

Study on the structural, optical and electrical properties of ZnO:N thin films grown on glass and ZnO buffer layer by spray pyrolysis method

N. Yasinzade¹
H. Eshghi²

Received: 2015.2.21
Accepted: 2015.11.24

Abstract

Nitrogen doped zinc oxide (ZnO:N) thin films are synthesized on glass and pure ZnO buffer layer at 450 °C by spray pyrolysis method. The XRD spectra show the grown samples have polycrystalline nature in hexagonal phase while their preferred growth direction is changed. This affectness is clear in such a way that the transmittances of the layers are decreased and their absorbances are increased. These variations are well compatible with the variations in the crystallite size and also crystalline defect density in these materials. Electrical properties of the layers show a higher electrical conductivity in sample grown on ZnO buffer layer compared with other one which is grown on glass substrate.

Keywords: structural, optical, electrical.

¹ M. Sc. Physics Student, University of Shahrood

² Assistante Professor of Physics, University of Shahrood, h_eshghi@shahroodut.ac.ir

مطالعه خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک اکسید روی آلایش شده با ناخالصی نیتروژن (ZnO:N) رشد یافته بر روی شیشه و لایه واسط ZnO به روش اسپری پایرولیز

نرگس یاسین زاده^۱
حسین عشقی^۲

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۲/۲

تاریخ تصویب: ۹۴/۹/۳

چکیده

لایه‌های نازک اکسید روی آلایش یافته با ناخالصی نیتروژن (ZnO:N) به روش اسپری پایرولیز بر روی شیشه و نیز لایه واسط اکسید روی خالص در دمای 450°C به روش اسپری پایرولیز سنتز شدند. طیف XRD نمونه‌ها نشان دهنده رشد نمونه‌ها به صورت بس بلوری در فاز ششگوشی بوده در حالی که جهت گیری ترجیحی

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد فیزیک، دانشگاه شاهرود

^۲ استادیار فیزیک، دانشگاه شاهرود؛ h_eshghi@shahroodut.ac.ir

رشد در آنها تغییر پیدا کرده است. این تاثیرگذاری در خواص اپتیکی لایه‌ها نیز بخوبی مشهود بوده به طوری که عبور اپتیکی لایه‌ها کاهش و جذب نوری آنها افزایش یافته است. این تغییرات بخوبی با توجه به تغییرات ابعاد بلورک‌ها و نیز تراکم ناراستی‌های بلوری در این مواد سازگار است. خواص الکتریکی لایه‌ها رسانندگی الکتریکی بیشتری را در نمونه رشد یافته بر روی لایه واسط ZnO در مقایسه با نمونه رشد یافته بر روی زیرلایه شیشه نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: ساختاری، اپتیکی، الکتریکی.

۱. مقدمه

کاربرد بالقوه نانو ساختارها در قطعات میکرو الکترونیک و اپتو الکترونیک موجب توجه بسیاری از محققین علم نانو به این مقوله شده است. در میان نانو ساختارها ZnO به دلیل گاف نواری مستقیم په‌ن (۳/۳۷ eV)، انرژی اکسیتونی بالا (۶۰ meV) همچنین کاربرد در سلول‌های خورشیدی، حسگرهای گازی، الکترودهای شفاف اپتیکی، پوشش‌های مقاوم لیزر، قطعات پیزو الکترونیک اشاره کرد [۲]. لایه‌های نازک ZnO با ناخالصی فلزی گروه سه جدول تناوبی از قبیل Al، In، Ga و B برای افزایش هدایت الکتریکی به کار گرفته شده است. آلاینش نیتروژن (N) در شبکه اکسید روی می‌تواند با جایگزینی در تهی‌جای‌های اکسیژن در نقش اتم‌های بخشنده نقش ایفاء نمایند. در این مورد شینده و همکاران [۳ و ۴] به بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک از اکسید روی آلاینده با نیتروژن (ZnO:N) که بر روی زیرلایه‌های آلومینا و شیشه به همراه یک لایه واسط از جنس ZnO خالص به روش اسپری پایرولیز سنتز شده است پرداخته‌اند. هدف آنها در این گزارش‌ها، مطالعه خواص آشکارسازی نور فرابنفش در این نمونه‌ها بوده است. از جمله روش‌های مختلف رشد این لایه‌ها می‌توان به مواردی همچون کندوپاش، اسپری پایرولیز، سل-ژل و لایه نشانی بخار

شیمیایی (CVD) اشاره کرد [۱-۶]. در این میان روش اسپری پایرولیزیز به علت مزیت‌هایی همچون ارزان بودن، عدم نیاز به خلا و زمان لایه نشانی کوتاه در مقایسه با دیگر روش‌ها از توجه بیشتری برخوردار شده است.

ما در این تحقیق به بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه نازک اکسید روی خالص بر روی زیرلایه شیشه (نمونه S_1) و اکسید روی آلاینش شده با ناخالصی نیتروژن (N) با استفاده از محلول ان دی متیل فرماید $(HCON(CH_3)_2)$ به میزان ۱۰ درصد اتمی ($N/Zn=10 \text{ at\%}$) بر روی زیرلایه شیشه (نمونه S_2) و اکسید روی آلاینش شده (با همان میزان آلاینش در نمونه S_2) اما بر روی لایه‌ای واسط از اکسید روی - همانند نمونه S_1 - (نمونه S_3) به روش اسپری پایرولیزیز پرداخته‌ایم. در این کار توجه اصلی ما معطوف به تفاوت‌های خواص فیزیکی بین نمونه‌های "آلاینش شده" (به میزان یکسان) در شرایط با و بدون لایه واسط اکسید روی خالص می‌باشد.

۲. مراحل تجربی

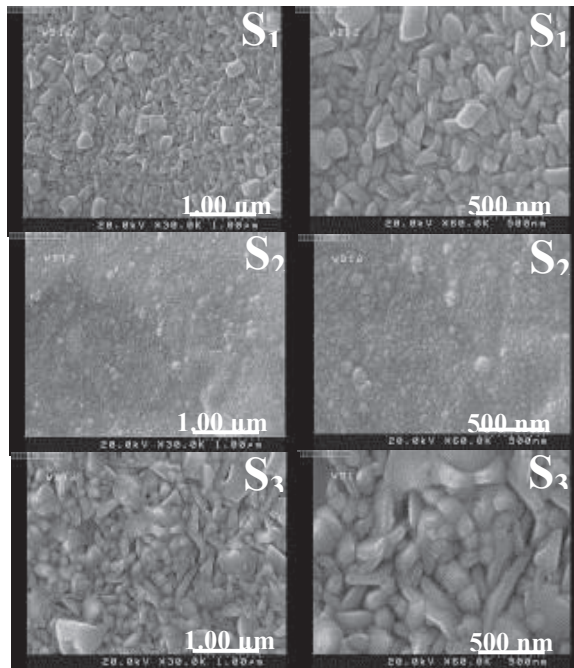
نمونه‌ها در دمای $450^\circ C$ با آهنگ $3/5 \text{ ml/min}$ با استفاده از هوای خشک به عنوان گاز حامل رشد داده شده‌اند. برای تهیه محلول از استات روی دو آب و آب مقطر سه بار یونیزه استفاده شده است.

برای مشخصه‌یابی نمونه‌ها از پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه D8 Advance-Bruker وابسته به خط طیفی CuK_α با طول موج 0.15406 nm و زاویه 2θ در گستره $70-10$ درجه استفاده شده است. برای سنجش طیف‌های عبوری و بازتابی نمونه‌ها از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis.-Shimadzo-1800 در گستره $1100-300 \text{ nm}$ ، برای تعیین ضخامت نمونه‌ها از دستگاه زیری‌سنج Profilemeter Taylor/Hobson با دقت 20 nm ، و سرانجام برای تعیین مشخصه جریان - ولتاژ لایه‌ها از دستگاه مشخصه الکتروشیمیایی مدل BHP2063t استفاده کرده‌ایم. مورفولوژی سطح نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (SEM; Hitachi S-4160) انجام شده است.

۳. نتایج و بحث

۳.۱. مورفولوژی نمونه‌ها

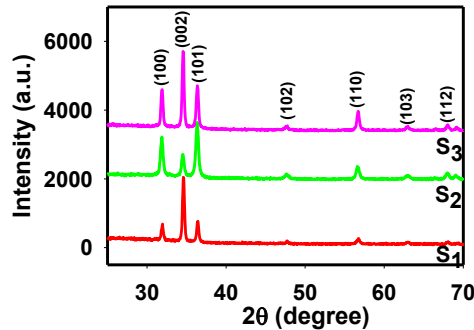
شکل ۱ تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های رشد داده شده را نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر مشاهده می‌شود که در مقایسه با نمونه خالص S_1 اگرچه در نمونه آلاینش یافته بر روی شیشه (نمونه S_2) اندازه دانه‌ها کاهش یافته لکن در نمونه S_3 که لایه ZnO:N بر روی لایه خالص ZnO لایه نشانی شده است اندازه دانه‌ها مجدداً رشد یافته و بزرگتر شده‌اند.



شکل ۱. تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های مورد بررسی.

۳.۲. خواص ساختاری

شکل ۲ طیف XRD نمونه خالص و آلاینش با ضخامت‌های نسبتاً یکسان 200 ± 20 nm را نشان می‌دهد.



شکل ۲. طیف XRD لایه‌های نازک ZnO خالص (S₁) و آلاینش شده با نیتروژن ZnO:N (نمونه‌های S₂ و S₃).

نتایج بدست آمده حاکی از آن است که جهت گیری ترجیحی بلوری در لایه آلاینش یافته (نمونه‌های S₂ و S₃) تا حد زیادی تابع نوع زیرلایه است به طوری که نمونه S₃ دارای ساختار همگراگونال بس بلوری با جهت گیری ترجیحی (۰۰۲) متناظر با جهت گیری ترجیحی نمونه S₁ بوده لکن جهتگیری ترجیحی در نمونه S₂ تغییر کرده و عمدتاً در جهت (۱۰۱) می باشد.

در این نمونه‌های بس بلوری ابعاد بلورک ها را می توان با استفاده از فرمول شرر [۵]:

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

بدست آورد. در این رابطه λ طول موج پرتو ایکس، β بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه (FWHM) و θ زاویه پراش براگ است. علاوه بر این کمیت می توان پارامترهای ساختاری دیگر نظیر چگالی در رفتگی ها (δ) به عنوان طول خطوط در رفتگی ها بر واحد حجم بلور و نیز کرنش (ε) ایجاد شده در لایه را به کمک روابط ۲ و ۳ تعیین کرد [۶]:

$$\delta = 1/D^2 \quad (2)$$

$$\varepsilon = \beta / 4 \tan \theta \quad (3)$$

نتایج حاصل از مقادیر میانگین این محاسبات در جدول ۱ ارائه گردیده است. این نتایج حاکی از آن است که با آلاینش لایه ابعاد بلورک ها در مقایسه با نمونه S₁ کاهش و میزان ناراستی های بلوری افزایش یافته است لکن در نمونه S₃ اگرچه روند مشابهی رخ داده است

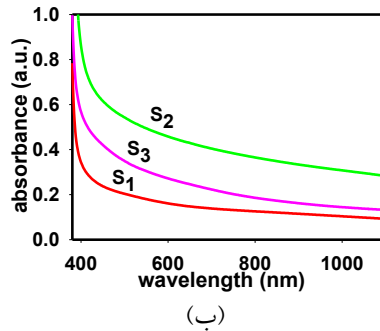
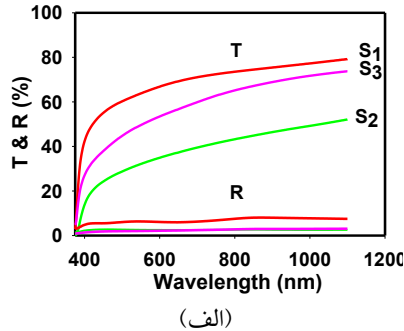
اما میزان این تغییرات به طور محسوسی کمتر است. علت این امر می‌تواند ناشی از حضور لایه واسط اکسید روی باشد که از نظر ساختار شبکه‌ای هماهنگی نزدیکی با لایه رویی (ZnO:N) خود دارد. در ادامه به تاثیر این تغییرات ساختاری بر خواص اپتیکی و الکتریکی لایه‌ها پرداخته‌ایم.

جدول ۱. مقادیر میانگین حاصل از تحلیل داده‌های پراش پرتو ایکس در نمونه‌های مورد بررسی.

Sample	\bar{D} (nm)	$\bar{\delta}$ (nm ⁻²)	$\bar{\varepsilon}$ ($\times 10^{-3}$)
S ₁	۲۷/۹۷	۰/۰۰۱۳	۴
S ₂	۲۲/۲۳	۰/۰۰۲۰	۵/۱
S ₃	۲۷/۱۱	۰/۰۰۱۴	۴/۲

۳.۳. خواص اپتیکی

شکل ۳ طیف‌های عبور و بازتاب همچنین جذب نوری این لایه‌ها را بر حسب تابعی از طول موج نور تابشی در بازه ۱۱۰۰-۳۰۰ nm نشان می‌دهد. لازم به ذکر آنکه طیف نشان داده شده در هر یک از نمونه‌ها تنها متعلق به لایه فوقانی آن بوده و به هنگام اندازه‌گیری بخش زیرین آن به عنوان نمونه شاهد در دستگاه طیف نگار قرار داده شده است.



شکل ۳. (الف) طیف‌های عبور و بازتابی (ب) طیف جذب نوری نمونه‌ها.

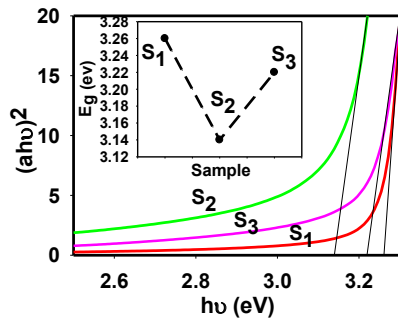
با توجه به شکل ۳ (الف) ملاحظه می‌شود که میزان عبور در نمونه S_3 بالاتر از نمونه S_2 می‌باشد. این تغییرات با توجه به افزایش ابعاد بلورک‌ها در این نمونه S_3 (جدول ۱) و کاهش پراکندگی فوتون‌ها بر اثر کاهش تراکم مرز دانه‌ها امری قابل انتظار است. علاوه بر این، با توجه به ضخامت مشابه لایه‌ها عامل دیگر که می‌تواند در میزان عبور لایه‌ها موثر باشد میزان رسانندگی لایه‌هاست که در مقدار عایق-گونی و یا فلز-گونی نسبی آنها تاثیرگذار است که در بخش بعد بدان پرداخته‌ایم. با توجه به طیف جذبی (a) نمونه‌ها، شکل ۳ (ب)، ملاحظه می‌شود که نمونه‌ها پس از آرایش از جذب اپتیکی بیشتری در مقایسه با نمونه خالص برخوردار شده‌اند. این امر می‌تواند متاثر از وجود ناراستی‌های بلوری بیشتر در این نمونه‌ها باشد که منشاء تشکیل ترازهایی در داخل گاف نوری ماده شده و امکان جذب فوتون‌های با انرژی‌های گوناگون را امکان‌پذیر می‌سازند.

با داشتن طیف جذب (a) لایه‌ها می‌توان بزرگی گاف نوری مستقیم آنها را به کمک رابطه (۵):

(۴)

$$(ahv)^2 = A(hv - E_g)$$

بدست آورد. در این رابطه hv انرژی فوتون فرودی، E_g گاف نوری لایه و A یک ضریب ثابت است. به منظور تعیین بزرگی گاف نوری ماده مورد نظر می‌توان با توجه به معادله (۴) از برونیابی بخش خطی نمودار در انرژی‌های بالا با محور افقی استفاده کرد (شکل ۴). نتایج بدست آمده در شکل الحاقی نشان داده شده است.

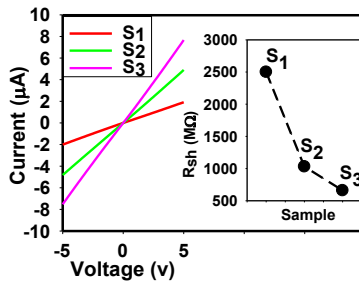


شکل ۴. گاف نوری مربوط به نمونه‌های مورد بررسی.

با توجه به این نتایج مشاهده می‌شود که نمونه‌های آلاینش یافته S_2 و S_3 از گاف نوری کوچکتری نسبت به نمونه خالص S_1 برخوردار بوده و در مقایسه بین نمونه‌های آلاینش یافته نمونه S_2 از مقدار کوچکتری در مقایسه با نمونه S_3 برخوردار می‌باشد. علت این تغییرات می‌تواند ناشی از شکل‌گیری دنباله نواری وابسته به ناراستی‌های ذاتی در اکسید روی خالص (عمدتاً تهیج‌های اکسیژن) به عنوان مراکز شبه-بخشنده و نیز حضور ترازهای ناخالصی وابسته به اتم‌های نیتروژن باشد. با توجه به جدول ۱ تراکم این ناراستی‌ها در S_2 بیشتر از S_3 می‌باشد که با توجه به نظریه‌های وابسته در این مورد [۷] انتظار می‌رود هر چه دنباله نواری از پهنای بیشتری برخوردار باشد گاف نوری لایه کوچکتر باشد.

۴.۳. خواص الکتریکی

شکل ۵ نتایج اندازه گیری مشخصه جریان - ولتاژ (I-V) نمونه‌ها را در یک سامانه دو الکترودی در یک نمونه مربعی شکل با ابعاد ۱ cm در بازه -۵ تا +۵ V نشان می‌دهد. رفتار این داده‌ها مؤید اهمی بودن اتصالات بوده و همچنین نشانگر کاهش مقاومت الکتریکی لایه‌های آلاینش شده (S_2 و S_3) در مقایسه با لایه خالص (S_1) بترتیب به نسبت‌های حدود ۲/۵ و ۶ برابر می‌باشد (نمودار ضمیمه در شکل ۵). علاوه بر این چنانچه از این داده‌ها پیداست رسانندگی الکتریکی S_3 بزرگتر از S_2 است. این تفاوت با توجه به نتایج جدول ۱، به دلیل بهبود بلورینگی در S_3 و در نتیجه کاهش پراکندگی الکترونی از دررفتگی‌ها قابل انتظار است.



شکل ۵. تغییرات جریان بر حسب ولتاژ در نمونه‌های مورد بررسی.

۴. نتیجه گیری

نمونه‌های اکسید روی آلاینش شده با نیتروژن بر روی شیشه (نمونه S_2) و نیز بر روی لایه واسط اکسید روی خالص (نمونه S_3) به روش اسپری پایرولیز لایه نشانی شدند. طیف XRD نمونه‌ها نشان‌دهنده کاهش میزان تراکم دررفتگی‌ها و کرنش‌های بلوری در نمونه S_3 در مقایسه با نمونه S_2 است. این نتایج با تغییرات طیف‌های عبوری و نیز گاف نواری نمونه‌ها مطابقت دارند. این امر همسو با خواص الکتریکی نمونه‌های مورد بررسی است که اگرچه هر دو نمونه از مقدار یکسانی ناخالصی نیتروژن برخوردارند لکن نمونه S_3 به دلیل بهبود بلورینگی و کاهش پراکندگی حامل‌های آزاد از ناکاملی‌های بلوری از رسانندگی الکتریکی بزرگتری در مقایسه با نمونه S_2 برخوردار شده است.

۵. منابع

- [1] T.V. Vimalkumar, N. Poornima, K.B. Jinesh, C. Sudha Kartha, and K.P. Vijayakumar; “on single doping and Co-doping of spary pyrolysed ZnO”; *Applied Surface Science* **257** (2011) 8334-8340.
- [2] S. Yilmaz, M. Parlak, S. Ozcan, M. Altunbas, E. McGlynn, and E. Bacaksiz; “Structural, optical and magnetic properties of Cr doped ZnO microrods”; *Applied Surface Science* **257** (2011) 9293-9298.
- [3] S.S. Shinde, C.H. Bhosale, and K.Y. Rajpure; “N-doped ZnO based fast response ultraviolet photoconductive detector”; *Solid-State Electronics* **68** (2012) 22– 26.
- [4] S.S. Shinde and K.Y. Rajpure; “Fabrication and performance of N-doped ZnO UV photoconductive detector”; *Alloys and Compounds* **522** (2012) 118– 122.
- [5] D. Inamder, C. Agashe, P. Kadma, and S. Mahamuni; “Doping optimization and surface modification of Al-doped Zinc oxide films”; *Thin Solid Films* **520** (2012) 3871-3877.
- [6] P.P. Sahay and P.K. Nath; “Al-doped ZnO thin films as methanol sensors”; *Sensors and Actuators B* **124** (2008) 654-659.
- [7] J. Singh; “*Semiconductor Optoelectronics*”; McGraw-Hill International Edition (1995).