



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



بررسی تاثیر دمای بازپخت روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک ZnO تهیه شده به روش سل - ژل

مهدی فلاح و سید روح الله عقدایی

دانشگاه علم و صنعت ایران ، دانشکده فیزیک ، نارمک ، تهران

چکیده - در این تحقیق خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک اکسید روی تهیه شده به روش سل-ژل مورد بررسی قرار گرفت. نمونه ها بعد از سه بار لایه نشانی در دماهای مختلف بازپخت شدند. با استفاده از خطوط پراش پرتوهای X و تحلیل پهن شدگی آنها، اندازه بلورکها و چگالی دررفتگی لایه های ZnO استخراج شدند. همچنین مورفولوژی نمونه ها نیز با استفاده از تصاویر SEM مورد بررسی قرار گرفت. گاف انرژی نمونه ها از طریق طیف گذار بدست آمد، و ارتباط بین لبه جذب نمونه ها در طیف جذبی با نتایج بدست آمده از تحلیل خطوط پراش و مورفولوژی آنها مورد بررسی قرار گرفت.

کلید واژه - اکسید روی ، ساختار و نواقص شبکه بلوری ، لایه های نازک ، دمای بازپخت

Effect of annealing temperature on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol - gel.

Mehdi Fallah, Seyed Rohollah Aghdaie

Physics department, University of Science and Technology of Iran, Narmak, Tehran

Abstract In this study the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method were investigated. Samples were annealed at different temperatures after 3 times coating. Crystallite size and the dislocation density of ZnO layers were evaluated by X-ray diffraction line broadening analysis. The morphology of samples was studied using SEM images. Band gap transition spectra obtained through samples, and the relationship between the absorption edge in the absorption spectra of the samples with the results obtained from the analysis of the diffraction lines and their morphology was studied.

Keywords: Zinc oxide, Annealing temperature, Thin films, Structure and crystal lattice defects.

۱- مقدمه

اکسید روی یک ماده نیمه رسانای نوع n با گاف انرژی مستقیم حدود ۳.۳۷ الکترون ولت در دمای اتاق و انرژی برانگیختگی ۶۰ میلی الکترون ولت است که در نور مرئی یک نیمه رسانای شفاف می باشد. مزایای دیگر اکسید روی عبارتند از فراوانی و قیمت پایین نسبت به مواد مشابه همچون ITO و پاسخ پیزو الکتریک قوی. اکسید روی در صنعت کاربردهای متنوعی از قبیل وسایل گسیل کننده نور، مبدل های پیزوالکتریک، سنسورهای گازی، صفحات نمایش پلاسما، سامانه های لیزری و الکترودهای رسانایی در سلول های خورشیدی. فیلم نازک اکسید روی از روش های مختلفی از قبیل اسپری پارولیز، لایه نشانی به روش تبخیر شیمیایی، و روش سل ژل می توان تهیه کرد. از میان تمامی روش های ذکر شده، روش سل ژل به دلیل پوشش لایه هایی با وسعت دلخواه، یکنواختی لایه نشانی و ساده و ارزان بودن از اهمیت خاصی برخوردار است [1,2]. در این مقاله لایه نازک اکسید روی به روش سل ژل تهیه شده و خواص اپتیکی و پارامترهای ساختاری آن بررسی شده است. خواص فیزیکی اکسیدروی به شکل و اندازه نانو ذرات و نقصهای شبکه ای این ماده وابسته است. بنابراین بررسی ریز ساختار آن اجتناب ناپذیر است. از دید بلورشناسان استفاده از فرمول شرر به تنهایی دقت لازم را ندارد. ضمن اینکه نقص های شبکه ای چون چگالی دررفتگی در بررسی های انجام گرفته به طور جدی مورد توجه قرار نگرفته است.

۲- روش تهیه لایه های اکسید روی

فیلم های نازک اکسید روی به وسیله دستگاه اسپین کوتینگ با استفاده از سل مناسب بدست می آید. برای تهیه سل با غلظت ۰.۷۵ مولار ابتدا ۱.۳۱۶ گرم استات روی دو آب (ZAD) را در ۸ سی سی از محلول ایزوپروپانول با کمک همزن مغناطیسی در حمام آب ۵۵ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت همزده شد. درحین همزدن ۰.۳۶ سی سی محلول مونو اتانول آمین (MEA) به تدریج اضافه شد. محلول شفاف بدست آمده به مدت ۷۲ ساعت در دمای اتاق به منظور کهنه شدن نگهداری شده است. زیر لایه ها از جنس شیشه های میکروسکوپ با ابعاد $۲۵ \times ۲۵ \times ۳$ میلی متر می باشند. برای تمیز کردن

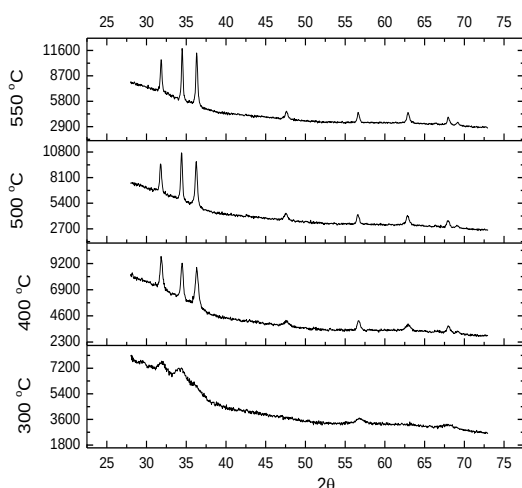
زیر لایه ها از استون، ایزوپروپانول و آب دی یونیزه استفاده شده است. لایه نشانی با استفاده از دستگاه اسپین کوتینگ با سرعت ۳۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ ثانیه در دمای اتاق انجام گرفت. در ادامه لایه ها در کوره با دمای ۲۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ دقیقه قرار گرفتند. لایه ها بعد از ۳ بار لایه نشانی به منظور مطالعه خواص اپتیکی و ریزساختارها، در کوره با دماهای ۴۰۰ ، ۵۰۰ ، ۵۵۰ هرکدام به مدت ۱ ساعت بازپخت شدند.

۲-۲- مشخصه یابی فیلم نازک

برای تعیین طیف گذار و جذب، دستگاه اسپکتروفتومتر UV-vis (شیمادزو، مدل MPC-2200) مورد استفاده قرار گرفت. برای تعیین طیف XRD نیز از دستگاه XRD آزمایشگاه کفا استفاده شده است، و برای بررسی ریز ساختارها از نرم افزار PM2K استفاده شده است. مورفولوژی نمونه ها نیز بوسیله دستگاه SEM مدل هیتاچی S4160 تعیین گردید.

۳- یافته ها و بحث

شکل (۱) نقش پراش XRD نمونه های اکسید روی بازپخت شده در دماهای مختلف را نشان می دهد.



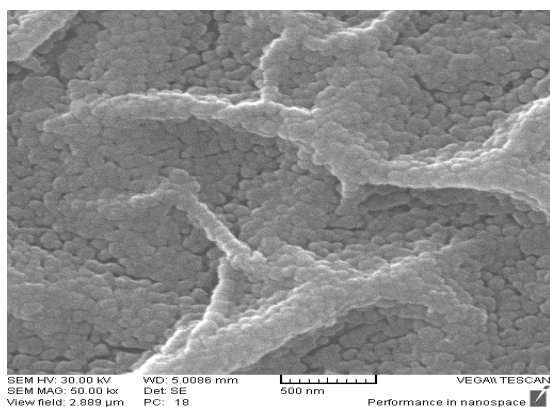
شکل ۱ نقش پراش XRD نمونه های اکسید روی بازپخت شده در دماهای مختلف

بررسی دقیق نقش پراش نمونه ها نشان داد که تمام نمونه ها در سامانه شش گوشه ای با ساختار ورتسایت متبلور شده و سازگاری خوبی با کارت ICDD 36-1451

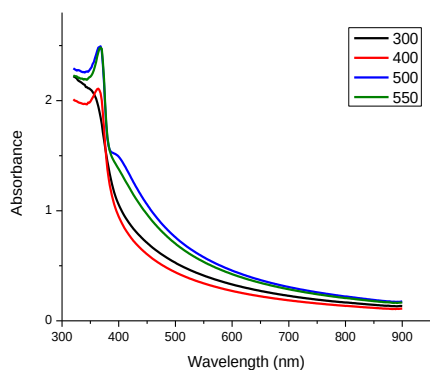
جدول ۱ کمیت های پالایش شده از تحلیل نقش پراش نمونه های بازپخت شده در دماهای مختلف

دما (°C)	c (nm)	a (nm)	L_v (nm)	L_s (nm)	$\rho \cdot 10^{14}$ (m ⁻²)	R_e (nm)
300	0.5485(1)	0.3414(1)	4.5	3.5	238	8.24
400	0.52020(1)	0.3242(1)	17.6	9.0	99	1.42
500	0.5208(1)	0.3246(5)	29.6	17.3	17	1.34
550	0.51892(1)	0.323883(2)	35.4	27.0	2	1.25

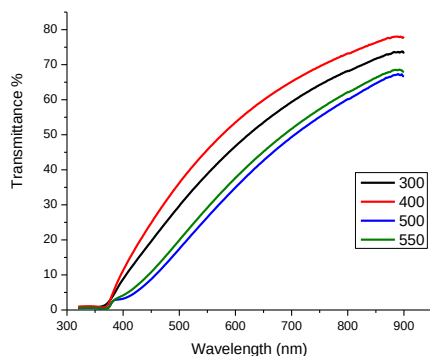
کریستالی بالا (جدول ۱) و تخلخل سطحی بالاتر (شکل ۳) نسبت به بقیه نمونه ها می باشد.



شکل ۳ تصویر SEM تهیه شده از نمونه بازپخت شده در ۵۵۰°C

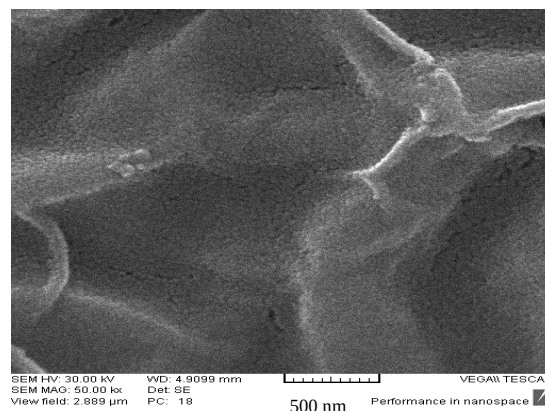


شکل ۴ طیف جذبی نمونه های ZnO بازپخت شده در دماهای مختلف



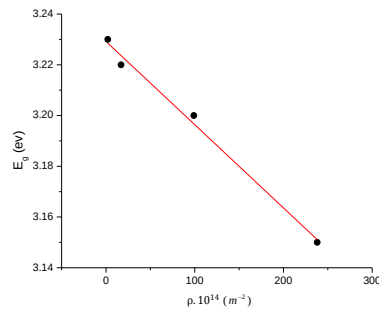
شکل ۵ طیف جذبی نمونه های ZnO بازپخت شده در دماهای مختلف

نشان می دهد با استفاده از تحلیل پهن شدگی خطوط پراش و بکارگیری برنامه PM2K، ثابت های شبکه، میانگین حجمی و سطحی اندازه بلورکها (L_v, L_s)، چگالی دررفتگی و شعاع قطع دررفتگی (ρ, R_e) برای سامانه لغزشی $\{0001\} \langle 2110 \rangle$ Edge محاسبه شدند که نتایج آن در جدول (۱) خلاصه شده است. همانطور که در این جدول مشاهده می کنیم با افزایش دمای بازپخت چگالی و شعاع دررفتگی کمتر می شود که نشان دهنده تشکیل بلورهایی با کیفیت بهتر است. در ضمن میانگین اندازه سطحی و حجمی بلورکها نیز با افزایش دما، افزایش می یابد. از تصاویر SEM (شکل های ۲ و ۳) پیداست ذرات به صورت کروی شکل می باشند که با افزایش دمای بازپخت ذرات روی هم انباشته شده و اندازه بلورکها نیز افزایش می یابد و لذا انتظار افزایش ضریب جذب در نمونه بازپخت شده در دماهای بالاتر را داریم.



شکل ۲ تصویر SEM تهیه شده از نمونه بازپخت شده در ۴۰۰°C

شکل های (۴) و (۵) به ترتیب طیف جذب و عبور نمونه های اکسید روی را نشان می دهد. در طیف جذبی، لبه جذب در طول موج حدود ۳۶۸ نانومتر رخ می دهد که معادل گاف انرژی ۳.۳ الکترون ولت است. لبه جذب برای نمونه بازپخت شده در ۵۵۰ درجه سانتیگراد از بقیه نمونه ها تیزتر می باشد که نشان دهنده بهبود کیفیت



شکل ۸ نمودار گاف انرژی نوری نمونه‌ها بر حسب چگالی دررفتگی

۴- نتیجه گیری

در این مقاله به منظور مطالعه خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های اکسید روی بعد از لایه نشانی، در کوره تحت دمای بازپخت مختلف قرار گرفتند. با استفاده از تحلیل پهن‌شدگی خطوط پراش و بکارگیری برنامه PM2K طیف XRD نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت، و به این نتیجه رسیدیم که با افزایش دمای بازپخت، اندازه بلورک‌ها بزرگتر شده و چگالی دررفتگی بلورک‌ها کاهش می‌یابد، بررسی تصاویر SEM نیز نشان داد اندازه بلورک‌ها در اثر افزایش دمای بازپخت بزرگتر می‌شود. همچنین با این روند، پیک لبه جذب نمونه‌ها در شکل (۴) حالت تیزتری به خود می‌گیرد و همانطور که از شکل (۷) پیداست با این روند، گاف انرژی نمونه‌ها نیز افزایش می‌یابد. و در نهایت در شکل (۸) ارتباط کمیت ریزساختار (چگالی دررفتگی) با گاف انرژی نوری نمونه‌ها نشان داده شد. بنابراین افزایش کیفیت شبکه بلوری و اندازه بلورک‌ها تاثیر مستقیمی بر خواص اپتیکی دارد.

سپاسگزاری

در این مقاله بر خود لازم می‌دانم از آقای دکتر سلیمانیان به خاطر یاری رساندن در استفاده از برنامه PM2K تقدیر و تشکر به عمل آورم.

مراجع

- [1] Linhua Xu, Gaige Zhenga, Juhong Miao, Fenglin Xian, Dependence of structural and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films on sol concentration, Applied Surface Science 258 (2012) 7760–7765
- [2] Nitul Kakati, Seung Hyun Jee, Su Hyun Kim, Jun Young Oh, Young Soo Yoon, Thickness dependency of sol-gel derived ZnO thin films on gas sensing behaviors, Thin Solid Films 519 (2010) 494–498
- [3] M.W. Charles, H. Nick Jr., E.S. Gregory, Physical Properties of Semiconductors, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1989

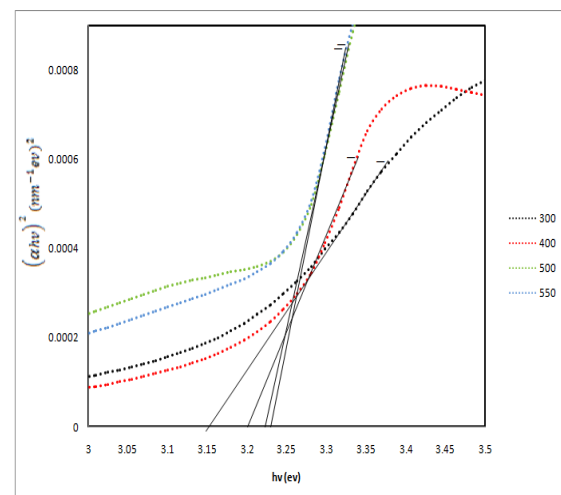
برای تعیین گاف انرژی نمونه‌ها، می‌توان از وابستگی ضریب جذب اپتیکی [3] به انرژی فوتون $h\nu$ استفاده کرد،

$$\alpha h\nu = k(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

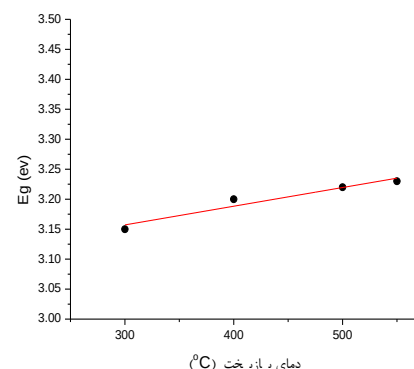
ضریب جذب نور (α) برای لایه‌ای با ضخامت d و ضریب عبور T با رابطه زیر بیان می‌شود:

$$\alpha = -\frac{\ln(T)}{d} \quad (2)$$

از طرفی مقدار n نیز برای نیمه رسانا در حالت کپه‌ای و با گاف انرژی مستقیم حدود ۰.۵ می‌باشد. با رسم نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و با رسم خط مماس در محدوده‌ای که این تغییرات خطی است و با امتداد آن به محور $h\nu$ ، گاف انرژی نمونه‌ها بدست می‌آید.



شکل ۶ نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ نمونه‌های اکسید روی



شکل ۷ نمودار دمای بازپخت نمونه‌ها بر حسب گاف انرژی

طبق شکل (۸)، مشاهده می‌شود که افزایش کیفیت شبکه بلوری تاثیر مستقیمی بر افزایش گاف انرژی دارد.