



بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه ۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز



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

فاطمه ابراهیمی تزنکی و علی رحمتی

رفسنجان-دانشگاه ولی عصر(عج) دانشکده علوم گروه فیزیک

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 بسیلوری 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 دانه های کروی شکل می گیرند ($1h$) با گذر زمان در یک بعد کش می آیند ($2h$) در ادامه رشد $3D$ ادامه یافت ($3h$). اثر محدودیت کوانتومی (اثر اندازه) و پرشدگی نوار بر روی پهن شدگی گاف اپتیکی از 3.21eV به 3.70eV بحث شده است.

کلید واژه - اکسید روی، الکترو نهشت، نانو بلورکها، اثر محدودیت کوانتومی، پرشدگی نوار

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

Ebrahimi tazangi, Fatemeh^{*}; Rahmati, Ali

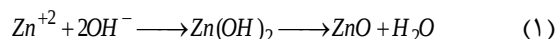
Department of Physics, ValieAsr Rafsanjan university, Rafsanjan, Iran

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 .

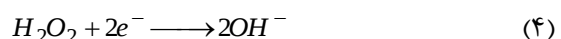
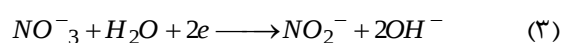
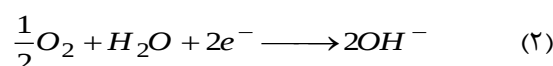
Keywords: Zinc Oxide, Electrodeposition, nanocrystalline, quantum confinement effect, band filling

۱-مقدمه

نهشت الکتروشیمیایی از فیلم های نازک اکسید فلزی 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 نسبتاً آسان، ارزان و همچنین پایداری شیمیایی و غیر سمی بودن در زمینه های زیادی مورد استفاده قرار میگیرد [1,2]. امروزه از این 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 اکسایشی (60meV) دارد که زمینه را برای کاربرد در لیزرهای بر پایه گسیل اکسایشی فراهم می کند. همچنین این ماده در ناحیه مرئی شفاف است. سنتز لایه های نازک اکسید روی به روش های مختلف نظیر: کندوپاش، انباشت بخار شیمیایی، تجزیه گرمایی افشانه ای و الکترو نهشت شیمیایی انجام می شود. از میان این روش ها روش الکترو 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 $ZnCl_2$ یا $Zn(NO_3)_2$ به عنوان مواد اولیه استفاده می شود. این روش یک ولتاژ کاتدی برای تولید پوشش های ZnO روی بسترهای رسانا مانند مس، ITO و... بکار می برد. این روش شامل یونهای هیدروکسید در سطح الکتروود با کاهش کاتدی منبع اکسیژن می باشد. مهمترین منبع اکسیژن نیترات ها می باشد. یون های هیدروکسید با یونهای روی موجود در محلول واکنش می دهند تا اکسید روی شکل بگیرد [5,6].



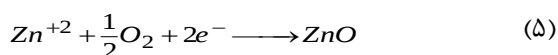
یونهای هیدروکسید فعال به عنوان منابع شکل گیری هیدروکسید روی می توانند به طور الکتروشیمیایی از روش



بدست می آیند.

۲-روش آزمایش

پوششهای ZnO با روش الکترونهشت روی بستر سلیکون آماده می شود. محلول الکترولیت با استفاده از $0.01M, KNO_3$ و $0.15M, Zn(NO_3)_2$ در 100cc آب دیونیزه آماده می شود. از 2 الکتروود برای تولید ZnO استفاده می شود؛ الکتروود سلیکون به عنوان الکتروود کاتد و الکتروود پلاتین به عنوان آنود. محلول الکترولیت در دما و ولتاژ ثابت به ترتیب $75^\circ C$ ، 1.5V نگه داشته می شود. محلول الکترولیت پیوسته با یک مگنت تکان دهنده به هم زده می شود. در طول مدت ته نشینی، هوای اتمسفر (به عنوان مثال اکسیژن) در سر تا سر محلول نزدیک بستر سلیکون اکسیژن در محلول حل می شود. حل اکسیژن برای رشد اکسید روی ضروری است. پتانسیل مثبت به عنوان الکتروود working واکنش بکار می رود. واکنش های ته نشینی در الکترولیت بر روی کاتد:



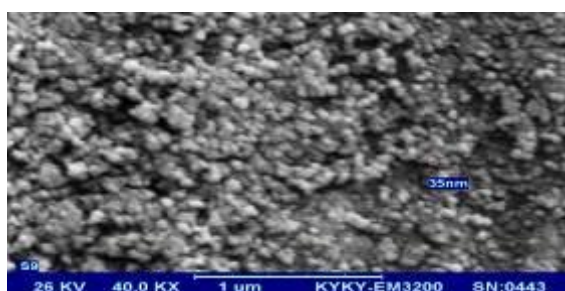
نهشت در زمانهای 1h، 2h، 3h انجام شد. نمونه آماده شده با آب دیونیزه شسته می شود تا نمک های موجود شسته شود و سپس در آن در دمای $100^\circ C$ به مدت 2h خشک می شود. سپس به مدت 4h در کوره در دمای $400^\circ C$ تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند.

برای مشخص کردن ساختار و تحلیل فازی از پراش سنجی پرتو X (XRD، Siemens D5000) با چشمه Cu در مد اسکن 2θ استفاده شد. با استفاده از رابطه دبای-شرر و پهن شدگی پیکها، اندازه دانه (بلورک) محاسبه می شود. ریخت شناسی سطح ساختار فیلم های ZnO با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM، KYKY-EM3200) مورد بررسی قرار گرفت. ویژگیهای اپتیکی با استفاده از طیف سنج (Ava spectrometer، TEC spec-2048) مورد بررسی قرار گرفت.

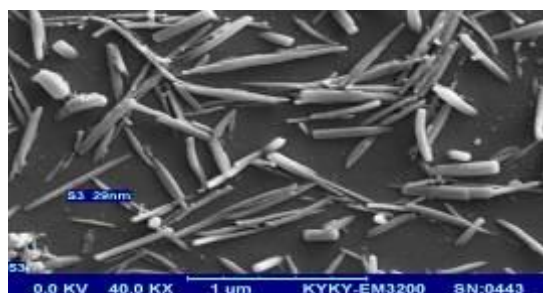
۳-نتایج و بحث

طرح پراش پرتو X (XRD) ZnO 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

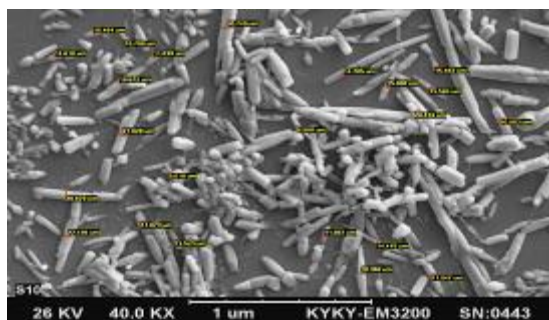
ترتیب با اندازه نانومتر و میکرون می‌باشند. مشاهده می‌شود با افزایش زمان نهشت ریخت سطحی از دانه‌ای به میله‌ای تغییر می‌یابد. تصاویر SEM نشان می‌دهند در ابتدا دانه‌های کروی شکل می‌گیرند (1h) با گذر زمان در یک بعد کش می‌آیند (2h) در ادامه رشد 3D ادامه یافت (3h).



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۲: تصویر (SEM) میکروسکپ الکترونی روبشی نمونه‌های رشد داده شده در الف: 1h، ب: 2h، ج: 3h

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

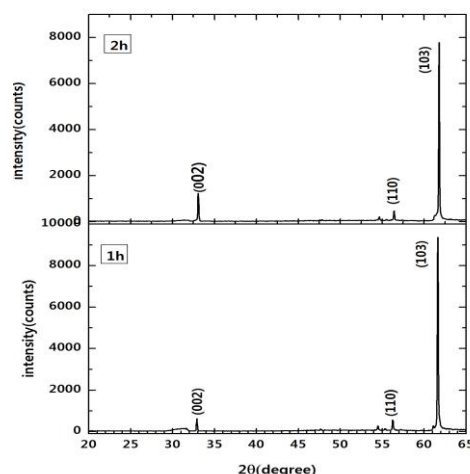
ورتسایت با جهت گیری رشد تصادفی است. ثابتهای شبکه از:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{k^2 + h^2 + l^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (6)$$

بدست می‌آیند. اندازه بلورکها در نمونه‌ها با استفاده از قویترین پیک از فرمول دبی-شرر [9]

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (7)$$

بدست می‌آید که λ, β, θ به ترتیب $\lambda = 1.541874$ ، پهنای در نصف ماکزیم (FWHM) و θ زاویه براگ می‌باشد. D اندازه بلورکها در جدول ۱ آمده است که بیان از تشکیل پوششهای نانو بلوری دارد.



شکل ۱: 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	2θ	hkl	FWHM (degree)	d(Å)	a(Å)	c(Å)	D (nm)
1h	32.91	(002)	0.1181	2.8393	3.36 [10]	5.27 [10]	12
	54.51	(110)	0.1181	1.6834			
	61.63	(103)	0.1181	1.5049			
2h	33.09	(002)	0.1574	2.7075	3.26 [10]	5.31 [10]	11
	56.43	(110)	0.1181	1.6307			
	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 3h دارای شکل میله‌ای به

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 می‌گردد.

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.
- [2] M.Suchea, S.Christoulakis, K. Moschovis, 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 از لایه نازک اکسید روی سنتز شده به روش سل-ژل" **مجله مواد نوین** سال ۱۳۹۱ جلد ۲ شماره ۴ "تابستان
- [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-crystalline 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

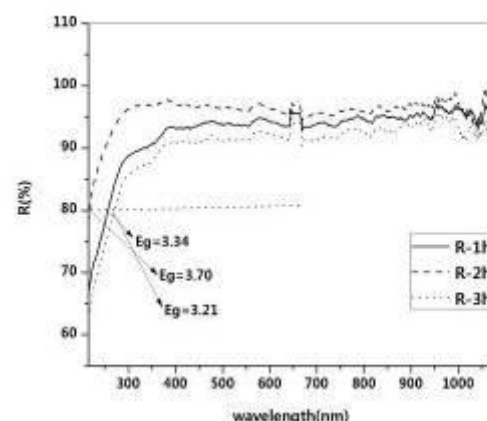
اینرو پهن‌شدگی در گاف در نمونه 1h مشهودتر است. نمونه 1h بزرگترین گاف نواری را دارد بعلت اینکه اندازه دانه‌ها در این مورد بسیار کوچک هستند. از اینرو اثر محدودیت کوانتومی منجر به پهن شدگی قابل توجهی در گاف اندازه گیری شده می‌گردد.

$$E_g(NS) = E_g(bulk) + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mR^2} - \frac{e^2}{\epsilon R} \quad (8)$$

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

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

n چگالی حامل‌ها (الکترون‌ها) است. در نمونه 3h, E_g مشابه با نمونه حجیم آشکار می‌شود. با وجود اینکه اندازه دانه‌ها در نمونه 1h بزرگتر از 2h است اما نمونه 1h دارای گاف اپتیکی بزرگتری است. در اینجا تاثیر شکل ساختار بر روی گاف اپتیکی دیده می‌شود. 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 است.



شکل ۳: طیف بازتابی