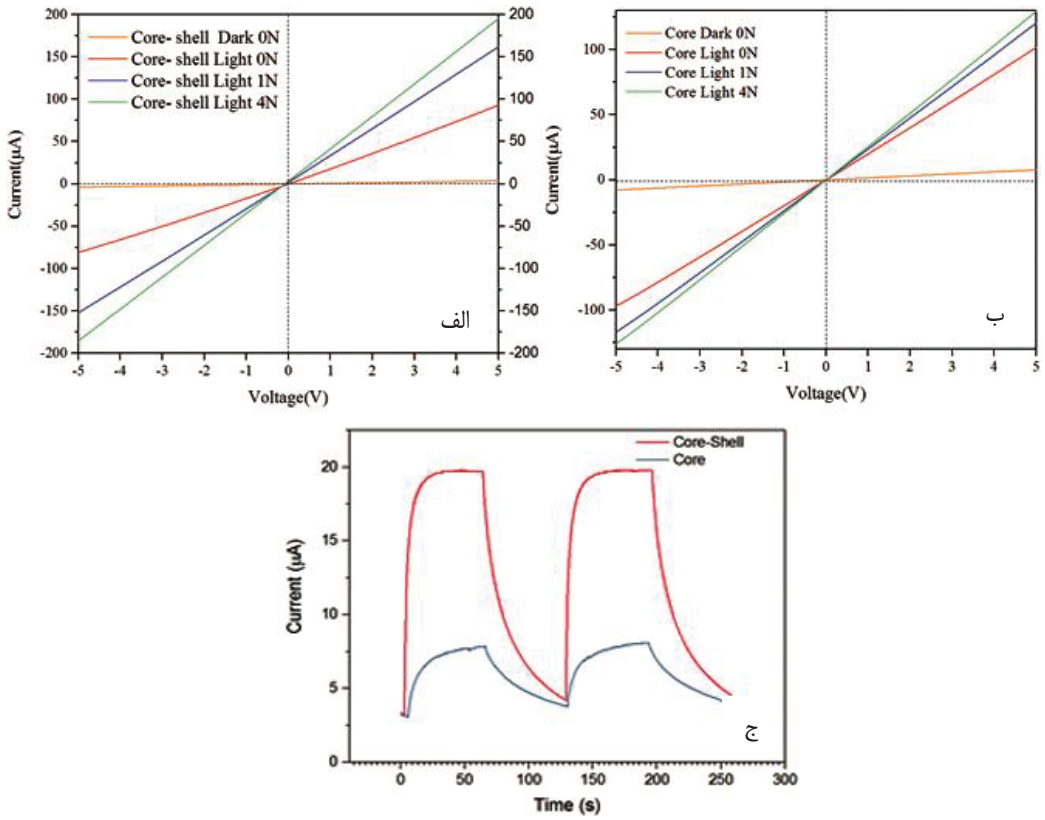
ویژگی‌های حسگری نوری فرابنفش قطعه آشکارساز با اندازه‌گیری مشخصه‌ی جریان-ولتاژ در محدوده ولتاژهای ۵- ولت تا ۵+ ولت در تاریکی و تحت تابش نور UV اندازه‌گیری شد. شکل ۳ منحنی مشخصه‌ی آشکارسازی نمونه‌ها را نمایش می‌دهد. با توجه به این منحنی‌ها (شکل ۳-الف و ۳-ب) مقادیر جریان تاریک (I_{dark})، جریان نوری ($I_{ph}= I_{light}-I_{dark}$)، حساسیت به نور ($S_\lambda$) و میزان پاسخگویی ($R_p$) و آشکارسازی ویژه ($D^*$) در بایاس ۵ V، از منحنی‌های I-V استخراج شده‌اند. این مقادیر با روابط زیر توصیف شده‌اند [۲۵، ۲۶].

$$S_\lambda = \frac{I_{light}-I_{dark}}{I_{dark}} \quad (۱)$$

$$R_p = \frac{I_{light}-I_{dark}}{P_{ill}.A} \quad (۲)$$

$$D^* = R_p\left(\frac{A}{2qI_{dark}}\right)^{1/2} \quad (۳)$$

در روابط فوق P_{ill}، A و q به ترتیب توان منبع نور، مساحت موثر تحت تابش و بار الکترون هستند. در اینجا، سطح فعال نانومیله‌ها حدود ۱ cm^2 و توان منبع نور ۸ mW/cm^2 است.



شکل ۳: مشخصه I-V تحت اعمال نیروی فشاری در نمونه الف) هسته و ب) هسته-پوسته ج) منحنی زمان پاسخ

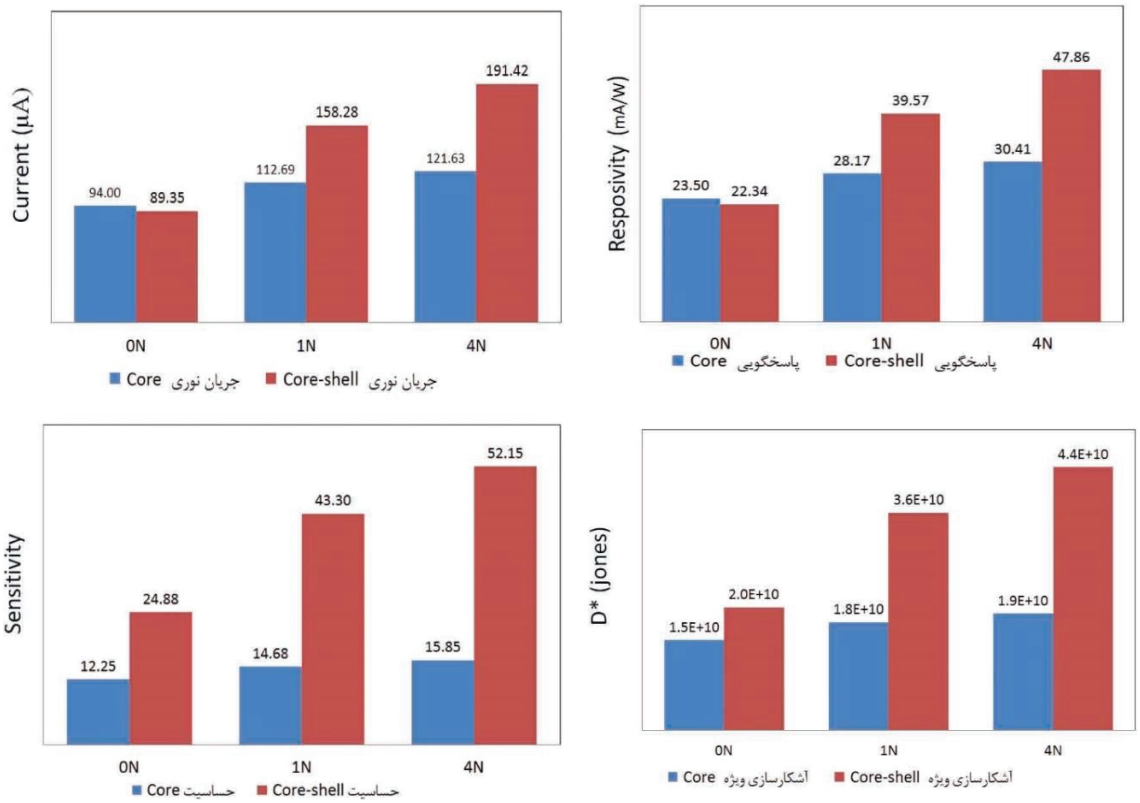
میزان جریان تاریک، جریان نوری، پاسخگویی، حساسیت و آشکارسازی ویژه در نمونه هسته به ترتیب از ۷/۷ μA، ۹۴/۰ μA، ۲۳/۵ mA/W، ۱۲/۲، Jones $1/5 \times 10^{10}$ نسبت به نمونه هسته–پوسته به مقادیر ۳/۷ μA، ۸۹/۳ μA، ۲۲/۳ mA/W، ۲۴/۹، Jones 2×10^{10} تغییر یافته است. منحنی زمان پاسخ در شرایط تاریک و روشن در شکل ۳– ج نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با روشن‌کردن منبع نور، جریان تا مقدار اشباع آن افزایش می‌یابد و با خاموش‌کردن منبع، تا میزان جریان تاریک کاهش می‌یابد. زمان افزایش و کاهش جریان از ویژگی‌های تولید و بازترکیب حامل‌ها در نانومیله‌های ZnO است. در این پژوهش، مدت زمان افزایش (τR) وکاهش (τD) جریان نوری با معادلات زیر ارزیابی می‌شود [۲۷]:

$$I = I_0\left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right)\right), \quad (۴)$$

$$I = I_0\left(\exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right)\right), \quad (۵)$$

مقادیر زمان کاهش و افزایش به ترتیب از s ۱۲۰ به s ۲۰ و s ۱۰ به s ۵ در نمونه هسته نسبت به هسته–پوسته تغییر یافته است که این مقادیر نشان‌دهنده‌ی بهبود سرعت پاسخ در نمونه هسته–پوسته نسبت به نمونه هسته است.

نتایج آزمون پیزوفوتوترونیک نمونه هسته و هسته–پوسته به ترتیب در شکل ۳–الف و ۳–ب نمایش داده شده است. پارامترهای آشکارسازی نمونه‌ها در بایاس مستقیم ۵ V از این دو منحنی استخراج و در شکل ۴ نمایش داده شده است. همان‌طور که پیداست میزان جریان نوری، پاسخگویی، حساسیت و آشکارسازی ویژه در قطعه آشکارساز هسته با اعمال نیروی فشاری بیش‌تر، افزایش یافته است. این روند در قطعه‌ی هسته–پوسته نیز مشاهده می‌شود با این تفاوت که این افزایش مقادیر بالاتری در قطعه هسته–پوسته پیدا کرده است.



شکل ۴: کمیت‌های مشخصه آشکارسازی UV مستخرج از منحنی‌های I-V تحت تابش و اعمال نیروی فشاری در بایاس ۵ V

هنگامی که ZnO و $BaTiO_3$ یک اتصال ناهمسان تشکیل می‌دهند، قطبش اولیه فروالکتریک در $BaTiO_3$ روی فصل مشترک بین دو ماده تأثیر می‌گذارد. به عبارت دیگر، میدان الکتریکی داخلی که ناشی از قطبش خودبه‌خودی ممان‌های دوقطبی در نیمه‌هادی فروالکتریک $BaTiO_3$ است، می‌تواند بر شیوه‌ی انتقال حامل‌های بار در طول اتصال تأثیر بگذارد [۲۸]. در شرایط تاریک، میدان

الکتریکی داخلی ناشی از پلاریزاسیون در محل اتصال فصل مشترک $ZnO-BaTiO_3$ عرض ناحیه تهی[1] و همچنین توزیع حامل‌های بار درون اتصال را تعیین می‌کند. قطبش خودبه‌خودی تیتانات باریم فروالکتریک مانع حرکت حامل‌های بار در سراسر اتصال شده و منجر به کاهش جریان تاریک می‌شود. همین امر سبب کاهش جریان نوری و میزان پاسخگویی نیز در قطعه آشکارساز هسته–پوسته می‌شود [۲۹–۳۱].

از طرفی، در نمونه‌های هسته–پوسته بخشی از الکترون و حفره ایجادشده در اثر تابش نور در حالت‌های سطحی محلی[2] که توسط لایه‌ی پوسته ایجاد شده است به دام می‌افتند و امکان جذب توسط مولکول‌های اکسیژن اطراف را ندارند. حالت‌های کم‌عمق به دام‌اندازی الکترون و حفره عمدتاً پیوند ضعیفی با الکترون و حفره تهییجی معرفی‌شده توسط پوسته برقرارکرده و سرعت فعال‌شدن و بازترکیب سطحی در نمونه‌ی هسته–پوسته را افزایش می‌دهد [۱۷]. در تحلیل و مقایسه رفتار پیزوفوتوترونیک نمونه هسته–پوسته، شاهد افزایش میزان جریان نوری، پاسخگویی و حساسیت و آشکارسازی ویژه تحت اعمال نیرو فشاری هستیم. در این شرایط علاوه‌بر میدان داخلی ناشی از پلاریزاسیون خودبه‌خودی $BaTiO_3$، میدان الکتریکی داخلی ناشی از پیزوپتانسیل در فصل مشترک نقش آفرینی می‌کند. بارهای پیزوالکتریک ناشی از اعمال تنش، می‌توانند ارتفاع سد پتانسیل را در محل اتصال بین نانوسیم‌های ZnO و الکترود فلزی به‌طور مؤثر تعدیل کنند [۳۲]. در نتیجه باعث افزایش انتقال الکترون‌ها و حفره‌های نوری ایجادشده و کاهش احتمال بازترکیب برای حامل‌های بار شوند. این نتایج تأیید می‌کنند که نانومیله‌های هسته–پوسته $ZnO@BaTiO_3$ با افزایش پارامترهای آشکارسازی فوق تحت تنش فشاری خارجی به دلیل اثر پیزوفوتوترونیکی، بهبود خواص حسگری نوری را به دنبال دارند.

۴– نتیجه‌گیری

آشکارساز نوری پیزوفوتوترونیک بر پایه ساختار هسته–پوسته $ZnO@BaTiO_3$ سنتز و مشخصه‌یابی شد. سنتز نانومیله‌های ZnO با روش هیدروترمال و پوسته نانوذرات $BaTiO_3$ با روش خلاقانه بخار حرارتی (VTM) صورت گرفت. بررسی‌های ساختاری و ریزساختاری این ماده تشکیل پوسته $BaTiO_3$ روی نانومیله‌های ZnO به‌عنوان هسته را تائید نمود. ایجاد پوسته $BaTiO_3$ منجر کاهش جریان تاریک از۷/۷ به ۳/۷ μA، افزایش میزان حساسیت نوری از ۱۲/۲ به ۲۴/۹ و کاهش زمان پاسخ از ۱۲۰به ۲۰ s شد. رفتار پیزوفوتوترونیک این نمونه‌ها با اعمال تنش فشاری ۱ N و ۴ N و مطالعه مشخصه I-V بررسی شد. افزایش میزان پاسخگویی، جریان نوری، حساسیت و آشکارسازی ویژه نمایشگر بهبود خواص آشکارسازی نوری این قطعات به‌ویژه در ساختار هسته–پوسته دارد. مطالعات ساختاری و ریزساختاری این نمونه‌ها نشان می‌دهد، روش سنتز فوق که برای اولین بار در این ترکیب شیمیایی مطرح شده است، امکان تشکیل پوسته‌ای یکنواخت با ساختار بلورین در دمای پایین و pH ملایم را فراهم آورده است و می‌تواند به‌عنوان روشی کارامد در سنتز دیگر نانوساختارها مورد استفاده قرار گیرد. نتایج این پژوهش نه تنها یک ابزار اپتوالکترونیکی را به نمایش می‌گذارد که قابلیت بالقوه در کاربردهای چندمنظوره جدید همچون پایش سلامت شخصی، تشخیص بیومدیکال و پوشینه‌های ارتباطی را دارد، بلکه راهبردی مناسب و موثر برای بهینه‌سازی عملکرد حسگری از طریق اثر پیزوفوتوترونیک این قطعه نیز ارائه می‌دهد.

مراجع

[1] Xingfu Wang, Wenbo Peng, Caofeng Pan, Zhong Lin Wang, "Piezotronics and piezo-phototronics based on a-axis nano/microwires: fundamentals and applications," Semicond. Sci. Technol, vol. 043005, p. 32, 2017.

[2] Z. L. Wang, "Nanopiezotronics," Adv. Mater., vol. 19, p. 889–892, 2007.

[3] Z. Wang, "Piezopotential gated nanowire devices: Piezotronics and piezo- phototronics," Nano Today, vol. 5, pp. 2010540-552, 2010.

[4] M. Ding, Z. Guo, X. Chen, X. Ma, L. Zhou, "Surface/Interface Engineering for Constructing Advanced Nanostructured Photodetectors with Improved Performance: A Brief Review," Nanomaterials, vol. 10, no. 2, p. 362, 2020.

[5] B. D. Boruah, "Zinc oxide ultraviolet photodetectors: rapid progress from conventional to self-powered

[1] depletion region
[2] localized states

photodetectors," Nanoscale Adv., vol. 1, pp. 2059-2085, 2019.
[6] Z. S. Hosseini, H. A. Bafrani, A. Naseri, A. Z. Moshfegh, "High-performance UV-Vis-NIR photodetectors based on plasmonic effect in Au nanoparticles/ZnO nanofibers," Applied Surface Science, vol. 483, pp. 1110-1117, 2019.
[7] H. Zheng, Y. Jiang, S. Yang, Y. Zhang, X. Yan, J. Hu, Y. Shi, B. Zou, "ZnO nanorods array as light absorption antenna for high-gain UV photodetectors," Journal of Alloys and Compounds, vol. 812, p. 152158, 2020.
[8] S. Zhang, G. Lu, "The optical properties of the ZnO nano-rod arrays on the ITO substrate," Materials Letters, vol. 155, pp. 65-67, 2015.
[9] T. Park,K. E. Lee, N. Kim, Y. Oh, J. K. Yoo, M. K. Um, "Aspect ratio-controlled ZnO nanorods for highly sensitive wireless ultraviolet sensor applications," J.Mater.Chem.C, vol. 5, p. 12256, 2017.
[10] X. Li , X. Liu, Y. Li, D. Gao, L. Cao, "Using Novel Semiconductor Features to Construct Advanced ZnO Nanowires-Based Ultraviolet Photodetectors: A Brief Review," IEEE Access, vol. 9, p. 11954, 2021.
[11] Wei Feng, Zehua Jin, Jiangtan Yuan, Jing Zhang, Shuai Jia, Liangliang Dong, Jongwon Yoon, Linan Zhou, Robert Vajtai, James M. Tour, Pulickel M. Ajayan, PingAn Hu, Jun Lou, "A fast and zero-biased photodetector based on GaTe-InSe vertical 2D p-n heterojunction," 2D Mater, vol. 5, p. 025008, 2018.
[12] Yanan Zou, Yue Zhang, Yongming Hu, Haoshuang Gu, "Ultraviolet Detectors Based on Wide Bandgap Semiconductor Nanowire: A Review," Sensors, vol. 18, p. 2072, 2018.
[13] Wei Tian, Yidan Wang, Liang Chen, and Liang Li, "Self-Powered Nanoscale Photodetectors," Small, vol. 13, p. 1701848, 2017.
[14] Shuang Li, Zhitao Chen, Zhenxi Du, Huan He, Xiaoming Shen, Yuechun Fu,, "A self-powered, visible-blind ultraviolet photodetector based on ZnO nanorods/ZnS core–shell structure," Optics Communications, vol. 525, p. 128838, 2022.
[15] Guangcan Luo, Xinji Yang, Yuchen Long, Wei Li, Yinye Yang, Shengyun Luo, "Enhanced performance of self-powered ultraviolet photodetectors coupled with the photovoltaic-pyroelectric effect based on ZnO/$CuBO_2$ core-shell nanorod arrays," Journal of Alloys and Compounds, vol. 911, p. 165066, 2022.
[16] Daotong You, Chunxiang Xu, Wei Zhang, Jie Zhao, Feifei Qin, Zengliang Shi, "Photovoltaic-pyroelectric effect coupled broadband photodetector in self-powered ZnO/ZnTe core/shell nanorod arrays," Nano Energy, vol. 62, pp. 310-318, 2019.
[17] Qiu-Ming Fu, Ji-Liang Peng, Zhi-Chao Yao, Hong-Yang Zhao, Zhi-Bin Ma, Hong Tao, Ya-Fang Tu, Yu Tian, Di Zhou, Yi-Bo Han, "Highly sensitive ultraviolet photodetectors based on ZnO/SnO_2 core-shell nanorod arrays," Applied Surface Science, vol. 527, p. 146923, 2020.
[18] Zihan Yin, Yujie Shan, Mingyan Yu, Lun Yang, Jiaming Song, Peng Hu, Feng Teng, "Enhanced performance of UV photodetector based on ZnO nanorod arrays via TiO_2 as electrons trap layer," Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 148, p. 106813, 2022.
[19] Ivan Kovač, Matko Mužević, Maja Varga Pajtler, Igor Lukačević, "Charge carrier dynamics across the metal oxide/$BaTiO_3$ interfaces toward photovoltaic applications from the theoretical perspective," Surfaces and Interfaces, vol. 39, p. 102974, 2023.
[20] Artemios Karvounis, Flavia Timpu, Viola V. Vogler-Neuling, Romolo Savo, Rachel Grange., "Barium Titanate Nanostructures and Thin Films for Photonics," Adv. Optical Mater., vol. 8, p. 2001249, 2020.
[21] Jesi R. Maguire, Conor J. McCluskey, Kristina M. Holsgrove, Ahmet Suna, Amit Kumar, Raymond G. P. McQuaid, and J. Marty Gregg, "Ferroelectric Domain Wall p–n Junctions," Nano Letters, vol. 23, no. 22, pp. 10360-10366, 2023.
[22] Neda F. Nazari, Marjan Rajabi, Alireza Z. Moshfegh,, "The UV photodetection enhancement of tailored ZnO nanorods by controlling the aspect ratio," Surfaces and Interfaces, vol. 28, p. 101682, 2022.
[23] J. Qiu, X. Li, F. Zhuge, X. Gan, X. Gao, W. He, S. J. Park, H. K. Kim, Y. H. Hwang, "Solution-derived 40 microm vertically aligned ZnO nanowire arrays as photoelectrodes in dye-sensitized solar cells," Nanotechnology, vol. 21, no. 19, p. 195602, 2010.
[24] W. Wu, G. Hu, S. Cui, Y. Zhou, H. Wu, "Epitaxy of Vertical ZnO Nanorod Arrays on Highly (001)-Oriented ZnO Seed Monolayer by a Hydrothermal Route," Crystal Growth & Design, vol. 8, no. 11, pp. 4014-4020, 2008.
[25] M. Spies, E. Monroy, "Nanowire photodetectors based on wurtzite semiconductor heterostructures," Semicond. Sci. Technol., vol. 34, p. 053002, 2019.
[26] S. Jeong, M. W. Kim, Y. R. Jo, Y. C. Leem, W. K. Hong, B. J. Kim, S. J. Park, "High-performance photoresponsivity and electrical transport of laterally-grown ZnO/ZnS core/shell nanowires by the piezotronic and piezo-phototronic effect," Nano Energy, vol. 30, pp. 208-216, 2016.
[27] N. Joshi, Photoconductivity: Art, Science, and Technology (1st ed), Boca Raton: Routledge, p. 304, 1990.
[28] Min Zhang, Faying Li, Daniele Benetti, Riad Nechache, Qin Wei, Xiwei Qi, Federico Rosei,, "Ferroelectric polarization-enhanced charge separation in quantum dots sensitized semiconductor hybrid for photoelectrochemical hydrogen production,," Nano Energy, vol. 81, p. 105626, 2021.
[29] Yong Zhang, Xiaoyue Zhao, Jiaxin Chen, Siyuan Li, Wei Yang, and Xiaosheng Fang, "Self-Polarized $BaTiO_3$ for Greatly Enhanced Performance of ZnO UV Photodetector by Regulating the Distribution of Electron Concentration," Adv. Funct. Mater., vol. 30, p. 1907650, 2020.
[30] Lin Yang, Yuli Xiong, Wenlong Guo, Ming Zhou, Kena Song, Peng Xiao, Guozhong Cao,, "Manipulation of charge transport in ferroelectric-semiconductor hybrid for photoelectrochemical applications,," Nano Energy, vol. 44, pp. 63-72, 2018.
[31] Simrjit Singh, Mohd Faraz, Neeraj Khare, "Recent Advances in Semiconductor–Graphene and

Semiconductor–Ferroelectric/Ferromagnetic Nanoheterostructures for Efficient Hydrogen Generation and Environmental Remediation," ACS Omega, vol. 5, no. 21, p. 11874–11882, 2020.

[32] Sehee Jeong, Seong-Ju Park, "Enhanced Electrical Transport and Photoconductivity of ZnO/ZnS Core/Shell Nanowires Based on Piezotronic and Phototronic Effects," Appl. Sci., vol. 12, p. 8393, 2022.

Experimental Study on the Piezophototronic Effect in Enhancing the Photodetection Properties of ZnO@$BaTiO_3$ Core-Shell Structure

Neda F. Nazari[1], Marjan Rajabia[1]*, Alireza Z. Moshfegh[2,3]

[1] **Department of Advanced Materials and New Technologies, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran 33535111, Iran**
[2] **Department of Physics, Sharif University of Technology, Tehran 11555-9161, Iran**
[3] **Institute for Convergence Science and Technology, Sharif University of Technology, Tehran 14588-89694, Iran**

* mrajabi@irost.ir

Abstract: In this study, the synthesis and characterization of a piezo-phototronic ultraviolet (UV) photodetector device based on the FTO/ZnO@$BaTiO_3$/FTO structure is investigated. Initially, ZnO nanorods, as the core of the structure, are synthesized on an etched FTO substrate using a hydrothermal method. Subsequently, a shell of $BaTiO_3$ nanoparticle is formed using a novel vapor thermal method (VTM), which combines a sol-gel and hydrothermal process simultaneously. The crystal structure and morphology of the prepared samples are evaluated using X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), and transmission electron microscopy (TEM), respectively. Based on the photodetection characterization results, the formation of a $BaTiO_3$ shell on the ZnO nanorods resulted in a decrease in dark current from 7.7 to 3.7 μA, an increase in sensitivity from 13 to 24, and a decrease in response time from 120 to 20 s. Subsequently, by applying compressive forces with magnitudes of 1 N and 4 N, the responsivity of the core-shell ZnO@$BaTiO_3$ samples increased from 22.4 to 39.6 and 47.9 mAW^{-1}, respectively. The obtained results indicate that the fabricated device exhibits improvement in piezophototronic properties.

Keywords: Photodetector, Zinc oxide nanorods, Barium titanate, Piezo-phototronics, Hydrothermal.