بيست و سومين كنفرانس اپتيك و فوتونيك و نهمين كنفرانس مهندسي و فناورى فوتونيك ايران دانشگاه تربیت مدرس ۲۱-۱۴ 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

بررسی تاثیر مدت زمان بازپخت بر خواص نوری لایههای نازک نانوساختار اکسید روی تهیه شده به روش کندوپاش مگنترونی

علی حبیبی، ساجدہ محمدی عارف، حمید نقشآرا

دانشکده فیزیک، دانشگاه تبریز، بلوار ۲۹ بهمن- خیابان امام خمینی، تبریز

چکیده – لایدهای نازک نانوساختار اکسید روی با استفاده از لایه نشانی فلز روی (Zn) خالص به روش کندوپاش مگنترونی روی زیر لایهی کوارتز، و بازپخت آن در دمای ثابت ^C ۲۰۰ و بازه زمانی متغیر یک، دو، سه، چهار و پنج ساعت تهیه شدند. بررسی طیف فرابنفش و محاسبه پارامترهای نوری نشان داد که تغییر زمان باز پخت به عنوان یک عامل تاثیر گذار در خواص نوری لایههای نازک اکسید روی با کیفیت بالا مطرح است. برای انرژیهای بالاتر از eV۲۵ رسانندگی نوری به صورت نمایی افزایش یافت که با محاسبات حاصل از اندازه گاف انرژی مطابقت دارد. به دلیل داشتن این خاصیت نانوساختارهای اکسید روی جهت استفاده در ساخت صفحات لمسی پیشنهاد می شود. مطالعهی طیف فوتولومینسانس با گسیل شدید اکسیتونی نشانگر نقص کم نانوذرات اکسید روی تهیه شده به این روش است.

كليد واژه- اكسيد روى، باز پخت، طيف فوتولومينسانس، كندو پاش مگنترونى، نانوساختار

Effect of Annealing Duration on Optical Properties of Zinc Oxide Nano-Structure Thin Films Prepared by Magnetron Spurring Method

Ali Habibi, Sajedeh Mohammadi Aref, Hamid Naghshara

Department of Physics, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Abstract- Zn pure thin films were prepared by magnetron sputtering deposition on quartz substrate. Then, they were annealed at a temperature of 700°C and 5 different time intervals, i.e., 1h, 2h, 3h, 4h and 5h to form zinc oxide nanostructure thin films. Investigation of UV spectrum as well as calculation of optical parameters showed that annealing duration is an important factor affecting optical properties of high quality ZnO thin films. For energies higher than 3.25 eV, optical conductivity increased exponentially which was corresponded with calculated energy gaps. As a result, this type of ZnO nanostructure thin films is recommended for manufacturing of high quality touch screens. On the other hand, study of photoluminescence spectrum with high exciton emission is a confirming factor of low defect of zinc oxide nanoparticles prepared by this method.

Keywords: Zinc Oxide, Annealing, Photoluminescence spectrum, Magnetron Sputtering, Nanostructure

۱- مقدمه

در دو دهه اخیر بسیاری از محققان در حال مطالعه روی خواص لایههای نازک نیمرسانای شفاف، به خصوص جهت کاربردهای صنعتی هستند. اکسید روی به عنوان یک نیم-رسانای شفاف، یکی از مهمترین نیمرساناهای ترکیب II و VI است که دارای ساختار بلوری هگزاگونال ورتزایت است. اکسید روی، با گاف انرژی مستقیم ۳/۳۷ eV در دمای اتاق و انرژی بستگی اکسایتون در حدود ۳eV، برای استفاده در نسل جدید اپتوالکترونیک، و نیز به دلیل خواص نوری ذاتی و اپتیکی غیر خطی در توسعه تجهیزات اپتیکی آیندهنگر مناسب است [۲و۲]. شفافیت بالای ضریب عبور در بازه طول موجهای مرئی منجر به کاربرد اکسید روی در سلولهای خورشیدی و ابزارهای الکترومغناطیسی است [۳]. به منظور طراحی و تولید ابزارهای اپتیکی در دست داشتن پارامترهای اپتیکی لایههای نازک به خصوص ضریب شکست و ضریب خاموشی با دقت بالا حائز اهمیت است [۴]. این خواص، تابعی از شرایط لایه نشانی و سنتز، مانند دما و مدت زمان باز پخت هستند. در مطالعه حاضر، لایههای نازک نانوساختار اکسید روی به روش کندویاش مگنترونی روی خالص (Zn) تهیه شده و تاثیر باز پخت آنها در دمای ثابت [°]C ۲۰۰ و بازه زمانی متغیر بر روی خواص نوری لایههای نازک اکسید روی در دمای اتاق بررسی گردید.

۲- مواد و روش

ابتدا لایههای نازکی ازهدف روی خالص (۹۹٪/۹۹) تهیه شده از شرکت نانو آداک به ضخامت ۱۰۰۰ آنگستروم با استفاده ازدستگاه كندوپاش مگنترونی MECA-2000 ساخت کشور فرانسه، با نرخ لایه نشانی ۱/۵ آنگستروم بر ثانیه و فشار کاری ۳-۱۰ میلی بار، روی زیرلایه کوارتز تهیه گردید. فیلمهای تهیه شده در دمای ثابت °C ۷۰۰ و بازه زمانی متغیر یک، دو، سه، چهار و پنج ساعت در کوره الکتریکی تحت بازپخت قرار گرفتند. در نهایت به منظور بررسی تاثیر مدت زمان بازپخت بر خواص نوری لایههای نازک اکسید روی، طیف جذبی این لایهها در نواحی طول موجهای مرئی و فرابنفش با استفاده از طیف سنج دو پرتوئی Shimadzu مدل UV2450 ثبت شد. برای بررسی خصوصیات طیف فوتولومینسانس نمونهها، دستگاه طیف سنج JASCO مدل FP-6200 مورد استفاده قرار گرفت.

۳- نتايج و بحث

شکل ۱، طیف جذبی و تراگسیل لایههای نازک اکسید روی را نشان میدهد. بررسی طیفهای جذبی حاکی از وجود پیک جذب UV حاصل از جذب اکسیتون نمونهها در طول موج ۳۷۷-۳۶۲ نانومتر میباشد که کمتر از طول موج حالت عادی اکسید روی (۳۸۸ نانومتر) است [۵]. در طیف جذبی، انتقالی به سمت طول موجهای کوتاهتر مشاهده می شود که نتیجهای از کاهش اندازه ذرات و افزایش گاف انرژی است و به اثر محصورسازی کوانتومی نسبت داده میشود. شدت طیفهای تراگسیل در محدوده طول موجهای فرابنفش کاهش می یابد تا به حداقل مقدار خود برسد. به غیر از نمونه بازپخت شده در مدت زمان دو ساعت، سایر نمونهها در طول موجهای مرئی شفافیت بالایی دارند و بازتابی در این محدوده مشاهده نمی شود.

ضريب جذب كه با حدود جذب نمونهها متناسب است، از A محاسبه می شود. در این رابطه $\alpha = 2.3026 \frac{A}{t}$ مقدار جذب و t ضخامت نمونه است. همچنین با داشتن طول موج طیف جذبی (۸)، ضریب خاموشی از رابطه ا قابل محاسبه است. ضریب شکست یک محیط که $k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}$ مقیاسی بدون بُعد برای نشان دادن کاهش سرعت نور در آن محيط نسبت به خلاء است، با محاسبه بازتاب نوری (R) لایههای نازک اکسید روی از رابطه (۱) و استفاده از آن در رابطه (۲) محاسبه می شود [۶]: R

$$=1-(A+T) \tag{1}$$

$$n = \left(\frac{1+R}{1-R}\right) + \sqrt{\left(\frac{4R}{\left(1-R\right)^2} - k^2\right)}$$
(Y)

که در این روابط A مقدار جذب، T مقدار عبور، R بازتاب نوری و k ضریب خاموشی میباشد. مطالعه وابستگی ضریب خاموشی و ضریب شکست نمونهها به طول موج (شکل ۲)، نشان میدهد که ضریب خاموشی در لبه جذب به دلیل بر همکنش قوی بین الکترونهای رسانش و فوتونهای فرودی، به حداکثر مقدار خود می رسد و با افزایش طول موج با شیب تند کاهش می یابد. ضریب خاموشی نمونه باز پخت شده در دو و سه ساعت به ترتیب بیشترین و کمترین مقدار را دارند. همچنین ضریب شکست نمونهها در طول موجهای ناحیه شفاف با شیب ثابت کاهش می یابد و در ناحیه جذب

 $\gamma \lambda \gamma \gamma$

افزایش چشمگیری را نشان میدهد. ضریب شکست نمونه بازپخت شده در زمان دو ساعت، افزایش ضریب شکست خود را در محدوده طول موج شفاف حفظ کرده و با شیب کمی کاهش مییابد.

یکی دیگر از پارامترهای مهم در تعیین خواص نوری مواد عمق نفوذ میباشد که برابر با عکس ضریب جذب است. مطابق شکل (۳–الف)، عمق نفوذ نمونهها در ناحیه شفاف زیاد است و در طول موج لبه جذب، به کمترین مقدار خود میرسد. از طرفی، در طول موجهای مرئی عمق نفوذ لایه نازک بازپخت شده در دو ساعت کمتر از سایر نمونهها است. ولی در طول موجهای فرابنفش عمق نفوذ همهی نمونهها تقریبا برابر میشود. این خاصیت استفاده این نانوساختارها در تجهیزات ایتیکی را مهیا میکند.

با توجه به نمودار $\left(\alpha hv \right)^2 - hv$) شکل (۳-ب) و برون یابی ناحیه خطی، گاف انرژی مستقیم لایههای نازک با استفاده از رابطه تائوگ (۳) قابل محاسبه است [۷]. در این رابطه α ضریب جذب اپتیکی، hv انرژی فوتون جذبی، E_g گاف انرژی و B یک ثابت است.

 $(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \tag{(7)}$

نمونه باز پخت شده در دو ساعت کمترین گاف انرژی را دارد ولی با افزایش مدت زمان بازپخت مقادیر E_g به آرامی از eV ۳/۲۳ تا Ev ۵۰/۲۵ افزایش مییابند.

رسانندگی نوری لایههای نازک از رابطه (۴) بدست میآید که در این رابطه C سرعت نور می باشد [۸]. (۴) $\sigma = \frac{\alpha n C}{4\pi}$

مطابق شکل (۳–ج)، رسانندگی نوری در طول موجهای فرابنفش افزایش مییابد تا به حداکثر مقدار خود برسد که نمونه باز پخت شده در دوساعت بیشترین رسانندگی را داد. برای انرژیهای بالاتر از ۳/۲۵ eV رسانندگی نوری به صورت نمایی افزایش مییابد. این نتیجه با محاسبات حاصل از اندازه گاف انرژی مطابقت دارد.

فوتولومینسانس تابشی خود به خودی است که ناشی از تحریک خطی فوتونها میباشد. پیک فرابنفش که معمولا به عنوان مشخصه از گسیل اکسید روی در نظر گرفته میشود، به گسیل لبه نوار یا گذار اکسیتونی منسوب است. در حالی که نوارهای گسیلی در محدوده مرئی ناشی از بازترکیب حفرههای حاصل از تابش فوتون با حالتهای باردار یونیزه

۸۷۹

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

شده در نقصهای ذاتی و یا ناخالصیها میباشد. با توجه به شکل (۳-د)، در همهی نمونهها پیک فرابنفش در طیف فوتولومینسانس غالب است و شدت این پیکها به غیر از نمونه بازپخت شده در زمان چهار ساعت، با افزایش مدت زمان بازپخت افزایش یافتهاند.



بر روی خواص نوری تاثیر گذار است. مطالعه طیف سنجی فرابنفش لایه های نازک با تغییر زمان باز یخت، نشان می-دهد که ضریب خاموشی و ضریب شکست نمونهها با طیف تراگسیل رابطهی معکوس دارند. طیف تراگسیل نمونه بازیخت شده در زمان دو ساعت که کمتر است، ضریب شکست و ضریب خاموشی بیشتری دارد. از محاسبات عمق نفوذ نتیجه می شود که در طول موجهای مرئی عمق نفوذ لایه نازک بازپخت شده در دو ساعت کمتر از سایر نمونهها است ولی در طول موجهای فرابنفش به هم میرسند. برای انرژیهای بالاتر از ۳/۲۵ eV رسانندگی نوری به صورت نمایی افزایش می یابد که با محاسبات حاصل از اندازه گاف انرژی مطابقت دارد. از این خاصیت نانوساختارهای اکسید روی جهت استفاده در ساخت صفحات لمسی پیشنهاد می-شود. در طیف فوتولومینسانس همهی نمونهها پیک فرابنفش غالب است به عبارت دیگر، گسیل شدید اکسیتونی نشان میدهد که نانوذرات اکسید روی نمونهها دارای نقص کمی

مراجع

- Z.K. Tang, G.K.L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, "Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films", Appl. Phys. Lett. Vol.72, pp.3270–3272, 1998.
- [2] M. Willander, Zinc Oxide Nanostructures: Advances and Applications, ISBN 9789814411332 - CAT N10738, 2014.
- [3] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, Transparent Conductive Zinc Oxide. Basics and Applications in Thin Film Solar Cells, 2008.
- [4] M.R. Nenkov, T.G. Pencheva, "Determination of thin film refractive index and thickness by means of film phase thickness", Central European Journal of physics, Vol.6, No. 2, pp. 332-343, 2008.
- [5] P. Kumbhakar, D. Singh, C.S. Tiwary, A.K. Mitra, "Chemical synthesis and visible photoluminescence emission from monodispersed ZnO nanoparticles", Chalcogenide Lett. Vol.5, pp. 387–394, 2008.
- [6] N. Benramdane, W.A. Murad, R.H. Misho, M. Ziane, Z. Kebbab, "A chemical method for the preparation of thin films of CdO and ZnO", Mater. Chem. Phys.Vol.48, pp.119–123, 1997.
- [7] P. Sreedhara Reddy, G. Raghupathi Chetty, S. Uthanna, B. Srinivasulu Naidu, P. Jayarama Reddy, "Optical properties of spray deposited ZnO films", Solid State Commun. Vol.77, pp. 899–901, 1991.
- [8] M. Srivastava, A.K. Ojha, S. Chaubey, A. Materny, "Synthesis and optical characterization of nanocrystalline NiFe2O4 structures", J. Alloys Compd. Vol.481, pp. 515– 519, 2009.

الف



٨٨٠