



بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی



تأثیر طول زمان لایه نشانی بر روی خواص اپتیکی در نانولایه‌های ZnO تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

محمد رضا خانلری، زهرا شاهینی

گروه فیزیک دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین المللی امام خمینی، قزوین

چکیده- سیستم اسپری پایرولیز برای بدست آوردن فیلم‌های نازک ZnO بر روی زیرلایه ی شیشه استفاده شده است و ساختار بلوری و نقایص اپتیکی آن با استفاده از پراش پرتوی ایکس (XRD)، طیف سنجی (UV-Vis)، و طیف (PL) بررسی می شود. آنالیز (XRD) بیان می کند فیلم‌های ZnO بدست آمده، نانوکریستال‌هایی با ساختار هگزاگونال با جهت ترجیحی (۰۰۲) دارد. طیف نگاری UV نشان می دهد فیلم‌های ساخته شده در ناحیه مرئی شفافیت اپتیکی در حدود ۸۰ درصد دارند. مطالعات فوتولومینانسی (PL) از فیلم‌های لایه نشانی شده در دو بازه ی زمانی مختلف وجود چندین پیک را در هر کدام از نمونه ها نشان می دهد که با افزایش زمان تعداد پیک ها افزایش و پیک ها تیز تر می شود.

واژه‌های کلیدی: اسپری پایرولیز، اکسید روی، طیف UV، فوتولومینانسی، نقایص

Influence of deposition time on the optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis method

Mohammadreza Khanlary, Zahra Shahini

Department of Physics, International University of Imam Khomeini, Qazvin

Spray pyrolysis system was used to obtain ZnO thin films on glass substrates. The optical defects and crystal structure of the films were been investigated by use of X-ray diffraction (XRD), UV-vis spectroscopy and photoluminescence (PL) spectra. The X-ray diffraction analysis reveals polycrystalline character of prepared films with wurtzite structure and preferential orientation along (002). UV-vis measurement exhibited that the films have optical transparency in the visible region of about 80%. Photoluminescence (PL) studies of the deposited films in the interval indicates several peaks that observed with increasing time the number of peaks increases and the peaks are sharper.

Keywords: ZnO, Spray Pyrolysis, Defects, UV, PL.

۱- مقدمه

فیلم های اکسید رسانای شفاف توجه زیادی را در دستگاه های ایتوالکتریکی جذب کرده است. یکی از مهم ترین اکسیدهای نیمه رسانا، ZnO است که دارای نوار گاف پهن و مستقیم و از خانواده نیمه رساناهای گروه یک تا چهار با ساختار هگزاگونالی است و به دلیل ویژگی های فوق العاده الکتریکی، اپتیکی و پیزوالکتریکی شایان توجه شده است و همچنین کاربردهایی در نواحی مختلفی همچون فوتوکاتالیست، ایتوالکترونیک، مبدل ها، حسگرهای گازی، تشدید کننده، سلول های خورشیدی و ... دارد [3]. ZnO فوتورساندگی خوبی دارد و انتقال نوری بالایی در ناحیه طیف مرئی و فروسرخ و همچنین انرژی بستگی که قادر به استفاده از فیلم های نازک ZnO برای دیودهای منتشر کننده نور و لیزرهای UV را می نماید. برای اکثریت وسیعی از کاربردها، ZnO به شکل فیلم های نازک مورد استفاده قرار گرفته است. تاکنون چندین گزارش از رسانندگی فیلم های نازک و کریستال های ایزوله شده ZnO رسیده است، با این حال تعداد کمی گزارش در مورد انواع نقایص این فیلم ها در دسترس است. فیلم های نازک ZnO می توانند به چندین روش لایه نشانی شوند. اسپری پایرولیز یک جنبه از روش لایه نشانی را نشان می دهد که ناشی از سادگی تکنیک، هزینه پایین عملکرد و امکان ساخت فیلم های نازک در مقیاس بزرگ است. همچنین در این تکنیک احتیاج شدیدی به خلاء خیلی بالا در طول فرآیند لایه نشانی نیست. لایه ها می توانند در فشار متوسط یا فشار اتمسفر آماده سازی شوند [2]. بدین ترتیب ما از اسپری پایرولیز به عنوان یک روش لایه نشانی در این مقاله استفاده کرده ایم. هدف از این مقاله بررسی تاثیر زمان بر روی خواص اپتیکی در نانولایه های ZnO تهیه شده به روش اسپری پایرولیز با استفاده از محلول استات روی می باشد.

۲- شرح آزمایش

در این مقاله، فیلم های ZnO بر روی زیرلایه شیشه با استفاده از استات فلز روی در هوا بر روی زیرلایه با دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد تهیه شده اند. زیر لایه شیشه توسط

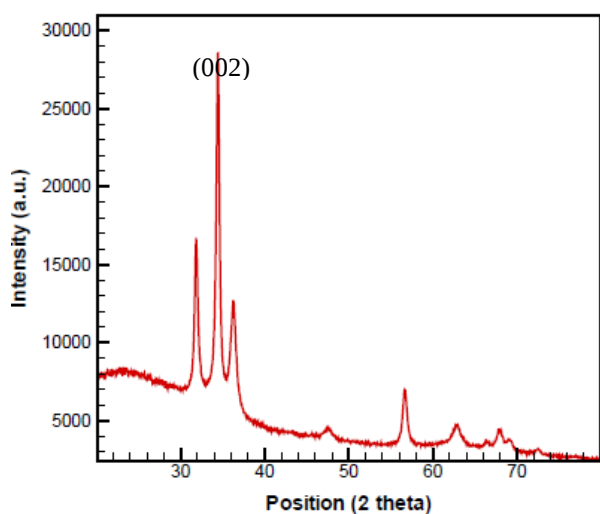
یک پاک کننده مخصوص به وسیله سیستم فراصوتی در آب یون زدا تمیز شده است. محلول اسپری توسط انحلال مقداری استات روی با غلظت ۰.۱ مولار در محلولی شامل دی متوکسی اتانول و آب مقطر بدست آمده است. محلول مورد نظر به مدت یک ساعت توسط همزن مغناطیسی کاملاً هم زده شده است. آهنگ اسپری محلول ۳ میلی لیتر بر دقیقه و فاصله بین نازل و زیرلایه ۳۲ سانتی متر ثابت می شود. همچنین، فشار گاز حامل (گاز ازت) 3 bar تنظیم شده است. دو زیرلایه تهیه شده در دو بازه زمانی ۴۵ و ۷۵ دقیقه ای به وسیله دستگاه اسپری پایرولیز لایه نشانی شد.

خواص ساختاری فیلم بدست آمده با استفاده از پراش پرتوی ایکس (XRD) بررسی گردید، نقایص اپتیکی و تأثیرات مدت زمان لایه نشانی بر خواص بازتابی فیلم های نازک ZnO توسط طیف PL و (UV-Vis) که در اینجا توصیف شده است، بررسی می شود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خواص ساختاری

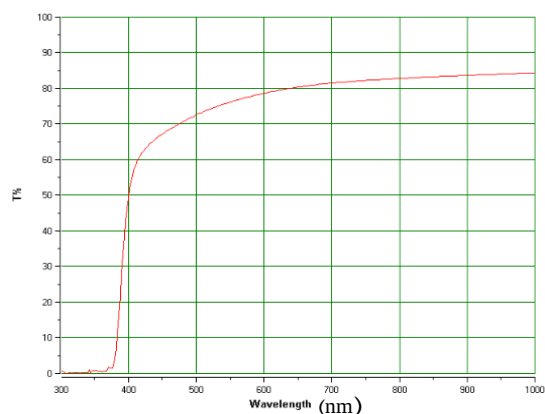
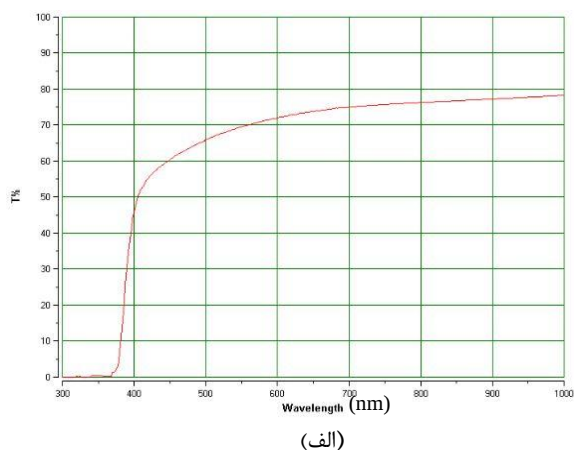
شکل ۱ طیف (XRD) فیلم نازک آماده شده بر روی زیرلایه شیشه در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد را نشان می دهد. بوسیله (XRD) فازهای آمورف برای فیلم لایه نشانی شده مشخص می شود و آن چند کریستالی (۰۰۲) و (۱۰۰) را به عنوان جهت های بلور شناسی ترجیحی برای نمونه تهیه شده نشان می دهد. فیلم بدست آمده دارای ساختار هگزاگونال و رتزیات با جهت گیری ارجح (۰۰۲) در زاویه 34.5 می باشد.



شکل ۱. طیف XRD لایه نازک اکسید روی

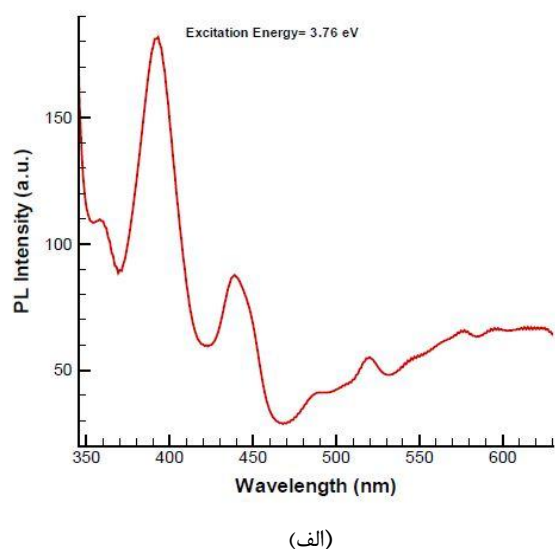
۳-۲- خواص اپتیکی

طیف عبوری به عنوان تابعی از طول موج در محدوده 300 nm تا 1000 nm برای دو نمونه تهیه شده در شکل ۲ نشان داده شده است. میانگین عبور در ناحیه مرئی برای این نمونه ها تقریباً ۸۰ درصد است. این نتیجه نشان می دهد که نمونه ها کیفیت نسبتاً بالایی با نقایص درونی یا ناخالصی های بسیار کمی دارند و ساختار کریستالی نمونه ها کامل است که پراکندگی فوتونی را کاهش می دهد. کاهش عبور با افزایش زمان لایه نشانی به افزایش پراکندگی فوتون به وسیله مورفولوژی سطح زبر و نقایص کریستالی نسبت داده شده است [5]. وقتی ضخامت فیلم افزایش می یابد، عبور کاهش می یابد که ممکن است ناشی از افزایش پراکندگی اپتیکی که به وسیله افزایش مرزدانه و چگالی در فیلم های ضخیم تر و جای خالی اکسیژن که به کاهش در عبور اپتیکی منجر می شود، باشد.



شکل ۲. منحنی های (PL) و (T%) برای نمونه های ZnO تهیه شده در دو مرحله (الف) و (ب) به طول موج ۳۳۰ nm و ۳۶۵ nm به ترتیب

زمانی نشان می دهد. نشر ZnO بطور کلی در دو دسته طبقه بندی شده است. یک نشر (UV) نزدیک لبه نوار در ناحیه (UV) مربوط به باز ترکیب اکسیژن آزاد و دیگری نشر (deep-level) در ناحیه مرئی است. نشر (deep-level) در فیلم های نازک ZnO به نقایص ساختاری همچون جای خالی اکسیژن و میانجایی روی منسوب می شود [4]. نشر (PL) عمدتاً در ناحیه طیفی بنفش، آبی و سبز است. در نمونه های اسپری شده پیک های (PL) در 360 nm، 393 nm، 440 nm، 490 nm و 522 nm رخ داده است، که پیک (PL) در 360 nm به نشر اکسیژن های مرز بخشنده (donor- bound) از ZnO منسوب می شود که این به رفتار ماده نوع (n) اشاره می کند. پیک نشری 393 nm به انتقال الکترون از مراکز اپتیکی برانگیخته نسبت داده شده که ناشی از نقایص ساختاری (deep-level و ناخالصی در حالت تعادل است. نوار آبی در محدوده 440 nm از میانجایی های اتم (Zn) و (Trap) فصل مشترک نشأت گرفته است. به طور قوی بر این باوریم که مکانیزم نشر سبز در 522 nm ناشی از وجود نقایص میانین گوناگون در اکسید روی است که می تواند به شکل مراکز باز ترکیب درآید. از مطالب بالا این مستدل است که افزایش در شدت پیک نمونه اسپری شده در زمان بیشتر ناشی از نقایص تابشی مربوط به وجود دام های فصل مشترک در مرزهای دانه است، همچنین در شکل ۴ یک شیفت آبی در موقعیت نشر (PL) قابل مشاهده است.



زمان های مختلف بررسی شد. طیف (PL) نمونه ها در دمای اتاق یک نشر قوی در 360 nm و چند پیک نشری دیگر در محدوده آبی و سبز را نشان می دهد. از موارد بالا نتیجه می گیریم که با افزایش مدت زمان اسپری پیک طیف (PL) تیزتر و چگالی نقایص اپتیکی افزایش می یابد.

مراجع

[1] A. Bougrine , A. El Hichou , M.Addou , J. Ebothe , A. Kachouane , M.Troyon ; *Materials Chemistry and Physics* **80** (2003) 438-445.

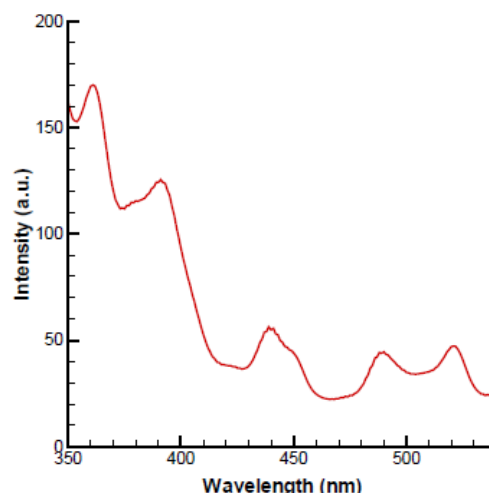
[2] R.Ayouchi , D.Leinen , F.Martin , M.Gabas , E.Dalchiale , J.R. Ramos-Barrado ; *Thin Solid Films* **426** (2003) 68-77.

[3] A. Bougrine , M. Addou , A. Kachouane , J.C. Bernede , M. Morsli ; *Materials Chemistry and Physics* **91** (2005) 247-252.

[4] A.I. Inamdar , Shavcat U.Yuldashev , Yongcheol Jo , Jongmin Kim , S. M.Pawar ; *Thin Solid Films* **562** (2014) 269-273.

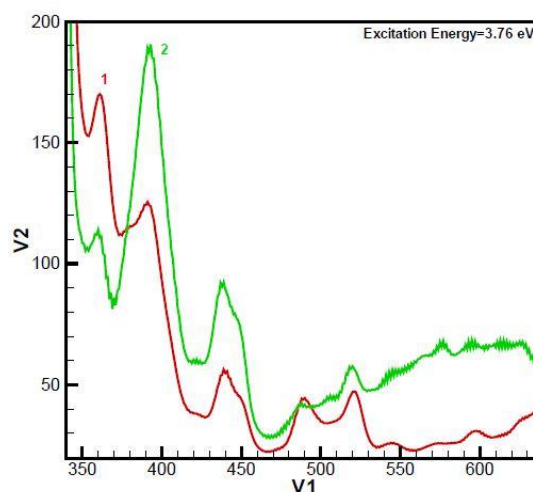
[5] R. Swapna , M. C. Santhosh Kumar ; *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **74** (2013) 418-425.

[6] R. Jayakrishnan , K. Mohanachandran , R.Sreekumar , C. Sudha Kartha , K. P. Vijayakumar ; *Materials Science in*



(ب)

شکل ۳. طیف فوتولومینسانسی (PL) لایه نازک اکسیدروی ۰.۱ مولار (الف) 75min (ب) 45min



شکل ۴. مقایسه طیف (PL) در دو بازه زمانی مختلف (شدت بر حسب طول موج)

۴- نتیجه گیری

سادگی و مقرون به صرفه بودن تکنیک اسپری پایرولیز، برای لایه نشانی فیلم های نازک ZnO بر روی زیرلایه شیشه به کار گرفته شده است. فیلم نازک ZnO بر روی زیرلایه شیشه در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد با مولاریته معین تهیه شده است. توصیفات (XRD) کریستالی بودن فیلم را با جهت گیری ترجیحی (۰۰۲) آشکار می کند. با یک میانگین انتقال نوری ۸۰ درصد، میانگین نشر بازتابی بنفش و سبز از فیلم های نازک ZnO لایه نشانی شده در