بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز

مطالعه طیف نوری نیمه رسانای ZnO و $ZnO:SnO_2$ در ناحیه های مادون قرمز، مرئی و ماوراء بنفش با استفاده از بیضی نگاری و FTIR

آیدا ترابی، اصغر اسمعیلی و حسن صدقی

گروه فیزیک دانشگاه ارومیه، جاده نازلو، ارومیه

چکیده – در این مقاله، خواص اپتیکی *ZnO* و $ZnO:SnO_2$ در محدوده اپتیکی مادون قرمز، مرئی و ماوراء بنفش با استفاده از بیضی نگاری و *FTIR* مورد مطالعه قرار گرفت. برای مطالعات بیضی نگاری، لایه های نازک نمونه ها بر روی بسترهای شیشه ای با استفاده از روش سل-ژل ساخته شدند. طیف عبوری نمونه ها در این محدوده های اپتیکی مورد مطالعه قرار گرفتند.

کلید واژه- سل-ژل، طیف ماوراء بنفش، مادون قرمز، لایه نازک، ZnO

Study of Optical Spectrum of ZnO and $ZnO:SnO_2$ in the Infrared, Visible and Uultraviolet Optical Ranges Using Ellipsometry and FTIR

Ayda Torabi, Asghar Esmaeili, Hassan Sedghi

Department of Physics, University of Urmia, Urmia

Abstract- In this paper, the optical properties of ZnO and $ZnO:SnO_2$ have been studied using ellipsometry and FTIR in the infrared (IR), visible and ultraviolet optical ranges. For ellipsometry study, the thin layers of samples were made on glass substrates using sol-gel method. Transmission spectrum of the samples have been discussed in these optical ranges.

Keywords: sol-gel, UV/VIS spectrum, thin film, ZnO,IR

[Downloaded from opsi.ir on 2025-11-28]

۱- مقدمه

امروزه در تحقیقات و صنایع، نیمه هادی ها کابردهای بسیار زیادی دارند و هر کدام با توجه به مشخصات اپتیکی و الکتریکی با تغییر در ساختار آنها، خواص مختلفی از خود نشان می دهند که در صنعت بسیار مفید می باشند. یکی از نیمه هادی های بسیار پرکاربرد نیمه هادی اکسید روی می باشد. اکسید روی با داشتن گاف انرژی بسیار بالا (۳.۳ الکترون ولت) و انرژی برانگیختگی ۶۰ میلی الکترون ولتی از پر کاربردترین نیمه هادی ها محسوب می شود. نیمه هادی اکسید روی ZnO زمانیکه به شکل لایه نازک در می آید شفافیت بالایی دارد و در سنسورهای گازی، دیودها، سلول های خورشیدی و ... مورد استفاده قرار می گیرد[۱-۷]. جانشانی نیمه هادی ZnO با یک فلز واسطه که در پر کردن تراز d خود هستند باعث تغییر خواص اپتیکی، الکتریکی و مغناطیسی و افزایش کاربردهای آن می شود زیرا گاف انرژی و چگالی حامل ها در مواد می توانند تغییر کنند. اکسید روی را می توان با موادی مثل Sn، Mn، Co، Ni، Fe، Mg جانشانی کرد. جانشانی این نیمه هادی با یک نیمه هادی دیگر مثل Sn باعث تغییر در سرعت ترکیب الکترون ها و حفره ها می شود. همچنین تولید نیمه هادی ها به شکل لایه نازک می تواند باعث بهبود خواص اپتیکی و الکتریکی اکسید روی شود. علاوه بر آن با تغییر دادن ضخامت لایه های نازک، دمای لایه نشانی و سرعت لایه نشانی می توان خواص اپتیکی و گاف انرژی لایه های نازک تولید شده را تغییر داد[۲-۳].

روش های مختلفی برای انجام لایه نشانی وجود دارد از جمله لایه نشانی به روش تبخیر فیزیکی (PVD) ، لایه نشانی به روش شیمیایی (CVD) ، استفاده از روش اسپری، روش اسپاترینک و روش سل-ژل است. در روش سل-ژل لایه های آمورف تولید می شوند که در این روش توابع اپتیکی متفاوت تر از لایه های بوجود آمده به روش های دیگر است[۱-۴]. یکی از روش های بررسی نیمه هادی ها طیف سنجی آن ها در طول موج های مختلف می باشد که با انجام این طیف سنجی ها می توان به عملکرد نیمه هادی در هر کدام از ناحیه های طیفی پی برد[۸].

با توجه به کاربرد وسیع نیمه هادی ZnO در صنایع اپتیکی لازم است پاسخ این نیمه هادی در ناحیه طیفی مادون قرمز بررسی شود که این امر با کمک دستگاه FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) انجام شد. در این مقاله اثر جانشانی Sn در ZnO در محدوده انرژی مادون قرمز، مرئی و ماوراء بنفش مورد برررسی قرار گرفت و تغییرات ضریب عبور را در محدوده های ذکر شده برای نمونه ها به دست آمد[۹].

۲- روش های عملی و ساخت پودرها

برای تهیه محلول $ZnO:SnO_2$ هیدرات استات روی($Zn(CH_3COO)_2 2H_2O$) را به عنوان ماده شروع انتخاب گردید. مونواتانول آمین (C_2H_7NO) و2-methoxyethanol به ترتیب به عنوان حلال و پایاساز بکار گرفته شدند. منبع جانشانی ($SnCl_2.2H_2O$) انتخاب شد. ابتدا هیدرات استات روی و آلایشگر در ترکیبی از 2-methoxyetanol و MEA در دمای اتاق حل شدند. نسبت مولی MEA به ($Zn(CH_3COO)_2$) برابر یک و میزان استات روی ۰.۳ مولار بود. محلول حاصل به مدت دو ساعت در دمای ۶۰ درجه ی سانتی گراد هم زده شد و یک محلول همگن بدست آمد. پس از گذشت ۴۸ ساعت از تهیه محلول نانو لایه ها با استفاده از دستگاه پوشش-چرخشی روی زیر لایه های شیشه (سیلسکون) لایه نشانی شدند. با تغییر سرعت لایه زنی، لایه هایی با ضخامت های مختلف تولید می شوند. لایه ها و مقداری از محلول را در بشری کوچک ریخته و داخل کوره ای با قابلیت برنامه ریزی در دو مرحله قرار داده و حرارت می دهیم. ابتدا دما با آهنگ ۲ درجه بر دقیقه تا دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد و سپس بعد از ۱۰ دقیقه توقف با همان آهنگ تا ۵۲۰ درجه سانتی گراد بالا رفت. محلول یک ساعت در این دما باقی ماندند. سپس محلول را بیرون آورده و پس از سرد شدن محلول خشک شده را بصورت پودر درمی آوریم.

برای اخذ طیف IR هم پودر ZnO و $ZnO:SnO_2$ با پودر KBr بسیار خالص مخلوط شده و قرص های کوچکی از هر کدام را با استفاده از پرس ساخته شد. پودر KBr در مقابل طول موج های IR شفاف بوده و این خاصیت را دارد که اگر تحت فشار حدود ۱۰ تن قرار بگیرد ذوب می شود و پس از حذف فشار دوباره جامد می شود. فلذا در حین ساخت قرص ها و تحت فشار قرار دادن

[Downloaded from opsi.ir on 2025-11-28]

آن ها KBr ذوب شده و ZnO یا $ZnO:SnO_2$ جامد می مانند و پس از حذف فشار پرس و با جامد شدن KBr عملا ما شاهد پنجره های ZnO یا $ZnO:SnO_2$ بر روی یک قرص شفاف KBr خواهیم بود. پس از ساخت قرص ها، با کمک دستگاه FTIR ساخت کارخانه Perkin Elmer مدل Spectrum 100، از نمونه ها در ناحیه عدد موجی ۴۵۰-۴۰۰۰ cm^{-1} طیف عبوری گرفته شد که نتایج آن به شرح زیر می باشد. بمنظور بدست آوردن خواص اپتیکی لایه ها از دستگاه بیضی نگار در سه زاویه انجام گرفت.

۳- نتیجه‌گیری

شکل ۱ نشان دهنده طیف عبوری مادون قرمز از قرص ZnO می باشد. همانگونه که دیده می شود شدت پیک واقع در ۳۴۸۶ cm^{-1} برای نمونه ی جانشانی شده بیشتر از پیک متناظر برای نمونه ZnO خالی بود. این مطلب حاکی از این است که ارتعاشات کششی آب در نمونه های جانشانی شده بیشتر از نمونه ZnO می باشد. با وجود حرارت دهی نمونه ها قبل از اندازه گیری، طیف عبوری در این ناحیه نشان می دهد که تراکم آب در نمونه ها به صورت کامل از بین نرفته است. با توجه به قرار گیری پیک Zno در ناحیه ۴۸۲ cm^{-1} و محدویت دستگاه بکار رفته برای آزمایش فقط شاهد پایین آمدن سریع نمودار در ناحیه نزدیک پیک هستیم که نشان دهنده پیک مربوط به ZnO است[۱۰].

برای مشخص کردن بیشتر اثر جانشانی Sn بر روی ZnO در ناحیه مرئی و ماوراء بنفش نیز طیف عبوری لایه های با ضخامت های مختلف بوسیله دستگاه بیضی نگار و توسط نرم افزار Spectra Ray2 مورد مطالعه قرار گرفت و گاف انرژی لایه ها با این روش مشخص شد. مدل به کار برده شده، مدل Leng-Oscillator می باشد که در آن با اضافه کردن یک ضریب ω^{-2} به ضریب دی الکتریک مدل نوسانگر لورنتز، چنین فرض می شود که توابع موج مربوطه، تابع موج اندازه حرکت نیز می باشد[۱۱]. با کاهش نقش پهن شدگی برای فرکانس های کوچک، گروه لنگ ضریب دی الکتریک را بصورت زیر می باشد تعریف کردند:

$$\varepsilon(E)=\varepsilon_\infty+\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{A_{0_i}}{E^2}\begin{bmatrix} e^{i\beta_i}\left(E_{gi}-E-i\Gamma_i\right)^{\mu_i} \\ +e^{-i\beta_i}\left(E_{gi}+E+i\Gamma_i\right)^{\mu_i} \\ -2\,\mathrm{Re}\left[e^{-i\beta_i}\left(E_{g_i}+i\Gamma_i\right)^{\mu_i}\right] \\ -2i\mu_i E\,\mathrm{Im}\left[e^{-i\beta_i}\left(E_{gi}+i\Gamma_i^{\mu_{i-1}}\right)\right]\end{bmatrix}\right)$$
$$+m_0E^{x_0}+ik_0$$

که در این رابطه A_0 دامنه، β فاز، Γ پهن شدگی، ω_g فرکانس نقطه بحرانی، E_g انرژی نوسانگر، μ مرتبه Pole، k_0 و m_0 پارامترهای تنظیم می باشند.

شکل ۲ نشان دهنده طیف عبوری لایه ی ZnO در ناحیه های مرئی و ماوراء بنفش است.

نمونه ها در چهار ضخامت مختلف لایه نشانی شدند. wها بیانگر سرعت بر حسب دور بر دقیقه هستند و w1 با ۶۰۰ دور بر دقیقه، w2 با سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه، w3 با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه و w4 با سرعت ۱۰ دور بر دقیقه است. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می کنیم بیشترین عبور برای w4 در ناحیه مرئی و ماوراء بنفش می باشد و دارای E_{gap}=3.3 ev است. کمترین عبور هم در ناحیه مرئی و هم ماورائ بنفش برای w2 با ev E_{gap}=3.25 می باشد. عبور برای w3 نیز بیشتر از w2 و کمتر از w4 می باشد که دارای E_{gap}=3.34 ev می باشد. عبور برای نمونه w1 در ناحیه ماوراء بنفش همانند نمونه ی ضخیم بوده ولی در ناحیه مرئی طیف عبوری w4 بیشتر از w1 می باشد و E_{gap}=3.3 ev آن است.

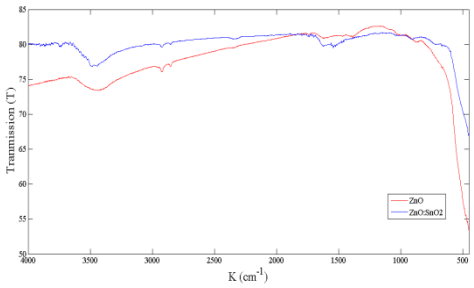
۴- بحث

در کل محدوده ی مورد مطالعه IR، طیف عبوری نمونه جانشانی شده بیشتر از نمونه ZnO خالی بود.

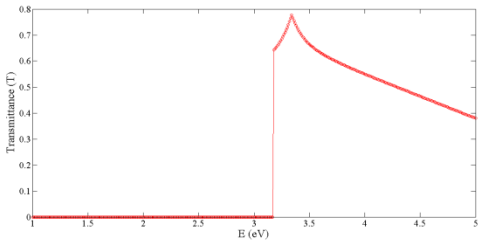
در مورد عبور در نواحی مرئی و ماوراء بنفش، در عین شگفتی عبور در نمونه ی w4 بیشتر از بقیه نمونه ها می باشد و این در حالی است که سرعت آن از بقیق نمونه ها کمتر بوده و به مراتب ضخیم تر از سایر نمونه ها می باشد. این رفتار نامتعارف به علت بسیار نازک بودن لایه ها است که ضخامت آن ها در حد نانومتر می باشند.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-11-28]

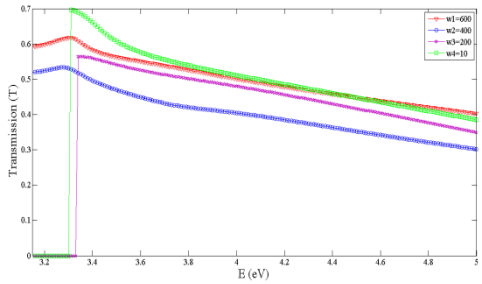
۵- نمودارها



شکل ۱: طیف عبوری نمونه های ZnO و $ZnO:SnO_2$ برحسب عدد موج در ناحیه IR



شکل ۲: طیف عبوری لایه ZnO در ناحیه های مرئی و ماوراء بنفش



شکل ۳: طیف عبوری لایه های $ZnO:SnO_2$ در ناحیه مرئی و ماوراء بنفش با ضخامت های مختلف

مراجع

[۱] K. Sivakumar, V. Senthil Kumar, N. Muthukumarasamy, M. thambidurai, T.S. Senthil; "*Influence of pH on ZnO Nanorystalline Thin Films Prepared by Sol-Gel Dip Coating Method*"; Bull. Mater. Sci., Vol. 35, No. 3, June 2012, pp. 327-331.

[۲] N.Shakti; "*Structural and Optical Properties of Sol-Gel Prepared ZnO Thin films*"; Applied Physics Researches, Vol.2. No.1, May 2010.

[۳] Eunice S. M. Goh, T. P. Chen, C. Q. Sun, Y. C. Liu; "*Thickness effect on the band gap and optical properties of germanium thin Films"*; Journal of applied physics, 107, 024305(2010).

[۴] A. JAIN, P. SAGAR, R. M. MEHRA ;" Changes of structural, optical and electrical properties of sol-gel derived ZnO films with their thickness" ;Materials Science-Poland, Vol. 25, No. 1, 2007.

[۵] D.Y. Torres Martinez, R. Castanedo, G. Torres Delgado, O. Zelaya Angel; "*Structural, Morphological, Optical and Photocatalytic Characterization of ZnO-SnO_2 Thin Films Prepared by Sol-Gel Technique*"; Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 235 (2012) 49-55.

[۶] Wu Jin-Jen, Chen Guan-Ren, Yang Hung-Hsien, Ku Chen-Hao, La JrYuan; "*Effects of dye absorption on the electron transport properties in ZnO-nanowire dye-sensitizedsolar cells*" 2007, Appl. Phys. Lett. 90 213109

[۷] L.Xu, X.Li, Y.Chen, F.Xu; "Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Prepared by Sol-gel Method with Different Thickness"; Applied Surface Science; 257 (2011) 4031-4037

[۸] F.K.Shan, Z.F.Liu, G.X.Liu, B.C.Shin, Y.S.Yu, S.Y.Kim, T.S.Kim; "*Spectroscopic Ellipsometry Characterization of Al-Doped ZnO Thin Films Deposited by Pulsed Laser Deposition*"; Journal of the Korean Physical Society, Vol.44. No.5, May 2004, pp. 1215-1219

[۹] Sun Zhenya, Deng Yundi, and ZhangWeiying; "Structure and Property Investigation of Composite ZnO/SnO_2 Nanocrystalline Particles after High-Pressure Treatment", Journal of Nanomaterials, Volume 2008.

[۱۰] Ziaul Raza Khan, Mohd Shoeb Khan, Mohammad Zulfequar, Mohd Shahid Khan; "*Optical and Structural Properties of ZnO Thin Films Fabricated by Sol-Gel Method*"; Materials Sciences and Applications, 2011, 2, 340-345.

[۱۱] J. Leng, J.Opsal, H. Senko, D. E. Aspens; "Analytic representations of the dielectric functions of materials for derice and strctural modeling"; Thin Solid Films 313(1998)132.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-11-28]