

# مطالعه مقایسه‌ای خواص ساختاری فیلم‌های نازک اکسید روی، تهیه شده با روش سل-ژل

حسن آبسالان<sup>۱\*</sup>

۱- مربی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهر، گروه فیزیک، اهر، ایران

\* h-absalan@iau-ahar.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۹۰/۰۷/۰۹، تاریخ پذیرش: ۹۰/۱۰/۲۵)

## چکیده

فیلم‌های نازک اکسید روی با استفاده از زینک استات دی هیدرات به عنوان پیش ماده اصلی و با استفاده از روش سل-ژل و به کارگیری تکنیک‌های فروکشی و غوطه‌وری تهیه شده‌اند. ۴ روش متفاوت تهیه سل و هم‌چنین تکنیک‌های پوشش برای تهیه فیلم‌ها به کار برده شده است. مورفولوژی و خواص ساختاری فیلم‌های نازک تهیه شده با روش سل-ژل با توجه به روش تهیه سل و تکنیک‌های رسوب گذاری فروکشی و غوطه‌وری مطالعه شده است. ریزساختار فیلم‌های نازک اکسید روی و پودرها توسط پراش سنج اشعه ایکس آنالیز شده است. فیلم‌های نازک اکسید روی تهیه شده در این مطالعه، آمورف می‌باشند در حالی که پودرها دارای ساختار پلی کریستالی به همراه پیک‌های پراش متفاوت‌اند که در نمونه‌های پراش اشعه ایکس آن‌ها دیده می‌شود. مورفولوژی فیلم با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی بررسی شده است. مورفولوژی سطحی فیلم‌های نازک اکسید روی، قویا به روش تهیه و تکنیک رسوب گذاری وابسته است. طیف‌های فوتولومینانس فیلم‌های نازک اکسید روی، گسیل‌های بانده کناره‌ای و زیر بانده را در حوالی ۴۶۵ نانومتر نشان می‌دهند.

## واژه‌های کلیدی:

فیلم‌های نازک، اکسید روی، سل-ژل، خواص ساختاری

## ۱- مقدمه

موج آکوستیکی سطح (SAW) [۵] و... کاربرد دارند. با توجه به محدوده وسیع کاربردهای این فیلم‌ها، می‌توان آن‌ها را توسط روش‌های مختلف لایه نشانی مانند روش رسوب گذاری بخار شیمیایی [۶]، اسپاترینگ [۷]، اسپری پایرولیز [۸] و غیره تهیه کرد. در سال‌های اخیر روش سل-ژل برای ساخت انواع فیلم‌های نازک به‌طور قابل توجهی مورد استفاده قرار گرفته است [۹]. خواص ساختاری فیلم‌های نازک اکسید به پارامترهای

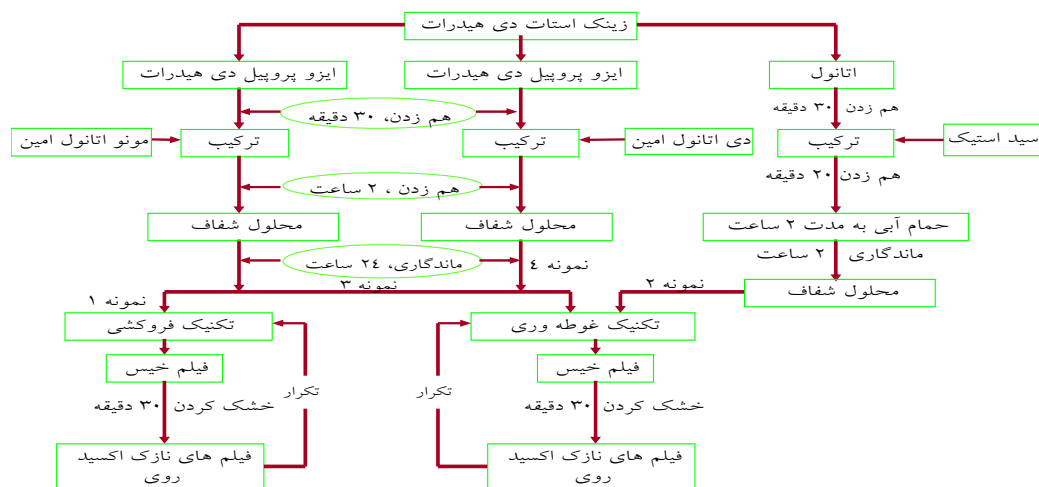
اکسید روی یک نیمه رسانای نوع  $n$  است که دارای فاصله نواری پهن  $3.2 - 3.4 eV$  بوده و دارای ساختار کریستالی هگزاگونال و رتزیت با ثابت‌های شبکه‌ای  $a = 3.249$  و  $c = 5.205$  می‌باشد [۱]. فیلم‌های نازک اکسید روی بدلیل دارا بودن شفافیت اپتیکی بالا در محدوده ناحیه مرئی، در ساخت وسایل الکترونیکی و اپتوالکترونیکی مانند حسگرهای گازی [۲]، سلول‌های خورشیدی [۳]، رساناهای شفاف [۴]، دستگاه‌های

استفاده دوباره از سل برای سایر فروکشی‌ها بسیار کم است.

## ۲- مواد و روش تحقیق

در این مطالعه، فیلم‌های نازک اکسید روی با استفاده از روش سل-ژل و بکارگیری تکنیک‌های فروکشی و غوطه‌وری بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای تهیه شده‌اند. ۴ نمونه مختلف برای تهیه فیلم‌های نازک اکسید روی استفاده شده است (شکل (۱)). در تمام این نمونه‌ها از زینک استات دی هیدرات ( $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ ) (ZAD) به عنوان پیش ماده استفاده شده است.

مختلفی مانند تکنیک رسوب گذاری، فرآیند خشک سازی، دمای بازپخت،  $PH$  محلول، غلظت محلول و ... بستگی دارد. در این تحقیق خواص ساختاری فیلم‌های نازک اکسید روی تهیه شده با ۴ روش مختلف روش سل-ژل بررسی و مقایسه شده است. نمونه‌های S1 و S3 دارای نحوه تهیه سل یکسان و تکنیک تهیه متفاوت‌اند (فروکشی و غوطه‌وری). سه نمونه S2، S3 و S4 نیز دارای روش تهیه سل متفاوت و تکنیک یکسانی‌اند. به دلیل محدودیت تکنیک فروکشی، فیلم پیوسته‌ای با استفاده از روش‌های ۲ و ۴ بدست نیامده است. در این تکنیک، به دلیل اینکه سل تهیه شده خیلی زود خاصیت خود را از دست می‌دهد و چسبندگی مناسبی ندارد، امکان



شکل (۱): فلوجارت تهیه فیلم‌های نازک اکسید روی با استفاده از نمونه‌ها و تکنیک‌های مختلف روش سل-ژل

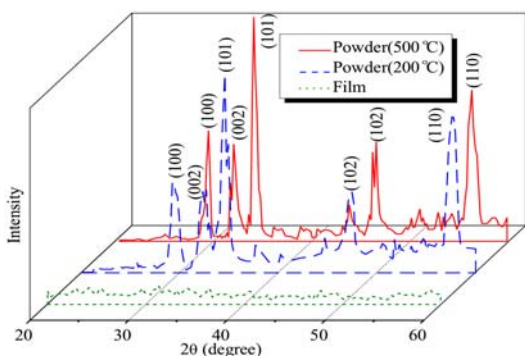
برای تهیه سل نمونه اول (S1)، ابتدا ۴/۹ گرم ZAD در ۱۵۰ میلی‌لیتر ایزو پروپیل دی هیدرات ( $pr^iOH$ ) حل شد. پس از ۳۰ دقیقه هم زده شدن، محلولی شیری رنگ بدست آمد. سپس ۸ میلی‌لیتر مونو اتانول امین  $[NH_2C_2H_4OH](MEA)$  به صورت قطره قطره به آن اضافه شد تا اینکه محلول شفاف بدست آمد. محلول به مدت ۲ ساعت و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس هم زده شد و سپس به منظور بدست آوردن یک محلول پایدار، شفاف و روشن، به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگهداری شد. در نهایت، سل تهیه شده، با استفاده از تکنیک فروکشی بر روی زیرلایه‌های آماده شده، رسوب گذاری گردید.

برای تهیه سل نمونه دومین (S2)، ۴/۴ گرم ZAD در داخل ۱۰۰ میلی‌لیتر اتانول ( $C_2H_5OH$ ) ریخته شد و به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط گردید. سپس مقدار کمی (در حدود ۰/۴ گرم) اسید استیک  $[CH_3COOH]$  به آن اضافه شد و به مدت ۲۰ دقیقه و در دمای ۴۰ درجه سلسیوس مخلوط گردید. محلول شفاف بدست آمده، در حمام آبی و در دمای ۶۵ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت نگهداری شد. سپس به منظور بدست آوردن یک محلول شفاف و صاف، به مدت ۲ ساعت نیز در دمای اتاق نگهداری شد. نمونه دوم با استفاده از تکنیک غوطه‌وری لایه نشانی گردید.

از  $2\theta = 5$  تا  $60^\circ$  ( $0.05^\circ \text{ step} =$ ) بدست آمده است. ریخت شناسی سطحی فیلم ها با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (مدل *XL30 PHILIPS*) بررسی و طیف های فوتولومینانس نیز با استفاده از اسپکتروفوتومتر (مدل *JASCOFP-6200, Japan*) و با پهنای ۵ نانومتر) اندازه گیری شده اند. طول موج برانگیزش در ۳۲۵ نانومتر تنظیم شده بود.

### ۳- نتایج و بحث

آنالیزهای *XRD* ی فیلم های نازک بازپخت شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس و پودرهای بازپخت شده در ۲۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس در شکل (۲) دیده می شوند.



شکل (۲): آنالیز *XRD* فیلم های نازک اکسید روی و پودرهای آن ها، بازپخت شده در دماهای مختلف

همان طور که دیده می شود فیلم های نازک اکسید روی دارای ساختار آمورف هستند و هیچ پیکی در فاز کریستالی آن ها دیده نمی شود. تمام نمونه هایی که تحت این شرایط تهیه شده اند نیز بدین صورت دارای ساختار آمورف هستند. نمونه های پودرهای اکسید روی، پیک های پراشی را در جهت های مختلف نشان می دهند. پودرها عمدتاً پلی کریستالی اند و پیک های (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲) و (۱۱۰) را می توان مشاهده کرد. شدت نسبی پیک ها با افزایش دمای بازپخت افزایش می یابد. شکل (۳)، توپوگرافی سطحی فیلم های نازک رشد یافته در شرایط متفاوت را نشان می دهد.

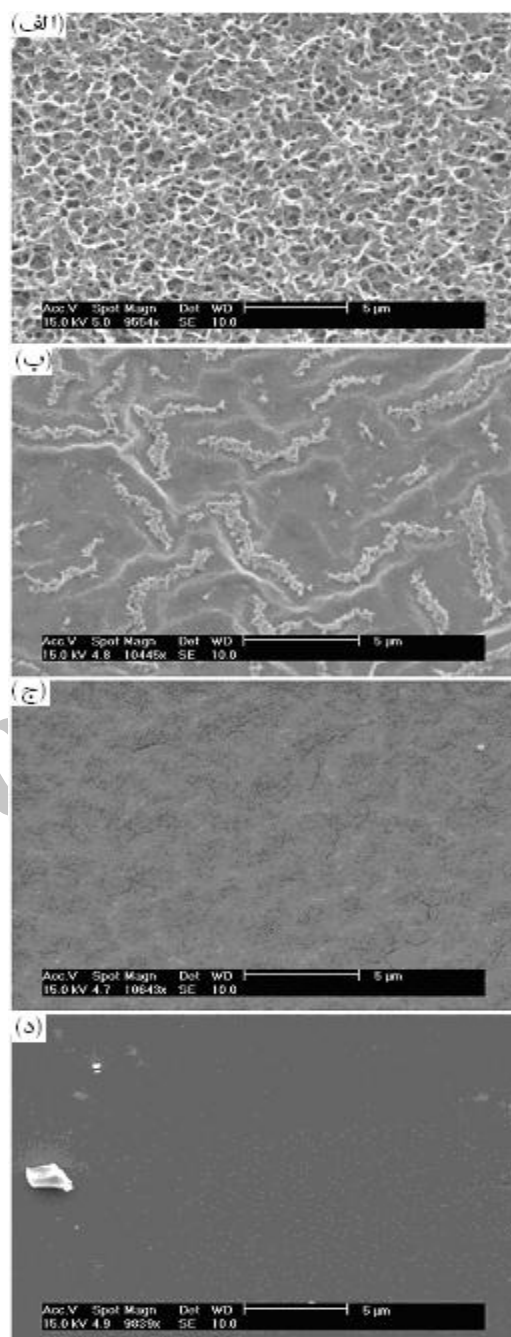
سل نمونه سوم (S3) با همان روش تهیه نمونه اول بدست آمد ولی این بار از تکنیک غوطه وری برای تهیه فیلم نازک استفاده گردید. برای تهیه چهارمین نمونه (S4)، روش تهیه اول مورد استفاده قرار گرفت با این تفاوت که این بار ۳/۳ گرم *ZAD* در داخل ۷۰ میلی لیتر ایزو پروپیل دی هیدرات ریخته شد و به جای ۸ میلی لیتر مونو اتانول آمین، ۴ میلی لیتر دی اتانول آمین (*DEA*) [ $HNC_2H_4OH$ ] به عنوان پایدارساز استفاده شد. سپس تکنیک غوطه وری برای تهیه فیلم نازک مورد استفاده قرار گرفت. بدلیل غلظت پایین *MEA* و *DEA* و اسید استیک بکاررفته برای تهیه سل، تغییرات اندکی در *PH* سل ها اندازه گیری شده است. این تغییرات در جدول (۱) آورده شده است.

جدول (۱): مورفولوژی و مقادیر *PH* فیلم های نازک اکسید روی تهیه شده در نمونه ها و با تکنیک های متفاوت روش سل-ژل

نمونه	تکنیک	<i>PH</i>	مورفولوژی
۱	فروکشی	۷/۱	متخلخل
۲	غوطه وری	۶/۵	زبر
۳	غوطه وری	۷/۱	ریز شکاف
۴	غوطه وری	۶/۸	صاف

زیرلایه های شیشه ای توسط مواد شوینده شسته شده و سپس توسط آب یونیزه شده در یک شوینده فراصوتی در ترکیبی از الکل و استن تمیز شدند. برای تهیه فیلم های نازک، تکنیک های فروکشی و غوطه وری در سرعت ۸ سانتی متر بر دقیقه انجام گرفت. فیلم های پوشش یافته، در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس و به مدت ۳۰ دقیقه خشک شده و سپس به منظور بدست آوردن ضخامت های مورد نظر، این عملیات ۹ مرتبه تکرار شد. در نهایت، فیلم های نازک در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس و در داخل کوره تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند. *PH* محلول ها توسط *PH* سنج (مدل *Jenway - 3505 G. Britan*) اندازه گیری شده است. مشخصات ساختاری پودر و فیلم های نازک با استفاده از پراش سنج اشعه ایکس (*XRD*) (مدل *PW - 1840 PHILIPS*) با تابش  $K\alpha Cu$

متخلخل و ناهموار از بین رفته و یک سطح صاف به همراه کمی ترک خوردگی ایجاد شده است. سطح نمونه S4 کاملاً صاف و همگن است و هیچ ترک و شکافی در آن دیده نمی‌شود. شکل (۴)، طیف‌های فوتو تالو (photoluminescence) فیلم‌های نازک اکسید روی تهیه شده در شرایط مختلف را نشان می‌دهد. طیف‌های PL فیلم‌های نازک تهیه شده با روش سل-ژل که در شرایط متفاوت ایجاد شده‌اند، شامل طیف‌های عبوری متفاوتی‌اند که شدت و مکان آن‌ها با تغییر شرایط تهیه فیلم، تغییر می‌کند. نمونه S1، دو پیک عبور فوتو تالو را نشان می‌دهد. یک پیک تیز در حوالی ۳۷۹ نانومتر جایگزین شده است که به گذار نوار به نوار (band-to-band) اشاره دارد. پیک دوم، یک نوار پهن در ناحیه مرئی (عبور سرخ-سبز به زرد-سبز) است که به دلیل نقایص سطحی عمق فیلم‌های نازک اکسید روی است [۱۰-۱۱]. هم‌چنین پهن شدن شدگی نوار و شدت تیز لبه کناره‌ای (near-band-edge) ناشی از ساختار متخلخل فیلم است [۱۲]. یک گسیل برانگیز شده در ۳۸۸ نانومتر، یک پیک عبوری باند به باند پهن در حدود ۴۰۰ نانومتر، و یک پیک تقریباً پهن عمیق در حدود ۵۳۷ نانومتر برای نمونه S2 مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد که پیک عبوری باند به باند پهن به علت نقایص غیر جایگزینی از جمله ناهمواری سطح فیلم باشد. پیک گسیل فرابنفش در ۳۷۵ نانومتر برای نمونه S3 ممکن است به دلیل فرایند فونونی بازترکیبی برانگیزی نزدیک سطوح لبه نوار اکسید روی باشد [۱۳]. پیک تقریباً پهن در ۴۰۴ نانومتر به علت انتقال باند به باند بوده و پهن شدن شدگی جزئی پیک انتقال باند به باند هم ممکن است به دلیل برانگیزش ریز شکاف (microcrack) سطح فیلم باشد. پیک تراز عمیق در ۵۳۷ نانومتر را نیز می‌توان به حفره‌های روی نسبت داد. نمونه S4، یک پیک برانگیزی در ۳۷۶ نانومتر، یک پیک انتقال تیز باند به باند در ۳۸۱ نانومتر و یک پیک ضعیف نسبی در ۵۱۷ نانومتر که به علت نقص سطحی فیلم مانند حفره روی است را نشان می‌دهد.



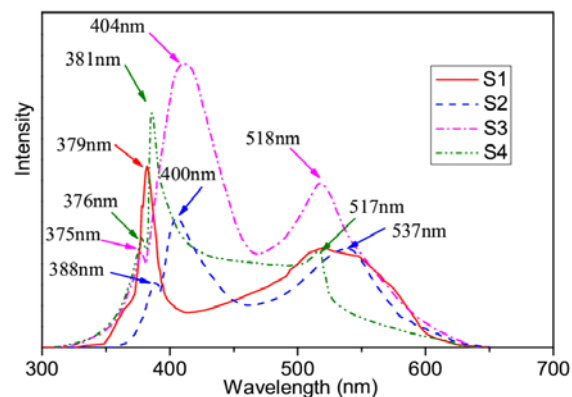
شکل (۳): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از فیلم‌های نازک اکسید روی تهیه شده در شرایط متفاوت (الف)، (ب)، (ج) و (د) به ترتیب برای نمونه‌های S1، S2، S3 و S4

سطح نمونه S1، یک ساختار ناهموار و متخلخل را نشان می‌دهد. نمونه S2 نیز دارای ساختار متخلخل است ضمن اینکه ناهمواری و زبری سطح در آن بالاتر رفته است. برای نمونه S3، ساختار

استیک بترتیب به عنوان حلال و کاتالیزور استفاده می شود، سطح فیلم نایکنواخت و زبر بدست می آید. اگر از دی اتانول امین به جای مونو اتانول امین استفاده شود و تکنیک غوطه روی نیز بکار گرفته شود، سطح فیلم ها کاملاً یکنواخت و صاف بدست می آید. در این مطالعه، ساختار فیلم های نازک اکسید روی آمورف بوده و به روش تهیه سل و تکنیک لایه نشانی بستگی دارد.

### ۵- مراجع

- [1] A. Janotti and Ch.G Van de Walle, "Fundamentals of Zinc Oxide as a Semiconductor", Rep. Prog. Phys. 72, 2009.
- [2] S K GUPTA, A. JOSHI and M. KAUR, "Development of Gas Sensors Using ZnO Nanostructures", J. Chem. Sci., Vol. 122, No. 1, pp. 57-62, 2010.
- [3] Hye-Jeong Park, Kang-Hyuck Lee1, Brijesh Kumar, Kyung-Sik Shin1, Soon-Wook Jeong and Sang-Woo Kim, "Inverted Organic Solar Cells with ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel Method", Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, Vol. 5, pp.1-4, 2010.
- [4] H.F. Hussein, Ghufuran Mohammad Shabeeb, S.Sh. Hashim, "Preparation ZnO Thin Film by using Sol-gel-Processed and Determination of Thickness and Study Optical Properties", J. Mater. Environ. Sci. 2, pp. 423-426, 2011.
- [5] X.Y. Du, Y.Q. Fu, S.C. Tan, J.K. Luo, A.J. Flewitt, S. Maeng, S.H. Kim, Y.J. Choi, D.S. Lee, N. M. Park, J. Park, W.I. Milne, "ZnO Film for Application in Surface Acoustic Wave Device", Sensors and their Applications XIV (SENSORS07), Journal of Physics, Conference Series 76, 2007.
- [6] L. N. Protasova, E. V. Rebrov, K. L. Choy, S. Y. Pung, V. Engels, M. Cabaj, A. E. H. Wheatley and J. C. Schouten, "ZnO Based Nanowires Grown by Chemical Vapour Deposition for Selective Hydrogenation of Acetylene Alcohols", Catal. Sci. Technol., pp. 768-777, 2011.
- [7] M. Hezam, N. Tabet, A. Mekki, "Synthesis and Characterization of DC Magnetron Sputtered ZnO Thin Films Under High Working Pressures", Thin Solid Films, pp.1-11, 2010.
- [8] S. Sali1, M. Boumaour and R. Tala-Ighil, "Preparation and Characteristic of Low Resistive Zinc Oxide thin Films Using Chemical Spray Technique for Solar Cells Application", Revue des Energies Renouvelables CICME'08 Sousse, pp. 201-207, 2008.
- [9] N. Shakti, P.S.Gupta, "Structural and Optical Properties of Sol-gel Prepared ZnO Thin Film", Applied Physics Research, Vol. 2, No. 1, 2010.
- [10] Ziaul Raza Khan, Mohd Shoeb Khan, Mohammad Zulfeqar, Mohd Shahid Khan, "Optical and Structural Properties of ZnO Thin Films Fabricated by Sol-Gel



شکل (۴): طیف های تلالو نوری فیلم های نازک اکسید روی، تهیه شده در شرایط مختلف

نمونه های S1 و S3 با استفاده از سل یکسان تهیه شده اند. نمونه S1 با استفاده از تکنیک فروکشی و نمونه S3 با استفاده از تکنیک غوطه روی ایجاد شده اند. در طی تکنیک فروکشی، زیر لایه ثابت نگهداشته می شود و سل از پائین به بالا حرکت می کند. در این حالت، اختلاف معناداری میان تبخیر حلال در طی حرکت سل و بعد از آن وجود ندارد. در تکنیک غوطه روی، تفاوت مهمی در تبخیر حلال در طی مراحل فروکشی و بخار شدن وجود دارد. در مرحله تبخیر، حلال به سرعت در اطراف نمونه بخار می شود در حالی که در تکنیک فروکشی، تبخیر حلال به آرامی صورت می گیرد. به علت پیوندهای پلیمری ضعیف و شکننده مونو اتانول امین (MEA) که به عنوان پایدار کننده در نمونه ها استفاده شده است، در طول مرحله تبخیر، پلیمرها شکسته شده و از بین می روند.

### ۴- نتیجه گیری

از این تحقیق نتیجه می شود که می توان فیلم های نازک اکسید روی متخلخل را با استفاده از رویه های مناسب روش سل-ژل و تکنیک پوششی فروکشی بدست آورد. خواص ساختاری فیلم های نازک تهیه شده، به شدت به شرایط تهیه آن ها بستگی دارد. ساختار فیلم های نازک، با تغییر روش تهیه سل و هم چنین تکنیک لایه نشانی تغییر می کند. زمانی که از اتانول و اسید

Method", *Materials Sciences and Applications*, 2, 2011.

- [11] Jing-Shun Huang, Ching-Fuh Lin, "Influences of ZnO Sol-Gel Thin Film Characteristics on ZnO Nanowire Arrays Prepared at Low Temperature using All Solution-Based Processing", *Journal of Applied Physics* 103, 2008.
- [12] R. R.B.Wehrspohn, "Ordered Porous Nanostructures and Applications", Springer Science+Business Media Inc., New York, p. 59, 2004.
- [13] S. ILICAN, Y. CAGLAR, M. CAGLAR, "Preparation and Characterization of ZnO Thin Films Deposited by Sol-Gel Spin Coating Method", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 10, No. 10, pp. 2578 – 2583, 2008.

Archive of SID