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

محمدرضا خانلری، زهرا شاهینی

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

چکیده- سیستم اسپری پایرولیزز 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 می‌کند فیلم‌های ZnO بدست آمده، نانوکریستال‌هایی با ساختار هگزاگونال با جهت ترجیحی (۰۰۲) دارد. طیف نگاری UV نشان می‌دهد فیلم های ساخته شده در ناحیه مرئی شفافیت اپتیکی در حدود ۸۰ درصد دارند. مطالعات فوتولومینانسی (PL) از فیلم های 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 تیزتر می شود.

واژه‌های کلیدی: اسپری پایرولیزز، 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 Khomeyni. 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 دستگاه‌های اپتوالکتریکی جذب کرده است. یکی از مهم‌ترین 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 ویژگی‌های فوق العاده الکتریکی، اپتیکی و پیزوالکتریکی شایان توجه شده است و همچنین کاربردهایی در نواحی مختلفی همچون فوتوکاتالیست، اپتوالکترونیک، مبدل‌ها، حسگرهای گازی، تشدید کننده، سلول‌های خورشیدی و ... دارد[3]. ZnO فوتورسانندگی خوبی دارد و انتقال نوری بالایی در ناحیه طیف مرئی و فروسرخ و همچنین انرژی بستگی که قادر به استفاده از فیلم‌های نازک ZnO برای دیودهای منتشر کننده نور و لیزرهای UV را می‌نماید. برای اکثریت وسیعی از کاربردها، ZnO به شکل فیلم‌های نازک مورد استفاده قرار گرفته است. تاکنون چندین گزارش از رسانندگی فیلم‌های نازک و کریستال‌های 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 می‌توانند به چندین روش لایه نشانی شوند. اسپری پایرولیزز یک جنبه از روش لایه نشانی را نشان می‌دهد که ناشی از سادگی تکنیک، هزینه پایین عملکرد و امکان ساخت فیلم‌های نازک در مقیاس بزرگ است. همچنین در این تکنیک احتیاج شدیدی به خلاء خیلی بالا در طول فرآیند لایه نشانی نیست. لایه‌ها می‌توانند در فشار متوسط یا فشار اتمسفر آماده سازی شوند [2]. بدین ترتیب ما از اسپری پایرولیزز به عنوان یک روش لایه نشانی در این مقاله استفاده کرده‌ایم. هدف از این مقاله بررسی تاثیر زمان بر روی خواص اپتیکی در نانولایه‌های ZnO تهیه شده به روش اسپری پایرولیزز با استفاده از محلول استات روی می باشد.

۲- شرح آزمایش

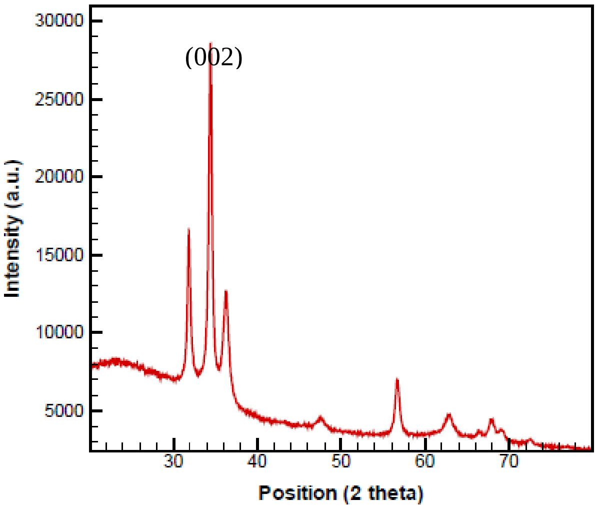
در این مقاله، فیلم های ZnO بر روی زیرلایه شیشه با استفاده از استات فلز روی در هوا بر روی زیرلایه با دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد تهیه شده‌اند. زیر لایه شیشه توسط یک پاک‌کننده مخصوص به وسیله سیستم فراصوتی در آب یون زدا تمیز شده است. محلول اسپری توسط انحلال مقداری استات روی با غلظت ۰.۱ مولار در محلولی شامل 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 سانتی‌متر 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 پایرولیزز 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 فیلم‌های نازک ZnO توسط طیف PL و (UV-Vis) که در اینجا توصیف شده است، بررسی می‌شود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خواص ساختاری

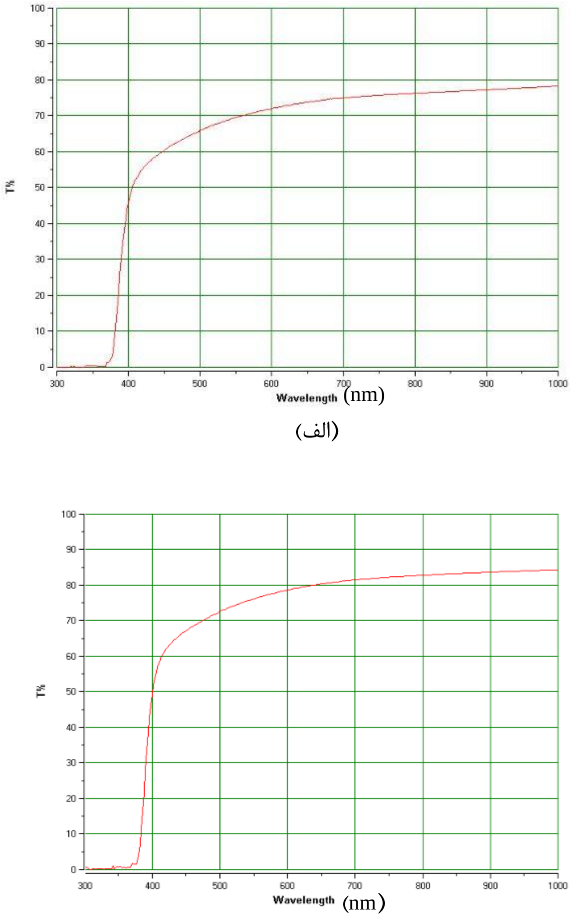
شکل ۱طیف (XRD) فیلم نازک آماده شده بر روی زیرلایه شیشه در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد. بوسیله (XRD) فازهای آمورف برای فیلم لایه نشانی شده مشخص می‌شود و آن چند کریستالی (۰۰۲) و (۱۰۰) را به عنوان جهت‌های بلور شناسی ترجیحی برای نمونه تهیه شده نشان می دهد. فیلم بدست آمده دارای ساختار هگزاگونال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



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 تقریبا ۸۰ درصد است. این نتیجه نشان می‌دهد که نمونه‌ها کیفیت نسبتاً بالایی با نقایص درونی یا ناخالصی‌های بسیار کمی دارند و ساختار کریستالی نمونه‌ها کامل است که پراکندگی فوتونی را کاهش می‌دهد. 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.



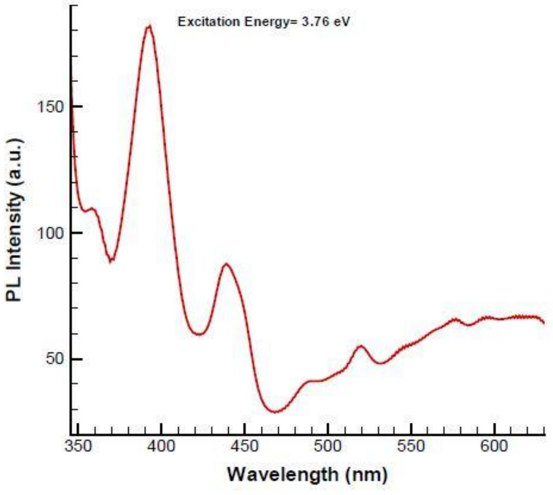
(الف)

(ب)

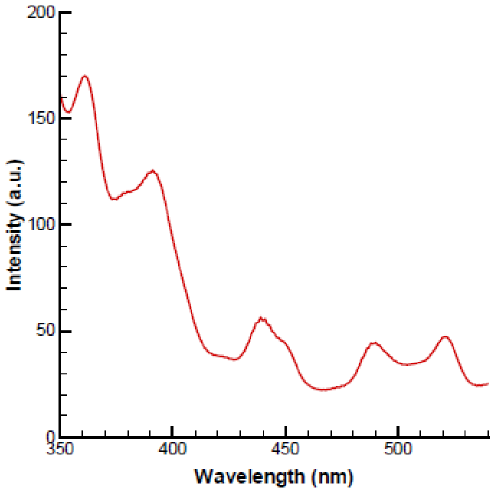
شکل ۲. منحنی uv-vis لایه نازک اکسید روی ... مولار با زمان لایه نشانی (الف) 45min (ب) 75min

شکل ۳. منحنی (PL) برای نمونه های ZnO تهیه شده در دمای اتاق تهییج با طول موج 330 nm در دو بازه

زمانی نشان می‌دهد. نشر ZnO بطور کلی در دو دسته طبقه‌بندی شده است. یک نشر (UV) نزدیک لبه نوار در ناحیه (UV) مربوط به باز ترکیب اکسیتون آزاد و دیگری نشر (deep-level) در ناحیه مرئی است. نشر (deep-level) در فیلم‌های نازک ZnO به نقایص ساختاری همچون جای خالی اکسیژن و میانجایی روی منسوب می‌شود[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 اکسیتون 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 میانجایی‌های 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 بازترکیب 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 دام‌های فصل مشترک در مرزهای دانه است، همچنین در شکل ۴ یک شیفت آبی در موقعیت نشر (PL) قابل مشاهده است.

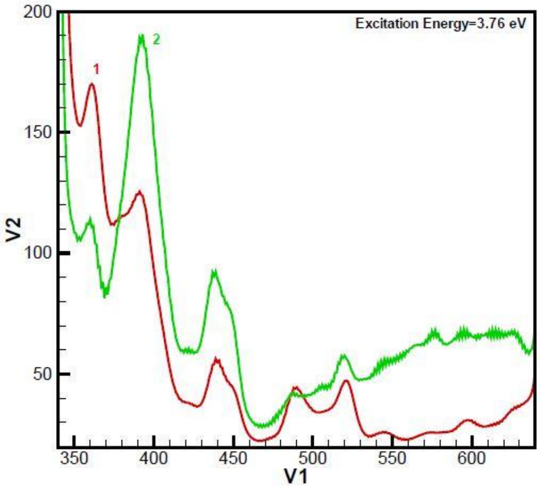


(الف)



(ب)

شکل۳.طیف فوتولومینانسی (PL) لایه نازک اکسیدروی ۰.۱ مولار (الف) 75min (ب) 45min



شکل۴. مقایسه طیف (PL) در دو بازه زمانی مختلف (شدت برحسب طول موج)

۴- نتیجه گیری

سادگی و مقرون به صرفه بودن تکنیک اسپری پایرولیز، برای لایه نشانی فیلم‌های 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 جهت‌گیری ترجیحی (۰۰۲) آشکار می‌کند. با یک میانگین انتقال نوری ۸۰ درصد، میانگین نشر بازتابی بنفش و سبز از فیلم‌های نازک ZnO لایه نشانی شده در 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 می‌دهد. از موارد بالا نتیجه می‌گیریم 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.Dalchiele , 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*