



بررسی تجربی و نظری لایه‌های نازک اکسید روی آلومینیم

طاهره محمودی^{*}، مسعود منصوری

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد مشهد، گروه فیزیک، مشهد، ایران

(دریافت مقاله: ۹۷/۳/۳۰، نسخه نهایی: ۹۷/۸/۲۳)

چکیده: در این پژوهش، لایه‌های نازک اکسید روی با ناخالصی آلومینیم به روش افسانه گرمایی بر زیرلایه‌های شیشه‌ای نشانده شدند. نخست ساختار بلوری لایه‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس بررسی شد و سپس ویژگی‌های نوری آنها با استفاده از طیف عبوری بررسی گردید. افزون بر این، به منظور شناخت اثر ناخالصی آلومینیم بر ساختار الکترونی اکسید روی، ساختار نواری هر دو ماده اکسید روی و اکسید روی آلاییده با آلومینیم با استفاده از محاسبات ابتدا به ساکن در چارچوب نظریه تابعی چگالی محاسبه شد. نتایج بررسی‌ها نشانگر آن است که لایه‌ها با ساختار ششگوشی ورتسایت به صورت بسلور رشد کرده‌اند و اندازه بلورک‌ها در راستای (۰۰۲) برابر با ۴۱/۲۵ نانومتر و میزان گذردهی در ناحیه مرئی بیش از ۸۰ درصد است. همچنین انتقال انرژی فرمی به داخل نوار رسانش نشان می‌دهد که آلومینیم در افزایش رسانش الکتریکی و تغییر آستانه گذردهی نوری لایه‌ها بسیار موثر است.

واژه‌های کلیدی: اکسید روی؛ افسانه گرمایی؛ ناخالصی آلومینیم؛ نظریه تابعی چگالی.

رسانش آن می‌شود [۵-۱۰]. این یون‌های فلزی به یکی از شکل‌های کلرید، نیترات و یا استات به محلول اضافه می‌شوند و در آخر به منظور کاهش بیشتر مقاومت الکتریکی عملیات گرمایی بر آن صورت می‌گیرد.

روش افسانه گرمایی یک روش ساده، ارزان و بی خطر است که بدون نیاز به خلا می‌تواند برای تهیه اکسیدهای شفاف رسانا بکار رود. در این روش، سرعت شار اسپری و دمای زیرسطحی زیر لایه‌ها هنگام اسپری در تعیین ویژگی‌های فیزیکی لایه‌های نازک بسیار موثرند.

در این پژوهش، اثر ناخالصی آلومینیم بر ساختار لایه‌های نازک اکسید روی که به روش افسانه گرمایی بر زیرلایه‌های شیشه‌ای تهیه شده‌اند، بررسی می‌شود. همچنین ساختار الکترونی و نوارهای انرژی اکسید روی خالص و اکسید روی آلاییده با آلومینیم محاسبه، رسم و مقایسه می‌شوند.

مقدمه

اکسید روی (ZnO) به دلیل ویژگی‌های نوری، ارزانی، غیر سمی بودن و سازگاری با محیط زیست مدهاست که مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. آلایش ZnO با عناصر فلزی چون Al، In و Ga باعث افزایش رسانش الکتریکی و افزایش شفافیت نوری آن در ناحیه مرئی می‌شود و قابلیت کاربرد آنرا به عنوان الکترود در قطعات اپتوالکترونیک و ابزارهای نوری، سلول‌های خورشیدی، حسکرهای گازی و جاذبهای شیمیایی بالا می‌برد [۱-۴].

روش‌های متنوعی برای ساخت لایه‌های نازک اکسید روی مورد استفاده قرار می‌گیرد که عموماً شامل واکنش‌های استات روی در یک محلول الكلی است که در مجاورت گرما صورت می‌گیرد. اغلب به منظور افزایش رسانش در اکسید روی آن را با عناصر فلزی گروه سوم جدول تناوبی گالیم، آلومینیم و یا ایندیوم آلایش می‌دهند که منجر به تزریق الکترون در نوار

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۵۱-۳۸۴۱۶۰۱۵، نمبر: ۰۵۲۴۹۲۵۲، پست الکترونیکی: mahmoodi@mshdiau.ac.ir

ساختار بلوری لایه‌های نازک تهیه شده با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) با تابش Cu-K α با طول موج ۱۵۴۰.۵۹۸ آنگستروم در گستره θ از ۲۰ تا ۶۰ درجه و با گام ۰.۰۱ درجه بررسی شدند. همچنین ویژگی‌های نوری آنها با استفاده از طیف سنج UV-vis (Perkin elmer) بررسی گردید.

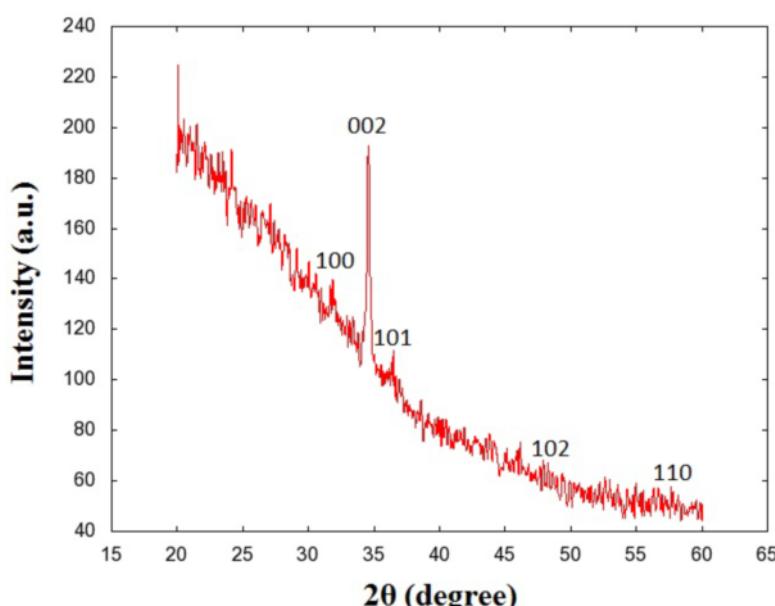
نتایج ساختاری

الگوی پراش پرتو ایکس لایه‌ی بازپخت شده در شکل ۱ نشان داده شده است. چنانکه از شکل پیداست، صفحات (۱۰۰)، (۱۰۱)، (۱۰۲) و (۰۰۲) پراش داشته‌اند و شدیدترین قله پراش مربوط به صفحه‌ی (۰۰۲) است. از مقایسه‌ی موقعیت قله‌های پراش با کارت استاندارد JCPDS-36-1451 دیده می‌شود که پراش دارای ساختار ششگوشی ورتسایت است. همچنین در نمونه دارای دارای ساختار ششگوشی ورتسایت است. همچنین در طیف پراش هیچ قله‌ای مربوط به ناخالصی آلومینیوم دیده نمی‌شود که نشان می‌دهد که اتم‌های آلومینیوم به خوبی در شبکه بلوری اکسید روی داخل شده‌اند. به منظور مشخصه‌یابی ساختاری، این طیف با استفاده از نرم افزار full-prof برآش داده شد و پارامترهای بلوری شامل فاصله بین صفحات و ثابت‌های شبکه محاسبه شدند. نمودار برآش داده شده در شکل ۲ آمده است. گفتنی است که نتایج از طیف پراش بر پایه دو رابطه به دست آمده‌اند. رابطه برآگ فاصله‌ی بین صفحات را بدست می‌دهد:

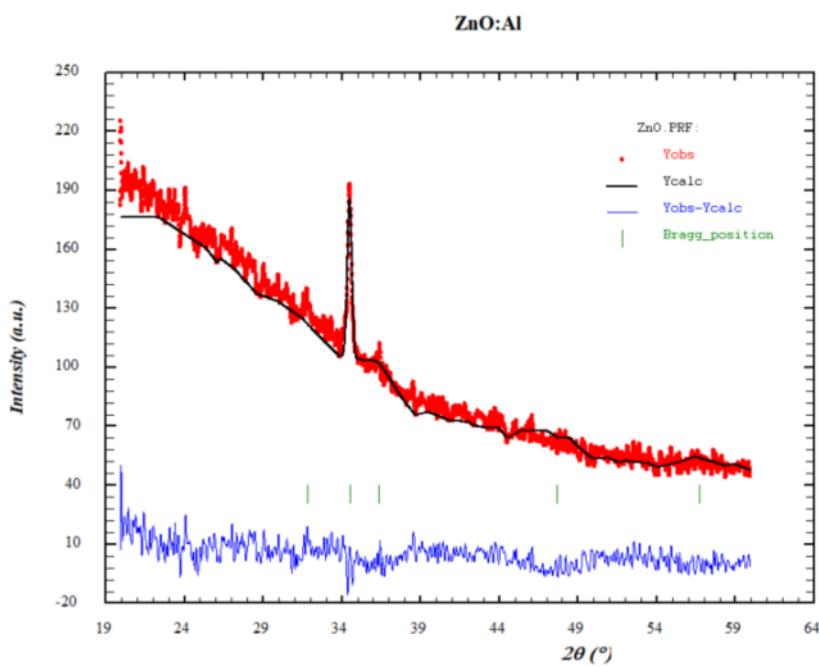
$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (1)$$

روش بررسی روش تحری

لایه‌های نازک اکسید روی آلومینیوم با روش افسانه گرمایی بر زیرلایه‌ی شیشه‌ای تمیز تهیه شدند. به منظور تهیه محلول مورد نیاز اسپری، ابتدا ۱۰۰ سی سی محلول ۰.۱ مولار Zn(CH₃COO)₂.2H₂O، MERCK 99% دو آبه در آب دیونیزه حل شد و سپس ۱۰۰ سی سی متانول (CH₃COOH) به آرامی به آن اضافه گردید تا با انجام فرآیند هیدرولیز، Zn(OH)₂ تولید شود. در ادامه آلومینیوم کلراید شش آبه (Al Cl₃.6H₂O، MERCK,99%) به نسبت wt.% ۱.۵ Al/Zn: به آن اضافه شد. این درصد آلایش در مراجع به عنوان مناسبترین نسبت آلایش برای تولید لایه‌های نازک شفاف با ویژگی‌های برجسته‌ی نوری و الکتریکی گزارش شده است [۱۱-۱۳]. محلول به دست آمده به مدت یک ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شد تا محلول شفاف و همگن جهت اسپری بر زیر لایه‌ی شیشه‌ای آماده شود. این محلول از طریق یک نازل و از فاصله‌ی ۳۲ سانتی‌متری از زیر لایه‌هایی که در دمای زیرسطحی ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار دارند با آهنگ ۱۰ ml/min اسپری شد. سرانجام لایه‌های نهشته شده به مدت دو ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و در جو محیط در کوره بازپخت شدند.



شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس لایه‌ی Al-ZnO



شکل ۲ نمودار برازش شده الگوی پرتو ایکس لایه‌ی ZnO:Al

بلوری a و c به ترتیب برابر با $5,1959 \text{ \AA}$ و $5,1972 \text{ \AA}$ برآورد شد که بسیار نزدیک به نتایج کارهای دیگران [۱۶-۱۴] با مقادیر $a = 5,2416 \text{ \AA}$ و $c = 3,2405 \text{ \AA}$ است.

ویژگی‌های نوری

برای بررسی رفتار نوری نمونه‌های ZnO آلاییده با Al، طیف عبوری آنها با استفاده از طیف‌نگار UV-vis در گستره ۳۵۰ تا ۲۲۰ نانومتر تهیه شد که در شکل ۳ آورده شده است. دیده می‌شود که در لایه اکسید روی آلاییده با آلومنینیم بالاترین گذردهی نوری از طول موج ۶۰۰ نانومتر با مقداری بیش از ۸۰ درصد آغاز می‌شود، بطوریکه در گستره فروسرخ میزان عبور به حدود ۹۰ درصد می‌رسد. در حالیکه آستانه گذردهی در لایه اکسید روی خالص در طول موج ۳۸۰ نانومتر گزارش شده است [۱۷]. این امر نشان می‌دهد که وجود ناخالصی آلومنینیم در لایه اکسید روی منجر به افزایش طول موج آستانه گذردهی نوری می‌شود.

که در آن θ زاویه‌ی پراش، λ طول موج پرتو ایکس و $d_{hkl} = \frac{a}{n}$ فاصله‌ی بین صفحات با مرتبه n پراش است. رابطه زیر نیز میان شاخص‌های میلر (l, k, h)، فاصله‌ی بین صفحات و ثابت‌های شبکه یا طول محورهای بلوری a و c در ساختار ششگوشی است:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

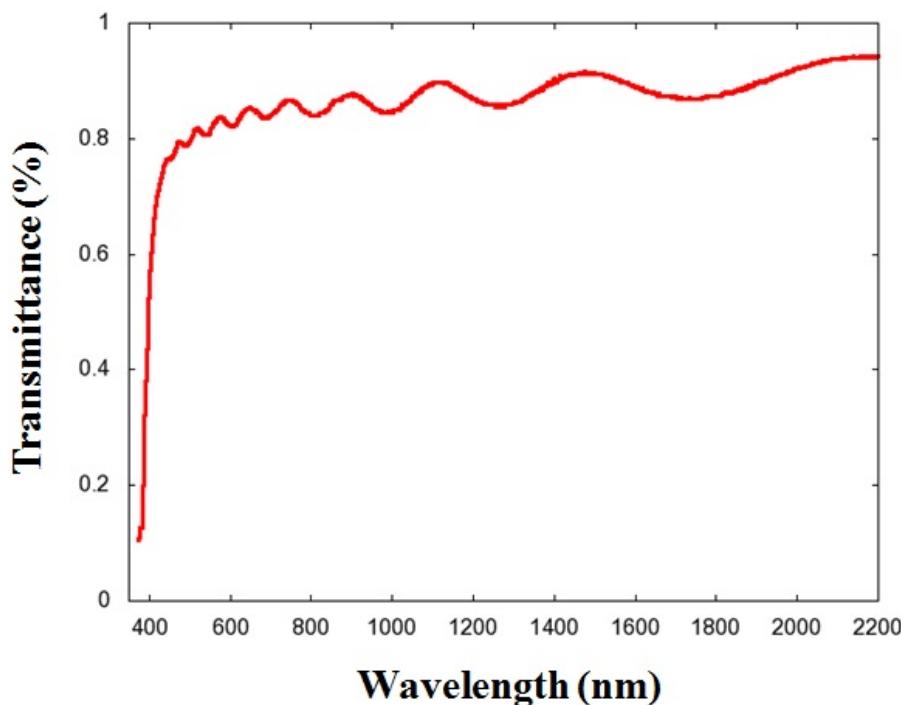
میانگین اندازه بلورک‌ها را می‌توان با استفاده از رابطه دبای شر بددت آورد:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

که β نیم پهنه‌ی قله پراش بر حسب رادیان و K مقداری ثابت برابر با 0.9 است. نتایج این محاسبات در جدول ۱ گردآوری شده است. فاصله بین صفحات گزارش شده در مراجع نیز در جدول آورده شده است که چنانکه دیده می‌شود همخوانی بسیار خوبی با نتایج این پژوهش دارد. همچنین طول محورهای

جدول ۱ اطلاعات برآمده از طیف XRD لایه ZnO:AL پارامترهای بلوری.

hkl	2θ (degree)	FWHM (degree)	D (nm)	d_{hkl} (Å)	d_{hkl} (Å)[14]
002	34.5	0.342	25.41	2.5986	2.5980
101	36.34	1.695	5.15	2.4712	2.4705
100	31.8	0.764	11.3	2.8063	2.8074



شکل ۳ طیف عبوری لایه ZnO:Al

کوانتموم-اسپرسو که بر پایه شبیه پتانسیلی در حل معادلات کوهن -شم است، محاسبه شد [۱۹]. در این محاسبات از تقریب شبیب تعییم یافته (GGA) برای انرژی تبادلی- همبستگی و مقادیر همگرا شده انرژی قطع Ry ۷۰ ، تعداد ۷×۷×۷ نقطه k و میزان پهن شدن Ry ۰.۰۱ استفاده شد تا انرژی کل با دقت Ry 10^{-4} تعیین گردد. سپس فرایند واهلش برای اکسید روی خالص و آلاییده با آلومینیم Al_xZn_{1-x}O با x=۰.۲۵ انجام گرفت و ساختار نواری هر دو ماده محاسبه شد. شکل ۵ ابر یاخته اکسید روی خالص و همچنین آلاییده با آلومینیم را نشان می دهد.

نتایج محاسبات

شکل های ۶ و ۷ به ترتیب ساختار نواری ZnO و Al_{0.25}Zn_{0.75}O را در راستاهای با تقارن بالای شبکه وارون نشان می دهند. از بررسی ساختارنواری ZnO پیرامون انرژی فرمی دیده می شود که اکسید روی با ساختار ششگوشی نیمرساناست و در نقطه Γ دارای یک گاف مستقیم با اندازه ۰.۷۶ eV است که با نتایج محاسباتی گزارش شده پیشین همخوانی دارد [۲۰-۲۳]. گفتنی است که علت تفاوت این گاف

با استفاده از روش سوان-بل و تعیین بوش بالا و پایین طیف گذردهی و احتساب ضریب شکست ۱/۵ برای زیرلایه‌ی شبیه- ای، مقدار ضخامت لایه اکسید روی آلاییده با آلومینیم برابر با ۸۷۵ نانومتر محاسبه شد [۱۸].

گاف انرژی‌های فوتونی برآورد شد: و انرژی‌های فوتونی برآورد شد:

$$(\alpha h\nu)^2 = \alpha_0 (h\nu - E_g) \quad (4)$$

که در آن E_g گاف انرژی، hν انرژی فوتون و α ضریب جذب است. بدین ترتیب با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب hν و برون- یابی خطی اندازه گاف انرژی برآورد می شود. بر این اساس، نتایج برون-یابی در شکل ۴ آمده است، اندازه گاف انرژی نمونه برابر با ۳۴۳ کلترون ولت محاسبه شد. این مقدار در گستره‌ی نتایج گزارش شده‌ی پیشین است.

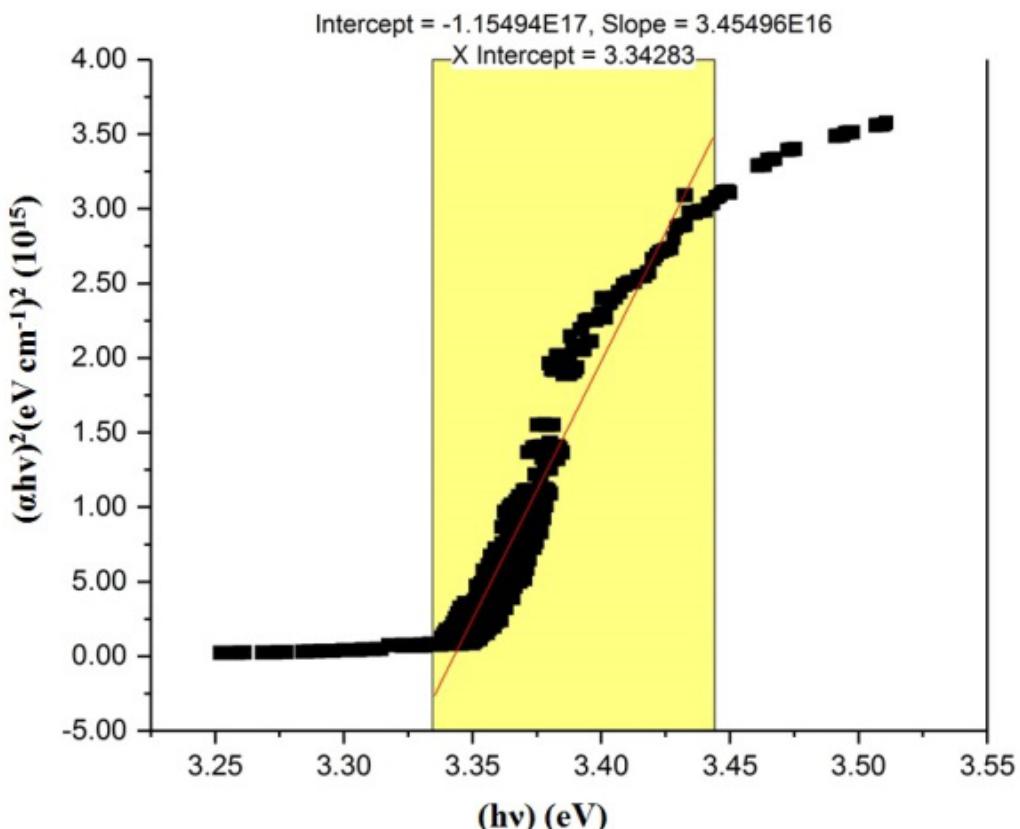
روش نظری

روش بررسی

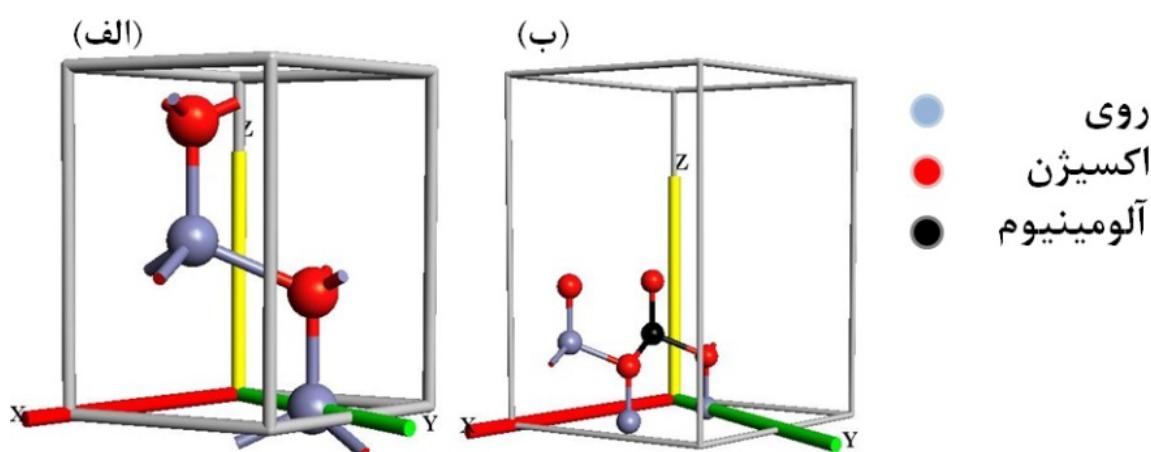
در ادامه به منظور بررسی اثر ناخالصی آلومینیوم در اکسید روی و شناخت تغییر رفتار نوری آن، ساختار نواری آن با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) و بکارگیری کد محاسباتی

بخشیده می‌شود که نه تنها رسانش الکتریکی آن را افزایش می‌دهد، بلکه حالت‌های الکترونی Al با حالت‌های الکترونی در نوار رسانش ZnO هیبرید شده و منجر به ایجاد گاف‌هایی در داخل نوار رسانش می‌شود که می‌توانند در تغییر رفتار نوری آن موثر باشد.

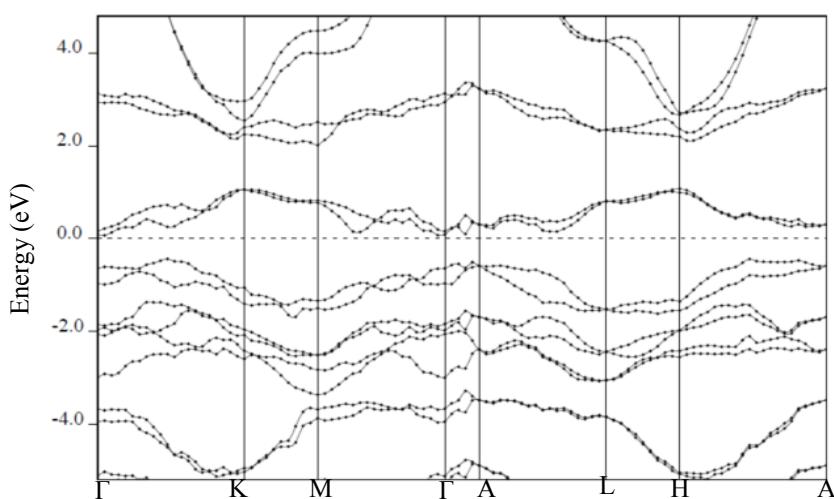
نواری با مقادیر تجربی ناشی از خطای معمول DFT در برآورد گاف انرژی است. از بررسی ساختار نواری اکسید روی آلاییده با آلومینیم در شکل ۷ دیده می‌شود که افزایش آلومینیم باعث افزایش تعداد الکترون و انتقال انرژی فرمی به سوی نوار رسانش شده است و در نتیجه تعدادی الکترون به دستگاه



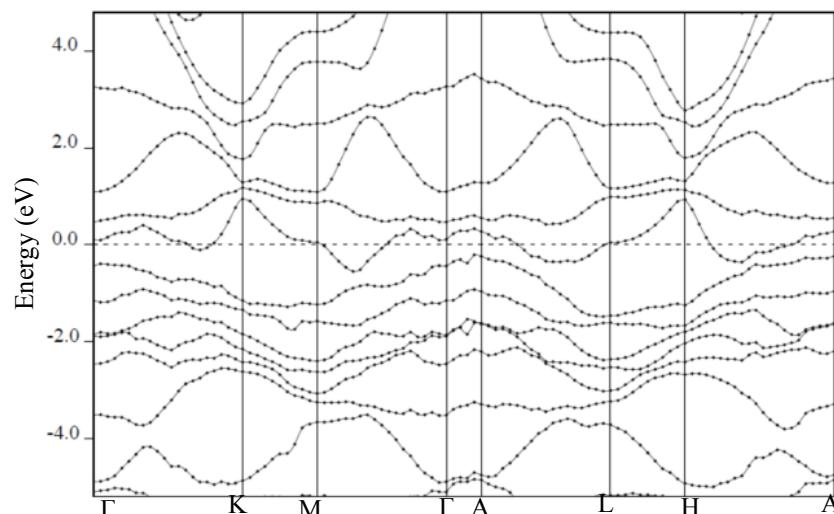
شکل ۴ نمودار تاک و برآذش خطی و بروون یابی اندازه گاف انرژی ZnO:Al



شکل ۵ ابر یاخته (الف) ZnO:Al و (ب) ZnO



شکل ۶ ساختار نواری ZnO انرژی فرمی در لبه نوار رسانش با خط چین مشخص شده است.



شکل ۷ ساختار نواری ZnO:Al. انرژی فرمی در مبدأ با خط چین مشخص شده است. انتقال انرژی فرمی به داخل نوار رسانش مشهود است.

محاسبه نظری ساختارنواری اکسید روی آلاییده با آلومینیم نشان می‌دهد که انرژی فرمی به داخل نوار رسانش منتقل شده و در نتیجه منجر به افزایش رسانش الکتریکی و تغییر رفتار نوری آن شده است.

مراجع

[1] A. Stadler, "Transparent Conducting Oxides—An Up-To-Date Overview", Materials 5 (2012) 661-683..

[2] Naderi M., Zargarshoshtari M., Kazeminejad I., "Investigation Of Precursor Solution Concentration Effect On Morphology And Optical Properties Of zinc oxide Nanorods For Polymer

برداشت

در این پژوهش، اثر افزودن ناخالصی آلومینیم به اکسید روی به صورت تجربی و نظری بررسی شد. نتایج اندازه‌گیری‌های تجربی نشان می‌دهند که لایه‌های نازک اکسید روی آلاییده با آلومینیم که به روش افشاره گرمایی تهییه شده‌اند دارای ساختار بلوری ششگوشی و رتسایت هستند که بیشتر در راستای صفحه‌ی (۰۰۲) با فاصله‌ی بین صفحات ۲۵۹۸۶ آنگستروم جهتگیری کرده‌اند. بالاترین میزان گذردهی نوری در نمونه‌های تهییه شده در طول موج‌های بالاتر از ۶۰۰ نانومتر روی می‌دهد و اندازه گاف انرژی آنها برابر با ۳/۳۴ الکترون ولت است. نتایج

oxide by ultrasonic spray pyrolysis", Current Applied Physics 12 (2012) S56-S58..

[11] S. Rozati, S. Akesteh, "Characterization of ZnO: Al thin films obtained by spray pyrolysis technique", Materials characterization 58 (2007) 319-322.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2006.05.012>.

[12] V.K. Jayaraman, A.M. Álvarez, Y.M. Kuwabara, Y. Koudriavstev, "Effect of co-doping concentration on structural, morphological, optical and electrical properties of aluminium and indium co-doped ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis", Materials Science in Semiconductor Processing 47 (2016) 32-36..

[13] P. Sahay, R. Nath, "Al-doped ZnO thin films as methanol sensors", Sensors and Actuators B: Chemical 134 (2008) 654-659.

[14] S. Kumar, K. Asokan, R. K. Singh, S. Chatterjee, D. Kanjilal and A. K. Ghosh, "Investigations on structural and optical properties of ZnO and ZnO:Co nanoparticles under dense electronic excitations",

RSC Adv. 4 (2014) 62123

[15] S. Desgreniers, "High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters", Phys. Rev. B 58 (1998) 14102.

[16] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, and M. P. Pasternak, "Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressure", Phys. Rev. B 53 (1996) 11425.

[17] C. Gumu, O. M. Ozkendir, H. Kavak, Y. Ufuktepe, "Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method" J. optoelectronics and advanced materials 8(1) (2006) 299 - 303

[18] R. Swanepoel, "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon", Journal of Physics E: Scientific Instruments 16 (1983) 1214.

[19] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L.

Solar Cells Application" , Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 25(4) (2018) 885-894

[3] A. Banerjee, K. Chattopadhyay, "Electro-optical properties of all-oxide p-CuAlO₂._n-ZnO: Al transparent heterojunction thin film diode fabricated on glass substrate", Open Physics 6 (2008) 57-63.

[4] M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 4 (2003) 14 .153-5
[http://dx.doi.org/10.1016/S1389-5567\(03\)00026-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1389-5567(03)00026-1).

[5] Younesi M., Izadifar M., Ghazi M., Esmaeeli Ghodsi F., "Influence Of Co And Fe Substitution On Optical And Structural Properties Of zinc oxide Thin Films", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 19(3) (2011) 65-72

[6] Hasanpour A., Niyaefar M., Asan M., Amighian J., "Preparation Of Fe₃O₄-ZnO Core - Shell Nanopowders And Comparison Of Their Magnetic And Optical Properties", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 20(4) (2012) 759-766

[7] Sarraf N., Hasanpour A., Hashemizadeh A., Akhoond A., "Investigation Of Room Temperature Ferromagnetic Behavior In Mn Doped ZnO Nanoparticles" , Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 23(2) (2015) 383-388

[8] Zargar M., Pourmoghadam A., Farbod M., "Fabrication And Study Of Structural, Optical And Magnetic Properties Of Zn_{1-x}Ni_xO Nanoparticles" , Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 24(2) (2016) 309-316

[9] R. Biswal, A. Maldonado, J. Vega-Pérez, D.R. Acosta, M. De La Luz Olvera, "Indium doped zinc oxide thin films deposited by ultrasonic chemical spray technique, starting from zinc acetylacetone and indium chloride", Materials 7 (2014) 5038-5046.

[10] R. Pandey, S. Yuldashev, H.D. Nguyen, H.C. Jeon, T.W. Kang, "Fabrication of aluminium doped zinc oxide (AZO) transparent conductive

codoped ZnO", Optics Communications (2012) 285(10) 2660-2664

[22] Osuch K., Lombardi E. B., Gebicki W., "First principles study of ferromagnetism in $Ti_{0.0625}Zn_{0.9375}O$ ", Phys. Rev. B (2006) 73 (075202) 1.

[23] A.A. Mohamad, M.S. Hassan, M.K. Yaakob, M.F.M. Taib, F.W. Badrudin, O.H. Hassan, M.Z.A. Yahya, "First-principles calculation on electronic properties of zinc oxide by zinc-air system", Journal of King Saud University-Engineering Sciences 29 (2017) 278-283.

Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials", Journal of physics: Condensed matter 21 (2009) 395502.

[20] Li L., Wang W., Liu H., Liu X., Song Q., Ren S., "First Principles Calculations of Electronic Band Structure and Optical Properties of Cr-Doped ZnO", J. Phys. Chem. C (2009) 113 (19) 8460–8464, DOI: 10.1021/jp811507r

[21] Xie F., Yang P., LI P., Zhang L., "First-principle study of optical properties of (N, Ga)