

h-absalan@iau-ahar.ac.ir :

(دریافت مقاله: ۱۳۸۹/۹/۱؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۰/۳/۲۸)

XRD

(...)

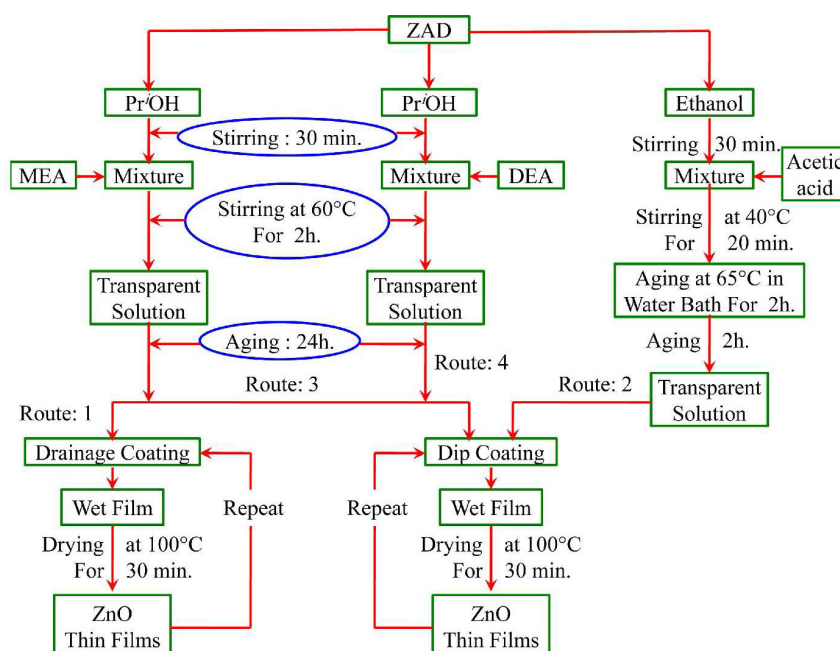
۹۰۰ ۲۰۰

پایرولیز [۱۲] و فرآیند سل-ژل [۱۳] برای ساخت فیلم‌های نازک اکسید روی به کار می‌روند. روش سل-ژل به دلیل داشتن مزیت‌های فراوانی از جمله توانایی ایجاد فیلم در سطوح نسبتاً کوچک، کنترل استوکیومتری بالا، هزینه‌های پایین تولید و ... نسبت به سایر روش‌ها به‌طور وسیع مورد استفاده قرار می‌گیرد.

خواص اپتیکی و ساختاری فیلم‌های نازک اکسید روی به‌طور مستقیم به پارامترهای فیزیکی و شیمیایی مانند تکنیک رسوب گذاری، فرآیند خشک سازی، دمای بازپخت، PH محلول، غلظت محلول و ... بستگی دارد. در این تحقیق، ما خواص اپتیکی و ساختاری فیلم‌های نازک اکسید روی تهیه شده با ۴ رویه مختلف روش سل-ژل را بررسی کرده‌ایم. یک مقایسه سیستماتیک میان دو نمونه (S_1 و S_2) که دارای نحوه تهیه سل

فیلم‌های نازک اکسید روی به دلیل مقاومت پایین، خواص پیزوالکتریکی مناسب، شفافیت بالا در ناحیه مرئی و وجود جنبه‌های تزئینی، دارای کاربردهای وسیعی در ادوات نیمه رساناها، دستگاه‌های موج آکوستیکی و وسایل اپتیکی-آکوستیکی می‌باشند [۳-۱]. در مجموع فیلم‌های نازک اکسید روی دارای ویژگی‌های اپتیکی و الکتریکی خوبی بوده و در مقایسه با فیلم های ITO هزینه‌های ساخت پایینی دارند [۴ و ۵]. روش‌های رسوب گذاری متفاوتی مانند کند و پاش [۶]، رسوب گذاری باریکه مولکولی [۷]، رسوب گذاری فاز بخاری [۸]، تبخیر حرارتی [۹]، تبخیر واکنشی [۱۰]، رسوب گذاری بخار شیمیایی [۱۱]، اسپری

۱. Sputtering



شکل ۱. جریان کار تهیه فیلم‌های نازک اکسید روی با استفاده از نمونه‌ها و تکنیک‌های مختلف روش سل-ژل

لیتر ایزو پروپیل دی هیدرات ($pr'OH$) حل شد. محلول حاصل پس از ۳۰ دقیقه هم زده شدن به صورت محلول شیری رنگ درآمد. سپس ۸ میلی لیتر مونو اتانول امین (MEA) [$NH_2C_4H_9OH$] به صورت قطره قطره به آن اضافه شد تا اینکه محلول شفاف به دست آمد. محلول به مدت ۲ ساعت و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس هم زده شد و سپس به منظور به دست 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 دومین نمونه (S_2)، ۴/۴ گرم ZAD در داخل ۱۰۰ میلی لیتر 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 به دست آمده، در حمام آبی و در دمای ۶۵ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت نگهداری شد. سپس به منظور به دست آوردن یک محلول شفاف و صاف، به مدت ۲ ساعت نیز در دمای اتاق نگهداری شد. نمونه دوم با استفاده از تکنیک غوطه وری لایه نشانی گردید.

یکسان و تکنیک تهیه متفاوتند (فروکشی و غوطه وری) انجام گرفته است. مقایسه سیستماتیک دیگر، بین سه نمونه (S_1 ، S_2 و S_3) صورت گرفته که این نمونه‌ها نیز دارای روش تهیه سل متفاوت و تکنیک یکسانی‌اند. به دلیل محدودیت تکنیک رسوب گذاری فروکشی، ما نتوانستیم فیلم پیوسته‌ای را با استفاده از روش‌های ۲ و ۴ به دست آوریم. در تکنیک فروکشی، به دلیل اینکه سل تهیه شده دارای عمر کمی است و خیلی زود خاصیت خود را از دست می‌دهد، چسبندگی مناسبی نداشته و امکان استفاده مجدد از آن برای سایر فروکشی‌ها بسیار کم است.

فیلم‌های نازک اکسید روی با استفاده از روش سل-ژل و رسوب گذاری بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای و به کارگیری تکنیک‌های فروکشی و غوطه وری تهیه شده‌اند. روش مختلف برای تهیه فیلم‌های نازک اکسید روی استفاده شده است (شکل ۱). در تمام این نمونه‌ها از زینک استات دی هیدرات (ZAD) [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] به عنوان پیش ماده استفاده شده است.

برای تهیه سل نمونه اول (S_1)، ۴/۹ گرم ZAD در ۱۵۰ میلی

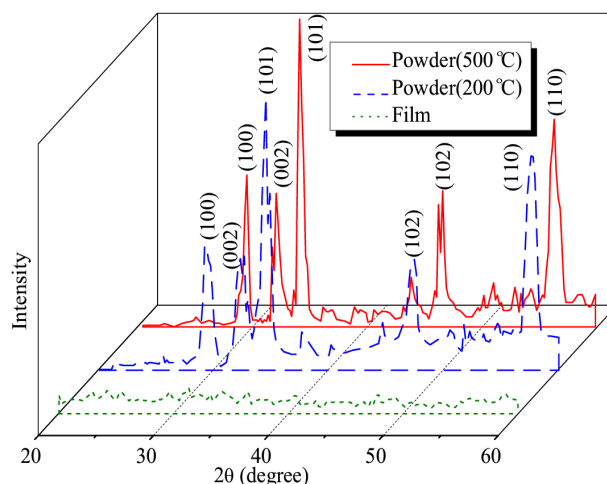
جدول ۱. مقادیر PH ، ضریب شکست (n)، ضریب خاموشی (k) (در طول موج ۵۵۰ نانومتر)، ضخامت (d) و انرژی گاف نواری (E_g) فیلم‌های نازک اکسید روی تهیه شده در نمونه‌ها و با تکنیک‌های متفاوت روش سل-ژل.

نمونه	تکنیک	PH	n	k	d (nm)	E_g (eV)	مورفولوژی
۱	فروکشی	۷/۱	۱/۵۸۲	۰/۰۱۴	۳۴۸	۳/۲۸	متخلخل
۲	غوطه وری	۶/۵	۱/۵۹۱	۰/۰۱۵	۳۱۲	۳/۱۱	زبر
۳	غوطه وری	۷/۱	۱/۶۰۸	۰/۰۲۲	۳۷۶	۳/۰۸	ریز شکاف
۴	غوطه وری	۶/۸	۱/۶۲۳	۰/۰۱۳	۳۵۸	۳/۲۷	صاف

تکنیک‌های فروکشی و غوطه وری در سرعت ۸ سانتی‌متر بر دقیقه انجام گرفت. فیلم‌های پوشش یافته، در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس و به مدت ۳۰ دقیقه خشک شده و سپس به منظور به‌دست آوردن ضخامتهای مورد نظر، این عملیات ۹ مرتبه تکرار شدند. در نهایت، فیلم‌های نازک در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس و در داخل کوره تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند. PH محلول‌ها توسط PH سنج مدل $G.Britan$

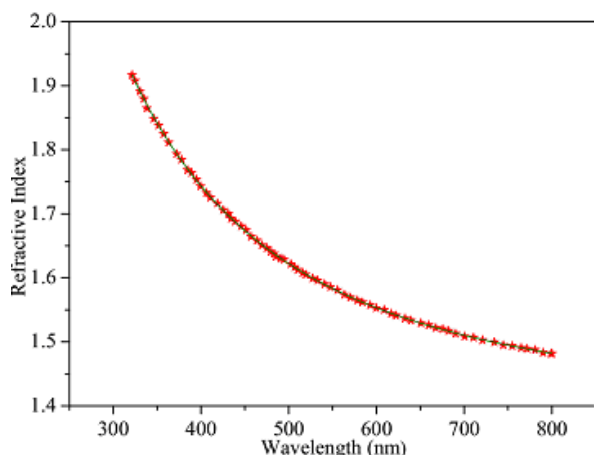
$Jenway-۳۵۰۵$ تعیین شده است. مشخصات ساختاری پودر و فیلم‌های نازک با استفاده از پراش سنج پرتو ایکس ($PHILIPS PW-۱۸۴۰$) با تابش $Cu K\alpha$ به‌دست آمده است. ریخت شناسی سطحی فیلم‌ها نیز با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی $PHILIPS XL۳۰$ بررسی شده‌اند. اندازه گیری‌های تراکسیل اپتیکی با به‌کارگیری اسپکتروفوتومتری نوری فرابنفش در محدوده طیفی ۲۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر در تابش طبیعی انجام شده است.

آنالیزهای XRD ی فیلم‌های نازک بازپخت شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس و پودرهای بازپخت شده در ۲۰۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس در شکل ۲ دیده می‌شوند. همان‌طور که دیده می‌شود فیلم‌های نازک اکسید روی دارای ساختار آمورفی هستند و هیچ قله‌ای در فاز کریستالی آنها دیده نمی‌شود. تمام نمونه‌هایی که تحت این شرایط تهیه شده‌اند نیز بدین صورت دارای ساختار آمورف هستند. نمونه‌های XRD ی پودرهای اکسید روی، پیک‌های پراشی را در جهت‌های مختلف نشان می‌دهند. پودرها عمدتاً چند کریستالی هستند و قله‌های (۱۰۰) ، (۰۰۲) ،



شکل ۲. نمونه‌های XRD ی فیلم‌های نازک اکسید روی و پودرهای آنها، بازپخت شده در دماهای مختلف.

سل نمونه سوم ($S_۳$) با همان روش تهیه نمونه اول به‌دست آمد ولی این بار از تکنیک غوطه وری برای تهیه فیلم نازک استفاده گردید. برای تهیه چهارمین نمونه ($S_۴$)، اولین روش تهیه 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 امین، ۴ میلی لیتر اتانول امین $[HNC_۲H_۴OH]_۲ (DEA)$ به عنوان پایدارساز استفاده شد. سپس تکنیک غوطه وری برای تهیه فیلم نازک مورد استفاده قرار گرفت. به دلیل غلظت پایین MEA و DEA و اسید اسیتیک به‌کاررفته برای تهیه سل، تغییرات اندکی در PH سل‌ها اندازه‌گیری شده است. این تغییرات در جدول ۱ آورده شده است. زیرلایه‌های شیشه‌ای 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 فیلم‌های نازک،



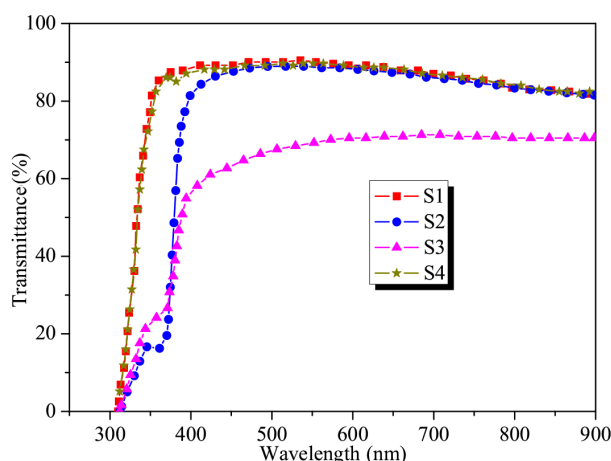
شکل ۴. تغییرات ضریب شکست با طول موج برای فیلم نازک اکسید روی، نمونه S_۱.

$$n(\lambda) = \left(A_n + \frac{B_n \lambda^2}{\lambda^2 - C_n} \right)^{-1}, \quad (2)$$

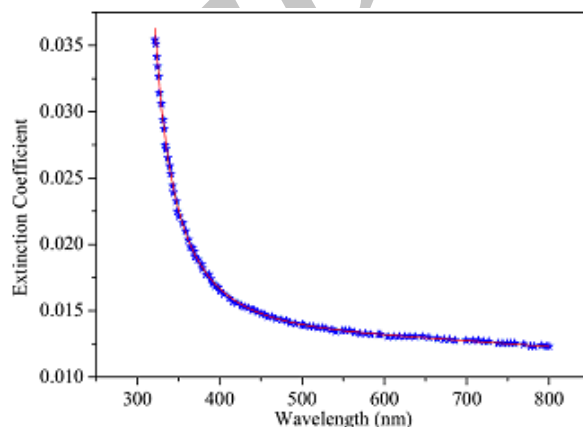
که در آنها A_n ، B_n ، C_n ، B_1 ، B_2 و B_3 ، پارامترهای برازشی اند.

ضریب شکست فیلم نازک تهیه شده به روش فروکشی (S_۱) به صورت تابعی از طول موج در شکل ۴ دیده می شود. همان گونه که دیده می شود، ضریب شکست فیلم با افزایش طول موج کاهش می یابد که این مطابق با رابطه سلمیر است.

شکل ۵، ضریب خاموشی فیلم نازک اکسید روی (نمونه S_۱) را بر حسب طول موج نشان می دهد. ضریب خاموشی فیلم نیز مطابقت بسیار خوبی با فرمول سلمیر در مورد ضریب خاموشی فیلم ها دارد. تراگسیل های اپتیکی مجاز مستقیم و غیر مستقیم، با برازش یک خط مستقیم در ناحیه طیفی جذب قوی و با به کارگیری مدل تائوک^۲ قابل ارزیابی است [۱۵]. براساس این قانون، وابستگی ضریب جذب به انرژی فوتونی با رابطه $\alpha_{hv} = (hv - E_g)^r$ داده می شود که در آن hv و E_g به ترتیب انرژی فوتون و گاف نواری اپتیکی می باشند. برای تراگسیل مستقیم، r برابر ۰/۵ و برای تراگسیل غیر مستقیم، برابر ۲ است. PH مربوط به سل اولیه و مقادیر محاسبه شده برای ضریب شکست، ضریب خاموشی (در طول موج ۵۵۰



شکل ۳. طیف تراگسیل اپتیکی فیلم های نازک اکسید روی، تهیه شده با روش ها و تکنیک های متفاوت.



شکل ۵. تغییرات ضریب خاموشی فیلم نازک اکسید روی (نمونه S_۱) بر حسب طول موج.

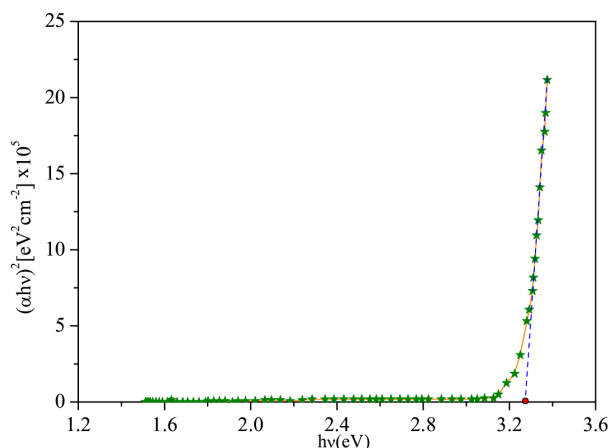
(۱۰۱)، (۱۰۲) و (۱۱۰) را می توان مشاهده کرد. شدت نسبی قله ها با افزایش دمای بازپخت افزایش می یابد.

ثوابت اپتیکی و ضخامت فیلم ها با استفاده از داده های تجربی و براساس طیف های تراگسیل اپتیکی تعیین شده اند [۱۴]. یک نظم خوب بین داده های تجربی و تئوریک در یک نمونه در شکل ۳ دیده می شود. ضرایب شکست و خاموشی اندازه گیری شده برای فیلم های نازک، با روابط سلمیر^۱ مطابقت دارد [۱۴]:

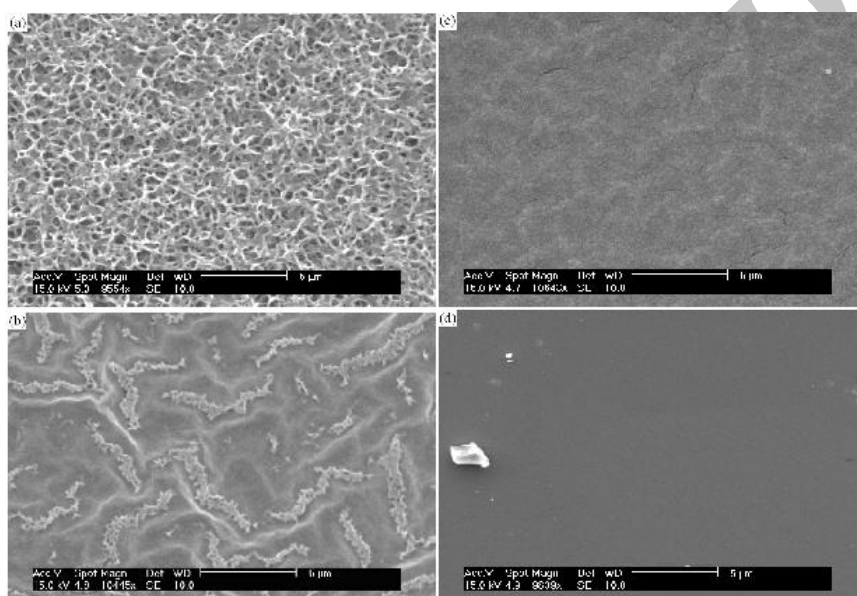
$$k(\lambda) = \left[n(\lambda)(B_1 \lambda) + \frac{B_2}{\lambda} + \frac{B_3}{\lambda^2} \right]^{-1}, \quad (1)$$

۲. Tauc

۱. Sellmeier



شکل ۶. ترسیم $(\alpha hv)^2$ برحسب hv برای تراگسیل اپتیکی مستقیم فیلم نازک اکسید روی (نمونه S1).



شکل ۷. تصاویر SEM فیلم‌های نازک اکسید روی تهیه شده در شرایط متفاوت (a, b, c, d به ترتیب برای نمونه های S_۱, S_۲, S_۳ و S_۴).

متفاوت را نشان می‌دهد. سطح نمونه S_۱، یک ساختار ناهموار و متخلخل را نشان می‌دهد. نمونه S_۲ نیز دارای ساختار متخلخل است ضمن اینکه ناهمواری و زبری سطح در آن بالاتر رفته است. برای نمونه S_۳، ساختار متخلخل و ناهموار از بین رفته و یک سطح صاف به همراه کمی ترک خوردگی ایجاد شده است. سطح نمونه S_۴ کاملاً صاف و همگن است و هیچ ترک و شکافی در آن دیده نمی‌شود.

در این تحقیق ما نتیجه گرفتیم که می‌توان فیلم‌های نازک اکسید

نانومتر، ضخامت فیلم‌ها و انرژی گاف نواری در جدول ۱ مشخص شده‌اند. تغییرات ثوابت اپتیکی با توجه به روش‌های تهیه فیلم‌ها می‌تواند بیانگر تغییرات مورفولوژیکی و ساختاری مونه‌ها باشد.

همان‌طور که در تصاویر SEM گرفته شده در شکل ۷ دیده می‌شود، ناهمواری سطحی باعث پراکندگی نور در سطح نمونه ۲ و در نتیجه افزایش ضریب شکست آن شده است. از طرف دیگر، ضخامت نمونه S_۳ بیشتر از سایر نمونه است و بنابراین ضریب خاموشی آن نیز بالاتر از سایر نمونه‌ها می‌باشد. شکل ۷ توپوگرافی سطحی فیلم‌های نازک رشد یافته در شرایط

نشانی بستگی دارد. ویژگی‌های اپتیکی فیلم‌های تهیه شده به تکنیک‌های به‌کار رفته برای تهیه فیلم و همچنین به روش تهیه سل وابسته است. تطابق بسیار خوبی میان خواص اپتیکی و ساختاری نمونه‌های تهیه شده در این تحقیق وجود دارد.

نویسندگان این مقاله سپاسگزاری خود را از جناب آقای پروفوسور زنجانچی به خاطر استفاده از دستگاه پراش سنخ پرتو ایکس و همچنین از کارکنان محترم بخش مواد سازمان انرژی اتمی کرج به‌واسطه استفاده از دستگاه SEM اعلام می‌دارند.

روی متخلخل را با استفاده از رویه‌های مناسب روش سل-ژل و تکنیک پوششی فروکشی به‌دست آورد. خواص اپتیکی و ساختاری فیلم‌های نازک تهیه شده، به شدت به شرایط تهیه آنها بستگی دارد. ساختار فیلم‌های نازک با تغییر روش تهیه سل و همچنین تکنیک لایه نشانی تغییر می‌کند. زمانی که از اتانول و اسید استیک به ترتیب به عنوان حلال و کاتالیزور استفاده می‌شود، سطح فیلم نایکنواخت و زیر به‌دست می‌آید. اگر از دی اتانول امین به جای مونو اتانول امین استفاده شود و تکنیک غوطه روی نیز به‌کار گرفته شود، سطح فیلم‌ها کاملاً یکنواخت و صاف به‌دست می‌آید. در این مطالعه، ساختار فیلم‌های نازک اکسید روی آمورف بوده و به روش تهیه سل و تکنیک لایه

12. F D Paraguay, W L Estrada, D R N Acosta, E Andrade, and M Miki-Yoshida, *Thin Solid Films*, **350** (1999) 192.
13. M N Kamalasanan, and S Chandra, *Thin Solid Films*, **288** (1996) 112.
14. D Poelman, and P Frederic Smet, *J. Phys. D, Appl. Phys.* **36** (2003) 1850.
15. J Tauc, R Grigorvici, and Y Yanca, *Phys. Status Solidi* **15** (1966) 627.
16. S A Studenikin, N Golego, and M Cocivera, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 4.
17. K Vanheusden, C H Seager, W L Warren, D R Tallant, and J A Voigt, *J. Appl. Phys.* **68** (1996) 403.
18. R B Wehrspohn, *Ordered Porous Nanostructures and Applications*, Springer Science+Business Media Inc., New York (2004) 59.
19. S A Studenikin, N Cocivera, and H Pascher, *J Lumin.* **91** (2000) 223.
20. L Znaidi, G J A A Soler Illia, S Benyahia, C Sanchez, and A V Kanaev, *Thin Solid Films*, **428** (2003) 257.

1. W Water, and S Yuan Chu, *Mater. Lett.* **55** (2002) 67.
2. Y Huang, M Liu, S Jiang, Y Zeng, C. Li, S. Liu, and D. Zhou, *Microelectron. Eng.* **66** (2003) 760.
3. H Sato, T Mianini, Y Tamura, S Takata, T Mouri and N Ogawa, *Thin Solid Films* **246** (1994) 86.
4. T L Chu and S S Chu, *J. Electron. Mater.* **19** (1990) 1003.
5. H Kobayashi, H Mori, and Y Ishida, *J. Appl. Phys.* **77** (1995) 1301.
6. M-S Wu, W-C Shih, and W-H Tsai, *J. Phys. D, Appl. Phys.* **31** (1998) 943.
7. K Nakamura, T Shoji, and K Hee-Bog, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2: Lett.* **39** (2000) 534.
8. A K Gyani, O F Z Khan, P O Brien, and D S Urch, *Thin Solid Films* **182** L1 (1989).
9. J Ma, F Ji, H-I Ma, and S-Y Li, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** (1995) 92.
10. S Nassem, M Iqbal and K Hussain, *Sol. Energy Mater. Mater.* **31** (1993) 155.
11. T Minami, H Sonohara, S Takata and H Sato, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2: Lett.* **33** (1994) 743.