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

# مطالعه تاثیر میزان آلایش نیتروژن بر خواص فوتو رسانایی در لایه های نازک اکسید روی (ZnO:N) رشد یافته به روش اسپری پایرولیز

یاسین زاده، نرگس؛ عشقی، حسین

دانشکده فیزیک، دانشگاه شاهرود

**چکیده – نمونه های *ZnO:N* با تراکم های مختلف اتم های آلایشی نیتروژن (صفر، ۵ و ۱۰ درصد اتمی) به روش اسپری پایرولیز بر روی شیشه سنتز شدند. طیف *XRD* نشان دهنده رشد همه نمونه ها به صورت بسبلوری در فاز ششگوشی بوده در حالی که جهتگیری ترجیحی با افزایش ناخالصی از (۰۰۲) به (۱۰۱) تغییر پیدا کرده است. این تغییرات به همراه تغییرات در ابعاد بلورک ها تاثیر زیادی بر خواص الکتریکی و اپتیکی به ویژه طیف جذبی آنها گذاشته است. بررسی خاصیت فوتورسانایی در ناحیه فرابنفش نشان داد که در مقایسه با دیگر نمونه ها، نمونه با ۵ درصد اتمی ناخالصی از بالاترین حساسیت نوری برخوردار می باشد.**

**کلید واژه– *ZnO:N*، اسپری پایرولیز، فوتورسانایی، تابش فرابنفش.**

# A study on the effect of nitrogen doping concentration on photoconductivity properties of ZnO:N thin films grown by spray pyrolysis method

Yasinzade, Narges; Eshghi, Hosein

Department of Physics, University of Shahrood, Shahrood, Iran.

Abstract- Various nitrogen doped zinc oxide (ZnO:N; 0, 5 and 10 at.%) thin films were synthesized on glass substrate by spray pyrolysis method. The XRD spectra showed all the grown samples have a polycrystalline nature in hexagonal phase while their preferred growth direction are changed from (002) to (101). These variations together with variations in crystallite sizes are affected seriously on electrical and optical properties, especially their absorbance spectra. A UV- photoconductivity study of these samples showed compared to other samples, the one with 5 at.% impurity has the highest photosensitivity.

Keywords: ZnO:N, spray pyrolysis, photoconductivity, UV-irradiation.

[ Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-02 ]



این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

## ۱- مقدمه

کاربرد بالقوه نانوساختار ها در قطعات میکرو الکترونیک و اپتو الکترونیک موجب توجه بسیاری از محققین علم نانو به این مقوله شده است. در این بین می توان به نانو ساختارها ZnO اشاره کرد که بدلیل گاف نواری مستقیم پهن (۳/۳۷eV) و انرژی اکسیتونی بالا ( ۶۰meV) از اهمیت زیادی در قطعات گوناگون از قبیل سلول های خورشیدی، حسگر های گازی، الکترود های شفاف اپتیکی، قطعات پیزو الکترونیک برخوردار شده است [۲]. در بین روش های مختلف لایه نشانی همچون اسپاترینگ، اسپری پایرولیز، سل-ژل و لایه نشانی بخار شیمیایی (CVD)، روش اسپری پایرولیز به علت مزیت هایی همچون ارزان بودن، عدم نیاز به خلا و زمان لایه نشانی کوتاه در مقایسه با دیگر روش ها از توجه بیشتری بر خوردار شده است.

ما در این تحقیق به بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی اکسید روی آلایش شده با ناخالصی نیتروژن (N) که می توانند با جایگزینی در تهی جاهای اکسیژن در نقش اتم های بخشنده ایفاء نقش کنند [۳] پرداخته ایم. نمونه های تهیه شده به ترتیب شامل صفر، ۵ و ۱۰ درصد اتمی ناخالصی بوده که بر روی زیرلایه شیشه (موسوم به نمونه های N0، N5 و N10) به روش اسپری پایرولیز تهیه شده اند. در پایان خواص فوتورسانایی را در این لایه ها مورد مطالعه قرار داده ایم.

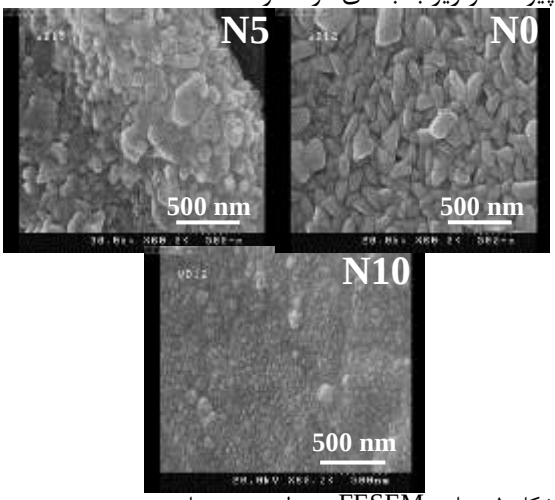
## ۲- مراحل تجربی

نمونه ها در دمای ۴۵۰ °C با آهنگ ۳/۵ ml/min با استفاده از هوای خشک به عنوان گاز حامل رشد داده شده اند. برای تهیه محلول از استات روی دو آبه با غلظت مولی ۰/۱ مولار و آب مقطر سه بار یون زدایی شده استفاده شده است. به منظور آلایش لایه ها با اتم های نیتروژن از محلول ان دی‌متیل فرمامید استفاده شده است. برای مشخصه یابی نمونه ها از پراش پرتو X (XRD) توسط دستگاه D8 Advance-Bruker وابسته به خط طیفی $CuK_{\alpha}$ با طول موج ۰/۱۵۴۰۶ nm و زاویه ۲θ در گستره ۱۰-۷۰ درجه استفاده شده است. برای سنجش طیف های عبوری و بازتابی نمونه ها از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis.-Shimadzo-1800 در گستره ۳۰۰- ۱۱۰۰ nm، و سرانجام برای تعیین مشخصه جریان - ولتاژ لایه ها از دستگاه الکترو انباشت مدل BHP2063t استفاده کرده ایم. مورفولوژی سطح نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM; Hitachi S-4160) انجام شده است.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- مورفولوژی نمونه ها

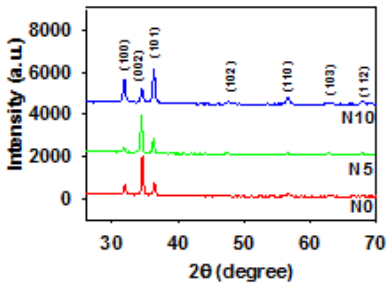
شکل ۱ تصاویر SEM مربوط به نمونه های رشد داده شده را نشان می دهد. با توجه به تصاویر مشاهده می شود نمونه های N0 و N5 دارای مورفولوژی سطحی نسبتا مشابه بوده و با دانه هایی با ابعاد حدود ۱۵۰ nm -۵۰ پوشیده شده اند لکن نمونه N10 شامل دانه هایی به هم پیوسته و ریز با ابعادی در حدود ۴۰ nm است.




شکل ۱: تصاویر FESEM مربوط به نمونه های مورد بررسی.

### ۳-۲- خواص ساختاری

شکل ۲ طیف XRD نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد.




شکل ۲: طیف XRD لایه های نازک آلاییده با نیتروژن ZnO:N (نمونه های N0، N5 و N10).

نتایج بدست آمده حاکی از آن است که در نمونه های N0 و N5 با ساختار ششگوشی بسبلوری و جهتگیری



[ Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-02 ]

ترجیحی (۰۰۲) بوده لکن در نمونه N10 این جهتگیری تغییر کرده و عمدتا در راستای (۱۰۱) می باشد. در این نمونه ها ابعاد بلورک ها را می توان با استفاده از فرمول شرر [۴]:

$$D= 0.9\,\lambda / \beta \cos\theta \qquad (۱)$$

بدست می آورد. در این رابطه $\lambda$ طول موج پرتو ایکس، $\beta$ بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه (FWHM) و $\theta$ زاویه پراش براگ است. علاوه بر این کمیت، می توان پارامترهای ساختاری دیگر نظیر چگالی در رفتگی ها ($\delta$) به عنوان طول خطوط دررفتگی ها بر واحد حجم بلور و نیز کرنش ($\varepsilon$) ایجاد شده در لایه ها را به کمک روابط ۲ و ۳ تعیین کرد [۵]:

$$\delta = 1/D^2 \qquad (۲)$$

$$\varepsilon = \beta / 4\tan\theta \qquad (۳)$$

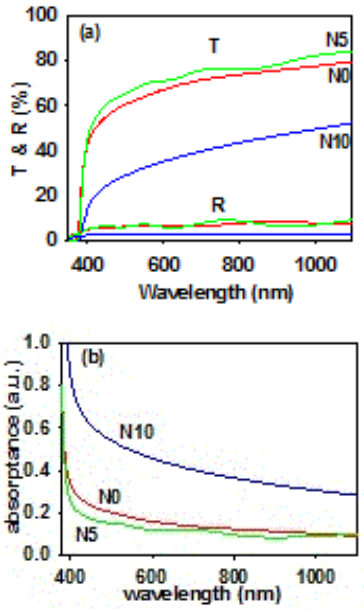
نتایج حاصل از این محاسبات در جدول ۱ ارائه گردیده است. این نتایج حاکی از آن است که با آلایش لایه ابعاد بلورک ها در نمونه N10 به کمترین مقدار کاهش و میزان ناراستی های بلورین افزایش یافته است لکن در نمونه N5 ابعاد بلورک ها نسبت به نمونه خالص بزرگتر شده است. در ادامه به تاثیر این تغییرات ساختاری بر خواص اپتیکی، الکتریکی و فوتو رسانایی لایه ها پرداخته ایم.

جدول ۱: مقادیر حاصل از تحلیل داده های XRD در خصوص پارامتر های مختلف در نمونه های مورد بررسی در راستای ترجیحی (hkl).

| نمونه | (hkl) | $D$ (nm) | $\delta$ ($nm^{-2}$) | $\varepsilon$ ($\times10^{-3}$) |
|---|---|---|---|---|
| N0 | (۰۰۲) | ۲۷/۹۷ | ۰/۰۰۱۳ | ٤ |
| N5 | (۰۰۲) | ۲۹/٦٥ | ۰/۰۰۱۱ | ۳/۹ |
| N10 | (۱۰۱) | ۲۱/٦۹ | ۰/۰۰۲۱ | ٤/۹ |

## ۳-۳- خواص اپتیکی

شکل ۳ طیف عبور و بازتاب لایه ها را بر حسب تابعی از طول موج تابشی در بازه ۳۰۰-۱۱۰۰ nm نشان می دهد. با توجه به شکل ۳ (الف) ملاحظه می شود که میزان عبور در نمونه N5 بالاتر از نمونه N0 و N10 می باشد. این تغییرات با توجه به افزایش ابعاد بلورک ها در این نمونه N5 (جدول ۱) و کاهش پراکندگی فوتون ها از مرز دانه ها امری قابل انتظار است. با توجه به طیف جذبی نمونه ها، شکل ۳ (ب)، ملاحظه می شود که نمونه N5 از لبه جذب بسیار تیزی در ناحیه فرابنفش ($\lambda$<۴۰۰ nm) برخوردار است که نشان از کمبود ناراستی های بلوری در این نمونه در مقایسه با دیگر نمونه هاست.

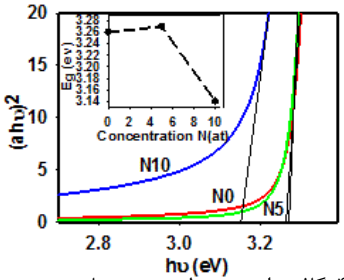



شکل ۳: (الف) طیف عبور و (ب) طیف جذب نمونه ها.

با داشتن طیف جذب لایه ها می توان بزرگی گاف نواری اپتیکی مستقیم آنها را به کمک رابطه

$$(ahv)^2 = A\left(hv - E_g\right) \qquad (۴)$$

بدست آورد [۶]. در این رابطه $hv$ انرژی فوتون فرودی، $E_g$ گاف نواری اپتیکی لایه و A یک ضریب ثابت است. به منظور تعیین بزرگی گاف نواری ماده مورد نظر می توان با توجه به معادله (۴) از برونیابی بخش خطی نمودار در انرژی های بالا با محور افقی استفاده کرد (شکل ۴). نتایج بدست آمده از این تحلیل در شکل ضمیمه نشان داده شده است.




شکل ۴: گاف نواری مربوط به نمونه های مورد بررسی.

با توجه به این نتایج مشاهده می شود که نمونه N5 از بیشترین گاف اپتیکی (۳/۲۷ eV) و نمونه N10 از کوچکترین مقدار (۳/۱۴ eV) برخوردار است. علت این تغییرات می تواند ناشی از حضور دنباله نواری وابسته به

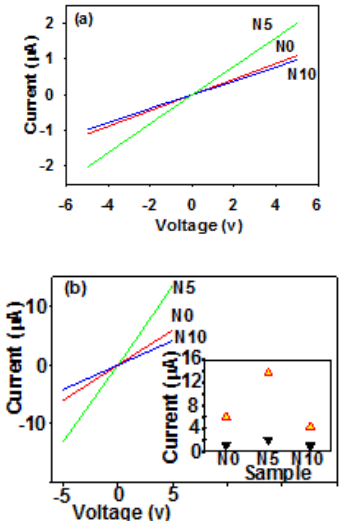


[ Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-02 ]

ناراستی های ذاتی در اکسید روی خالص (عمدتا تهیجاهای اکسیژن) به عنوان مراکز شبه-بخشنده و نیز تراز های ناخالصی نیتروژن باشد [۷]. این موضوع با میزان تراکم ناراستی ها حاصل از مشخصه یابی پرتو ایکس در جدول ۱ بخوبی سازگار می باشد. با توجه به نظریه های وابسته در این مورد انتظار می رود هر چه دنباله نواری از پهنای بیشتری برخوردار باشد گاف نواری اپتیکی لایه کوچکتر باشد.

## ۳-۴- خواص الکتریکی و فوتو رسانایی

شکل ۵ نتایج اندازه گیری مربوط به مشخصه I-V نمونه ها را در شرایط تاریکی (a) و روشنایی (b) در یک سامانه دو الکترودی در یک نمونه مربعی شکل با ابعاد cm ۱ در بازه ۵- تا V ۵+ تحت تابش نور دیود نورگسیل UV به مدت یک دقیقه با طول موج nm ۳۷۳ و شدت اپتیکی $\mu W/cm^2$ ۸۵/۳ نشان می دهد.




شکل۵: مشخصه جریان-ولتاژ نمونه های مورد بررسی در شرایط (الف) تاریکی و (ب) تحت تابش نور UV. شکل ضمیمه تغییرات جریان نوری را برای نمونه های سنتر شده نشان می دهد. در این شکل علائم ▼مربوط به شرایط تاریکی و علائم △ مربوط به شرایط نور تابی است.

رفتار این داده ها موید اهمی بودن اتصالات در تاریکی و روشنایی است. در شرایط تاریکی، اکسیژن با گرفتن یک الکترون آزاد از لایه در حضور هوا جذب شده و یک ناحیه تهی نزدیک سطح و مرز دانه ها به جا می گذارد به همین دلیل رسانندگی تاریکی نمونه ها بسیار کوچک است. تحت روشنایی نور UV زوج الکترون و حفره هایی تولید شده و حفره های تولید شده توسط یون های اکسیژن باردار منفی به دام افتاده و الکترون های اضافی در نوار رسانش به جا می گذارند. این پدیده می تواند به کاهش ارتفاع سد پتانسیل در مرز دانه ها انجامیده و سبب افزایش تحرک حامل ها و در نتیجه رسانندگی آنها گردد [۳]. نتایج تجربی ما نشانگر آن است که نمونه N5 به علت کیفیت بلورینگی بالاتر (از نظر بزرگی ابعاد بلورک ها و همچنین کمی میزان کرنش و تراکم دررفتگی ها – جدول ۱) در مقایسه با دیگر نمونه ها از بیشترین میزان نسبی جریان نوری به جریان تاریکی ($I_{light}/I_{dark}$) به مقدار ۶/۸ و نمونه N10 از کمترین مقدار (۴/۷) برخوردار است. نمودار الحاقی در شکل ۵ (ب) نشانگر موقعیت جریان های الکتریکی در نمونه ها در بایاس مستقیم ۵ ولت در شرایط تاریکی و نورتابی می باشد.

## ۴- نتیجه‌گیری

نمونه های اکسید روی آلاییده با نیترژن بر روی شیشه به روش اسپری پایرولیز لایه نشانی شدند. طیف XRD نمونه ها نشان می دهد که نمونه N5 از بالاترین کیفیت بلوری با جهتگیری ترجیحی (۰۰۲) و کمترین میزان ناراستی های بلوری برخوردار بوده و در مقایسه با دیگر نمونه ها از لبه جذب اپتیکی تیزتری در ناحیه فرابنفش برخوردار می باشد. این عوامل می تواند منشاء حساسیت بالاتر در خاصیت فوتورسانایی در این نمونه باشد.

## مراجع

[1] T.V. Vimalkumar, N. Poornima, K.B. Jinesh, C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar;, *on single doping and Co-doping of spary pyrolysed ZnO*, Applied Surface Science **257** (2011) 8334-8340.
[2] S. Yilmaz, M. Parlak, S. Ozcan, M. Altunbas, E. McGlynn, E. Bacaksiz, *Structural, optical and magnetic properties of Cr doped ZnO microrods*, Applied Surface Science; **257** (2011) 9293-9298.
[3] S.S. Shinde, K.Y. Rajpure, *Fabrication and performance of N-doped ZnO UV photoconductive detector*, Alloys and Compounds; **522** (2012) 118– 122
[4] D. Inamder, C. Agashe, P. Kadma, S. Mahamuni, *Doping optimization and surface modification of Al-doped Zinc oxide films*, Thin Solid Films; **520** (2012) 3871-3877.
[5] P.P. Sahay, P.K. Nath, *Al-doped ZnO thin films as methanol sensors*, Sensors and Actuators *B* **124** (2008) 654-659.
[6] Ming Wei, Qingyang Du, Dacheng Wang, Weifeng Liu, Guoshun Jiang, Changfei Zhu, *Synthesis of spindle-like kesterite Cu2ZnSnS4 nanoparticles using thiorea as sulfur source*, *Materials Letters*; 79 (2012) 177–179
[7] Jasprit Singh, Semiconductor Optoelectronics, *McGraw-Hill International Edition*, (1995).



[ Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-02 ]