

Study of thickness effect of ZnO thin films perpetrated by spray method on process growth and structural and optical properties

O. Taheri¹
A. Mortezaali²

Received: 2012.9.3

Accepted: 2013.1.28

Abstract

ZnO thin films with different thicknesses between 46 nm and 317 nm are deposited on glass substrate by spray method. Morphology and roughness of surfaces are measured by SEM and AFM. AFM images and roughness of substrate showed that with increasing thickness, roughness has two different growth modes. With increasing thickness, roughness reduces and slow variation occurs from horizontal growth state which shows the substrate effect on growth process to vertical growth state which shows the layer effect on growth process. Optical properties are analyzed which varies as a function of thickness such as; transmission, energy gap, optical index, and extinction coefficient. Optical data showed that with increasing thickness, energy gap and transmission reduce and the average of transmission spectra in visible region is above 80%.

Keywords: ZnO thin films, Roughness, Thickness, Optical properties, Structural and growth processes

¹ M. Sc. Student, Department of Physics, Alzahra University

² Associate Professor of Physics, Alzahra University, amortezaali@yahoo.com

مجله فیزیک کاربردی دانشگاه الزهرا (س)

شماره ۱، بهار و تابستان ۱۳۹۲

بررسی اثر ضخامت لایه‌های نازک ZnO تهیه شده به روش اسپری بر روند رشد و خواص ساختاری و اپتیکی آن

امامه طاهری^۱

عبدالله مرتضی علی^۲

تاریخ دریافت: ۹۱/۶/۱۳

تاریخ تصویب: ۹۱/۱۱/۹

چکیده

در این پژوهش، لایه‌های نازک اکسید روی با ضخامت‌های متفاوت بین ۴۶ تا ۳۱۷ نانومتر بر روی زیرلایه شیشه به روش اسپری لایه نشانی شده‌اند. مورفولوژی و میزان زبری سطح لایه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) اندازه‌گیری شده‌اند. تصاویر AFM و SEM لایه‌ها نشان می‌دهند که در روند رشد و زبری لایه‌ها با افزایش ضخامت، دو حالت متفاوت رشد مشاهده می‌شود. نخست با افزایش

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد فیزیک، دانشگاه الزهرا (س)

^۲ دانشیار فیزیک، دانشگاه الزهرا (س)؛ amortezaali@yahoo.com

ضخامت، زبری کاهش یافته و یک حالت رشد افقی که در آن زیرلایه در روند رشد نقش بیش‌تری را از خود بروز داده، و با افزایش بیشتر ضخامت، تغییری به حالت رشد عمودی می‌شود که زبری مجدداً افزایش می‌یابد و نشانگر نقش خود لایه در روند رشد می‌باشد. خواص اپتیکی لایه‌ها از جمله ضریب عبور T ، گاف انرژی E_g و ضریب شکست که به صورت تابعی از ضخامت، مورد آنالیز قرار گرفتند. آنالیز داده‌های اپتیکی نشان می‌دهند که با افزایش ضخامت لایه‌ها گاف انرژی و طیف عبوری کاهش می‌یابد و میانگین طیف عبوری در محدوده‌ی طول موج‌های مرئی بالاتر از ۸۰٪ می‌باشد. نتایج ما نشان می‌دهد که با کنترل زمان لایه‌نشانی و بقیه پارامترها می‌توانیم نحوه رشد لایه وزبری سطح را برای مقاصد تجربی کنترل کنیم.

واژه‌های کلیدی: لایه‌های نازک ZnO، زبری، ضخامت،

خواص اپتیکی، روند رشد و ساختار.

۱. مقدمه

اکسید روی به دلیل داشتن خواص فیزیکی منحصر به فردش، مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۱]. اکسید روی از مهم‌ترین عناصر گروه II-VI و یک نیمه‌رسانای نوع n، با گاف انرژی پهن و مستقیم ۳٫۳۷ الکترون-ولت در دمای اتاق می‌باشد [۱]. این خاصیت اکسید روی باعث می‌شود که به عنوان یک ماده‌ی بالقوه در ابزارهای فتوالکترونیک در طول موج‌های کوتاه مثل لیزر UV [۲]، آشکارسازهای UV، دیودهای گسیل‌کننده نور آبی به UV، به کار رود [۳،۴]؛ و همچنین دارای انرژی اکسایشی بزرگ ۶۰ میلی‌الکترون-ولت است، این خاصیت باعث می‌شود که اکسید روی یک انتخاب خوب برای ساخت دستگاه‌های اکسایشی مانند گسیل‌کننده‌های نور با طول موج کوتاه باشد. لایه‌های نازک

اکسید روی معمولاً عبور بالایی در محدوده‌ی طول موج‌های مرئی دارند وقتی با Ga, Al یا In به میزان معین آلائیده شوند رسانندگی خیلی خوبی از خود بروز می‌دهند. بنابراین می‌توانند به عنوان الکترودهای شفاف و لایه‌های پنجره در سلول‌های خورشیدی استفاده شوند [۴،۵]. علاوه بر این، لایه‌های نازک اکسید روی دارای کاربردهای بالقوه در ترازیستورها [۱،۶]، موج آکوستیکی سطحی و سنسورهای گازی [۲،۵]، پیزوالکتریک‌ها و موجبرهای نوری [۶،۷]، دستگاه‌های نیمه‌رسانای مغناطیسی رقیق [۸] و غیره می‌باشد. تکنیک‌های مختلفی برای لایه نشانی لایه‌های نازک وجود دارد، از جمله حمام شیمیایی [۱]، اسپری پیرولیز [۲]، پالس لیزری [۳]، سل-ژل [۴]، اسپاترینگ مگنترون RF [۵]، اسپاترینگ مگنترون d.c [۹]، اسپاترینگ پرتو یونی [۱۰]، رسوب شیمیایی بخار (CVD) [۱۱] که در این تحقیق از روش اسپری استفاده شده است.

تاکنون کارهای زیادی بر روی روند رشد، خواص ساختاری و خواص اپتیکی - الکتریکی لایه‌های نازک ZnO انجام شده است که مهمترین آنها عبارتند از: دانگ و همکارانش [۳]، که روند رشد و زبری لایه‌های نازک AZO را بر روی زیرلایه شیشه در ضخامت‌های بین ۱۵ nm تا ۵۸۰ nm با روش پالس لیزری مورد مطالعه قرار داده اند،؛ نتایج آنها نشان می‌دهد که با افزایش ضخامت روند رشد، از حالت رشد عمودی به رشد جانبی (افقی) و سپس مجدداً به رشد عمودی انتقال یافته است؛ نتایج حاصله از کار آنها با نتایج کار ما مطابقت خوبی دارد. کار دیگری از شارما و همکارانش [۸]؛ بر روند رشد لایه‌های نازک AZO تهیه شده به روش سل-ژل، (در ضخامت‌های ۶۳۰ - ۷۰ نانومتر)، گزارش شده است، نتایج این گزارش با روند رشد قبلی مشابه بوده و با نتایج ما نیز مطابقت دارد؛ همچنین، نیتایا و همکاران [۱]؛ لایه‌های نازک ZnO تهیه شده به روش حمام شیمیایی با ضخامت‌های بین ۱۶۱nm-۲۵ مورد بررسی قرار داده است. نتایج آنها نشان داد که با افزایش ضخامت، زبری کاهش یافته و با نتایج ما در ضخامت‌های ۱۰۷nm-۴۶ توافق دارد، ولی گاف انرژی با افزایش ضخامت افزایش یافته است. لیانگ و همکارانش [۱۰]، لایه‌های ZnO را که به روش پرتو یونی در ضخامت‌های بین ۵۰۰-۱۰۰ nm تهیه کرده اند، بررسی نتایج آنها، نشان می‌دهد که زبری سطح لایه‌ها با افزایش ضخامت

افزایش یافته و با روند رشد قسمت دوم نمودار زبری حاصل از کار ما است در تشابه خوبی می باشد.

در این تحقیق، نقش ضخامت یا زمان لایه نشانی لایه های اکسید روی بر روند رشد، خواص ساختاری و اپتیکی را که به روش اسپری تهیه شده اند، را مورد بررسی قرار می دهیم که تاکنون با این روش گزارش نشده است.

۲. روش آزمایش

در این روش، از اسلایدهای شیشه ای به عنوان زیرلایه استفاده کردیم. زیرلایه ها در دستگاه التراسونیک، در بشر حاوی استون، اتانول و آب دیونیزه به ترتیب شستشو دادیم. محلول اولیه شامل استات روی با ۰,۲ مولار و با استفاده از حلال متانول و آب دیونیزه به نسبت حجمی ۳ به ۱ آماده کردیم. محلول نهایی با شارش ۳ میلی لیتر بر دقیقه بر زیر لایه که دمای میانگین آن در حدود C ۴۵۰ است با هوا به عنوان گاز حامل در فشار ۱ بار اسپری شده است. فاصله بین نازل و زیرلایه در طول فرآیند اسپری $d=20\text{cm}$ بوده است.

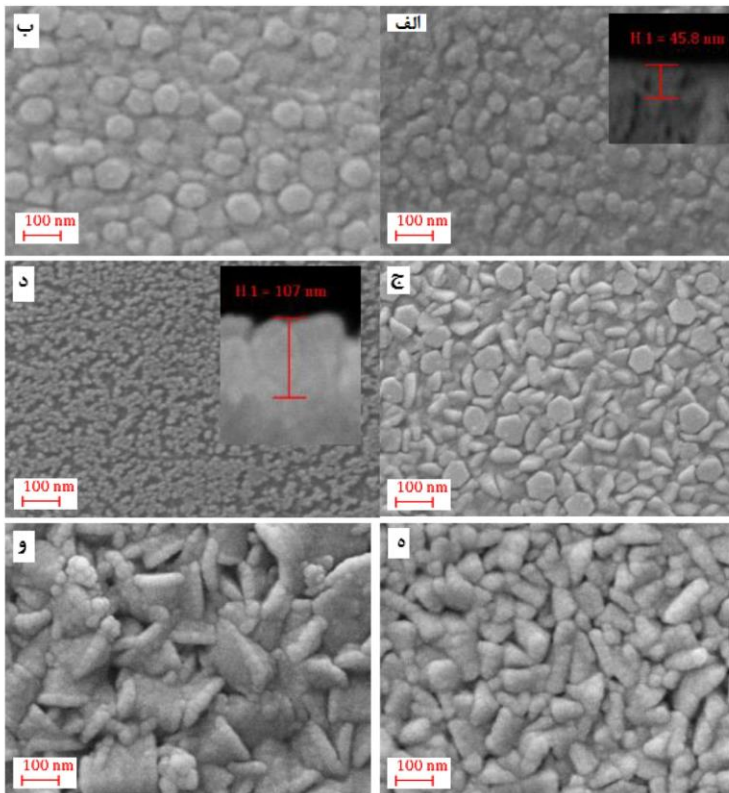
۳. نتایج و بحث

۳-۱. مورفولوژی سطح و نحوه ی رشد نانوذرات

شکل ۱. تصاویر FESEM لایه های نازک اکسید روی را که به صورت تابعی از ضخامت آن هاست نشان می دهد. وقتی ضخامت لایه ۴۶ نانومتر، نانوذرات به صورت کاتوره ای در سطح توزیع شده اند و زبری نوعا زیاد است.. با افزایش ضخامت لایه، اندازه نانوذرات بزرگتر شده و شکل آنها از دایره ای به شش ضلعی هگزاگونالی تغییر کرده است. همچنین فاصله ی بین مرزخانه ها و زبری کاهش یافته و سطح با رشد افقی هموارتر شده است (شکل 1. الف تا ج). در لایه های ضخیم تر، نانوذرات بر روی لایه قبلی مترکم و به صورت روند عمودی شروع به رشد کرده اند، که اندازه دانه ها بزرگتر از حالت قبلی می باشد و به تناسب آن تخلخل و زبری هم افزایش پیدا کرده است (شکل ۱. د تا و).

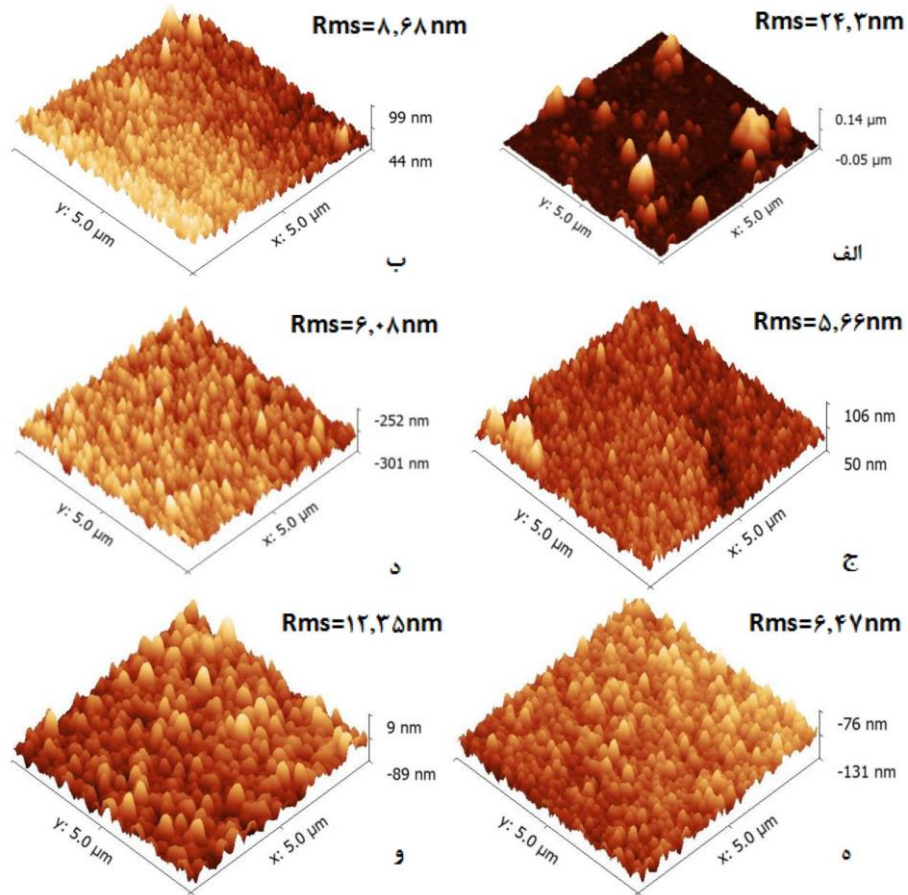
شکل ۲. تصاویر AFM لایه های اکسید روی در ضخامت های مختلف را نشان می دهد. در لایه های نازک مشاهده می- کنیم، جزیره ها به صورت نامنظم بر روی سطح زیرلایه

رشد کرده‌اند و تخلخل‌ها در سطح و به تبع آن زبری آن زیاد است. با افزایش زمان لایه نشانی فاصله بین جزیره‌ها پر شده‌اند و سطح لایه هموارتر شده است و زبری کاهش یافته است (شکل ۲. الف تا ج). پس از آن، در ضخامت‌های بالاتر، زبری با آهنگ آرامتری مجدداً افزایش یافته (شکل ۲. د تا و) و پس از آن به حد اشباع می‌رسد. از تصاویر شکل‌های ۱ و ۲ نتیجه می‌گیریم که دو مد متفاوت رشد در طول فرایند لایه نشانی وجود دارد: (۱) رشد افقی؛ در این مرحله از رشد، به دلیل فرآیند پخش و جذب شیمیایی ذرات بر روی زیرلایه زبری، با افزایش زمان لایه نشانی کاهش یافته است. (۲) رشد عمودی؛ در این مرحله، افزایش زبری با افزایش ضخامت، بدلیل رشد ذرات بر روی مناطقی از خود لایه است.



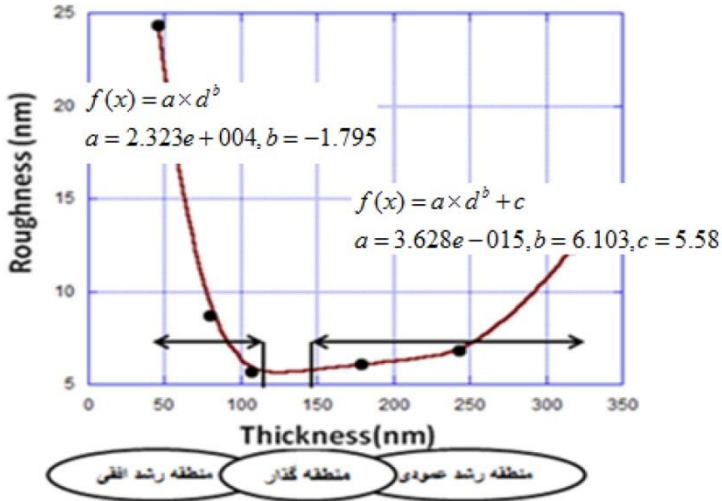
شکل ۱. تصاویر FESEM لایه‌های اکسید روی با ضخامت‌های (الف) ۴۶، (ب) ۷۹، (ج) ۱۰۷، (د) ۱۷۲، (و) ۲۴۳، (ه) ۳۱۷ نانومتر.

این مدهای رشد که زبری را بر حسب ضخامت لایه یا زمان لایه نشانی، به همراه پارامتر رشد هر مد بیان می‌کند در شکل ۳ نشان داده شده است و با نتایج [۸ و ۹] توافق خوبی دارد.

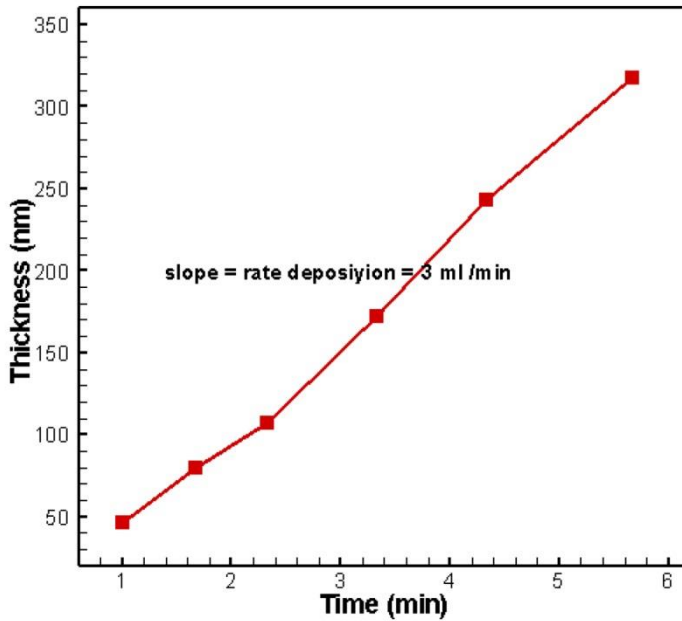


شکل ۲. تصاویر AFM و زبری لایه‌های نازک اکسید روی.

شکل ۴. نمودار ضخامت لایه‌ها بر حسب زمان لایه نشانی را نشان می‌دهد که تقریباً به صورت خطی برای تمام ضخامت‌ها می‌باشد که توسط SEM اندازه‌گیری شده است. شیب منحنی نشانگر آهنگ لایه نشانی است.



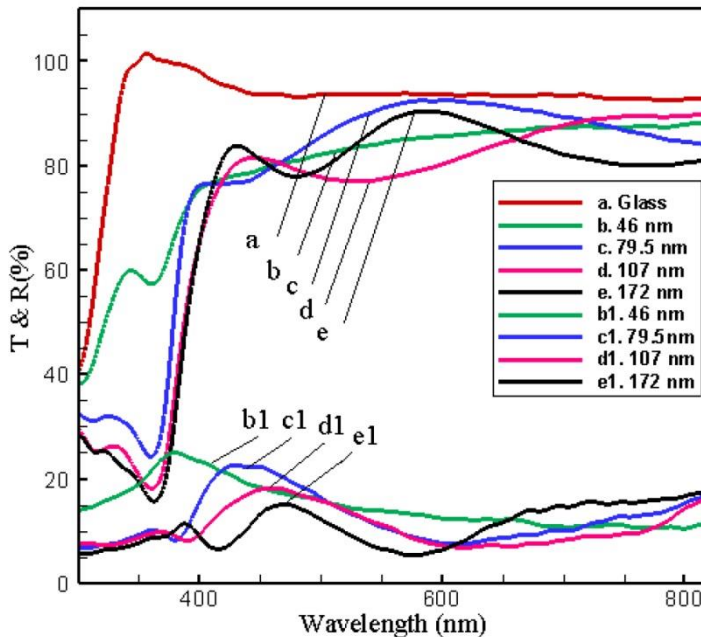
شکل ۳. نمودار تغییرات زیری بر حسب ضخامت با روابط حاکم بر آنها در دو منطقه رشد (d: ضخامت).



شکل ۴. نمودار ضخامت بر حسب حجم محلول.

۲-۳. خواص اپتیکی

طیف عبور و بازتاب امواج الکترومغناطیسی با طول موجهای در بازه ۳۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر از لایه های نازک اکسید روی به صورت تابعی از ضخامت آن ها در شکل (۵) نشان داده شده است. از داده های طیف عبور اپتیکی می تواند اطلاعاتی را در مورد ضریب جذب، گاف انرژی، ضریب شکست و ضریب خاموشی بدست آورد [۱]. با توجه به شکل ۵، همه لایه ها طیف عبوری بالای ۸۰٪ را در محدوده ی طول موج های مرئی دارند، و تیزی لبه ی در نزدیکی ۴۰۰ نانومتر است که گواه بازه گاف انرژی می باشد، با افزایش ضخامت جذب بصورت نمایی افزایش یافته، همچنین احتمالاً با افزایش تهی جای اکسیژن V_{O}^{++} باعث کاهش طیف عبوری می شود [۱۳]. نوسانی بودن طیف عبور بر حسب طول موج، به دلیل تداخل نور بازتاب شده از دو طرف لایه نازک می باشد.



شکل ۵. نمودار طیف عبوری و بازتاب بر حسب طول موج

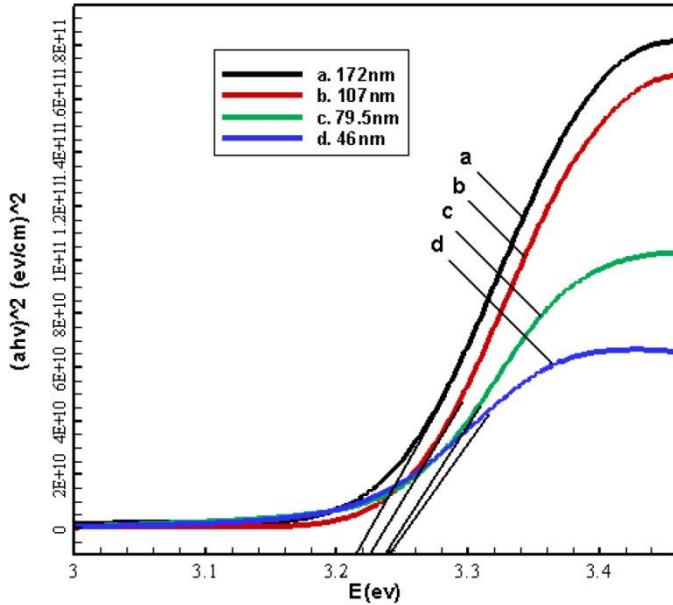
برای محاسبه ضریب جذب و ضرایب اپتیکی و گاف انرژی در ابتدا از رابطه $R+T+A+S=1$ استفاده می کنیم. که در آن R, T, A به ترتیب درصد های بازتاب، عبور، جذب و پراکندگی می باشند. منشأ اصلی پراکندگی نور در لایه های نازک زبری سطح است که در مقایسه با طول موج نور می تواند موثر باشد [۱۲]، که سطح می تواند گاهی به عنوان سطح صاف و گاهی به عنوان سطح زیر تلقی شود، و این به مقایسه نسبت زبری با طول موج بستگی دارد. میانگین نسبت زبری به طول موج در کار ما برابر $\sigma/\lambda \approx 0.02$ می باشد. بنابراین نقش پراکندگی در فرایند جذب و عبور بسیار کم و رابطه $R+T+A \approx 1$ برقرار است. ضریب جذب با استفاده از رابطه (۱) بدست می آید؛

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \frac{(1-R)}{T} \quad (1)$$

در رابطه ی (۱)، α ضریب جذب، t ضخامت لایه، T ضریب عبور و R ضریب بازتاب اپتیکی است. گاف انرژی از رابطه (۲) بدست می آید:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

در این رابطه A ثابت است. با توجه به این که اکسید روی دارای گاف انرژی مستقیم است [۲]، لذا در جایی که رابطه فوق وابستگی خطی $(\alpha h\nu)^2$ به $h\nu$ باشد می تواند در $(h\nu) = 0$ ، گاف انرژی E_g را بدست آورد (شکل ۶) [۶]. این شکل نشان می دهد که با افزایش ضخامت، گاف انرژی کاهش می یابد. معمولاً تغییرات گاف انرژی بر حسب ضخامت وقتی رخ می دهد که اثرات کوانتومی در بازه ابعاد نانومتری کوچک جلوه می کند و از حالت کپه ای ماده فاصله می گیرد، لذا کاهش گاف انرژی با افزایش ضخامت می تواند ناشی از افزایش اندازه دانه ها، کاهش فشار و مرزدانه ها باشد [۹]. شکل ۷. نمودار تغییرات گاف انرژی بر حسب ضخامت لایه را نشان می دهد. معادله کاهش گاف بر داده های تجربی انطباق داده شده و تا مقدار ۳,۲۱ الکترون - ولت کاهش یافته، که تقریباً برابر مقدار گاف انرژی ماده در حالت کپه ای است، مقادیر گاف بر حسب ضخامت در جدول ۱ نشان داده شده است.



شکل ۶. منحنی تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب (hv) .

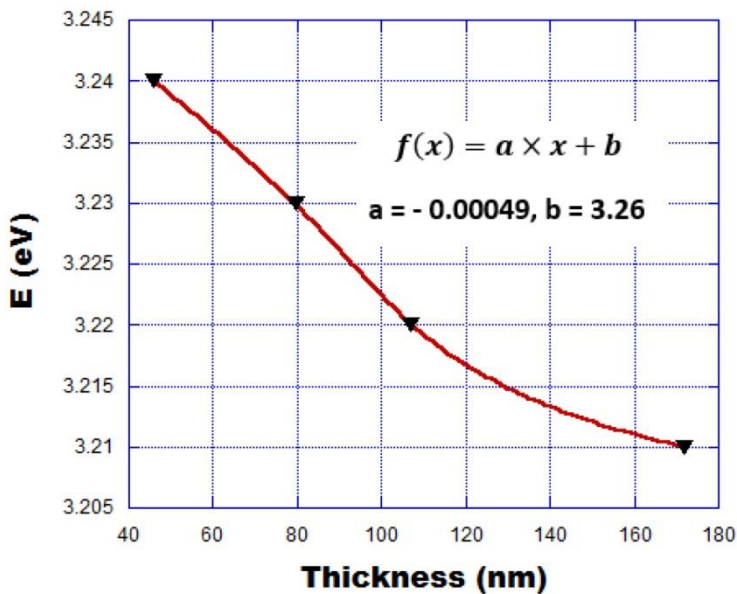
ضریب شکست مواد با استفاده از رابطه زیر بدست می آید:

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} + k^2} \quad (۳)$$

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (۴)$$

که k ضریب خاموشی می باشد. تغییرات ضریب شکست بر حسب ضخامت در بازه انرژی $1.4 < hv < 4$ الکترون-ولت در شکل ۸ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهند: (۱) ضریب شکست با افزایش ضخامت لایه در یک طول موج معین افزایش می یابد که با نتایج [۹] مطابقت دارد. (۲) در طول موج های کوتاه یا به عبارت دیگر در

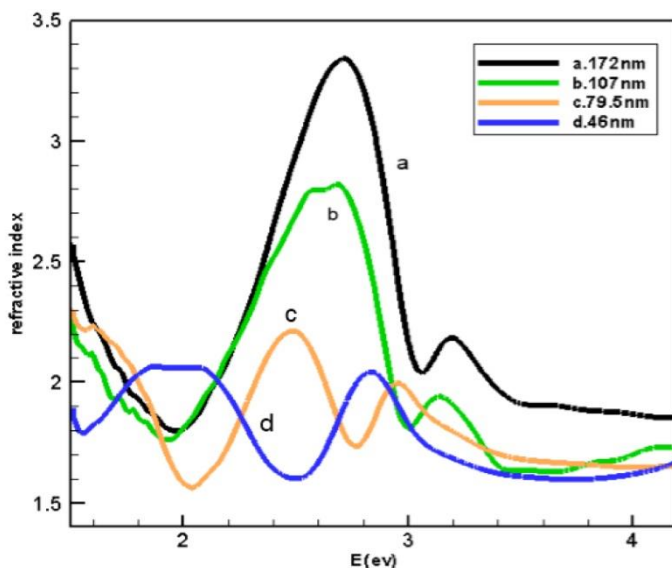
انرژی های بزرگتر از ۴ الکترون-ولت، ضریب شکست تمام لایه ها بطور مجانبی به یک مقدار معین، (کمتر از ۲) که به نوع ماده بستگی دارد، گرایش پیدا می کند. (۳) آخرین افت در قله های ضریب شکست بر حسب فرکانس در حدود ۳ الکترون-ولت رخ می دهد که نشانه لبه جذب لایه های ZnO می باشد. (۴) معلوم می شود که تغییرات ضریب شکست عمدتاً ناشی از تغییرات ضخامت است تا تغییرات زبری سطح چون تغییرات ضخامت می تواند شامل ابعاد دانه، تخلخل ها و درجه بلوری شدن باشد [۴].



شکل ۷. تغییرات گاف انرژی بر حسب ضخامت.

جدول ۱. رابطه تغییرات ضخامت با پارامترهای اپتیکی

ضخامت (nm)	گاف انرژی (eV)	ماکزیمم قله ی n	مینیمم قله ی n
46	3.24	2.1	2.1
79.5	3.23	2.3	2
107	3.22	2.7	1.9
172	3.21	3.4	2.15



شکل ۸. نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب ضخامت.

نتیجه‌گیری

تصاویر AFM و زبری لایه‌ها نشان می‌دهند که با افزایش ضخامت لایه‌ها، دو حالت رشد متفاوت داریم، نخست مد رشد افقی حاکم است و در ضخامت‌های بین ۱۰۷-۴۶ نانومتر، پدیده پخش و فرایند جذب شیمیایی ذرات بر روی زیرلایه باعث کاهش زبری و هموارتر شدن سطح لایه منجر می‌شوند. با افزایش ضخامت به مد رشد عمودی تبدیل می‌شود، و با افزایش بیشتر ضخامت، زبری به حالت اشباع می‌رسد. تصاویر SEM شکل دانه‌ها و ابعاد آنها، مرزها و تخلخل‌ها را که همخوانی با نتایج AFM را دارد، نشان می‌دهد. یک منطقه گذار بین حالت رشد افقی و عمودی در ضخامت‌های ۱۰۰nm تا ۱۵۰nm دیده می‌شود. میانگین طیف عبوری در محدوده طول موج‌های مرئی بیش از ۸۰٪ است، ضریب شکست لایه‌ها در بازه نور مرئی با افزایش ضخامت افزایش پیدا کرده و تغییرات آن بیشتر به تغییرات ضخامت تا به زبری وابسته می‌باشد، اما در انرژی‌های بالاتر از ۴ الکترون-ولت ضریب شکست همه لایه‌ها به یک مقدار مجانبی می‌گرایند. گاف انرژی با افزایش ضخامت لایه از ۳,۲۴ تا ۳,۲۱ الکترون-ولت کاهش می‌یابد.

منابع

- [1] N. Nithya and S. R. Radhakrishnan; “Effect of Thickness on the Properties ZnO Thin Films”; *Advances in Applied Science Research* **3**, No. 6 (2012) 4041-4047.
- [2] T. P. Rao and M. C. Santhoshkumar; ” Effect of thickness on structural, optical and electrical properties of nanostructured ZnO thin films”; *Applied Surface Science* **255** (2009) 4579–4584.
- [3] B. Z. Dong, G. J. Fang, J. F. Wang, W. J. Guan, and X. Z. Zhao; ” Effect of thickness on structural, electrical, and optical properties of ZnO:Al films”; *Journal of Applied Physics* **101** (2007) 033713.
- [4] L. Xu, X. Li, Y. Chen, and F. Xu; “Structural and optical properties of ZnO thin films with different thickness”; *Applied Surface Science* **257** (2011) 4031–403.
- [5] G. A. Kumar, M. V. R. Reddy, and K. N. Reddy; ” Structural, Optical and Electrical Characteristics of Nanostructured ZnO Thin Films with various Thicknesses”; *Res. J. Physical Sci.* **1**, No. 6 (2013) 17-23.
- [6] R. S. Reddy, A. Sreedhar, A. S. Reddy, and S. Uthanna; “Effect of film thickness on the structural morphological and optical properties of nanocrystalline ZnO films”; *Adv. Mat. Lett.* **3**, No. 3 (2012) 239-245.
- [7] F. Chowdhury, S. M. F. Hasan, and M. S. Alam; “Morphological and optical properties of vacuum evaporated ZnO thin films”; *Turk J. Phys.* **36** (2012) 1 – 7.
- [8] M. Sharma and R. M. Mehra; “Effect of thickness on structural, electrical, optical and magnetic properties of Co and Al doped ZnO films”; *Applied Surface Science* **255** (2008) 2527–2532.
- [9] M. F. A. Alias, R. M. Aljarrah, H. KH. Al-Lamyand, and K. A. W. Adem; “Investigation the Effect of Thickness on the Structural and Optical Properties of Nano ZnO Films”; *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management (IJAIEEM)* **2**, No. 7 (2013) 198-203.

[10] G. X. Liang, P. Fan, and X. M. Cai; “The Influence of Film Thickness on the Transparency and Conductivity of Al-Doped ZnO Thin Films Fabricated”; *Journal of Electronic Materials* **40**, No. 3 (2011) 267-273.

[11] K. Kim, P. Ch. Debnath,” Effects of silver impurity on the structural, electrical, and optical properties of ZnO nanowires “, *Nanoscale. Res. Lett.* **6** (2011) 1-8.

[12] X. Hao, J. Ma, D. Zhang, and T. Yang; *Applied Surface Science* **183** (2001) 137-142.

[13] A. Jain, P. Sagar, and R. M. Mehra; “Changes of structural, optical and electrical properties ZnO films with their thickness”; *Materials Science-Poland* **25**, No. 1 (2007) 233-242.