تهیه و مشخصه‌یابی لایه نازک اکسیدروی با ناخالصی ایندیم به عنوان مولد جریان

ساناز علمداری[۱]، مرتضی قمصری ساسانی[۲]، بابک عفافی[۱]، محمدحسین مجلس‌آرا[۱،*]

۱. آزمایشگاه نانوفوتونیک، دانشکده فیزیک، دانشگاه خوارزمی، تهران
۲. پژوهشکده لیزر واپتیک، سازمان انرژی اتمی، تهران

چکیده

در این پژوهش به روش سل-ژل، سل‌های با غلظت بالای اکسیدروی، همراه با ناخالصی ایندیم با غلظت‌های بین ۱ تا ۳ درصد اتمی تهیه و سپس تغییرات پهنای گاف انرژی و خواص نوری آن‌ها مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. تمامی نمونه‌ها از شفافیت اپتیکی بیش از ۹۰ درصد در طول موج‌های بین ۴۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر برخوردارند. در ادامه لایه نازک IZO به روش لایه‌نشانی غوطه‌وری تهیه شد و خواص ترموالکتریکی آن توسط آزمایش اثر هال و سی‌بک مورد مشخصه‌یابی قرار گرفت. نتایج نشان دادند این لایه دارای خواص منحصر به فرد ترموالکتریکی است و می‌تواند گزینه‌ی مناسبی برای کاربردهای اپتوالکترونیکی، به عنوان مولد جریان باشد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه لایه‌ی نازک IZO سایز متوسط دانه را حدود ۴۰ نانومتر نشان داد.

کلمات کلیدی: سل-ژل، اکسیدروی با ناخالصی ایندیم، فیلم نانو ساختار، لایه‌نشانی غوطه وری، گاف انرژی

۱-مقدمه

اکسیدروی یک نیم‌رسانای ترکیبی با گاف نواری پهن حدود ۳/۴ الکترون ولت، ساختار کریستالی شش‌گوشه، دارای پایداری مکانیکی، واکنش‌پذیری حرارتی و شیمیایی بالا، نسبتاً ارزان و در دسترس بوده که در ساخت قطعات اپتوالکترونیکی در مقیاس نانو بسیار مورد توجه قرار گرفته است. خواص این نیم‌رسانا با افزودن ناخالصی می‌تواند به طرز چشمگیری تغییر یابد. اکسیدروی نوع n را می‌توان با عناصر گروه سوم، مانند آلومینیوم، گالیم و ایندیم آلایید، که باعث تغییر در خواص کلی اکسیدروی می‌شود. ایندیم عنصر سه ظرفیتی است که با وارد شدن به شبکه اکسیدروی می‌تواند غلظت حامل‌ها و درنتیجه خواص اپتیکی و الکتریکی آن را تغییر دهد. در این مورد ایندیم یک ناخالصی جذاب برای اکسیدروی نوع n است. چون دارای واکنش‌پذیری کم‌تر و مقاومت ویژه بزرگ‌تری برای اکسید شدن نسبت به عناصر هم گروه خود می‌باشد، در نتیجه منجر به شکل‌گیری فازهای جدید در داخل شبکه کریستالی اکسیدروی نخواهد شد. در این پژوهش، این ناخالصی به شبکه اکسید روی افزوده شد و رفتارهای الکترواپتیکی آن، مورد بررسی قرار گرفت. برای ساخت فیلم‌های نازک و نانوذرات اکسیدروی، روش‌های فیزیکی و شیمیایی بسیاری مانند اسپاترینگ [۱]، لایه نشانی باریکه مولکولی [۲]، اسپری [۳]، لیزر پالسی [۴] و سل ژل [۵] وجود دارد. روش سل ژل، به دلیل سادگی، ارزان بودن نسبی، عدم نیاز به تجهیزات خلأ و ساخت مواد با درجه خلوص بالا، بیش‌تر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶]. در این گزارش، سل‌های با غلظت بالای اکسید روی همراه با ناخالصی ایندیم به روش سل ژل تهیه و سپس تغییرات گاف انرژی و خواص نوری آن‌ها که غلظت ناخالصی ایندیم بین ۱ تا ۳ درصد اتمی تغییر یافته بود، مورد بحث و بررسی قرار گرفتند. لایه نازک IZO به روش لایه‌نشانی غوطه وری تهیه گردید و خواص ترموالکتریکی آن توسط آزمایش اثر هال و سی‌بک مورد مطالعه قرارگرفت.

تاریخ دریافت: ۹۳/۸/۵ | تاریخ پذیرش: ۹۳/۹/۱۹
*Correspondent Author Email: majlesara@gmail.com

Archive of SID
www.SID.ir

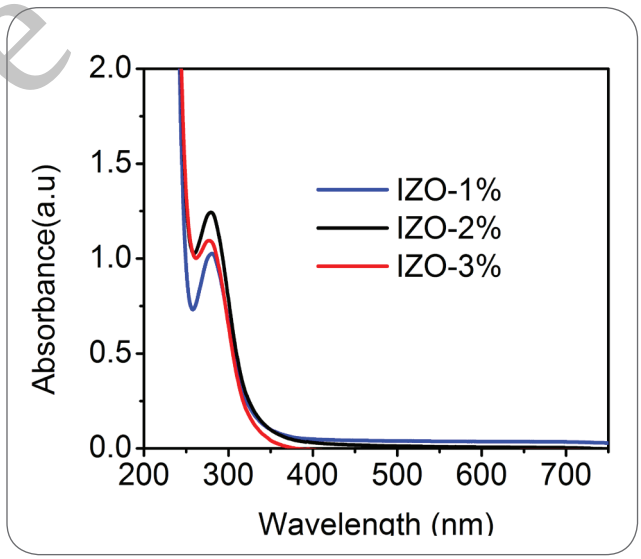
۲- روش تجربی

۸/۸ گرم استات روی دو آبه مرک آلمان با درجه خلوص ۹۹/۵ درصد به عنوان پیش‌ماده نمک فلزی، در ۲۰ میلی لیتر اتانول مطلق چینی به عنوان حلال و تری اتیل آمین (TEA) به عنوان سورفکتانت، به مدت ۳۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار گرفتند تا سل شفاف و پایدار ۲ مولاراکسیدروی حاصل شود. سپس ایندیم III کلراید سیگما به عنوان ناخالصی با درصدهای اتمی ۱ تا ۳ به محلول اضافه شد و به مدت ۲۰ دقیقه تحت همزدن قرار گرفت تا محلول‌های کاملاً شفاف ایندیم اکسیدروی با غلظت‌های مختلف ناخالصی به دست آید. محلول حاوی نانوذرات ایندیم اکسیدروی برای کامل شدن پیوندها به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگه‌داری شد و سپس لایه‌های نازک IZO با روش لایه‌نشانی غوطه وری تهیه شدند و ۲ ساعت در کوره با دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند.

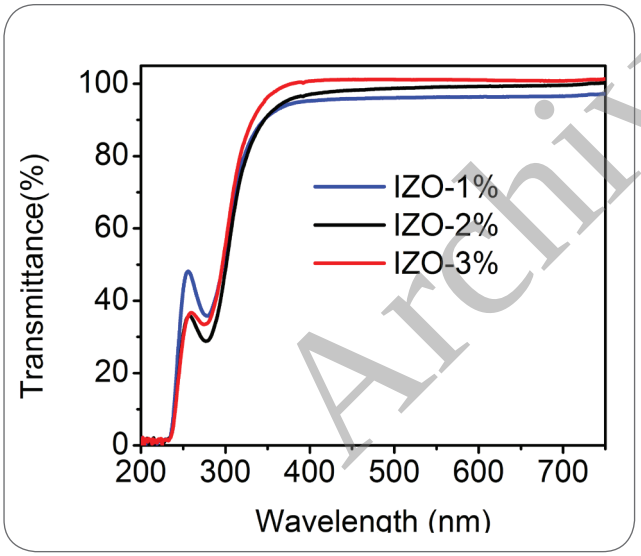
۳-نتایج و بحث

۳-۱- طیف جذبی و عبوری

طیف جذبی نمونه‌های IZO با غلظت ناخالصی‌های ۱ تا ۳ درصد اتمی در شکل (۱) نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در شکل مشخص است، با افزایش ناخالصی تا ۲ درصد شدت جذب نمونه‌ها در محدوده ۲۷۰-۲۶۰ نانومتری افزایش می‌یابد. در حالی که، ازغلظت ۲ درصد تا ۳ درصد، قله جذب کاهش می‌یابد. در شکل (۲) با بررسی طیف عبوری نمونه‌ها مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت، میزان عبوردهی بهبود یافته و تمامی نمونه‌ها در نواحی پرانرژی و خطرناک فرابنفش ۲۷۰-۲۶۰ نانومتر، جاذب انرژی و فیلترکننده آن، و در نواحی مرئی ۸۰۰-۴۰۰ نانومتر شفاف هستند، همچنین براساس مدل براس می‌توان ابعاد حدود ۵ نانومتر را برای نانوذرات اکسید روی در نظر گرفت.



شکل ۱: طیف جذبی نمونه‌های محلول IZO با درصد ناخالصی ۱ تا ۳ درصد



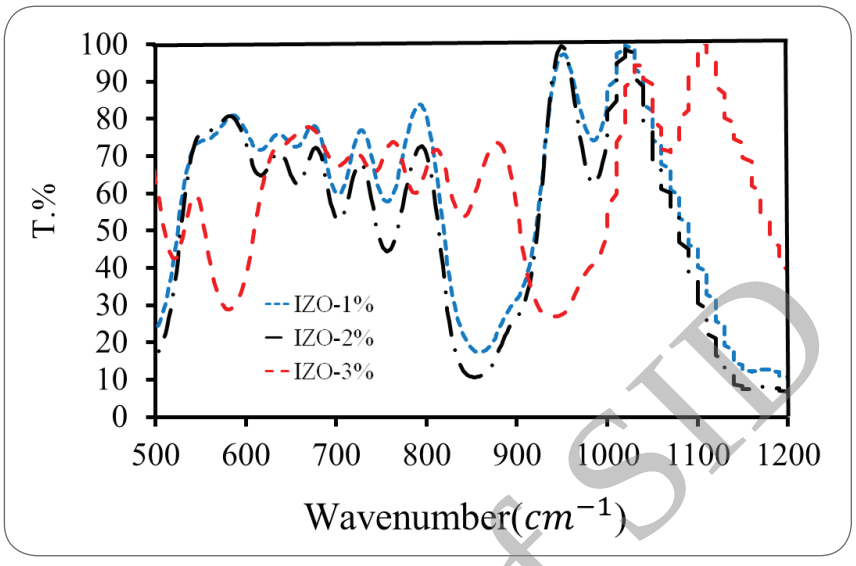
شکل ۲: طیف عبوری نمونه‌های محلول IZO

۳-۲- طیف FTIR

این تکنیک بر اساس اندازه‌گیری فرکانس ارتعاشی باندهای شیمیایی بین اتم‌ها کار می‌کند. طبق شکل (۳) پیک‌هایی در محدوده $792\ cm^{-1}$ وجود دارد که مربوط به پیوند بین ایندیم و اکسیژن بوده و برای نمونه‌ی ۲ درصد ناخالصی، کم‌ترین مقدار شدت این پیوند دیده می‌شود. هم‌چنین پیک‌های دیگر در نواحی $740-600\ cm^{-1}$ مربوط به پیوندهای Zn-O، بیانگر حضور این ترکیبات در

Archive of SID
www.SID.ir

نمونه می‌باشد. هم‌چنین حضور قله‌هایی در محدوده $1100\text{-}1300\ cm^{-1}$ مربوط به پیوندهای بین C-H و C-O و C-N ناشی از حضور حلال، پیش‌ماده و سورفکتانت در ترکیبات است که ما برای مقایسه، محدوده اصلی طیف، ۹۰۰- ۵۰۰ نانومتر را درنظرگرفته‌ایم [۷].



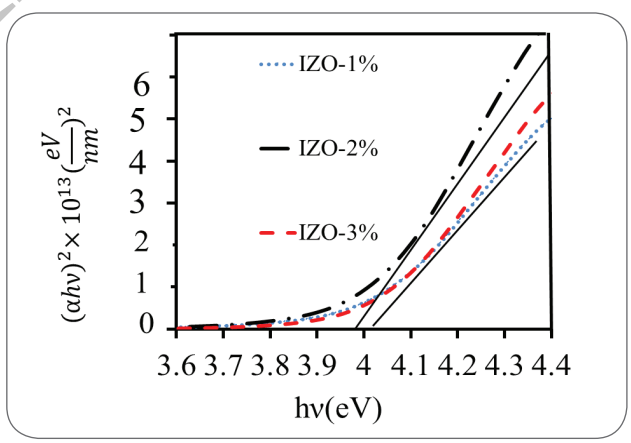
شکل ۳: طیف FTIR نمونه‌های محلول IZO.

۳-۳- محاسبه انرژی گاف

برای محاسبه انرژی پهنای باند می‌توان از رابطه (۱) استفاده کرد:

$$\alpha h\vartheta = A(E_g - h\vartheta)^n \qquad (۱)$$

در این رابطه α ضریب جذب، $h\vartheta$ انرژی فوتون فرودی، E_g انرژی گاف، A ثابت عددی و n=۲ برای گاف غیر مستقیم و n=۰/۵ برای گاف مستقیم میباشد. با استفاده از خط مماس بر منحنی تغییرات توان n اُم سمت چپ رابطه (۱) برحسب $h\vartheta$ و امتداد آن تا محور انرژی و قطع آن، میتوان باند گاف مربوط به هر سل با ناخالصی مربوطه را یافت (شکل ۴).



شکل ۴: نمودار گاف انرژی سل اکسیدروی با ناخالصی‌های ایندیم

Archive of SID
www.SID.ir

مطابق با شکل (۴)، مقدار باند گاف برای نمونه‌ی ۲ درصدی، کم‌ترین مقدار خود را دارا است. در واقع می‌توان گفت در این غلظت ناخالصی، مطابق با طیف FTIR شدت پیک پیوند بین In-O کم‌ترین مقدار را نسبت به سایر غلظت‌ها دارا بود که به راحتی با حامل‌های مجاور برهم کنش داده و دچار بازتوزیع الکترون‌ها و باز بهنجارش جهت کاهش دافعه کولنی می‌گردد و باند گاف در این غلظت کاهش می‌یابد که مطابق با اثر باریک شدن باند گاف است [۱۰-۸]. این اثر باعث شیفت قرمز در طیف جذبی نمونه می‌شود که در مقایسه با شکل (۱) کاملاً در توافق می‌باشد.

۳-۴- بررسی خواص ترموالکتریکی لایه نازک

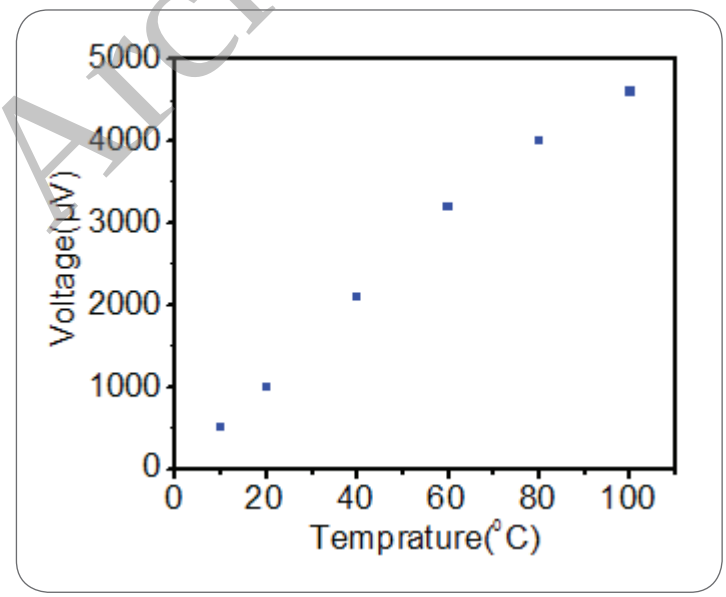
با مشخص شدن کوچک‌ترین باند گاف مربوط به نمونه‌ی ۲ درصد ناخالصی، از این سل برای تهیه لایه نازک استفاده شد. لایه نازک به روش غوطه‌وری تهیه شده است. آزمایش اثر هال بر روی این لایه نازک انجام شد که مقادیر آن در جدول ۱ گزارش شده است، تعداد حامل‌ها برای لایه نازک ۲ درصد ناخالصی $۱/۳۸ \times ۱۰^{۱۹}$ محاسبه گردید.

جدول ۱: مقادیر اندازه‌گیری شده اثر هال

$n(cm^{-1})$	$I(\mu A)$	$V(mV)$
$۱/۳۸ \times ۱۰^{۱۹}$	۰/۱۹	۰/۰۰۱

خواص گرمایی توسط آزمایش اثر سی‌بک بر روی لایه نازک ۲ درصد ناخالصی نیز مورد بررسی قرار گرفت. در اثر اعمال یک گرادیان دمایی دو سر لایه نازک، در اثر شارش حامل‌ها، نوعی جریان در نیم‌رسانا به وجود می‌آید که با اندازه‌گیری ولتاژ دو سر لایه و اختلاف دما، می‌توان ضریب سی‌بک α طبق معادله (۲) از طریق (شکل ۵) را به دست آورد که مقدار آن برابر $۴۶/۹۰ \frac{\mu V}{^{\circ}C}$ محاسبه شد [۱۱]. بنابراین نمونه‌ی لایه نازک ۲درصد ناخالصی ایندیم به عنوان یک نمونه‌ی خاص، می‌تواند گزینه‌ی مناسبی برای مولد جریان و ادوات اپتوالکترونیکی باشد.

$$V = \alpha \Delta T \qquad (۲)$$

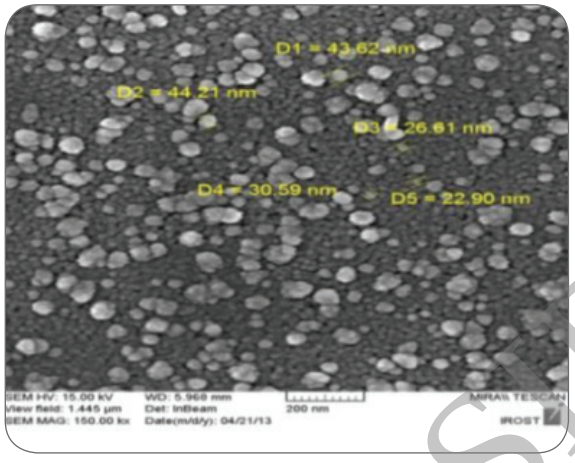


شکل ۵: نمودار ولتاژ بر حسب اختلاف دما برای لایهٔ نازک ۲ درصد ناخالصی

Archive of SID
www.SID.ir

۳-۵- تصویر SEM

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لایه نازک IZO، ۲ درصد ناخالصی در شکل (۶) به نمایش گذاشته شده است، ذرات کروی شکل هستند و از همگنی خوبی برخوردارند. اندازه متوسط دانه‌ها توسط تصاویر SEM حدود ۴۰ نانومتر اندازه‌گیری شده است.



شکل ۶: تصویر SEM لایهٔ نازک IZO

۴- نتیجه گیری

با افزایش غلظت ناخالصی، عبور اپتیکی نمونه‌های محلول در ناحیه‌ی مرئی افزایش یافت، تمامی نمونه‌ها در ناحیه‌ی پرانرژی فرابنفش به عنوان جاذب و فیلترکننده عمل کردند که بیش‌ترین مقدار لبه جذب برای نمونه‌ی ۲ درصد ناخالصی ایندیم به دست آمد که از لحاظ کاربردهای اپتیکی و محافظتی بسیار مناسب می‌باشد. مقدار گاف اپتیکی در نمونه‌ی ۲ درصد ناخالصی کاهش یافت که علت کاهش آن را میتوان به اثر باریک شدن باند گاف در اثر بازتوزیع و بازبهنجارش حامل‌ها در باند گاف، وکاهش شدت پیک‌های پیوند In-O، نسبت داد. در غلظت ۲ درصد ناخالصی ایندیم یک جابه‌جایی قرمز، و برای ۱ و ۳ درصد ناخالصی یک جابه‌جایی آبی در طیف‌ها به دلیل کاهش و افزایش پهنای باند گاف در اثر غلظت ناخالصی، مشاهده شد. طیف FTIR پیوندهای موجود در ترکیبات از جمله ایندیم و روی را شناسایی کرد. با بررسی اثر هال برای لایه نازک IZO، ۲ درصد ناخالصی، تعداد حامل‌ها $۱/۳۸ \times ۱۰^{۱۹}$ و ضریب سی‌بک $۴۶/۹۰ \frac{\mu V}{^{\circ}C}$ به دست آمد. با بررسی‌های انجام شده نمونه‌ی ۲ درصد ناخالصی IZO می‌تواند گزینه مناسبی برای انواع پوشش‌های محافظتی، مولد جریان از گرما و کاربردهای اپتوالکترونیکی باشد. سایز متوسط دانه‌ها از تصویر SEM نیز حدود ۴۰ نانومتر به دست آمد.

Archive of SID
www.SID.ir

مراجع

1. H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, H. Morkoç, Superlattices and Microstructures, 48 (2010) 458-484.

2. B. Szyszka, W. Dewald, S.K. Gurram, A. Pflug, C. Schulz, M. Siemers, V. Sittinger, S. Ulrich, Current Applied Physics, (2012)

3. P.A. Rodnyi, I.V. Khodyuk, Optics and Spectroscopy (English translation of Optikai Spektroskopiya), 111 (2011) 776-785.

4. X. Wang, X. Zeng, D. Huang, X. Zhang, Q. Li, J. Mater. Sci.: Mater. Elec., 23 (2012) 1580-1586.

5. M.S. Kim,J.Y. Leem, D.Y. Kim, S.O. Kim, Journal of the Korean Physical Society, 60 (2012) 1949-1952.

6. B. Efafi, M. Sasani Ghamsari, M.A. Aberoumand, M.H. Majles Ara, H. Hojati Rad, Mater. Lett. 111 (2013), 78–80

7. R.A. Abram, G.J. Rees, B.L.H. Wilson, Adv. Phys. 27 (1978), 799

8. E. F. Schubert, Troy, Physical Foundations of Solid State Devices New york Edition. (2009) P. 182

9. Y. Gu, I.L. Kuskovsky, M. Yin, S. O'Brien, G.F. Neumark, Appl. Phys. Lett. 85, (2004), 3833

10. I. Hamberg, C.G. Granqvist, Phys. Rev. B 30 (1984) 3240.

11. M. G. Ambia, M. N. Islam, M. Obaidul hakim, journal of materials science 27 (1992) 5169-5173.

Archive of SID

www.SID.ir