

# وابستگی به شکل و اندازه ویژگی های اپتیکی، ساختاری و ریخت شناسی سطحی ساختارهای ZnO نال ساختارهای میآ

فاطمه ابراهیمی تزنگی و علی رحمتی

رفسنجان-دانشگاه ولي عصر(عج) دانشكده علوم گروه فيزيک

چکیده – پوشش اکسید روی به روش الکترو نهشت بر روی سیلیکون تهیه شد. ساختار بلوری ، ویژگیهای نوری و ریخت شناسی سطح پوششها مورد مطالعه قرار گرفت. ساختار ششگوشی ورتسایت بسبلوری نانو بلورین، با جهت گیری رندوم تشکیل شده است . بررسی ریخت سطحی نشان از تاثیر زمان نهشت بر شکل و اندازه ساختارهای تشکیل شده دارد. در ابتدا دانههای کروی شکل میگیرند (1h) با گذر زمان در یک بعد کش میآیند (2h) در ادامه رشد *3D* ادامه یافت (*3*). اثر محدودیت کوانتومی(اثر اندازه) و پرشدگی نوار بر روی پهن شدگی گاف اپتیکی از 3.21eV به 3.70eV بحث شده است.

كليد واژه- اكسيد روى، الكترونهشت، نانو بلور كها، اثر محدوديت كوانتومى، پرشدگى نوار

# Shape and size dependence of optical, structural and morphological properties of ZnO nano-crystalline coatings

Ebrahimi tazangi, Fatemeh<sup>\*</sup>; Rahmati, Ali

Department of Physics, ValieAsr Rafsanjan university, Rafsanjan, Iran

Abstract- Zinc oxide coating was grown using electrodeposition on Si(111) substrate. Crystalline structure, optical and morphological properties were studied using X-ray diffraction (XRD), reflectance spectrum and scanning electron microscopy (SEM), respectively. Hexa-gonal wurtzite nanocrystalline structure was grown with random orientation. Surface morphology shows the effect of deposition time on shape and size of grown structures. As deposition time increase, the formed structure stretched in one dimension, furthermore, three-dimensional growth overwhelms. The quantum confinement effect and band filling have been discussed on optical band gap widening from 3.21eV to 3.70eV.

Keywords:Zinc Oxide, Electrodeposition, nanocrystalline, quantum confinement effect, band filling

#### ۱–مقدمه

نهشت الكتروشيميايي از فيلم هاى نازك اكسيد فلزى در سالهای اخیر افزایش یافته است. اکسید روی نیمرسانایی با انرژی گاف نواری مستقیم 3.3eV در دمای اتاق و نیمرسانای نوع n میباشد. اکسید روی به دلیل تهیه نسبتا آسان ،ارزان و همچنین پایداری شیمیایی و غیر سمی بودن در زمینه های زیادی مورد استفاده قرار میگیرد[1,2]. امروزه ازاین ماده می توان برای ساخت صفحات نمایش، قطعات فوتو ولتاییک و نیز دیود های نور گسیل استفاده نمود[3] که هم از نظر اقتصادی و هم از نظر بازدهی مزایای قابل توجهی دارد. اکسید روی انرژی اکسایتونی (60mev) دارد که زمینه را برای کاربرد در لیزرهای بر پایه گسیل اکسایتونی فراهم میکند. همچنین این ماده در ناحیه مرئی شفاف است. سنتز لایههای نازک اکسید روی به روش های مختلف نظیر: کندوپاش، انباشت بخار شیمیایی، تجزیه گرمایی افشانه ای و الکترو نهشت شيميايي انجام مي شود. از ميان اين روش ها روش الكترو نهشت سنتز محصولات ZnO مورد توجه بسیاری است .از مزایای قابل توجه آن سادگی و هزینه کم این روش است[4]. در این روش از ZnCl<sub>2</sub> یا Zn(No<sub>3</sub>)<sub>2</sub> به عنوان مواد اوليه استفاده مي شود. اين روش يک ولتاژ کاتدي برای تولید پوششهای ZnO روی بسترهای رسانا مانند مس، ITO و... بکار میبرد. این روش شامل یونهای هیدروکسید در سطح الکترود با کاهش کاتدی منبع اكسيژن مىباشد. مهمترين منبع اكسيژن نيتراتها میباشد. یونهای هیدروکسید با یونهای روی موجود در محلول واكنش ميدهند تا اكسيد روى شكل بگيرد [5,6].

$$Zn^{+2} + 2OH^{-} \longrightarrow Zn(OH)_{2} \longrightarrow ZnO + H_{2}O$$
(1)

یونهای هیدروکسید فعال به عنوان منابع شکل گیری هیدروکسید روی میتوانند به طور الکتروشیمیایی از روش

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \longrightarrow 2OH^- \tag{(1)}$$

$$NO_3^- + H_2O + 2e \longrightarrow NO_2^- + 2OH^-$$
 (°)

$$H_2O_2 + 2e^- \longrightarrow 2OH^- \tag{f}$$

بدست میآیند.

# ۲-روش آزمایش

پوششهای ZnO با روش الکترونهشت روی بستر سلیکون آماده می شود. محلول الکترولیت با استفاده از 0.15M,Zn(NO<sub>3</sub>) و 0.15M,Zn(NO<sub>3</sub>) در 0.01 آب ديونيزه آماده مي شود. از 2 الكترود براي توليد ZnO استفاده مى شود؛ الكترود سيليكون به عنوان الكترود كاتد و الكترود پلاتين به عنوان آند. محلول الكتروليت در دما و ولتاژ ثابت به ترتیب 75°75 1.5V نگه داشته میشود. محلول الكتروليت پيوسته با يک مگنت تكان دهنده به هم زده می شود . در طول مدت تهنشینی، هوای اتمسفر (به عنوان مثال اکسیژن) در سر تا سر محلول نزدیک بستر سيليكون اكسيژن در محلول حل مىشود. حل اکسیژن برای رشد اکسید روی ضروری است. پتانسیل مثبت به عنوان الكترود working واكنش بكار مىرود. واکنش های ته نشینی در الکترولیت بر روی کاتد :  $Zn^{+2} + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \longrightarrow ZnO$ (۵)

نهشت در زمانهای ۱۸، ۲h انجام شد. نمونه آماده شده با آب دیونیزه شسته می شود تا نمک های موجود شسته شده با آب دیونیزه شسته می شود تا نمک های موجود شسته شود و سپس در آون در دمای  $100^{\circ}$  به مدت h در کوره در دمای  $400^{\circ}$ C تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند.

برای مشخص کردن ساختار و تحلیل فازی از پراش سنجی پرتو X (Siemens D5000 ، XRD) با چشمه Cu در مد اسکن  $2\theta$  استفاده شد. با استفاده از رابطه دبای-شرر و پهنشدگی پیکها، اندازه دانه (بلورک) محاسبه شرر و پهنشدگی پیکها، اندازه دانه (بلورک) محاسبه میشود. ریخت شناسی سطح ساختار فیلم های ZnO با میشود. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (KYKY - SEM با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (KYKY - SEM با استفاده از طیفسنج EM3200 مورد بررسی قرار گرفت. ویژگیهای اپتیکی با استفاده از طیفسنج Spec-2048 TEC)

## ۳-نتايج و بحث

طرح پراش پرتو X (XRD) روی بستر سلیکون در شکل 1 نشان داده شده است. پراش پیکهای ZnO به ترتیب از صفحات موازی (103)، (002)، (110) هستند[7]. از نمونه 1h به 2h شدت (۰۰۲) افزایش پیدا کرده است ولی شدت (۱۰۳) کاهش داشته است. بر طبق کارت JCPDS [8]، ساختار ZnO شکل گرفته هگزاگونال

ورتسایت با جهت گیری رشد تصادفی است. ثابتهای شبکه از :

 $\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{k^2 + h^2 + l^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$ (۶) بدست می آیند.. اندازه بلورکها در نمونه ها با استفاده از قویترین پیک از فرمول دبای-شرر [9]

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta\cos\theta_{hkl}} \tag{Y}$$

بدست می آید که  $\beta$ ,  $\beta$  ،  $\beta$  ،  $\lambda$  جرتیب β،  $\lambda$  =1.541874 پهنا در نصف ماکزیمم (FWHM) و  $\theta$  زاویه براگ می باشد. D اندازه بلورکها در جدول ۱ آمده است که بیان از تشکیل پوششهای نانو بلوری دارد.



شکل۱: پراش پرتو X از پوشش ZnO روی بستر سلیکون با روش الکترونهشت

جدول ۱: مشخصات پیکها، موقعیت زاویهای، پهن شدگی، فاصله صفحات،ثابتهای شبکه و اندازه میانگین دانهها

_								
	sample	20	hkl	FWHM	$d(^{0}A)$	$a(^{0}A)$	$c(^{0}A)$	D
				(degree)				(nm)
	1h	32.91	(002)	0.1181	2.8393	3.36	5.27	12
		54.51	(110)	0.1181	1.6834	[10]	[10]	
		61.63	(103)	0.1181	1.5049			
	2h	33.09	(002)	0.1574	2.7075	3.26	5.31	11
		56.43	(110)	0.1181	1.6307	[10]	[10]	
		61.79	(103)	0.1181	1.5015			

## ۴-ریخت شناسی سطحی

تصاویر SEM مربوط به نمونههای رشد داده شده در زمانهای مختلف در شکل ۲ آمده است. نمونه رشد یافته در زمان 1h دارای ساختار دانهای با مرزهای مشخص و اندازه میانگین دانهای 35nm میباشد. در حالی که نمونههای رشد یافته در 2h و 36 دارای شکل میلهای به

ترتیب با اندازه نانومتر و میکرون میباشند. مشاهده می شود با افزایش زمان نهشت ریخت سطحی از دانهای به میلهای تغییر مییابد. تصاویر SEM نشان میدهند در ابتدا دانههای کروی شکل می گیرند (1h) با گذر زمان در یک بعد کش می آیند (2h) در ادامه رشد 3D ادامه یافت (3h).



(الف)







(ج)

شکل۲: تصویر(SEM) میکروسکپ الکترونی روبشی نمونههای رشد داده شده در الف:1h، ب:2h، ج:4h

# ۵-ویژگی اپتیکی

در شکل ۳ نمودار طیف بازتابندگی نشان داده شده است. شانه جذب را در بازتاب ۸۰٪ در نظر گرفته شده است. از شکل ۳ مشاهده میشود با افزایش زمان نهشت کاهش در گاف را داریم در نمونه 1h اثر محدودیت کوانتومی در 3 بعد است ولی در نمونه 2h این اثر در یک بعد است از

اینرو پهنشدگی در گاف در نمونه 1h مشهودتر است. نمونه 1h بزرگترین گاف نواری را دارد بعلت اینکه اندازه دانه ها دراین مورد بسیار کوچک هستند. از اینرو اثر محدودیت کوانتومی منجر به پهن شدگی قابل توجهی در گاف اندازه گیری شده می گردد.

$$E_g(NS) = E_g(bulk) + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mR^2} - \frac{e^2}{\varepsilon R} \qquad (\lambda)$$

علاوه بر آن اثر پرشدگی نوار نیز منجر به پهنشدگی نوار می گردد. وقتی اندازه ساختار کوچک می گردد چگالی نقصها بیشتر می گردد. افزایش چگالی نقصهایی مانند تهی جای اکسیژن و درون جایگاهی روی منجر به فراهم آوردن چگالی قابل توجهی از حاملها (الکترونها) در نوار رسانش می گردد (نیمرسانای برانگیخته)[11] . این پدیده منجر به جابجایی بورشتاین – موس معروف است[12].

$$E_g = E_g(0) + An^{\frac{2}{3}}$$
(9)

 $E_g$  ,3h چگالی حاملها (الکترونها) است. در نمونه  $R_s$  ,3h مشابه با نمونه حجیم آشکار می شود. با وجود اینکه اندازه دانهها در نمونه ا بزرگتر از 2h است اما نمونه 1h دارای گاف اپتیکی بزرگتری است. در اینجا تاثیر شکل ساختار 1h گاف اپتیکی دیده می شود. در ساختار کروی 1h میزان نقصها و پیوندهای آویزان بیشتر از ساختار میلهای 2h است. از اینرو تاثیر پرشدگی نوار در نمونه 1h بیشتر از 2h



شکل ۳: طیف بازتابی

### ۶–نتیجه گیری

پوششهای اکسید روی به روش الکترو نهشت بر روی سیلیکون (۱۱۱) در زمانهای مختلف نهشته شدند. ساختار بلوری، ویژگیهای نوری و ریخت شناسی سطح پوششها مورد مطالعه قرار گرفت. پوششها دارای ساختار ششگوشی ورتسایت به شکل نانو بلورین با جهت گیری تصادفی هستند. بررسی ریخت سطحی نشان از تاثیر زمان نهشت بر شکل و اندازه ساختارهای تشکیل شده دارد که باعث تغییر ساختار از دانهای کروی به نانو میلهای میشود. اثر محدودیت کوانتومی (اثر اندازه) منجر به پهن شدگی گاف اپتیکی **از** 3.21eV به 3.70eV نمونهها نسبت به نمونه حجیم می گردد.

#### مراجع:

[1] B. C.Yadav and R. Srivastava, C. D. Dwivedi and P. Pramanik, "Synthesis of nano-sized ZnO using drop wise method and its performance as moisture sensor"; Sensors and Actuators A: Physical, Vol. 153, pp. 137-141, 2009. 7-M.Suchea, S.Christoulakis, K. Moschovis,

[2] C.Klingshim, B.Meyer, A.Wagg and A.Hoffman, J.Geurts, "Zinc oxide –from fundamental properties toward as novel application"; Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2010)
[3] Al-Hardan, N. H., MA Abdul Hamid, Azman Jalar, Lim Karkeng, R. Shamsudin, B. Y. Majlis. "Bi-Structure ZnO Prepared via Cathodic Electrodeposition Method." Int. J. Electrochem. Sci 8 (2013): 2430-2439.

[4] Mahalingam, T., V. S. John, and L. S. Hsu. "Microstructural analysis of electrodeposited zinc oxide thin films." Journal of New Materials for Electrochemical Systems 10, no. 1 (2007): 9

[5] Lee, Jaeyoung, and Yongsug Tak. "Electrodeposition of ZnO on ITO electrode by potential modulation method." Electrochemical and Solid-State Letters 4, no. 9 (2001): C63-C65.

[6] امین نکوبین، امیر انصاری پور جرم افشاری و هومن چوپلیان "ساخت حسگر گاز CO2/O2 با استفاده ازلایه نازک اکسید روی سنتز شده به روش سل-ژل "مجله مواد نوین سال ۱۳۹۱ جلد۲

[7] H. Khallaf, G. Chai, O. Lupan, H. Heinrich, S. Park, A. Schulte, L. Chow, "*Investigation of chemical bath deposition of ZnO thin films using six different complexing agents*", J. Phys. D: Appl. Phys, 42 (2009)

#### [8] ICPDS card:00-001113

[9] F.Hadian, A. Rahmati, H. Movla, M. Khaksar, "*Reactive DC magnetron sputter deposited copper nitride nano-crystalline thin films: Growth and characterization.*" ;Vacuum 86, no. 8 (2012): 1067-1072.

[10] Z, Fan, Jia G. Lu, "Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties"

[11] A.Rahmati, H.Ahmadi, F.Hadian, "*Ti substituted nano-crystallin Cu3N thin film*", **j.Coat.Technol.Res**, 8 (2) (2011) 289-297.

[12] W, Leea, S, Shina, D, Junga, J, Kima, C, Nahma, T, Moonb, B, Parka, "*Investigation of electronic and optical properties in Al\_Ga codoped ZnO thin films*", Current Applied Physics 12 (2012) 628e631