

# بررسی اثر ناخالصی گالیم بر ویژگیهای ساختاری، ریزساختاری و نوری لایههای نازک اکسید روی تهیه شده به روش افشانه گرمایی

## سمانه پاک نیت، لیلی متولی زاده \*، صفا جامی

گروه فیزیک، واحد مشهد، دانشگاه آزاد اسلامی، مشهد، ایران (دریافت مقاله: ۹۷/۸/۳۰، نسخه نهایی: ۹۷/۱۱/۲۷)

چکیده: در این پژوهش لایههای نازک اکسید روی با ناخالصی گالیم به روش اسپری پایرولیزیز تهیه و اثر ناخالصی گالیم بر ویژگیهای ساختاری و اپتیکی آنها بررسی شد. لایههای ZnO خالص و ZnO:Ga با ناخالصی گالیم از ۱ تا ۵ درصد در دمای بستر ۳۵۰ درجه سانتی گراد تهیه شدند. نتایج پراش پرتوی X نشان می دهد که لایههای ZnO دارای ساختار بلوری ورتسایت با راستای ارجح (۰۰۲) هستند و با افزایش مقدار ناخالصی، متوسط اندازه ی بلورکها از ۱۹۲۱ تا ۱۶/۱ نانومتر تغییر می کند. ویژگیهای نوری همه نمونهها از جمله طیفهای عبوری و جذبی با استفاده از طیفسنج مرئی-فرابنفش (UV-Vis) بررسی شد که برپایه این دادهها، مقادیر گاف انرژی تعیین شد. نتایج نشان می دهد که عبور لایهها در ناحیه مرئی بیش از ۹۰٪ است. و گاف انرژی از ۳٫۲۹ eV در نمونه خالص، با افزایش ناخالصی گالیم تا ۵ درصد، به ۳٬۲۹ eV افزایش می یابد.

واژههای کلیدی: اکسید روی؛ اسپری پایرولیزیز؛ ناخالصی گالیم؛ لایههای نازک؛ گاف انرژی.

#### مقدمه

این ترکیب به همراه ناخالصیهای مختلف می تواند به عنوان الکترود شفاف برای سلولهای خورشیدی، نمایشگر بلور مایع، و همچنین دیود نورگسیل استفاده شود. اکسید روی به

دلیل داشتن ویژگیهایی چون شفافیت اپتیکی بالا در گستره نور مرئی، گاف نواری پهن و ضریب شکست بالای ۱٫۸ میتواند کاربردهای بسیاری از جمله در آینههای گرمایی، وریستورها، مبدلهای پیزو الکتریک، قطعات الکترونیکی شفاف با توان بالا و حسگرهای گازی داشته باشد [۷-۱].

یکی از راههای بهبود وکنترل ویژگیهای اکسید روی استفاده از ناخالصیهای گوناگون مانند آلومینیوم [۱۱]، گالیوم [۱۲]، کبالت [۱۳]، کروم [۱۴]، منگنز [۱۵]، آهن [۱۶] و استرنسیوم [۱۷] است. از جمله یوسفی و همکارانش نشان دادند که با ورود ناخالصی قلع در نانونوارهای اکسید روی رشد داده شده بر زیرلایه سیلیسیوم، گاف نواری نمونهها افزایش می یابد [۱۸]. موئیوا و همکارانش نیز اثر ناخالصی آلومینیوم را بر مقاومت الکتریکی لایههای نازک اکسید روی بررسی کرده و کمترین مقاومت الکتریکی  $\Omega$ .cm کمترین مقاومت الکتریکی شاخالصی آلومینیوم گزارش ساخته شده با دو درصد مولی ناخالصی آلومینیوم گزارش ساخته شده با دو درصد مولی ناخالصی آلومینیوم گزارش

کردند [۱۱]. در پژوهشی دیگر نشان داده شد که با ورود ناخالصی منگنز به لایههای نازک اکسید روی، گاف نواری افزایش می یابد [۱۹].

تاکنون روشهای مختلفی برای تهیه لایه نازک این اکسید بکار رفته است که عبارتند از لایهنشانی بخار شیمیایی [۲۰]، لایهنشانی بخار فیزیکی [۲۱]، کندوپاش [۲۲] و افشانه گرمایی (اسپری پایرولیزیز) [۲۳]. اسپری روشی ساده و ارزان برای تهیه لایههای نازک است که در آن پارامترهای لایه نشانی و به دنبال آن ویژگیهای نوری و الکتریکی لایهها، قابل کنترل بوده و هم چنین برای کاربردهای صنعتی با مقیاس بزرگ مناسب است.

عملکرد و بازده دستگاههای ساخته شده از لایههای نازک به شدت به ویژگیهای ساختاری، ریزساختاری و نوری لایههای وابسته است. به همین دلیل، بررسی این ویژگیهای لایههای نازک از اهمیت بسیاری برخوردار است و میتوان با تعیین و کنترل آنها کیفیت دستگاههای ساخته شده از آنها را بهبود داده و بازده عملکردی آنها را افزایش داد. از طرفی، ویژگیهای ساختاری، ریزساختاری و اپتیکی این لایهها به شدت به پارامترهای لایه نشانی و از سوی دیگر به نوع و مقدار ناخالصی به کار رفته در لایه وابسته است.

در این پژوهش، اثر ناخالصی گالیم بر ویژگیهای ساختاری و اپتیکی لایههای نازک ZnO تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز بررسی شده است.

## روش آزمایش

لایههای نازک ZnO بر بسترهای شیشهای به روش اسپری پایرولیزیز لایه نشانی شدند. محلول اولیه شامل کلرید روی به مقدار مولی معین ۰٫۱ مولار در حلال آب مقطر دیونیزه به همراه ۱ سیسی اسید استیک برای افزایش حلالیت آماده شد. برای تهیه ZnO:Ga با مقدار ناخالصی گالیم ۰٫۰۳ مول از نیترات گالیم استفاده شد. ابتدا، بسترهای شیشهای تمیز شده و بر صفحه چرخان قرار داده شده و سپس محلول بر زیرلایه شیشهای داغ اسپری شد. در این روش با انتخاب مناسب پارامترهای لایهنشانی چون آهنگ اسپری، و فشار گاز حامل می توان کیفیت ساختار بلوری، شکل گیری و و فشار گاز حامل می توان کیفیت ساختار بلوری، شکل گیری و رشد بلورکها و ریزساختارهای سطح لایه مانند زبری و نرمی آنها را کنترل کرد. در این میان پارامتری که بیشترین تاثیر را بر ویژگیهای ساختاری و ریزساختاری لایه تهیه شده می-

گذارد، دمای زیرلایه است [۲۴]. در این پژوهش، برای انتخاب دمای مناسب لایهنشانی، نخست لایههای اکسید روی خالص در سه دمای زیرلایه ۳۵۰، ۳۵۰ و ۵۵۰ درجه سانتیگراد لایه نشانی شده و الگوهای پراش پرتو ایکس آنها تهیه شدند. این الگوها در شکل ۱ آورده شدهاند. چنان که دیده می شود ساختار بلوری اکسید روی در دمای ۳۵۰ درجه سانتی گراد رشد بهتری داشته است. با توجه به این نتایج لایههای اکسید روی با ناخالصی گالیم بر زیر لایههای دمای ۳۵۰ درجهی سانتی گراد، اسپری شدند و همه پارامترهای لایهنشانی برای همه نمونهها ثابت بود و تنها درصد مولی عناصر تغییر داده شدند.

در این پژوهش حجم محلول اسپری ۹۰ سیسی، فاصله نازل تا بستر ۳۰ سانتی متر، آهنگ اسپری محلول ۲ سیسی بر دقیقه، گاز حامل ازت و فشار آن ۲٫۵ اتمسفر و آهنگ چرخش صفحه داغ ۴۵ دور در دقیقه در نظر گرفته شد.

برای مشخصه یابی ساختار بلوری لایهها از دستگاه پراش پرتو X با طول موج  $\lambda = 0.104$  مستفاده شد و طیف پراش همه نمونهها در گستره ۱۰ تا ۷۰ درجه ثبت شد. برای بررسی ویژگیهای ریزساختاری سطح لایهها از ریزسکوپ تونلی روبشی STM استفاده شد. سپس طیفهای عبوری و جذبی لایهها با استفاده از طیف سنج UV-Vis اندازه گیری شده و ویژگیهای نوری لایهها شامل شفافیت اپتیکی و گاف نواری به کمک آنها تعیین شد.

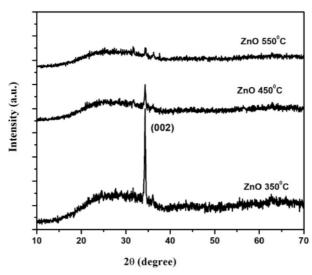
## بحث و بررسی

## بررسی ویژگیهای ساختاری

الگوهای پراش لایههای تهیه شده با مقدار ناخالصی صفر، ۱،  $\pi$  و  $\pi$  درصد مولی در شکل  $\pi$  آورده شده است. در این الگوها اثر ناخالصی گالیم به خوبی بر ساختار بلوری اکسید روی دیده می شود. بررسی الگوی پراش همه نمونهها بیان  $\pi$  آن است که فاز ورتسایت تشکیل شده است و نمونهها تقریبا تک فاز هستند. در الگوی پراش نمونهی بدون ناخالصی، بیشینه پراش مربوط به دسته صفحهی (۰۰۲) است که با افزودن ناخالصی گالیم تا یک درصد، از شدت این قله کاسته شده و با افزایش بیشتر ناخالصی رشد در راستای مربوط به دسته صفحهی بیشتر ناخالصی رشد در راستای مربوط به دسته صفحهی بیشتر ناخالصی رشد در راستای مربوط به دسته صفحهی براساس الگوهای پراشی پرتو  $\pi$  و با استفاده از رابطهی شرر محاسبه شد:

$$D = k \lambda / \delta w \cos \theta \tag{1}$$

Downloaded from ijcm.ir on 2025-05-28 ]



 $\mathbf{m}$  الگوهای پراش پرتو  $\mathbf{X}$  لایههای اکسید روی تهیه شده در دماهای مختلف زیرلایه.

که k ثابتی است که به ریختار بلورک وابسته است و از 0,0 تا 0,0 تغییر می کند. در اینجا، مقدار 0,0 انتخاب شد که مستقل از ریختار مشخصی است. هم چنین 0,0 و 0,0 و 0,0 به ترتیب اندازه ی بلورک، طول موج تابشی، زاویه قله براگ و پهنا در نیم ارتفاع (بر حسب رادیان) هستند.

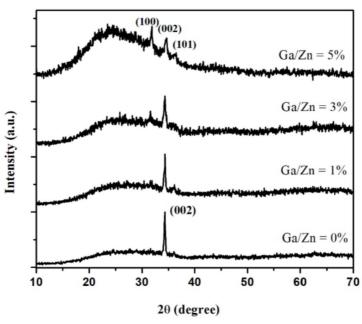
اطلاعات ساختاری و اندازه ی بلورکها مربوط به دسته صفحه ی (۰۰۲) در جدول ۱ آمده است. با توجه به نتایج بدست آمده، با افزایش مقدار ناخالصی بلورکها کوچکتر شده-اند. با افزایش ناخالصی یک جابهجایی جزئی به سمت زوایای بزرگتر برای قله مربوط به دسته صفحه ی (۰۰۲) دیده می شود. همچنین با توجه به جدول ۱ و شکل ۲، پهنای قلهها با افزایش درصد گالیوم افزایش یافته است که نشان دهنده و کاهش اندازه میانگین بلورکها با افزایش ناخالصی است. این نتایج قابل توضیح است. قلهی شدید (۰۰۲) در زاویه  $^{**}$  ۲۴٫۳۴ درجه در الگوی پراش نمونه خالص، نشان می دهد که محور  $^{**}$  بلور اکسید روی بر زیرلایه عمود است. اما دیده می شود که با افزایش مقدار برای نانوساختارهای اکسید روی با ناخالصی  $^{**}$  و  $^{**}$  گزارش برای نانوساختارهای اکسید روی با ناخالصی  $^{**}$  و  $^{**}$  گزارش شده است  $^{**}$  الم ترجیح می دهد جایگاههایی را اشغال کند که گفت که گالیم ترجیح می دهد جایگاههایی را اشغال کند که

### بررسی ویژگیهای ریزساختاری

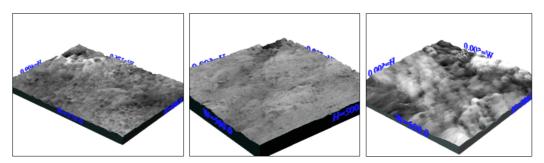
در شکل ۳ تصویرهای گرفته شده با ریزسکوپ تونلی روبشی از نمونههای با درصدهای ناخالصی صفر، یک و پنج درصد آورده شده است. چنان که دیده می شود، سطح نمونه خالص بیشتر زبر است با افزایش ناخالصی به یک درصد، سطح نسبت به نمونه خالص همواری بیشتری را نشان می دهد، در حالی که با افزایش بیشتر ناخالصی به مقدار 0٪، زبری سطح دوباره افزایش می یابد اما پستی بلندی های سطح نمونه نسبت به نمونه خالص ریز تر هستند.

جدول ۱ اطلاعات ساختاری و گاف انرژی لایههای اکسید روی با درصدهای مختلف ناخالصی گالیم.

E <sub>g</sub> (eV)	D(nm)	d(Å)	FWHM(°)	مكان (۲θ) قله بيشينه(°)	درصد ناخالصی
٣,٢٩	۵۹٫۲	7,8.9	.,1274	<b>74,74</b>	•1•
٣,٣١	٣٩,١	۲ <i>,</i> ۶٠۸	•,7887	W4,W8	•/•1
٣,٣٣	٣٩,٠	Y,8.V	•,/٣٣٧٢	W4,WA	٠,٠٣
۳٫۳۸	18,1	۳ <i>,</i> ۵۹۳	1780,0	34,80	۰,۰۵



شکل Y الگوهای پراش پرتو X لایههای اکسید روی با درصدهای مختلف ناخالصی گالیم.



شکل ۳ تصاویر ریزسکوپ تونلی روبشی از لایههای اکسید روی، از راست به چپ با درصدهای ناخالصی صفر، یک و پنج درصد

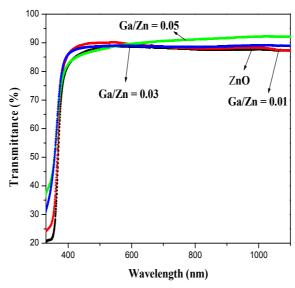
## بررسی ویژگیهای اپتیکی

طیفهای تراگسیلی و جذبی همه نمونهها در گستره طول موج ۲۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر ثبت شد. شکل ۴ طیفهای تراگسیلی لایهها را برای مقادیر مختلف ناخالصی گالیم نشان می دهد. دیده می شود که برای نمونه با ناخالصی ۱٪ در ناحیه مرئی، شفافیت بیش از ۸۵ درصد است که با افزایش ناخالصی، شفافیت لایهها در این گستره بیشتر می شود. با این حال، همه نمونهها در مدر بالایی را نشان می دهند.

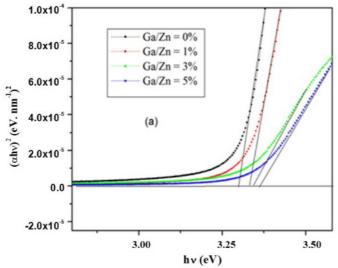
A، نمونهها با استفاده از طیفسنج UV-Vis اندازهگیری گردید. به این ترتیب، گاف نواری با استفاده از رابطه زیر تعیین می شود:

$$(\alpha h v)^2 = A (h v - E_g) \tag{\Upsilon}$$

منحنی  $^{7}(\alpha hv)$  برحسب انرژی تابش فرودی  $^{8}(\alpha hv)$  در شکل  $^{8}(\alpha hv)$  آورده شده است. با محاسبه نقطه ی تلاقی مماس بر منحنی با محور  $^{8}(\alpha hv)$  مقدار گاف انرژی برحسب الکترون ولت برای هر نمونه بدست آمد که در جدول  $^{8}(\alpha hv)$  آورده شدهاند. دیده می شود که با افزایش مقدار ناخالصی، گاف نواری از  $^{8}(\alpha hv)$  الکترون ولت برای نمونه خالص به  $^{8}(\alpha hv)$  الکترون ولت برای نمونه با ناخالصی  $^{8}(\alpha hv)$  آفزایش می یابد. این افزایش گاف انرژی با افزودن ناخالصی را می توان به اثر برشتین موس نسبت داد  $^{8}(\alpha hv)$ 



شكل ۴ طيفهاي عبوري لايههاي ZnO با درصدهاي مختلف ناخالصي گاليم.



شكل ۵ منحنى هاى تاؤك براى تعيين گاف انرژى لايههاى ZnO با مقادير مختلف ناخالصى گاليم.

#### مراحع

- [1] Streint F., "Electrical conductivity of pressed powder", Annale Der Physice 9, 12 (1902) 854-885.
- [2] Mason T.O., Gonzalez G.B., Kammler D.R., "Defect chemistry and physical properties of transparent conducting oxides in the edo  $-In_2O_3 SnO_2$  system", Thin solid films 411 (2002) 106-114.
- [3] Motevalizadeh L., Ghorbani E., Ettefagh R., "Synthesis and characterization of structural and optical properties of SnO<sub>2</sub> nanotubes by sol-gel method and using alumina template (in Persian)", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 21 (3) (2013) 573-580.
- [4] Manavizadeh N., Maleki M.H., Khodayari A., Asl-Soleimani E., "Investigation of physical properties of conductive, transparent RF sputtered ITO thin films as a function of thickness and post

#### بر داشت

لایههای نازک اکسید روی با مقادیر متفاوت ناخالصی گالیم به روش اسپری پایرولیزیز ساخته شدند. تحلیل طیفهای XRD نشان داد که راستای ارجح در لایه ZnO خالص (۰۰۲) است که با افزودن ۱٪ ناخالصی از شدت آن کاسته شده و با افزایش ناخالصی تا ۳٪ شدت این قله افزایش داشته و دوباره در نمونه با ناخالصی ۵٪ شدت آن کم شده است. هم چنین با افزودن ناخالصی گالیم، گاف نواری افزایش یافت و مقدار آن بیش از ناخالصی گالیم، گاف نواری افزایش یافت و مقدار آن بیش از ۱۳۸۸ در نمونه خالص و برای نمونه با ناخالصی ۵٪ به ۳٫۲۹eV لایه نازک ZnO خالص ۸۸ درصد است و با افزودن ناخالصی گالیم به تدریج افزایش می یابد.

- between sol-gel and gel-combustion methods", J. Sol-Gel Sci. Technol. 62 (2012) 153.
- [16] Dinesha M. L., Prasanna G. D., Naveen C. S., Jayanna H. S., "Structural and dielectric properties of Fe doped ZnO nanoparticles", Indian J. Phys. 87 (2013) 147.
- [17] Yousefi R., Jamali-Sheini F., Cheraghizade M., Khosravi-Gandomani S., Saaedi A., Huang N. M., Basirun W. J., Azarang M., "Enhanced visible-light photocatalytic activity of strontium-doped zinc oxide nanoparticles", Mater. Sci. Semicond. Process. 32 (2015) 152–159.
- [18] Yousefi R., "Effects of Sn atoms on formation of ZnO nanorings", Cryst. Eng. Comman. 17 (2015) 2698–2704.
- [19] Yan X., Hu D., Li H., Li L., Chong X., Wang Y., "Nanostructure and optical properties of M doped ZnO (M=Ni, Mn) thin films prepared by sol–gel process", Physica B 406 (2011) 3956.
- [20] An-Jen Cheng, Yonhua Tzeng, Yi Zhou, Minseo Park, Tsung-hsueh Wu, Curtis Shannon, Dake Wang, Wonwoo Lee, "Thermal chemical vapor deposition growth of zinc oxide nanostructures for dye-sensitized solar cell fabrication", Appl. Phys. 92 (2008) 092113.
- [21] García-Gutiérrez R., Barboza-Flores M., Berman-Mendoza D., Rangel-Segura R., Contreras-López O. E., "Luminescence and Structure of ZnO Grown by Physical Vapor Deposition", Advances in Materials Science and Engineering (2012) 872597.
- [22] Lee J.B., Kim H.J., Kim S.G., Hwang C.S., Hong S.H., Shin Y.H., Lee N.H., "Deposition of thin films by magnetron sputtering for a film bulk acoustic resonator", Thine Solid Films 435 (2003) 179-185.
- [23] K.T. Ramakrishna Reddy, T.B.S. Reddy, I. Forbes, R.W. Miles, "Highly oriented and conducting ZnO: Ga layers by chemical spray pyrolysis", Surface and Coatings Technology 151-152 (2002) 110-113
- [24] Dainius Perendis, Ludwig J. Gauckler, "Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis", Journal of Electroceramics, 14 (2005) 103–111.
- [25] Yong-June Choi, Hyung-Ho Park, "A simple approach to the fabrication of fluorine-doped zinc oxide thin films by atomic layer deposition at low temperatures and an investigation into the growth mode", J. Mater. Chem. C 2 (2014) 98-108.
- [26] Yousefi R., Jamali-Sheini F., "Effect of chlorine ion concentration on morphology and optical properties of Cl-doped ZnO nanostructures", Ceramics International 38 (2012) 5821–5825.
- [27] Rajeswari Yogamalar N., Chandra Bose A., "Burstein–Moss shift and room temperature nearband-edge luminescence in lithium-doped zinc oxide", Applied Physics A 103 (2011) 33–42

- annealing Temperature (in Persian)", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 16 (1) (2008) 91-98.
- [5] Matsuoha M., "Nonohmic properties of zinc oxide ceramics", Japanese Journal of Applied physics 10 (1971) 736.
- [6] Naderi M., zargarshoshtari M., kazeminejad I., "Investigation of precursor solution concentration effect on morphology and optical properties of zinc oxide nanorods for polymer solar cells application (in Persian)", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 25 (4) (2018) 885-894.
- [7] Yuonesi M., Izadifard M., Ghazi M.E., Esmaili Ghodsi F., "Influence of Co and Fe substitution on optical and structural properties of zinc oxide thin films (in Persian)", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 19 (3) (2011) 65-72.
- [8] Azarang M., Shuhaimi A., Yousefi R., Sookhakian M., "Effects of graphene oxide concentration on optical properties of ZnO/RGO nanocomposites and their application to photocurrent generation", J. Appl. Phys. 116 (2014) 084307.
- [9] Yasushi Sato, Hisao Makino, Naoki Yamamoto, Tetsuya Yamamoto, "Structural, electrical and moisture resistance properties of Ga-doped ZnO films", Thin Solid Films 520 (2011) 1395–1399.
- [10] Motevalizadeh L., Ghanbari Shohany B., Ebrahimizadeh Abrishami M., "Effects of Mn doping on electrical properties of ZnO thin films", Modern Physics Letters B 30 (2016) 1650024.
- [11] Muiva C.M., Sathiaraj T.S., Maabong K., "Effect of doping concentration on the properties of aluminium doped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis for transparent electrode applications", Ceramics International 37 (2011) 555–560.
- [12] Gorrie C. W., Sigdel A. K., Berry J. J., Reese B. J., van Hest M. F. A. M., Holloway P. H., Ginley D. S., Perkins J. D., "Effect of deposition distance and temperature on electrical, optical and structural properties of radio-frequency magnetron-sputtered gallium-doped zinc oxide", Thin Solid Films 519 (2010) 190.
- [13] Vimalkumar T. V., Poornima N., Jinesh K. B., Kartha C. S., K. P. Vijayakumar, "On single doping and co-doping of spray pyrolysed ZnO films: Structural, electrical and optical characterisation", Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 8334.
- [14] Babu B., Manjari V. P., Aswani T., Rao G. T., Stella R. J., Ravikumar R. V. S. S. N., "Structural, optical and magnetic properties of Cr<sup>3+</sup> doped ZnO nanopowder", Indian J. Phys. 88 (2014) 683.
- [15] M. E. Abrishami, A. Kompany, S. M. Hosseini and N. G. Bardar, "Preparing undoped and Mn-doped ZnO nanoparticles: a comparison