

تغییر خواص ساختاری و نوری نانولایه اکسید روی آرایش شده توسط منگنز با پارامترهای فیزیکی

محمد یونسی*، مهرانه نعمتی

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد آیت الله آملی، آمل، ایران

دریافت: 1397/05/02 ویرایش نهایی: 1398/02/20 پذیرش: 1398/04/16

چکیده

لایه‌های نازک اکسید روی خالص و آرایش یافته با ناخالصی منگنز به روش سل-ژل بر روی زیرلایه‌های شیشه تهیه شده و خواص فیزیکی آن در ضخامت‌ها و دماهای بازپخت مختلف همراه با اثر لایه‌ها بررسی شده است. با افزایش ضخامت، دمای بازپخت و افزایش لایه‌ها طیف تراگیل نمونه‌ها در طول موج‌های اندازه گیری شده کاهش می‌یابد. طیف XRD ساختار بلوری در دماهای بازپخت بالا شکل می‌گیرد و همچنین افزایش دمای بازپخت و لایه‌ها موجب کاهش گاف انرژی نانو فیلم‌ها می‌شود. این تغییرات بین 3/45 تا 3/84 الکترون ولت برای دمای بازپخت و بین 3/38 تا 3/41 الکترون ولت برای تغییرات لایه است. با افزایش ضخامت ثابت‌های اپتیکی نانولایه‌ها افزایش می‌یابند. افزایش دمای باز پخت و ضخامت نمونه‌ها، باعث افزایش کیفیت بلوری می‌شود که در نتیجه موجب افزایش ثابت‌های اپتیکی و گاف انرژی نانو لایه‌ها می‌شود. اثر 4 حلال مختلف به کار رفته در نمونه‌ها نیز مورد بررسی قرار گرفت. محاسبه گاف نواری نمونه تهیه شده با حلال متانول بزرگترین گاف انرژی و کوچکترین اندازه دانه را دارد. همچنین بالاترین درصد تراگیل نیز متعلق به همین حلال می‌باشد.

کلیدواژگان: اکسید روی، سل-ژل، نانو لایه، آرایش، ضخامت، دما

مقدمه

اکسید روی برابر با $a=2/4953$ و $c=5/2069$ آنگستروم با چگالی $5/605 \text{gcm}^{-3}$ است [2]. اکسید روی علاوه بر فاز ورتسایت دارای ساختار زینک بلند و سنگ نمک (Na Cl) نیز می‌باشد. بر طبق محاسبات تئوری ممکن است فاز چهارمی با ساختار مکعبی سزیم در دماهای خیلی بالا وجود داشته باشد ولی در عمل تجربه نشده است [3]. ساختار نوار الکترونی نیم‌رسانای اکسید روی توسط گروه‌های زیادی محاسبه شده است [4 و 5]. حداقل نوار رسانش و حداکثر نوار ظرفیت در نقطه گاما $k=0$ می‌گذرد و نشان می‌دهد اکسید روی نیم‌رسانایی

اکسید روی دارای خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی است از اینرو در صنعت کاربرد فراوان دارد. اکسید روی با انرژی گاف نواری $3/37 \text{ev}$ [1] و انرژی همبستگی اکسیتونی 60mev ، قابلیت رشد بر روی انواع زیرلایه‌ها و شفافیت بالا در محدوده نور مرئی را دارد. خواص پیزوالکتریک گزینه مناسبی برای کاربرد در ابزارهای اپتوالکترونیک و حسگرها می‌باشد. در فشار و دمای محدود اکسید روی به شکل ساختار بلوری ورتسایت می‌باشد. پارامتر شبکه سلول واحد

* نویسنده مسئول: myuonesi@gmail.com



استفاده از رابطه کوشی در لایه‌های نازک و تئوری چامپلیرون و همکاران محاسبه شده است [9].

نقش گرما

برای تهیه نانو فیلم‌های ZnO:Mn به روش سل-ژل، ابتدا در دمای اتاق، استات روی و منگنز را با نرخ اتمی $5\% \frac{[Mn]}{[Zn]}$ ، در محلول DME و MEA که $1 = \frac{[MEA]}{[Zn^{+2}]}$ است، حل می‌شود. محلول نهائی با

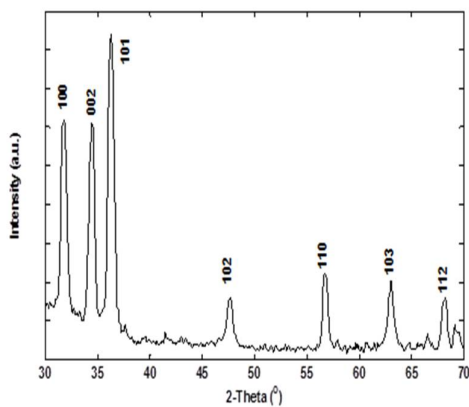
همزن مغناطیسی در دمای $70^{\circ}C$ به مدت یک ساعت هم زده می‌شود، که در نهایت یک محلول یکنواخت و شفاف حاصل می‌گردد. در دمای اتاق، بعد از 24 ساعت به روش غوطه ورسازی عمل لایه‌گذاری صورت می‌گیرد. ابتدا زیرلایه‌های شیشه‌ای در آب جوش همراه با مواد شوینده به مدت نیم ساعت جوشانده می‌شوند و سپس با آب خوب شسته شده و با الکل و استون در آلتراسونیک تمیز شده و سپس در جایگاه مربوطه به صورت عمودی گذاشته و با سرعت یک میلیمتر بر ثانیه زیرلایه را از سل خارج کرده و به مدت بیست دقیقه زیرلایه لایه‌نشانی شده را در کوره در دمای اولیه $200^{\circ}C$ حرارت می‌دهیم تا قسمتی از مواد آلی محلول در زیرلایه تبخیر شوند تا عمل خشک سازی اولیه صورت گیرد، و عمل لایه‌گذاری را پنج بار تکرار می‌کنیم. در نهایت نانو فیلم‌های تهیه شده را برای عملیات بازپخت نهائی در دمای 300، 400، 450 و 500 درجه سلسیوس در کوره در هوای آزاد به مدت یک و نیم ساعت حرارت می‌دهیم. نانو فیلم‌ها برای انجام آزمایشهای فیزیکی تا دمای اتاق به طور طبیعی سرد می‌شوند. ضخامت لایه‌ها در حدود 200 نانومتر به دست آمده است. PH متری محیطی نشان می‌دهد که محیط سل تقریباً قلیائی (7/5) با ویسکوزیته $3/3 \text{ mPa.s}$ است.

با گاف نواری مستقیم است. نیم‌رساناها به طور کلی غیر مغناطیسی هستند ولی با آرایش توسط فلزات واسطه خواص مغناطیسی از خود نشان می‌دهند. برای کاربرد نیم‌رسانا در ابزارهای اپتوالکترونیکی لازم است گاف نواری را با آلیشی از مواد دیگر تغییر داد. خواص فیزیکی اکسید روی به روش‌های رشد و زیرلایه استفاده شده بستگی دارد. روش‌های زیادی برای رشد وجود دارد مانند: اسپاترینگ [6]، تبخیر حرارتی، اسپری پایرولیز [7] و سل-ژل [8]. سل-ژل روش منحصر به فردی است که می‌توان برای لایه‌نشانی سطوح بزرگ و با اشکال پیچیده از آن استفاده نمود. ارزان بودن این روش نیز مزیت دیگر آن است. نوع بلور (فیلم نازک، پودر، سیم یا نقطه کوانتومی) و شرایط محیطی مانند دما، فشار، رطوبت و آلیش عواملی هستند که روی خصوصیات فیزیکی اکسید روی اثر می‌گذارند. در این بررسی، نانو فیلم‌های اکسید روی آلیش یافته با منگنز به روش سل-ژل بر روی زیرلایه شیشه‌ای تهیه شده و اثر عوامل محیطی شامل ضخامت، عملیات حرارتی و حلال روی خصوصیات فیزیکی آن مورد بررسی قرار گرفت.

مواد مصرفی برای روش سل-ژل عبارت است از: استات روی $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ برای منبع روی، استات منگنز $[Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O]$ برای منبع منگنز، مایع 2-میتا اکسیداتانول (DME) $[C_3H_8O_2]$ برای پایداری حلال، مایع مونو اتانول آمین (MEA) $[C_2H_7NO]$ استفاده شده است.

برای PH و ویسکوزیته محیط سل به ترتیب از PH متر مدل Jenway, 35.5 و NDJ-1 استفاده شده است. برای بررسی ساختار نانو فیلم‌ها از دستگاه XRD مدل Philips 1840 استفاده شد. طیف تراگیسل فیلم‌ها با استفاده از دستگاه طیف سنج مدل Cary 100 شرکت Varian به دست آمده و ثوابت اپتیکی نانوفیلم‌ها با

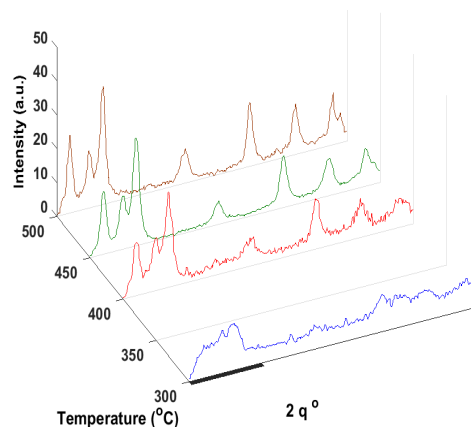
طبق قانون وگارد انتظار افزایش پارامتر شبکه در جهت محور C را داریم. به علت ویژگی‌های رشد بلور به روش سل-ژل، انتظار رشد دانه‌ها در جهت‌های مختلف (چند بلوری) را داریم. با مقایسه شدت قله‌ها می‌توان نتیجه گرفت که دانه‌ها ترجیحاً در جهت 101 رشد می‌یابند. شکل 2 طیف XRD نمونه پودری $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ را در دمای $800^{\circ}C$ نشان می‌دهد. این طیف بیانگر این واقعیت است که پهنای قله‌ها تا حدودی کاهش یافته است و در ضمن شدت آن به دلیل بهبود کیفیت ساختار بلوری نمونه‌ها افزایش یافته است که مطابق با نتایج دیگران است [19].



شکل 2. طیف XRD پودر $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ بازپخت شده در دمای $800^{\circ}C$ درجه سلسیوس.

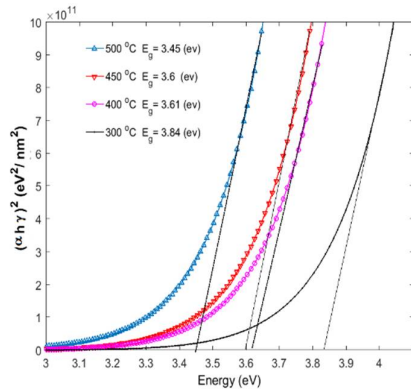
شکل 3 طیف نور تراگسیل نانوفیلم‌های $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ در دمای اتاق به‌ازای دماهای بازپخت مختلف را نشان می‌دهد. شکل توافق خوبی بین داده‌های تجربی و تئوری حاصل از روش چامبلیرون (PUMA) را نشان می‌دهد [9]. شفافیت هر یک از طیف‌ها در ناحیه مرئی حدود 80% است و با افزایش دمای بازپخت کاهش می‌یابد. با توجه به اینکه ساختار بلوری با افزایش دمای بازپخت بهبود می‌یابد این کاهش شفافیت احتمالاً به دلیل حضور اتم‌های منگنز در شبکه بلوری می‌باشد [10].

شکل 1 طیف XRD چهار نمونه $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ برحسب دمای بازپخت را نشان می‌دهد. همه نمونه‌ها در دمای خشک‌سازی $200^{\circ}C$ به مدت بیست دقیقه خشک شده و سپس در دمای 300، 400، 450 و $500^{\circ}C$ درجه سلسیوس به مدت یک و نیم ساعت بازپخت شدند. طیف XRD در دمای $300^{\circ}C$ نشان می‌دهد که نمونه شکل بلوری نداشته و حالت آمورفی غالب است ولی طیف XRD برای نمونه‌هایی که در دما 400، 450 و $500^{\circ}C$ درجه سلسیوس بازپخت شده‌اند مشابه این طیف برای نمونه بدون آرایش ZnO هستند و هر چه دمای بازپخت افزایش می‌یابد شکل بلوری منظم‌تر می‌شود زیرا در این دما همه مواد آلی در نمونه‌ها تبخیر شده و نمونه‌ها پکیده‌تر می‌شوند.

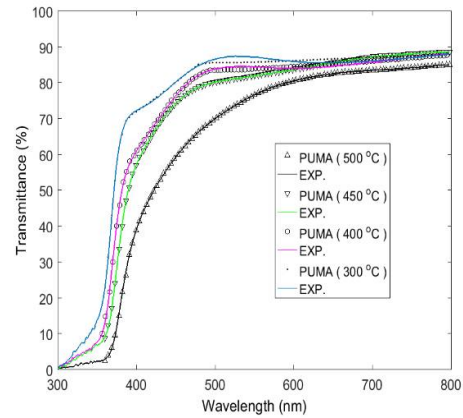


شکل 1. طیف XRD نمونه‌های $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ بازپخت شده در دماهای 300، 400، 450 و $500^{\circ}C$ درجه سلسیوس.

بررسی طیف‌های XRD نمونه‌ها نشان می‌دهد که آنها تک فاز بوده و دارای ساختار هگزاگونال (ورتسایت) می‌باشند. هیچ‌گونه فاز ثانوی مطابق با ساختارهای اکسید منگنز و خوشه‌های مربوطه در طیف‌ها دیده نمی‌شود. افزایش پهنای طیف‌های XRD در مقایسه با نمونه بدون آرایش احتمالاً به دلیل حضور پنج درصدی منگنز در نمونه‌ها است. زیرا شعاع یونی Zn^{2+} (0.74 Å) کوچکتر از شعاع یونی Mn^{2+} (0.83 Å) است و



شکل 4. گاف انرژی نانو فیلم‌ها را در دماهای بازپخت مختلف نشان می‌دهد.



شکل 3. نمودار طیف تراکسیل تجربی و تئوری.

تعیین ثابت‌های اپتیکی همچون ضریب شکست و ضریب میرائی در لایه‌های نازک مسئله بسیار مهمی است که می‌توان به‌روش تجربی یا به‌روش تئوری آنها را تعیین کرد. در اینجا به‌روش تئوری چامبلیرون و همکاران (PUMA) و با استفاده از برازش داده‌ها با رابطه کوشی تغییرات آنها را برحسب طول موج نور محاسبه کرده‌ایم. شکل 5 و 6 نمودار تغییرات ضریب شکست و ضریب میرائی برحسب طول موج را نشان می‌دهد. برای تمام نمونه‌ها ضریب شکست و ضریب میرائی در طول موج‌های بزرگتر از حدود 450 نانومتر کاهش یافته ولی در طول موج‌های کوچکتر از آن مقادیر بزرگی به‌خود می‌گیرند (لبه‌های جذب). این شکل‌ها همچنین نشان می‌دهند که دمای بازپخت با ضریب شکست و ضریب میرائی رابطه مستقیم دارد یعنی هر چه دمای بازپخت بیشتر (کمتر) شود ضریب شکست و ضریب میرائی بزرگتر (کوچکتر) می‌شود.

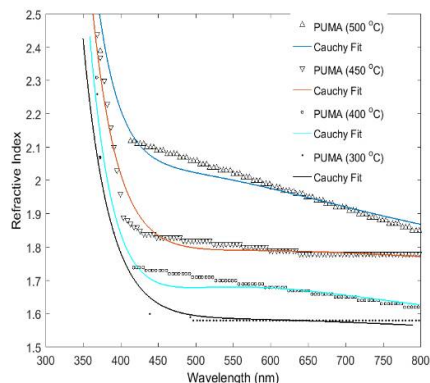
شکل 4 تغییرات $(\alpha hv)^2$ نمونه‌ها را برحسب انرژی نشان می‌دهد که α ضریب جذب و hv انرژی فوتون ورودی است. برای محاسبه گاف نواری مستقیم نمونه‌ها می‌توان از رابطه

$$(\alpha hv)^2 = (hv - E_g) \quad 1$$

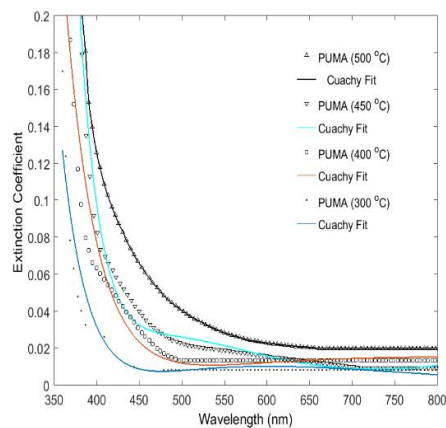
به‌روش برون‌یابی استفاده کرد. از نمودار می‌توان نتیجه گرفت که انرژی گاف $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ با تغییر دمای بازپخت بین 3/45 تا 3/84 الکترون‌ولت تغییر می‌کند. با افزایش دمای بازپخت گاف انرژی کاهش می‌یابد. چون گاف انرژی ساختار کپه‌ای MnO در حدود 4/2 eV است [10]. بنابراین انتظار می‌رود که با آرایش پنج درصدی منگنز در ZnO طبق قانون وگارد گاف انرژی افزایش یابد که شکل 4 این موضوع را به‌خوبی نشان می‌دهد [14].

نقش الکل

برای بررسی اثرات نوع الکل حلال بر روی خواص اکسید روی آلاینده با منگنز $Zn_{0.98}Mn_{0.02}O$ از چهار نوع الکل حلال، 2-متوکسی اتانول، 2-ایزوپروپانول، متانول و 1-بوتانول استفاده شده است. خواص شیمیایی و فیزیکی حلال‌ها در جدول 1 نشان داده شده است. محیط سل تقریباً قلیایی و مقدار آن با توجه به الکل حلال از 7/4 تا 7/83 تغییر می‌کند [11]. در این بررسی تغییرات و سکوزیته با تغییر حلال از 2/3 تا 4/8 متغیر است. برای تهیه نانو فیلم‌های مورد مطالعه، ابتدا در دمای اتاق، استات روی و منگنز با نرخ اتمی $Mn/Zn = 2\%$ ، در محلول حاوی حلال و پایدار ساز MEA با نسبت $[MEA]/Zn_{n+2} = 1$ حل می‌شوند. چهار محلول نهائی با همزن مغناطیسی به مدت یک ساعت در دمای $80^{\circ}C$ همزده شده‌اند تا در نهایت یک محلول یکنواخت حاصل گردد. برای جلوگیری از کاهش حجم حلال و پایدار ساز آن عمل رفلکس صورت گرفته است تا غلظت محلول تغییر نکند. لایه نشانی در دمای اتاق و بعد از 24 ساعت به روش غوطه ورسازی صورت گرفته است. زیرلایه‌های شیشه‌ای مورد استفاده برای عملیات لایه نشانی ابتدا در آب جوش همراه با مواد شوینده به مدت نیم ساعت جوشانده شده و پس از شستشوی مجدد با آب مقطر توسط ترکیب الکل و استون در حمام آلتراسونیک تا حد امکان تمیز گردیدند. سپس زیرلایه را در جایگاه مربوطه به صورت عمودی گذاشته و با سرعت یک میلی‌متر بر ثانیه آن را از سل خارج نموده‌ایم. نمونه لایه نشانی شده را سپس به مدت بیست دقیقه توسط یک کوره الکتریکی در دمای اولیه $200^{\circ}C$ حرارت داده‌ایم تا قسمتی از مواد آلی موجود در لایه تبخیر شده و عمل خشک سازی اولیه صورت پذیرد. عملیات لایه نشانی با روند اشاره شده پنج بار تکرار شد. در نهایت نانو فیلم‌های تهیه شده به منظور عملیات بازپخت نهائی، در



شکل 5. نمودار تغییرات ضریب شکست را بر حسب طول موج در دماهای بازپخت مختلف نشان می‌دهد.



شکل 6. نمودار تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج در دماهای بازپخت مختلف.

در این تحقیق نانوفیلم‌های $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ با استفاده از روش سل-ژل رشد داده شده‌اند. نتایج حاصل نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت طیف تراگسیل (شفافیت) و گاف انرژی نانوفیلم‌ها کاهش می‌یابد در حالی که ضریب شکست و ضریب میرایی افزایش می‌یابد. طیف XRD در حالت نانوفیلم و در حالت پودری نمایانگر این واقعیت است که افزایش دمای بازپخت باعث بهبود ساختار بلوری می‌شود که احتمالاً دلیل کاهش چگالی در رفتگی‌ها می‌باشد [12].

دمای 500 درجه سلسیوس به مدت یک و نیم ساعت حرارت داده شده‌اند.

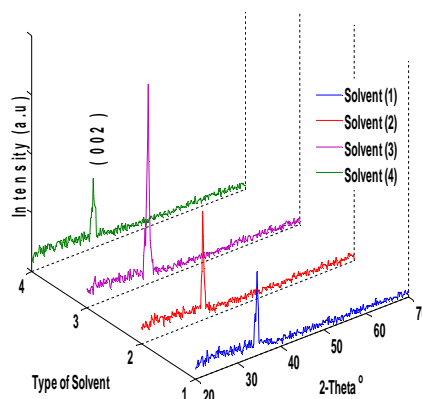
جدول 1. پارامترهای فیزیکی و شیمیایی الکل‌های استفاده شده در دمای 20 درجه سلسیوس.

| نوع | نوع الکل | فرمول شیمیایی | جرم مولی (g/mol) | شکل ظاهری | چگالی (g/cm ³) | نقطه ذوب (°C) | ضریب شکست | PH حلال |
|-----|------------------|--|------------------|------------------|----------------------------|---------------|-----------|---------|
| 1 | 2-methoxyethanol | C ₃ H ₈ O ₂ | 76,10 | مایع شفاف بی رنگ | 0,965 | 125 | 1,402 | 7 |
| 2 | Isopropanol | C ₃ H ₈ O | 60,10 | | 0,786 | 82,3 | 1,3776 | 7 |
| 3 | Methanol | CH ₃ OH | 32,04 | | 0,7918 | 64/7 | 1,328 | 7 |
| 4 | 1-Butanol | C ₄ H ₁₀ O | 174,12 | | 0,8098 | 117,73 | 1,339 | 7 |

آن دیده نمی‌شود. همانطور که از جدول 2 دیده می‌شود تغییر نوع حلال، پهنای قله (FWHM) نمونه‌ها را تغییر می‌دهد که در نتیجه روی اندازه دانه‌ها و کیفیت نمونه‌ها تأثیر مستقیم می‌گذارد. پارامتر شبکه C افزایش می‌یابد که دلیل آن ممکن است تفاوت در شعاع یونی باعث ایجاد کرنش در سلول واحد ZnO شده و احتمال دارد ساختار آن را در بعضی جهات تغییر دهد. عمل واهلش ابعاد که بلور برای تنش زدایی انجام می‌دهد، باعث تغییر پارامتر شبکه در جهت C می‌شود و این پارامتر را افزایش می‌دهد [12].

همانطور که در جدول نشان داده شده است، حلال‌ها روی اندازه دانه‌ها نیز تأثیر می‌گذارند. کوچکترین دانه‌ها مربوط به نمونه با حلال متانول می‌باشند. از این خصوصیت می‌توان در حسگرهای گازی اکسید روی بهره جست [13 و 14].

شکل 7 طیف XRD همه نمونه‌های بازیخت شده در دمای اتاق را نشان می‌دهد.



شکل 7. طیف XRD همه نمونه‌ها.

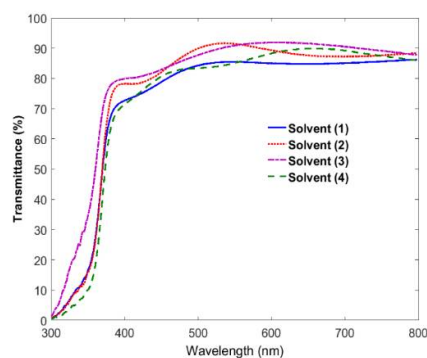
مشخصات ساختاری نمونه‌ها در جدول 2 آورده شده است. الگوی پراش نشان می‌دهد همه نمونه‌ها فقط در جهت (002) ساختار بلوری تشکیل داده‌اند. تمام فیلم‌ها هگزاگونال است و هیچ گونه فاز ثانویه ناشی از تشکیل ساختار خوشه‌ای منگنز یا اکسیدهای

جدول 2. ویژگی‌های ساختاری XRD همه نمونه‌ها.

| نوع الکل | ثابت شبکه (\AA) | | | | FWHM $^{\circ}$ | موقعیت قله‌ها (2 θ) | اندازه دانه‌ها (nm) |
|----------|----------------------------|---------|--------|---------|-----------------|-----------------------------------|------------------------|
| | a=b | | C | | | | |
| | حجمی | این کار | حجمی | این کار | | | |
| 1 | 3,2495 | 3,24900 | 5,2069 | 5,20800 | 0,283 | 34,561 | 31,320 |
| 2 | | | | | 0,305 | 34,474 | 28,7868 |
| 3 | | | | | 0,441 | 34,476 | 19,9093 |
| 4 | | | | | 0,171 | 34,436 | 51,3396 |

ماکزیمم 90 درصد می‌باشد. طیف تراگسیل نمونه‌های بازپخت شده شکل 9 در مقایسه با شکل 8 کاهش اندکی را نشان می‌دهد اما هنوز نمونه تهیه شده با حلال 3 دارای طیف تراگسیل بالاتری نسبت به همه نمونه‌ها می‌باشد. در برخورد نور به نیم‌رسانا سه پدیده جذب، انتقال و انعکاس روی می‌دهد. در انعکاس از یک فیلم نازک، نور نه تنها از سطح خارجی منعکس می‌شود بلکه از فصل مشترک‌ها نیز انعکاس می‌یابد. ضریب شکست اکسید روی خیلی بیشتر از ضریب شکست هوا و شیشه است، بنابراین انعکاس کلی از فصل مشترک‌ها نیز اتفاق می‌افتد. این اثر علاوه بر کاهش طیف تراگسیل، به علت اختلاف فاز ایجاد شده منجر به تشکیل یک الگوی تداخلی نیز می‌گردد. افت و خیزهای ضعیف مشاهده شده در شکل 2 ناشی از این اثر می‌باشد. در لایه‌های بازپخت شده این افت و خیزها در طیف تراگسیل کاهش می‌یابند که احتمالاً ناشی از اثرات بازپخت روی کیفیت فصل مشترک‌هاست [12].

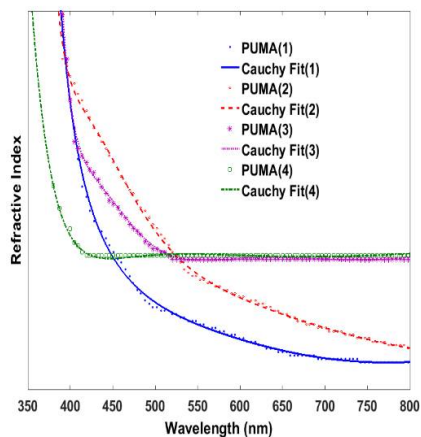
طیف تراگسیل ثبت شده نمونه‌ها در دمای اتاق در دو دمای خشک سازی 200°C و دمای بازپخت 500°C در شکل 8 و 9 نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در ناحیه مرئی همه نمونه‌ها شفاف هستند و لبه جذب حدود 300 نانومتر است. طیف تراگسیل نمونه‌های بازپخت شده در ناحیه مرئی تا طول موج حدود 400 نانومتر افزایش یافته و سپس تقریباً ثابت می‌شود ولی در ناحیه فرابنش طیف بعضی نمونه‌ها مقدار کمی کاهش می‌یابد.



شکل 8. طیف تراگسیل ثبت شده نمونه‌ها در دمای اتاق در دمای خشک سازی 200°C .

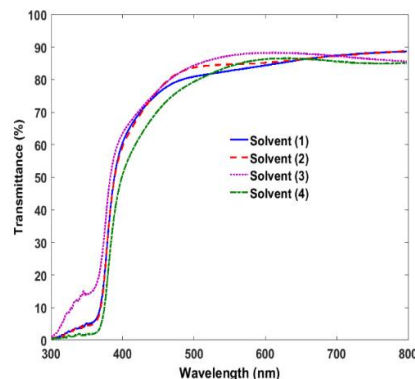
درصد طیف تراگسیل نمونه تهیه شده با حلال 3 برای تمام طول موج‌ها بالاتر از سایر نمونه‌هاست و دارای

ثابت‌های اپتیکی با استفاده از روابط پوما محاسبه شده سپس با روابط کوشی برازش شده‌اند. وابستگی ضریب شکست نمونه‌ها به طول‌موج در شکل 11 نشان داده شده است. ضریب شکست نمونه 4 به‌طور سریع با افزایش طول‌موج، کاهش می‌یابد و سپس تقریباً در طول‌موج 400 نانومتر ثابت می‌ماند. ضریب شکست نمونه‌های 3 و 4 با وجود داشتن رفتار اولیه متفاوت در طول‌موج‌های بیشتر از 500 نانومتر تقریباً رفتار مشابهی دارند. نمونه‌های 1 و 2 با افزایش طول‌موج، کاهش پیدا می‌کنند.



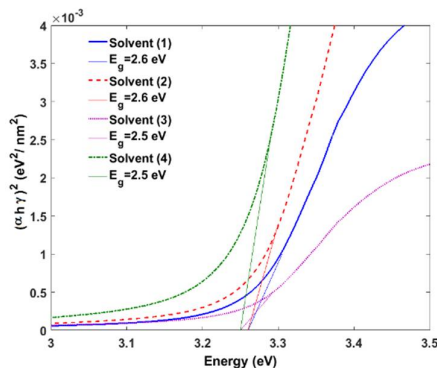
شکل 11. تغییرات ضریب شکست برای نمونه‌ها برحسب طول موج با استفاده از حلال‌های مختلف.

ضریب خاموشی در شکل 12 نشان داده شده است. ضریب خاموشی نمونه‌های 1 و 2 برای طول‌موج‌های کمتر از 450 نانومتر شدیداً وابسته به طول‌موج‌های ورودی است اما بعد از آن تقریباً ثابت است. ضریب خاموشی نمونه‌های 3 و 4 برای طول‌موج‌های کمتر از حدود 600 نانومتر وابسته به طول‌موج است ولی برای طول‌موج‌های بلندتر نه تنها ثابت است بلکه همچنین از نمونه‌های 1 و 2 کمتر می‌باشد. خواص اپتیکی نمونه‌های 1 و 2 تقریباً یکسان و مستقل از نوع حلال می‌باشد [13].



شکل 9. طیف تراکسیل ثبت شده در دمای اتاق در دمای بازپخت 500°C.

گاف انرژی با استفاده از رابطه 1 محاسبه شده است شکل 10، $(ah\nu)^2$ برحسب انرژی نور فرودی را برای نمونه‌های بازپخت شده نشان می‌دهد. طبق نتایج به‌دست آمده نمونه تهیه شده با حلال 3 (متانول) دارای بزرگترین انرژی گاف (3/2648) eV و نمونه تهیه شده با حلال 4 کوچکترین مقدار انرژی گاف برابر 3/2194 eV می‌باشند [15]. آزمایشات نشان می‌دهند انرژی گاف با اندازه دانه‌ها رابطه عکس دارد. دمای خشک سازی و دمای بازپخت اثرات مهمی بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک ZnO:Mn و اندازه دانه‌ها دارند [14-16] بازپخت در دمای 500 درجه سلسیوس، باعث تبخیر مواد آلی شده و در نتیجه موجب تشکیل ساختار بلوری ZnO می‌شود.



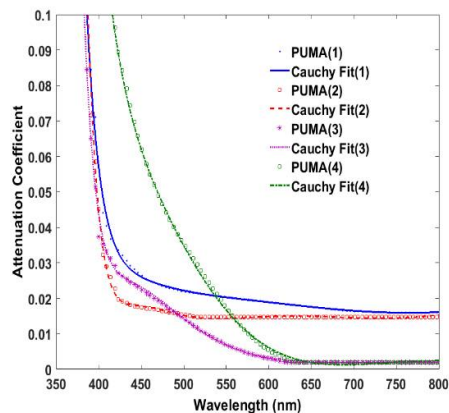
شکل 10. گاف نواری مستقیم نمونه‌های باز پخت شده برای حلال‌های مختلف.

و نوری این نمونه‌ها توسط اشعه X و طیف تراگسیل اندازه‌گیری شده است. ثوابت نوری با استفاده از روابط چامبلیرون و برازش آن با روابط کوشی برای لایه‌های نازک محاسبه گردید. این نتایج نشان می‌دهد نمونه‌ای که با حلال 3 تهیه شده است دارای طیف تراگسیل بالاتری در همه بازه‌های طول‌موج می‌باشد و حداکثر طیف تراگسیل آن در حدود 90 درصد است. طیف گسیلی همه نمونه‌ها در حدود ده درصد به‌نوع حلال وابسته است. نتایج محاسبه گاف نواری نشان داد که نمونه‌های آماده شده با حلال 4-1 تقریباً گاف انرژی یکسانی 3.6eV (3/5) دارند و با تغییر نوع حلال یک اختلاف در حدود 100meV در انرژی گاف ایجاد می‌شود [11].

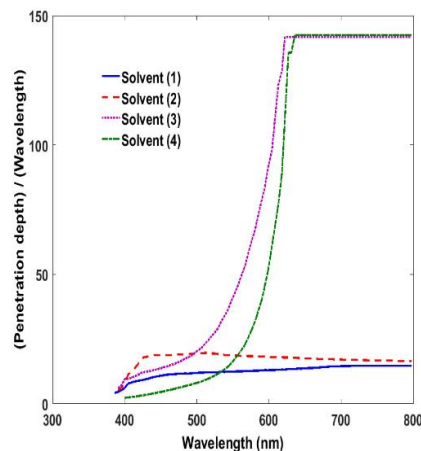
نقش لایه

نمونه‌های ZnO:Mn مطالعه شده در این مقاله به‌روش سل-ژل رشد داده شده‌اند. در این روش برای تهیه نانو فیلم‌های مورد نظر ابتدا در دمای اتاق، استات روی و منگنز را با نرخ اتمی $3\% \frac{[\text{Mn}]}{[\text{Zn}]}$ ، در محلول DME و MEA با نسبت $\frac{[\text{MEA}]}{[\text{Zn}^{+2}]} = 1$ حل نمودیم.

محلول نهائی با همزن مغناطیسی در دمای 80°C به‌مدت یک ساعت همزده می‌شود، که در نهایت یک محلول یکنواخت و شفاف حاصل می‌گردد. در دمای اتاق، بعد از 24 ساعت به‌روش غوطه‌ورسازی عمل لایه‌گذاری صورت می‌گیرد. پس از انجام عملیات تمیز کاری زیر لایه‌های شیشه‌ای، آنها را در جایگاه مربوطه به‌صورت عمودی قرار داده و سپس با سرعت یک میلی‌متر بر ثانیه زیرلایه را از سل خارج کرده و به‌مدت بیست دقیقه آن را در یک کوره با دمای اولیه 200°C حرارت می‌دهیم تا قسمتی از مواد آلی محلول در زیرلایه تبخیر شوند. بدین ترتیب عمل خشک‌سازی اولیه صورت می‌گیرد. عملیات لایه‌گذاری را برای دو



شکل 12. تغییرات ضریب خاموشی برای نمونه‌ها برحسب طول‌موج با استفاده از حلال‌های مختلف.

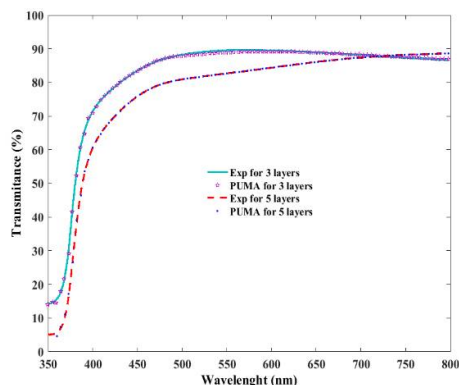


شکل 13. عمق نفوذ برحسب طول موج فرودی برای نمونه‌ها.

در شکل 13 عمق نفوذ نمونه‌ها برحسب طول موج نور فرودی نشان داده شده است. عمق نفوذ همه نمونه‌ها در نزدیکی لبه جذب تقریباً صفر است زیرا نور فرودی در این طول موج‌ها جذب می‌شود. عمق نفوذ نمونه‌های 1-4 برای طول‌موج‌های بلند تقریباً یکسان است ولی برای طول‌موج‌های کمتر از تقریباً 600nm اختلاف قابل توجهی وجود دارد.

بنابراین در این کار با استفاده از روش سل‌ژل و با انتخاب حلال‌های مختلف، 2- میتوکسی اتانول، 1- ایزوپروپانول، متانول و 1- بوتان، لایه‌های نازک $\text{Zn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}$ رشد داده شده‌اند. خواص ساختاری

طیف نور تراگسیل در دمای اتاق برای نمونه‌های رشد داده شده، به‌ازای دما خشک‌سازی نهائی 500°C ، در شکل 15 نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل‌ها دیده می‌شود تغییر شفافیت به‌دلیل اثر افزایش ضخامت ممکن است به‌این دلیل باشد که سطوح لایه‌نشانی در این وضعیت با هم موازی نبوده و به‌دلیل انعکاس‌های داخلی و تشکیل نوارهای تداخلی شفافیت کاهش یابد. به‌علت تشکیل ساختار بلوری در دمای بازپخت 500°C و نیز تبخیر بیشتر مواد آلی انتظار داریم شفافیت اندکی کاهش یابد. مقایسه شکل‌های 14 و 15 این امر را نشان می‌دهد. تراگسیل کلی نمونه‌های تهیه شده در دمای 500°C در طول‌موج‌های پایین‌تر از حدود 450 نانومتر کاهش می‌یابد. اما طیف تراگسیل آن به‌ازای طول موج‌های بالاتر از حدود 700 نانومتر به‌طور محسوسی افزایش می‌یابد که بررسی علت آن نیازمند مطالعات بیشتری است. با استفاده از روش چامبلیرون و همکاران [9] طیف تراگسیل نمونه‌ها برحسب طول موج را محاسبه که نتایج آن را در شکل 15 رسم شده است که توافق خوبی با داده‌های تجربی دارد.

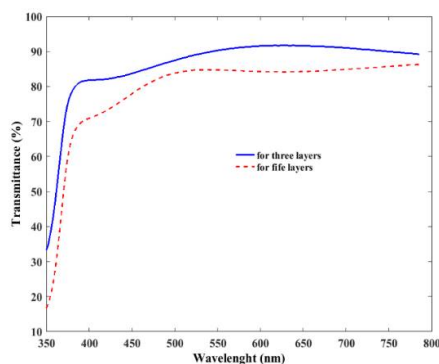


شکل 15. نمودار طیف تراگسیل تجربی و تئوری نمونه‌ها در دمای خشک‌سازی نهائی 500°C .

شکل 16 تغییرات $(ahv)^2$ نمونه‌ها در دمای خشک‌سازی نهائی 500°C را برحسب انرژی نشان می‌دهد که α ضریب جذب و $h\nu$ انرژی فوتون ورودی است.

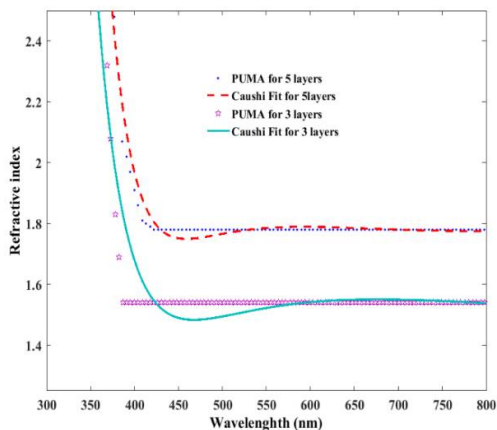
نمونه یکی با سه بار و دیگری با پنج بار تکرار انجام دادیم. در نهایت نانو فیلم‌های تهیه شده را برای عملیات بازپخت نهائی در دمای 500°C درجه سلسیوس در کوره در هوای آزاد به‌مدت یک و نیم ساعت حرارت دادیم. سپس نانو فیلم‌ها را برای انجام آزمایش‌های فیزیکی تا دمای اتاق به‌طور طبیعی سرد کردیم. PH متری محیطی نشان می‌دهد که محیط سلی تقریباً قلیائی (7/6) با ویسکوزیته $3/1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ است.

شکل 14 طیف نور تراگسیل نانو فیلم‌های سه و پنج لایه $\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}$ را در دمای اتاق به‌ازای دمای خشک‌سازی اولیه 200°C نشان می‌دهد. این شکل به‌خوبی نشان می‌دهد طیف تراگسیل مربوط به‌لایه با ضخامت بزرگتر کاهش بیشتری می‌یابد. دلیل این کاهش می‌تواند به‌دلیل افزایش ضخامت نور عبوری از ماده و در نتیجه برهم‌کنش بیشتر با آن باشد. این برهم‌کنش به‌شکل پراکندگی از اتمها یا حامل‌های بار(الکترون/حفره)، انعکاس و جذب ظاهر شده و شدت نور ورودی را کاهش می‌دهد و انتظار کاهش طیف تراگسیل را داریم. فاکتور دیگری که باعث کاهش طیف می‌شود حضور ناخالصی Mn است. آزمایشات ما نشان می‌دهد که هرچه در صد منگنز بیشتر باشد به‌علت کدر شدن نمونه‌ها طیف تراگسیل کاهش می‌یابد. [11].

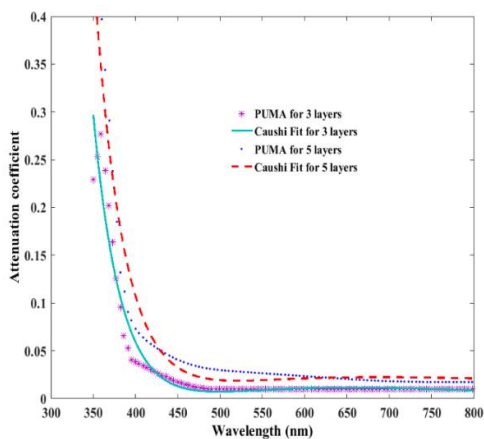


شکل 14. نمودار طیف تراگسیل تجربی در دمای خشک‌سازی اولیه 200°C .

دلیل باشد که برهم‌کنش نور با الکترون‌ها و اتم‌های ماده بیشتر (کمتر) می‌شود [11].



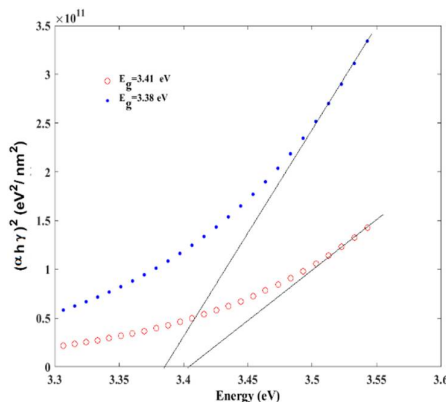
شکل 17. نمودار تغییرات ضریب شکست تئوری و برازشی نانو فیلم‌های بازپخت شده $Zn_{0.97}Mn_{0.03}O$ برای نمونه‌هایی با سه و پنج لایه.



شکل 18. نمودار تغییرات ضریب خاموشی تئوری و برازشی نانو فیلم‌های بازپخت شده $Zn_{0.97}Mn_{0.03}O$ برای نمونه‌هایی با سه و پنج لایه.

در این تحقیق دو نوع نانو فیلم $ZnO:Mn$ ، با ضخامت‌های مختلف در دماهای باز پخت $200^{\circ}C$ و $500^{\circ}C$ ، به‌روش سل-ژل به‌طور موفقیت‌آمیزی رشد داده شده‌اند. طیف تراگسیل نمونه‌ها اندازه‌گیری شدند. با استفاده از طیفسنجی اپتیکی و روابط چامبلیرون، ثوابت اپتیکی را محاسبه کردیم. از مجموعه کارهای انجام شده به‌روش تجربی و تئوری می‌توان نتیجه

برای محاسبه گاف نواری مستقیم نمونه‌ها می‌توان از رابطه 1 به‌روش برون‌یابی استفاده کرد. از نمودار می‌توان نتیجه گرفت که انرژی گاف $Zn_{0.97}Mn_{0.03}O$ با تغییرات ضخامت از مقدار $3/38$ الکترون ولت به مقدار $3/41$ الکترون ولت تغییر می‌کند. با افزایش ضخامت گاف انرژی افزایش می‌یابد. چون گاف انرژی ساختار کپه‌ای MnO در حدود $4/2eV$ است [6]، بنابراین انتظار می‌رود که با آرایش منگنز در ZnO طبق قانون وگارد گاف انرژی افزایش یابد که این تغییرات برای هر دو نمونه یکسان است. هرچه ضخامت نمونه‌ها کم (زیاد) باشد پتانسیل در رفتگی ناشی از کرنش و فشار بر روی اتم‌ها زیاد (کم) بوده که نتیجه آن به‌شکل کاهش (افزایش) انرژی گاف نواری ماده ظاهر می‌شود.



شکل 16. محاسبه انرژی گاف نانوفیلم‌ها $Zn_{0.97}Mn_{0.03}O$ در دمای خشک سازی نهایی $500^{\circ}C$.

شکل‌های 17 و 18 تغییرات ضریب شکست و ضریب خاموشی برحسب طول‌موج نمونه‌های سه و پنج‌لایه‌ای را نشان می‌دهند. در هر دو نمونه ضریب شکست و ضریب خاموشی در طول‌موج‌های بزرگتر از 450 نانومتر ابتدا مقداری کاهش و سپس تقریباً ثابت است ولی در طول موج‌های کوچکتر از آن مقادیر بزرگی به‌خود می‌گیرند. مطابق این نمودارها هر چه ضخامت نانوفیلم‌ها بیشتر (کمتر) شود ضریب شکست و ضریب خاموشی بزرگتر (کوچکتر) می‌شود که می‌تواند به‌این

لازم می دانم که از آقایان دکتر قدسی، قاضی و ایزدی به خاطر نظرات و مساعدت های علمی، همچنین از مسئول آزمایشگاه رشد بلور دانشگاه صنعتی شاهرود جناب آقای رضا مسکنی به خاطر ثبت سفارش و تهیه مواد مورد نیاز و از جناب آقای آرش پاکدل به خاطر همکاری در رشد و تهیه نمونه ها کمال قدردانی و تشکر را داریم.

مرجع ها

[1] ع.م. قلمبر دزفولی، ح. گودرزی، ز. صیدالی لیر، ساخت نانومیله های هسته/پوسته ZnO/ZnS به روش آبی-حرارتی و بررسی خواص ساختاری و نوری آنها، *مجله پژوهش سیستم های بس ذره ای* 8 (1397)، 181-171.

[1] A.M. Ghalambor Dezfouli, H. Goudarzi, Z. Seidali Iir, Fabrication of core-shell ZnO/ZnS nanorods by hydrothermal method and study of their structural and optical properties, *Journal of Research on Many-body Systems* 8 (2018) 171-181.

[2] D.R. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 73rd Edition, New York (1992).

[3] J. Jaffe, A.J. Snyder, Z. Lin, A.C. Hess, LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO, *Physical Review B* 62 (2000) 1660.

[4] H.M. Cheng, K.F. Lin, H.C. Hsu, W.F. Hsieh, Size dependence of photoluminescence and resonant Raman scattering from ZnO quantum dots, *Applied physics letters* 88 26 (2006) 261909.

[5] C. Sommer, P. Krüger, J. Pollmann, Optical spectra of alkali-metal fluorides, *Physics Review B* 86 (2012) 155212.

[6] M. Futsuhara, K. Yoshioka, O. Takai, Optical properties of zinc oxynitride thin films, *Thin Solid Films* 317 (1998) 322.

[7] A.V. Fonoberov, A.K. Alim, A.A. Balandin, Photoluminescence investigation of the carrier recombination processes in ZnO quantum dots

گرفت که هرچه دمای باز پخت و ضخامت نمونه ها افزایش یابد ساختار بلوری لایه ها بهبود یافته و باعث افزایش ثوابت اپتیکی و گاف انرژی ماده می شود و طیف تراگیسل اندکی کاهش می یابد [11].

بحث و نتیجه گیری

در این بررسی با استفاده از روش سل-ژل نانو فیلم های اکسید روی آلاییده با منگنز ZnO:Mn در ضخامت های مختلف و با دماهای باز پخت مختلف تهیه شد. نتایج نشان می دهند با افزایش دمای باز پخت طیف تراگیسل و گاف انرژی نانو فیلم ها کاهش می یابند، در حالی که ضریب شکست و ضریب خاموشی افزایش می یابند. با افزایش دمای باز پخت و ضخامت نمونه ها، کیفیت بلوری موجب افزایش ثوابت های اثر حلال های مختلف نیز مورد بررسی قرار گرفت. خواص ساختاری و اپتیکی نمونه ها با پرتو اشعه x و طیف تراگیسل اندازه گیری شد. ثوابت های اپتیکی با روابط پوما و برازش آن با روابط کوشی محاسبه گردید. نتایج نشان می دهند نمونه تهیه شده با حلال متانول در همه بازه های طول موج درصد تراگیسل بالاتری دارند. حداکثر طیف تراگیسل برای این حلال حدود 90% می باشد. همچنین نمونه تهیه شده با حلال متانول بزرگترین گاف انرژی (3/2648) و کوچک ترین اندازه دانه (19,9093) و حلال 4، کوچکترین گاف انرژی (3,2194) و بزرگترین اندازه دانه (51,3396) را دارا می باشد. اکسید روی در حسگرهای مغناطیسی، دمایی و گازی مورد استفاده قرار می گیرند. در حسگرهای گازی با کاهش اندازه دانه های اکسید روی، پاسخ حسگر افزایش می یابد، بنابراین مطابق نتایج به دست آمده از آزمایشات ما استفاده از حلال متانول موجب بهبود پاسخ حسگرهای گازی مبتنی بر اکسیدروی خواهد شد.

سپاس گذاری

- [17] Y.S. Kim, W.P. Tai, S.J. Shu, Effect of preheating temperature on structural and optical properties of ZnO thin films by sol-gel process, *Thin Solid Films* 491 (2005) 153 – 160.
- [18] S.W. Xue, X.T. Zu, W.L. Zhou, H.X. Deng, X. Xiang, L. Zhang, H. Dengd, Effects of post-thermal annealing on the optical constants of ZnO thin film, *Journal of Alloys and Compounds* 448 (2008) 21–26.
- [19] Chemistry Standard Reference Materials Portal: www.nist.gov/chem-srm-portal.
- and nanocrystals, *Physical Review* 73 (2006) 165317.
- [8] R. Ghosh, G.K. Paul, D. Basak, Effect of thermal annealing treatment on structural, electrical and optical properties of transparent sol-gel ZnO thin films, *Materials Research Bulletin* 40 (2005) 1905-1914.
- [9] E.G. Birgin, I. Chambouleyron, J.M. Martinez, Estimation of the optical constants films using unconstrained optimization, *Journal of Computational Physics* 151 (1999) 862-880.
- [10] R. Viswanath, S. Sapra, S.S. Gupta, B. Satpati, P.V. Satyam, B.N. Dev, D.D. Sarma, Synthesis and Characterization of Mn-Doped ZnO Nanocrystals, *Journal Physical Chemistry B* 108 (2004) 6303.
- [11] M. Yuonesi, M. Izadifard, M.E. Ghazi, F.E. Ghodsi, Structural and optical properties of $Zn_{0.98}Mn_{0.02}O$ thin films synthesized by the sol-gel technique and different kinds of solvent, *Chinese Journal of Physics* 49 (2011) 941-949.
- [12] M. Nemati, M. Yuonesi, Influence of Transition Elements Dopants on Physical Properties of Zinc Oxide Nanofilms, *Iranian Journal of Science and Technology* <https://doi.org/10.1007/s40995-018-0579-8>, (2018).
- [13] Q. Qi, T. Zhang, S. Wang, X. Zheng, Humidity sensing properties of KCl-doped ZnO nanofibers with super-rapid response and recovery, *Sensors and Actuators B* 2 (2009) 649-655.
- [14] A.R. Nimbalkar, M.G. Patil, Synthesis of ZnO thin film by sol-gel spin coating technique for H₂S gas sensing application, *Physica B: Condensed Matter* 527 (2017) 7-15
- [15] S. Fairose, S. Ernest, Nanostructured ZnO sensor fabricated by successive ionic layer adsorption and reaction method for ammonia sensing application, *Physica B: Condensed Matter* 557 (2019) 63-73.
- [16] M. Wang, J. Wang, W. Chen, Y. Cui, L. Wang, Effect of preheating and annealing temperatures on quality characteristics of ZnO thin film prepared by sol-gel method, *Materials Chemistry and Physics* 97 (2006) 219–225.