

بررسی مشخصات نوری و ساختاری نانولایه‌های ZnO:Er تهیه شده به روش سل - ژل

صبورا رخساری آذر^{۱*}، علی‌اکبر فراشینی^۲، سعید باغشاهی^۳، مرتضی تمیزی فر^۴
۱- واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
۲- مرکز تحقیقات مخابرات ایران، تهران، ایران
۳- گروه مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ع)، قزوین، ایران
۴- گروه مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۸۶/۶/۱۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۶/۸/۲۳ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۶/۸/۳۰

چکیده

لایه‌های نازک اکسید روی آلائیده شده به اربیم در مخابرات نوری کاربردهای متعددی دارد. لایه‌های نازک اکسید روی با روش سل-ژل از طریق غوطه‌وری بر سطح زیرلایه‌های شیشه‌ای از جنس سودالایم لایه‌نشانی شد. به منظور بهینه‌سازی خواص نوری لایه‌ها، از آلائیده اربیم با غلظت‌ها و دماهای پخت مختلف استفاده شد. مشخصات لایه‌ها با روش XRD و اسپکتروفوتومتری مورد بررسی قرار گرفت. در همه لایه‌ها، ساختار بلوری هگزاگونال وورتزیت ZnO با اندازه دانه ۱۴-۱۹nm و درصد عبور نور بالاتر از ۸۰٪ در محدوده ۷۵۰-۱۷۵۰nm به دست آمد. به طور کلی افزایش دمای پخت تا دمای ۵۵۰ °C و افزایش غلظت اربیم تا حد ۳٪ عبور نور لایه‌ها را بهبود بخشید. واژه‌های کلیدی: نانولایه اربیم / اکسید روی، عبور نور، فرآیند سل - ژل، روش غوطه‌وری.

Investigating the Optical and Structural Characteristics of ZnO:Er nano-layers Prepared by Sol-Gel Method

S. Rokhsari Azar*, A. A. Farashiani, S. Baghshahi, M. Tamizifar

Abstract

Er doped ZnO layers have many applications in optical communications. Transparent Er-doped ZnO thin films were deposited on soda-lime glass substrates by sol-gel method. To optimize the properties, different amounts of Er dopant and temperatures were used. The prepared nano-layers were characterized by XRD and spectrophotometry. All coatings showed ZnO hexagonal wurtzite crystal structure with 14-19nm particle size and very good transmittance (>80%) in the range of 750-1750 nm. The maximum optical transmission was achieved by ZnO film doped with 3.0 wt.% Er and post-heat-treated in air at 550 °C. *J. Color Sci. Tech.* 1(2007), 41-47. © Institute for Colorants, Paint and Coatings.

Keyword: ZnO:Er nano-layers, Transmittance, Sol-Gel method, Dipping.

۱- مقدمه

شرکت Alfa Aesar با خلوص ۹۹/۹٪، با غلظت‌های متفاوت ۱، ۳ و ۵٪ وزنی پس از سایش در هاون عقیق به محلول اضافه شد. به منظور یکنواخت‌سازی، محلول بر روی همزن مغناطیسی در دمای ۷۵°C به مدت ۳۰ min با دور بسیار بالا قرار گرفت.

در این تحقیق از شیشه سودالایم مورد استفاده در سلول‌های خورشیدی به عنوان زیرلایه استفاده شد. نمونه‌ها با ابعاد ۲×۲ cm برش داده شدند. زیرلایه‌ها پس از شستشو با محلول سودسوزآور و آب، توسط اولتراسونیک به مدت ۲۰ min در محلول‌های متانول صنعتی، استن صنعتی و آب مقطر یون‌زدایی شده تمیز و سپس در دمای ۱۲۰°C در محیط خشک‌کن به مدت ۱۰ min خشک شدند.

برای ایجاد پوشش‌های لایه نازک به روش غوطه‌وری، از یک بالابر الکتریکی که در این تحقیق طراحی و ساخته شد، استفاده گردید. سرعت دستگاه برای بالا کشیدن و داخل بردن نمونه در محلول حدود ۲ cm/min و زمان ماندگاری نمونه در محلول صفر است. این دستگاه از یک برد الکتریکی و یک الکتروموتور کوچک تشکیل شده است. نمونه‌ها به دستگاه متصل و به طور عمودی به داخل سل غوطه‌ور و سپس خارج شدند. اثری از شره کردن ژل در گوشه‌های نمونه‌ها دیده نشد، اما ضخامت لایه‌ها در گوشه‌ها کمی بیشتر بود، لذا اندازه‌گیری‌ها در روی مرکز نمونه‌ها انجام شد.

نمونه‌های آماده شده در دمای ۲۰۰°C به مدت ۲۰ min در محیط معمولی خشک شدند، سپس در کوره و در اتمسفر اکسیدی ابتدا به مدت ۳۰ min در دمای ۴۰۰°C پیش‌گرم و بلافاصله در دماهای ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰°C هر کدام به مدت ۹۰ min حرارت داده شدند.

در این تحقیق فازهای تشکیل شده، ساختار آن‌ها و اندازه دانه‌ها، با استفاده از روش XRD مدل PTS3003 ساخت شرکت Seifert آلمان با تابش $Cu\alpha$ و خواص نوری لایه‌های ایجاد شده با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis-NIR دو پرتویی مدل Cary 500 Scan ساخت شرکت Varian در محدوده طول موجی ۳۰۰-۳۰۰۰ nm اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خواص ساختاری

مشخصات مربوط به ساختار لایه‌ها با استفاده از روش XRD به‌دست آمد. شکل ۱ الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های با غلظت ۳٪ که همگی در دمای ۲۰۰°C خشک و در دمای ۴۰۰°C پیش‌گرم و سپس به مدت ۹۰ min در دماهای ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰°C حرارت داده شدند و شکل ۲ الگوهای پراش نمونه‌های ۱، ۳ و ۵٪ را که در دمای ۲۰۰°C خشک و در دمای ۴۰۰°C پیش‌گرم و سپس به مدت ۹۰ min در ۵۵۰°C حرارت داده شده‌اند را نشان می‌دهند.

یکی از موادی که برای سیستم‌های ارتباطات نوری به‌کار می‌رود نیمه هادی‌های اکسید روی است. این اکسید به‌دلیل خواص عالی و گوناگون نظیر عبور نور در منطقه مرئی، پایداری شیمیایی و مکانیکی بالا و ترکیبی از خواص الکتریکی، نوری و حرارتی مناسب، به منظور استفاده در ساخت لایه‌های شفاف جایگاه ویژه‌ای بین مواد دارد. این خواص موجب پیدایش کاربردهای فراوان آن در سیستم‌های نوری شده است [۵-۱].

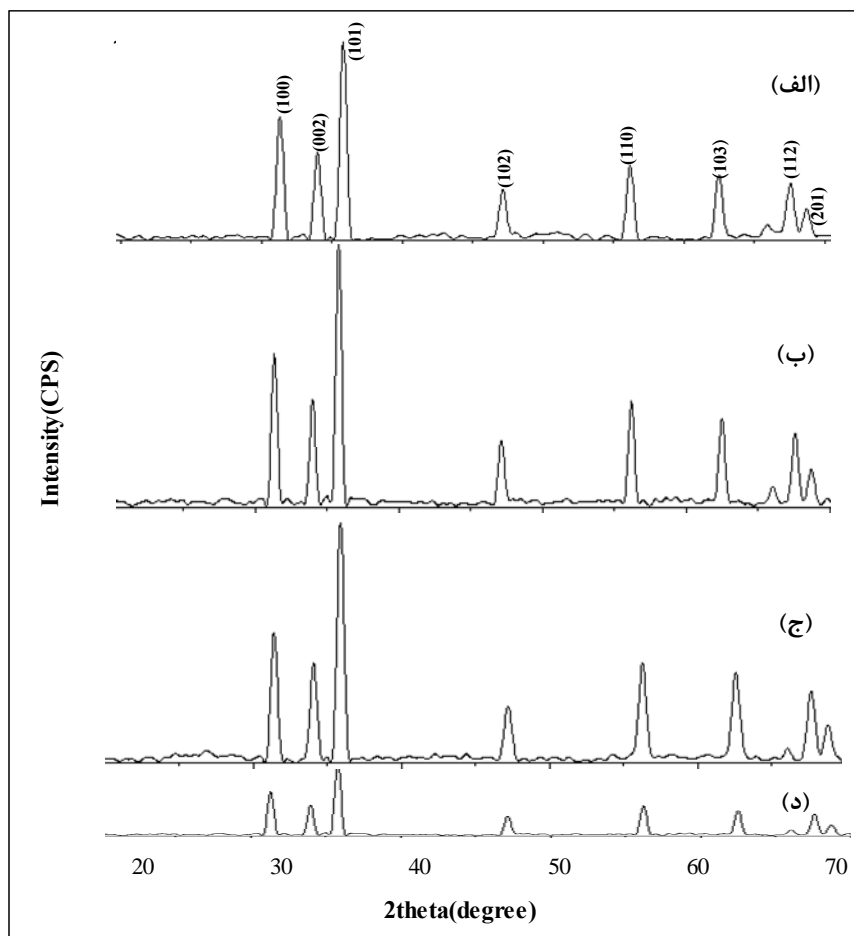
لایه‌های نازک اکسید روی از روش‌های مختلفی قابل تهیه است، یکی از این روش‌ها بهره‌گیری از فرآیند سل - ژل است. لایه‌هایی که با این فرآیند به‌دست می‌آیند اغلب مشخصه‌های فیزیکی و شیمیایی یکنواختی دارند. در این فرآیند طی عملیات هیدرولیز و چگالش، محلول سل به تدریج به ژل تبدیل می‌شود [۶]. یکی از روش‌های اعمال لایه نازک از طریق سل - ژل، روش غوطه‌وری است. فرآیند غوطه‌وری برای فیلترهای نوری، پوشش‌دهی فیبرها در صنعت فیبر نوری و غیره به‌کار می‌رود. غوطه‌وری روشی آسان، ارزان و موثر برای پوشش‌دهی سطوح وسیع با به‌کارگیری تجهیزات و هزینه پایین است. سهولت ایجاد یکنواختی در مواد اولیه، کنترل آسان ترکیب، انجام گرفتن در دمای پایین و امکان استفاده از مواد اولیه با خلوص بالا از مزایای دیگر این روش است [۹-۷].

نانولایه‌های اکسید روی بلوری که با رسوب‌دهی کنترل شده و آلابیدن مواد مناسب در آن تولید می‌شوند، دارای خواص نوری بسیار مناسبی مانند نشر نور مرئی و مادون قرمز می‌باشند. نیمه‌هادی‌های آلابیده شده از طریق عناصر خاکی کمیاب از جمله اربیم، در لایه‌های فعال مثل لایه‌های نازک الکترولومینسنت و سیستم‌های نوری استفاده می‌شوند. عایق‌های آلابیده شده از طریق این عناصر در ادوات مخابراتی نظیر لیزرها، آمپلی‌فایرها و غیره کاربرد دارند [۱۱، ۱۰]. هدف از انجام این تحقیق بررسی اثر غلظت آلابنده اربیم و دمای پخت بر خاصیت عبور نور لایه‌های نازک اکسید روی مورد استفاده در فیلترهای لایه نازک ادوات مخابراتی مانند DWDM^۱ است.

۲- بخش تجربی

در این تحقیق سل مورد استفاده با مخلوط کردن ۰/۱۶ mol پودر استات روی دو آبه $(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$ با خلوص ۹۹/۹٪ تولید شرکت Merck، محلول ۲۴ ml دومتوکسی اتانول $(C_3H_8O_2)$ تولید شرکت Ferak و ۱ ml مونواتانول آمین (NH_2CH_2OH) تولید شرکت Fluka Chemika با خلوص ۹۹/۰٪ به‌دست آمد. نسبت مولی مونواتانول آمین به روی برابر واحد انتخاب شد $([MEA]/[Zn]=1)$. به منظور بهینه‌سازی خواص، پودر کلرید اربیم $(ErCl_3 \cdot 6H_2O)$ تولید

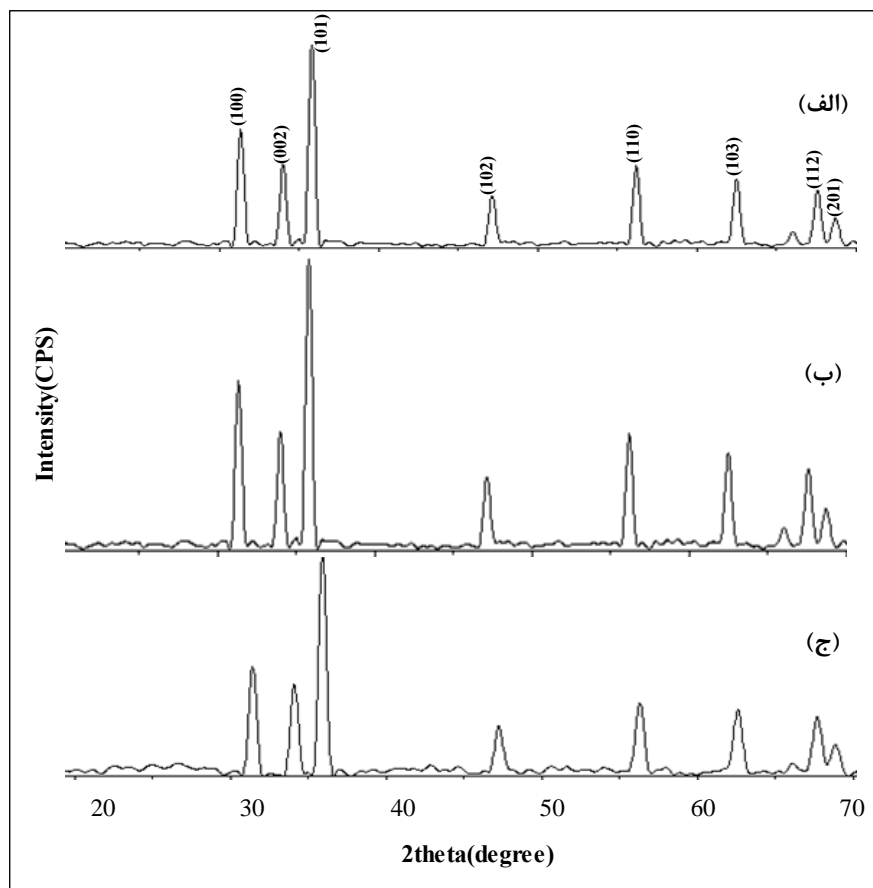
1- Dense Wavelength Division Multiplexing



شکل ۱: الگوهای پراکنش XRD نمونه‌های با غلظت ۳٪ در دماهای (الف) ۶۰۰°C، (ب) ۵۵۰°C، (ج) ۵۰۰°C و (د) قبل پخت.

افزایش و پس از آن در دماهای بالاتر کاهش می‌یابد. این امر نشان می‌دهد که این دما مناسب‌ترین دما برای رشد فاز وورتزیت است. شکل ۲ نیز نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اربیم تا ۳٪ نیز شدت پیک‌ها افزایش و پس از آن در مقادیر بیشتر اربیم کاهش یافت. مشخصات به‌دست آمده از آنالیز XRD در جدول ۱ آورده شده است. اندازه دانه‌ها با استفاده از معادله شرر و پیک (۱۰۱) محاسبه شد و نتایج نشان دهنده نانوسایز بودن دانه‌های پلی‌کریستال موجود در لایه‌هاست. با توجه به تصاویر و اطلاعات به‌دست آمده می‌توان دریافت که همه لایه‌های به‌دست آمده از ZnO:Er نانوسایز است.

الگوهای به‌دست آمده از تمام نمونه‌ها طبق استاندارد JCPDS، نشان‌دهنده وجود تنها یک فاز بلوری یعنی فاز وورتزیت ZnO است. علیرغم این که آنالیز EDS نمونه‌ها وجود اربیم را ثابت کرد، اما هیچ فاز ثانویه‌ای مربوط به اربیم یا اکسیدهای آن در نمونه‌ها مشاهده نمی‌شود. این موضوع نشان دهنده آن است که اربیم به صورت محلول جامد وارد ساختار اکسید روی شده است. از مقایسه محل پیک‌ها با الگوهای پراش مشخص می‌شود که پیک‌های تمامی نمونه‌ها نسبت به حالت اکسید روی آلاینده نشده جایجا شدند که این به دلیل تفاوت شعاع یونی اربیم وارد شده در ساختار اکسید روی می‌باشد. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، با افزایش دما تا ۵۰۰°C شدت پیک‌ها



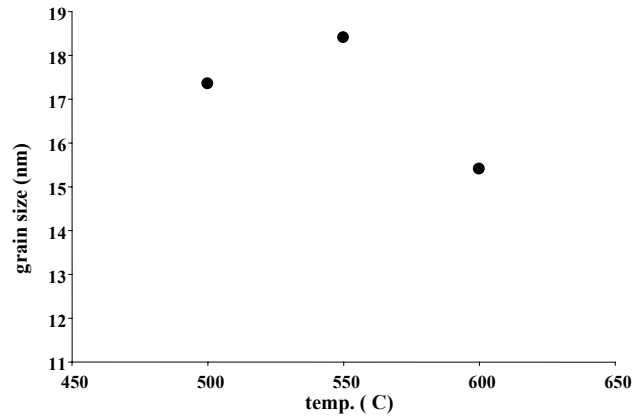
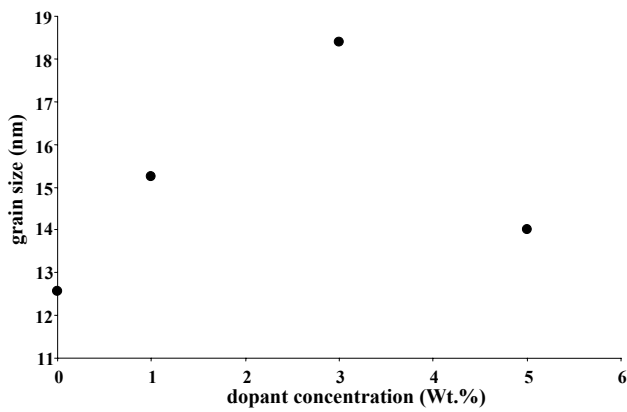
شکل ۲: الگوهای پراش XRD نمونه‌های پخت شده در دمای 550°C ، در غلظت‌های الف) ۱٪، ب) ۳٪، ج) ۵٪.

جدول ۱: مشخصات به‌دست آمده از آنالیز XRD

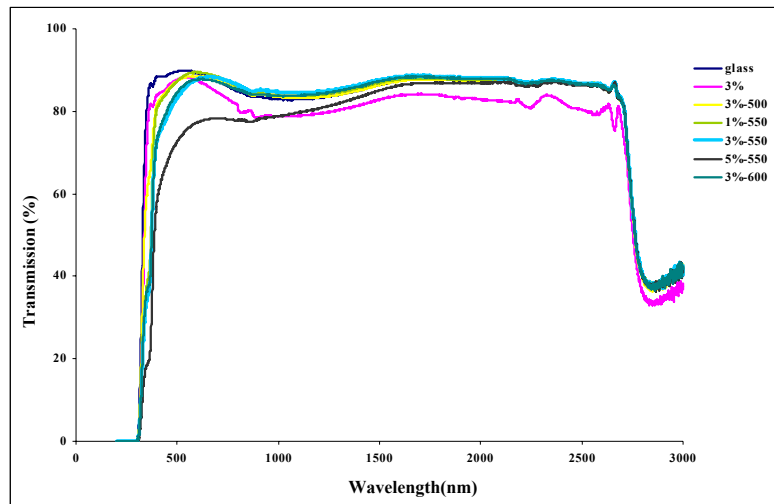
شماره نمونه	دمای پخت ($^{\circ}\text{C}$)	غلظت ارییم (٪ وزنی)	2θ (101) (degree)	FWHM (degree)	اندازه دانه (nm)
۱	۵۰۰	۳	$35/8952$	$0/5093$	۱۷/۳۴
۲	۵۵۰	۳	$35/8476$	$0/4797$	۱۸/۴۰
۳	۶۰۰	۳	$35/8432$	$0/5767$	۱۵/۴۰
۴	قبل از پخت (۲۰۰)	۳	$35/6034$	$0/7788$	۱۱/۴۰
۵	۵۵۰	۱	$35/9270$	$0/5801$	۱۵/۲۴
۶	۵۵۰	۵	$35/5707$	$0/6329$	۱۴/۰۰
۷	۵۵۰	۰	$36/180$	$0/7029$	۱۲/۵۶

می‌کنند که نهایتاً منجر به رشد دانه و افزایش ابعاد آن می‌شود. لیکن عامل مقابله‌کننده با این روند پیوستن و نیروی جاذبه بین دانه‌ها، کشش سطحی بین دانه و محیط می‌باشد که اجازه نمی‌دهد دانه‌ها بیش از مقدار معینی رشد کنند. با توجه به نمودارهای پایین به نظر می‌رسد که در 550°C این دو نیروی متقابل با یکدیگر به تعادل می‌رسند. در دمای 200°C به دلیل پایین بودن دما و کم بودن سرعت نفوذ، ابعاد دانه‌ها از نمونه‌های دیگر کوچک‌تر است.

با توجه به شکل‌های ۳ و ۴ بزرگ‌ترین اندازه دانه در غلظت ۳٪ و دمای 550°C و کمترین اندازه دانه در غلظت ۵٪ و دمای 600°C مشاهده می‌شود. در حین پخت تغییراتی صورت می‌گیرد که شامل خروج کلیه مولکول‌های آب، سوختن مواد آلی و رشد دانه می‌باشد. سینترینگ به طور کلی تمایل طبیعی یک سیستم برای کاهش انرژی سطحی است. یعنی با افزایش دما حرکت و جابجایی اتم‌ها افزایش یافته، در مقیاس ماکروسکوپی، مواد بر روی گردنه‌ها که محل اتصال ذرات است می‌نشینند و در مقیاس میکروسکوپی اتم‌ها در هم نفوذ



شکل ۳: نمودار تغییرات اندازه دانه بر حسب دما در غلظت ۳٪. شکل ۴: نمودار تغییرات اندازه دانه بر حسب غلظت در دمای ۵۵۰°C.



شکل ۵: مقایسه نمودارهای درصد عبور - طول موج نمونه‌ها.

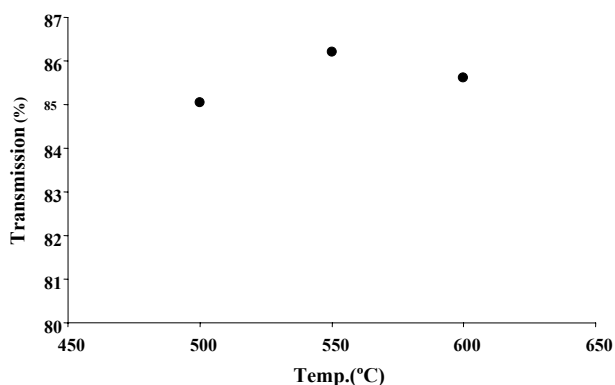
جدول ۲: درصد متوسط عبور نور در محدوده ۷۵۰-۱۷۵۰nm

شماره نمونه	دمای پخت (°C)	غلظت (% وزنی)	متوسط عبور نور (%)
زیرلایه	-	-	۸۴/۸
۱	۵۰۰	۳	۸۵/۰
۲	۵۵۰	۱	۸۵/۵
۳	۵۵۰	۳	۸۶/۲
۴	۵۵۰	۵	۸۱/۹
۵	۶۰۰	۳	۸۵/۶
۶	قبل پخت (۲۰۰)	۳	۸۱/۰
۷	۵۵۰	۰	۸۱/۵

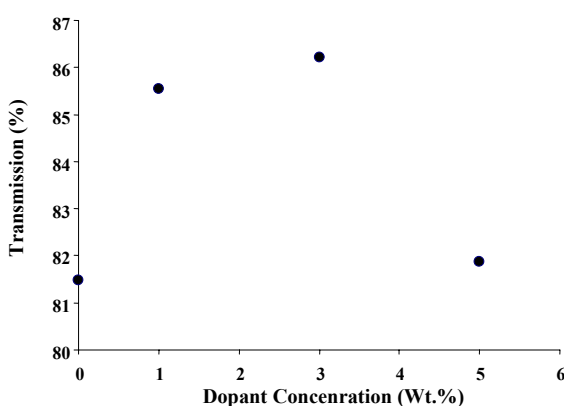
۲-۳- خواص نوری

خواص نوری لایه‌ها با استفاده از روش اسپکتروفوتومتری به دست آمد. درصد عبور نور نمونه‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. در جدول ۲ درصد متوسط عبور نور برای کلیه نمونه‌ها در محدوده طول موج (۷۵۰-۱۷۵۰nm) آورده شده است. با توجه به نمودار بالا در بعضی از نمونه‌ها، افزایش شفافیت در محدوده‌ای از طول موج‌ها نسبت به شیشه مشاهده می‌شود. با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایش RBS در دماهای بالاتر از ۲۰۰°C نفوذ شیمیایی عناصر اربیم و روی در شیشه رخ می‌دهد که باعث تغییر ترکیب شیمیایی شیشه شده و ضخامت شیشه را کاهش می‌دهد و در نتیجه شفافیت شیشه افزایش می‌یابد. ولی در نمونه ۴ به دلیل

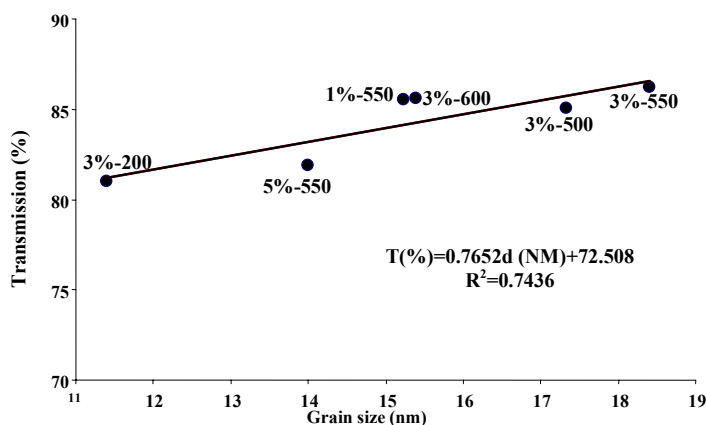
وجود ۵٪ اربیم که باعث جذب نور زیادی می‌شود شفافیت کمتر است. شکل ۶ نمودار غلظت اربیم- متوسط عبور نور را در دمای ۵۵۰°C در محدوده ۷۵۰-۱۷۵۰nm نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در غلظت ۳٪ متوسط عبور نور به بالاترین حد و در غلظت ۵٪ به کمترین مقدار خود می‌رسد. همین‌طور در غلظت ۳٪ با افزایش دما به ۵۵۰°C عبور نور به بالاترین حد خود می‌رسد و با افزایش دما به ۶۰۰°C کاهش عبور نور مشاهده می‌شود (شکل ۷). با توجه به نتایج به دست آمده از اندازه دانه و عبور نور مشاهده می‌شود که با افزایش اندازه دانه عبور نور افزایش می‌یابد (شکل ۸)، زیرا مرزانه (grain boundry) عاملی برای جذب نور است. کاهش اندازه دانه، مرزانه را افزایش و در نتیجه میزان عبور نور را کاهش می‌دهد.



شکل ۷: نمودار دما- متوسط عبور نور در غلظت ۳٪.



شکل ۶: نمودار غلظت اربیم- متوسط عبور نور در دمای ۵۵۰°C.



شکل ۸: نمودار عبور بر حسب اندازه دانه.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج آزمایشات این تحقیق نشان دادند که در غلظت ۳٪ و دمای 55°C بهترین نمونه به دست آمد و خاصیت عبور نوری نمونه‌ها پس از پخت بهبود یافت. در ضمن با توجه به اطلاعات به دست آمده از شکل‌های ۳ و ۴ و مطابقت آن با نتایج به دست آمده از آنالیز اسپکتروفوتومتری می‌توان به این نتیجه رسید که با افزایش اندازه دانه خاصیت عبور نور افزایش یابد و هر قدر اندازه دانه کاهش می‌یابد خاصیت عبور نور نیز کاهش می‌یابد، یعنی اندازه دانه نسبت مستقیم با خاصیت عبور نور دارد. با توجه به معادله خط به دست آمده، بهترین اندازه دانه برای رسیدن به عبور ۱۰٪ حدوداً ۳۵ nm است. در نتیجه با در نظر گرفتن پارامترهای کنترل اندازه دانه، می‌توان به خواص نوری دلخواه رسید.

تقدیر و تشکر

از مرکز تحقیقات مخابرات ایران به علت پشتیبانی مالی این تحقیق و دانشگاه آزاد واحد علوم و تحقیقات به دلیل در اختیار گذاشتن امکانات آزمایشگاهی و همچنین استاد محترم جناب آقای دکتر اصغر کاظم‌زاده برای راهنمایی‌های ارزنده ایشان تشکر و قدردانی می‌شود.

۵- مراجع

1. R. W. Berry, P. M. Hall, M. T. Harris, Thin Film Technology. Van Nostrand, Princeton, N. J. 1968, 3-4.
2. M. Kondow, T. Kitatani, S. Nakatsuka, M. C. Larson, K. Nakahara, Y. Yazawa, M. Okai, K. Uomi, GaInAs: A Novel Material for Long-Wavelength Semiconductor Lasers. *IEEE J. Selected Topics Quantum Electron.* 3(1997), 719-730.
3. X. T. Zhang, Y. C. Liu, J. G. Ma, Y. M. Lu, D. Z. Shen, W. Xu, G. Z. Zhong, X. W. Fan, Room- Temperature Blue Luminescence from ZnO: Er Thin Filma. *Thin Solid Films.* 413(2002), 257-261.
4. J. Xu, Luminescence in ZnO. MSc. Thesis, Virginia Commonwealth University, 2001, 56-58.
5. C. Eypert, L. Znaidi, Spectroscopic Ellipsometry Study of ZnO Thin Films. *Optical Coatings UVISEL, SE12*, 203-206, 2004.
6. J. Wiley, Sons, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. New York, Fourth Edition, Vol. 5, 1992, 616-617.
7. K. Y. Cheong, N. Muti, S. R. Ramanan, Electrical and Optical Studies of ZnO:Ga Thin Films Fabricated via the Sol- Gel Technique. *Thin Solid Films.* 410(2002), 142-146.
8. U. N. Maiti, P. K. Ghosh, S. Nandy, K. K. Chattopadhyay, Effect of Mn doping on the Optical and Structural Properties of ZnO Nano/Micro-Fibrous Thin Film Synthesized by Sol-Gel Technique. *Physica B.* 387(2007), 103-108.
9. WWW. solgel. com/articles/Nov00/coatlinks.htm
10. T. Schuler, M. A. Aegerter, Optical, Electrical and Structural Properties of Sol- Gel ZnO:Al Coatings. *Thin Solid Films,* 351(1999), 125-131.
11. Y. H. Cheng, L. K. Teh, Y. Y. Tay, H. S. Park, C.C. Wong, S. Li, Coating Process of Zno Thin Film on Macroporous Silica Periodic Array. *Thin Solid Films.* 504(2006), 41-44.