

## بررسی خواص ساختاری و حسگری لایه های نازک اکسید روی نسبت به دمای زیر لایه تهیه شده به روش APCVD

بتول زرتاج اصلی<sup>۱</sup>، سید محمد روضاتی<sup>۲</sup>، فاطمه مقیمی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> گروه فیزیک دانشکده علوم پایه دانشگاه گیلان، رشت

<sup>۲</sup> گروه فیزیک دانشکده علوم پایه دانشگاه گیلان، رشت

<sup>۳</sup> گروه فیزیک دانشکده علوم پایه دانشگاه گیلان، رشت

### چکیده

در این تحقیق لایه های نازک اکسید روی به با استفاده از روش لایه نشانی نهشت بخار شیمیایی در اتمسفر بر روی زیرلایه های شیشه ای در دماهای ۴۵۰ تا ۵۵۰ درجه سانتیگراد به منظور کاربرد در حسگر گاز اتانول نهشته گردیدند. دیگر شرایط لایه نشانی برای تمامی نمونه ها ثابت بوده است که عبارتند از: زمان لایه شانی که ۲ دقیقه و میزان ماده که ۰/۱ گرم بوده است. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ها نشان از شدت گرفتن جهت گیری (۱۰۰) با افزایش دمای زیر لایه دارد. بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نشان می دهد که افزایش دمای زیر لایه ابتدا سبب بزرگ شدن دانه ها می شوند و این افزایش از دمای زیر لایه ۵۲۵ درجه سانتیگراد متوقف شده و دانه ها شروع به کوچک شدن می کنند. همچنین میزان حساسیت نمونه ها به ازای ۲۵۰۰ ppm از گاز اتانول در دماهای ۱۲۵ تا ۴۱۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت و بیشترین میزان حساسیت متعلق با نمونه ی تهیه شده در دمای لایه نشانی ۴۵۰ درجه سانتیگراد با دمای کار ۳۴۵ درجه سانتیگراد است.

**واژه های کلیدی:** روی اکسید، لایه نازک، نهشت بخار شیمیایی، حسگر گازی، دمای کار، اتانول

## ۱. مقدمه

روی یک نیمرسانای نوع n بوده که متعلق به گروه (II-VI) استو دارای ساختار هندسی ورتزایت می‌باشد [۱-۳]. همچنین اکسید روی یک نیمرسانای ذاتی با مقاومت الکتریکی بالا بوده که دارای گاف انرژی ۲/۳۷ در دمای اتاق بوده که برای بسیاری از طیف‌های خورشیدی شفاف است [۴]. در سال‌های اخیر مطالعه بر روی خواص الکتریکی و نوری لایه‌های نازک اکسید روی به دلیل فراوانی این ماده و همچنین عدم سمیت گسترش پیدا کرده است [۴]. خواص مختلفی چون، خواص الکترواپتیکی، آکوستیکی، پیزوالکتریک، هیتری و ویژگی‌های لومینسانس فیلم‌های نازک اکسید روی سبب شده تا حساب ویژه‌ای روی کاربرد این فیلم‌ها در صنعت باز شود [۴]. لایه‌های نازک اکسید روی به صورت خالص و یا با آلایش طیف گسترده‌ای از برنامه‌های کاربردی نظیر پنجره‌های سلول خورشیدی، جایگزین کم هزینه برای ITO ها، مودولاترهای نور، دستگاه‌های موج آکوستیکی سطح، حسگرهای گازی برای تشخیص گازهای  $O_2$ ،  $H_2$ ،  $NO_x$  و اتانول را در بر می‌گیرد [۴-۸]. روش‌های مختلفی برای تهیه فیلم‌های نازک اکسید روی به صورت آلائیده و یا خالص وجود دارد که شامل روش‌های منگترون اسپاترینگ، نهشت بخار شیمیایی پلاسما، اسپری پایرولیز، پالس لیزر، تبخیر خلا، سل ژل و غیره هستند [۹].

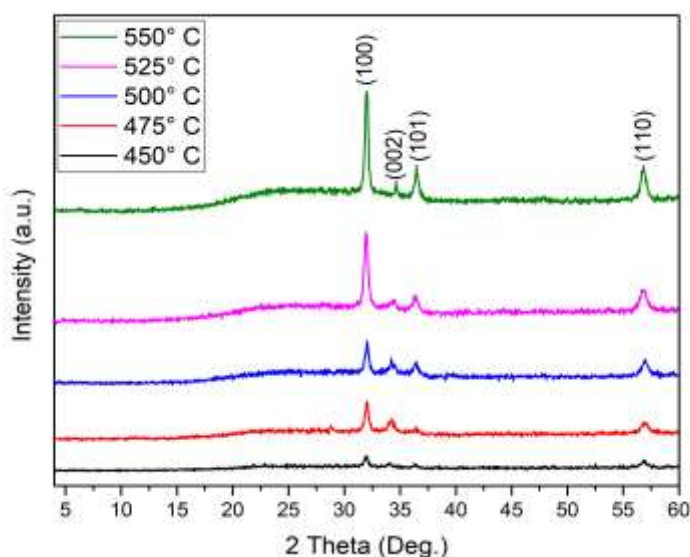
## ۲. جزییات کارهای تجربی

در این تحقیق لایه‌های نازک اکسید روی به روش نهشت بخار شیمیایی با استفاده از پودر زینک استات دو آبه  $[C_2H_3O_2Zn \cdot 2H_2O]$  متعلق به شرکت Sigma Aldrich بر روی زیر لایه‌های سودا لایم تهیه گردید. تمام لایه‌های نازک با جرم ماده‌ای ثابت ۱ گرم و مدت زمان لایه نشانی دو دقیقه نهشته شدند. پارامتر تغییر در این تحقیق دمای لایه نشانی است که از دمای ۴۵۰ درجه‌ی سانتیگراد تا ۵۵۰ درجه سانتیگراد با فواصل دمایی ۲۵ درجه متغیر بوده است.

## ۳. نتایج و بحث

## ۳-۱. خواص ساختاری

در شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تهیه شده در دماهای ۴۵۰ تا ۵۵۰ درجه سانتیگراد در حد فاصل زوایای ۴ تا ۶۰ درجه با فواصل ۰/۴ درجه نشان داده شده است. تمام نمونه‌ها دارای ساختار چند کریستالی هگزاگونال ورتزایت مطابق کد مرجع (JPDS ۰۱-۰۷۵-۱۵۲۶) هستند. جهتگیری‌های (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱) و (۱۱۰) در الگوهای پراش پرتو ایکس ظاهر شده است و جهتگیری اصلی در راستای (۱۰۰) بوده و افزایش دمای لایه نشانی باعث افزایش شدت پیک‌ها شده است.



شکل ۱- الگو پراش پرتو ایکس نمونه های اکسید روی تهیه شده در دماهای مختلف لایه نشانی به روش نهشت بخار شیمیایی در اتمسفر

همچنین میانگین اندازه بلورک هر نمونه با استفاده از رابطه ی دبای شرر به ازای تمام جهتگیری ها محاسبه گردید.

$$D(\pm) = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

که در آن  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  همان طول موج پرتو ایکس تابیده شده به سطح نمونه است.  $\beta$  پهنای پیک در نصف بیشینه ی قله و  $\theta$  زاویه پراش براگ است [۱۰-۱۲].

جدول ۱- مشخصات ساختاری فیلم های نازک اکسید روی در دماهای مختلف لایه نشانی

Substrate Temperature	Plane (hkl)	$2\theta(\text{Deg.})$	d-Spacing ( $\text{\AA}$ )	FWHM (Deg.)	Crystallite size (nm)
$450^\circ \text{C}$	(۱۰۰)	۳۱/۹۶	۲/۷۹۹۸	۰/۳۱۴۹	۲۷/۴
	(۱۱۰)	۵۶/۸۸	۱/۶۱۸۷	۰/۴۷۲۳	۲۰
$475^\circ \text{C}$	(۱۰۰)	۳۲/۰۲	۲/۷۹۴۶	۰/۱۹۶۸	۴۳/۹
	(۰۰۲)	۳۴/۱۹	۲/۶۲۲۶	۰/۴۷۲۳	۱۸/۴
	(۱۱۰)	۵۷/۰۵	۱/۶۱۴۳	۰/۵۵۱۰	۱۷/۱
$500^\circ \text{C}$	(۱۰۰)	۳۲/۰۶	۲/۷۹۱۶	۰/۱۵۷۴	۵۴/۸
	(۰۰۲)	۳۴/۳۱	۲/۶۱۲۹	۰/۴۷۲۳	۱۸/۴
	(۱۰۱)	۳۶/۴۱	۲/۴۶۷۱	۰/۳۱۴۹	۲۷/۷
	(۱۱۰)	۵۶/۹۹	۱/۶۱۵۹	۰/۳۱۴۹	۳۰
$525^\circ \text{C}$	(۱۰۰)	۳۲	۲/۷۹۶۷	۰/۳۱۴۹	۲۷/۴
	(۰۰۲)	۳۴/۳۶	۲/۶۰۹۹	۰/۴۷۲۳	۱۸/۴
	(۱۰۱)	۳۶/۴۰	۲/۴۶۸۱	۰/۴۷۲۳	۱۸/۵
	(۱۱۰)	۵۶/۸۳	۱/۶۲۰۰	۰/۴۷۲۳	۲۰
$550^\circ \text{C}$	(۱۰۰)	۳۲/۰۱	۲/۷۹۵۵	۰/۲۳۶۲	۳۶/۵
	(۰۰۲)	۳۴/۶۷	۲/۵۸۷۱	۰/۲۳۶۲	۳۶/۸
	(۱۰۱)	۳۶/۴۹	۲/۴۶۲۰	۰/۱۵۷۴	۵۵/۵
	(۱۱۰)	۵۶/۷۷	۱/۶۲۱۶	۰/۳۹۳۶	۲۴

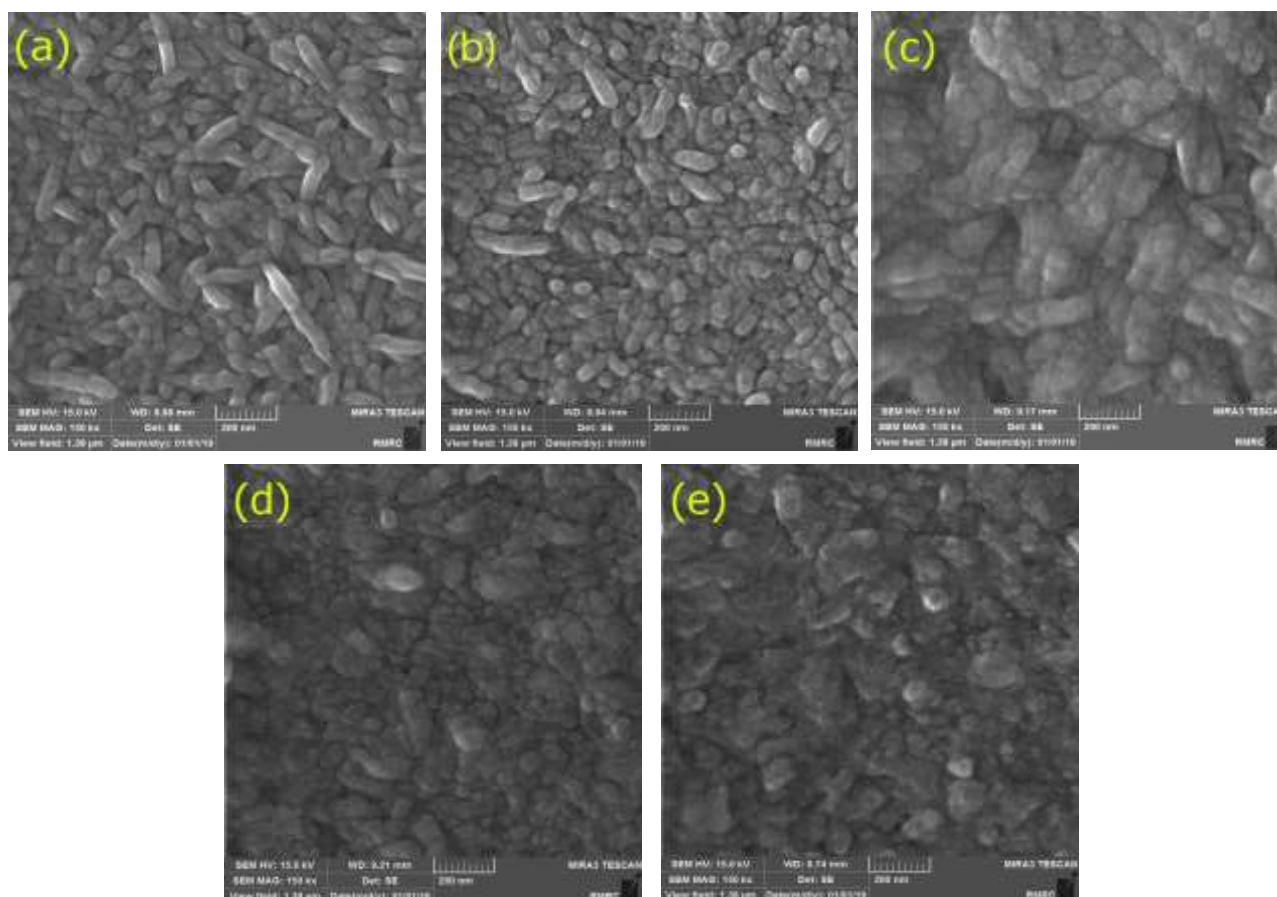
در جدول ۱. مکان جهتگیری ها  $2\theta$ ، پهنای در نصف بیشینه ارتفاع پیک ها FWHM، فاصله ی صفحات بلوری

d-Spacing و اندازه ی بلورکها به تفکیک نمونه‌های مختلف آورده شده است.

### ۲-۳. خواص مورفولوژی سطح

در شکل ۲ با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) تاثیر دمای زیر لایه بر ساختار کریستالی لایه‌ها بررسی شد.

در نمونه‌ی با دمای زیر لایه‌ی ۴۵۰ درجه سانتیگراد (a) پوشیده شده از دانه‌های بعضاً بیضوی که به طور یکنواخت و بدون خوردگی سطح را پوشانده اند، که اندازه‌ی این دانه‌ها حدود ۲۰ نانومتر است. با افزایش ۲۵ درجه‌ای دما (b) شکل دانه‌ها شروع به کروی شدن کرده و اندازه‌ی دانه‌ها به حدود ۶۰ نانومتر افزایش می‌یابد. در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد (c) دانه‌ها شروع به پهن شدن می‌کنند و همچنان افزایش اندازه دانه اتفاق می‌افتد که به حدود ۹۰ نانومتر افزایش می‌یابد. در دمای زیر لایه‌ی ۵۲۵ درجه سانتیگراد (d) سطح از دانه‌های کوچکتر پوشیده می‌شود و کاهش اندازه دانه رخ می‌دهد و اندازه‌ها به حدود ۴۰ نانومتر کاهش می‌یابد و در نهایت در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد (e) اندازه‌ی دانه‌ها به ۵۰ نانومتر می‌رسد.



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی برای نمونه‌های تهیه شده در دماهای ۴۵۰-۵۵۰ درجه سانتیگراد

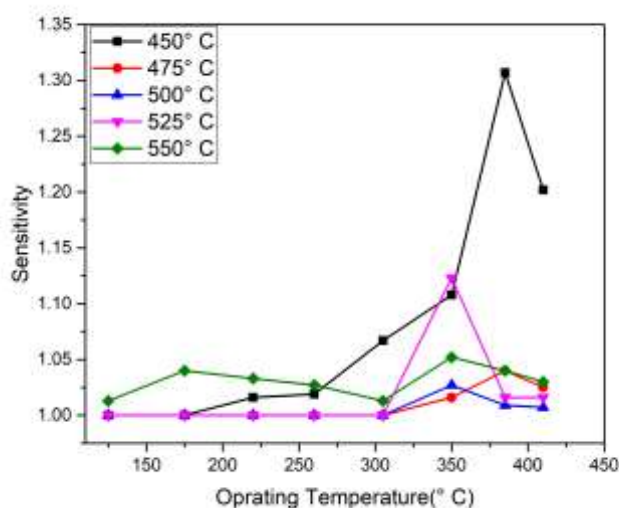
## ۳-۳. خواص حسگری

حساسیت یک حسگر گازی بصورت

$$S = \frac{R_{air}}{R_{gas}} \quad \text{نیمه رسانای نوع n} \quad (2)$$

$$pS = \frac{R_{gas}}{R_{air}} \quad \text{نیمه رسانای نوع p} \quad (3)$$

تعریف می‌شود تعریف می‌شود، که در آن  $R_{gas}$  مقاومت لایه در حضور گاز مورد نظر و  $R_{air}$  مقاومت در حضور هواست [۸]. برای بررسی حساسیت نمونه‌ها در ابتدا لازم است دمای کار بهینه حسگر تعیین شود. برای یافتن دمای کار بهینه برای هر نمونه مقاومت نمونه مورد نظر را در هوای معمولی و در حضور گاز اتانول در بازه دمایی ۱۷۵ تا ۴۱۰ درجه سانتیگراد به ازای تراکم ۲۵۰۰ ppm یافته و سپس حساسیت آن را محاسبه کردیم. شکل ۳ نتایج بدست آمده را برای نمونه‌های مورد بررسی در حضور گاز نشان می‌دهد.



شکل ۳- نمودار حساسیت برحسب دمای کار نسبت به اتانول نمونه‌های تهیه شده در دماهای مختلف لایه نشانی

ملاحظه می‌شود که با افزایش دما حساسیت ابتدا افزایش می‌یابد، و پس از یک بیشینه تنزل می‌یابد. این تغییرات نشانگر توانایی سطح لایه در جذب مولکول‌های اکسیژن هوا در گستره دماهای مختلف می‌باشد.

با توجه به شکل ۳. نمونه‌های تهیه شده در دمای لایه نشانی ۴۵۰ و ۴۷۵ درجه سانتیگراد دارای دمای کار ۳۸۵ درجه سانتیگراد بوده و با افزایش دمای کار به ۵۰۰ درجه سانتیگراد دمای کار کاهش یافته و به ۳۵۰ درجه می‌رسد که ممکن است افزایش اندازه‌ی دانه‌ها سبب واکنش سریع این گاز الکلی با اکسیژن جذب سطحی شده باعث می‌شود الکترون‌های سطح نیمرسانا را بدام بیندازد و باعث آزاد شدن الکترون‌های رسانشی و در نتیجه افزایش رسانندگی و کاهش دمای کار بشود.

#### ۴. نتیجه گیری

۱. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها تمامی نمونه‌ها دارای ساختار پلی کرسطالی با جهتگیری ترجیحی (۱۰۰) هستند.
۲. با توجه به تصاویر FESEM نمونه‌ی تهیه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد دارای بزرگترین اندازه‌ی دانه است.
۳. نمونه‌ی تهیه شده در دمای لایه نشانی ۴۵۰ درجه‌ی سانتیگراد بیشترین میزان حساسیت در حدود ۱/۳ در دمای کار ۳۸۵ درجه سانتیگراد به ازای ۲۵۰۰ ppm هستند.

#### ۵. مراجع

- [۱].Pacio,M. Juarez,H. Escalante,G. Garcia, G. Diaz, T.Rosendo, E.(۲۰۱۰), "Study of (۱۰۰) orientated ZnO films by APCVD system", Materials Science and Engineering: B, ۱۷۴pp۳۸-۴۱.
- [۲].Wu, S. Ro, R.Lin, Z. X. (۲۰۰۹), "Rayleigh surface acoustic wave modes of (۱۰۰) ZnO films on (۱۱۱) diamond", Applied Physics Letters, ۹۴ pp ۱-۳.
- [۳].Malekia, M. Rozati, S. M. (۲۰۱۵) "Dependence of ZnO nanostructured thin films properties on growth temperature by APCVD method". ActaPhysicaPolonica, ۱۲۸ (۳) pp ۳۶۷-۳۷۳.
- [۴].Sahay, p.p. (۲۰۰۵), "Zinc oxide thin film gas sensor for detection of acetone", Journal of Nal of Matrials Science ۴۰ pp ۴۳۸۳ – ۴۳۸۵.
- [۵].Sberveglieri,G. Groppelli, S. Nelli, P. Quaranta, F. Valentini, A. Vasanelli, L. (۱۹۹۲) "Oxygen gas sensing characteristics for ZnO(Li) sputtered thin films", Sensors and Actuators(B), ۷, pp ۷۴۷-۷۵۱.
- [۶].Yamazaki, T. Wada, S. Noma, T. Suzuki, T. (۱۹۹۳), "Gas-sensing properties of ultrathin zinc oxide films", Sensors and Actuators B Chemical, ۱۴, pp ۵۹۴-۵۹۵.
- [۷].Pimentel,A. Fortunato, E. Gonçalves, A. Marques, A. Aguas, H. PereiraA, L. Ferreira, I. Martins, R. (۲۰۰۵), "Polycrystalline intrinsic zinc oxide to be used in transparent electronic devices ", Thin Solid Films ۴۸۷(۱-۲) pp ۲۱۲-۲۱۵.
- [۸]. Nanto, H. Minami, T.Takata, S.(۱۹۸۶), "Zinc-oxide thin film ammonia gas sensor with highsensitivity and excellent selectivity", Journal of Applied Physics, ۶۰ pp۴۸۲-۴۸۴.
- [۹].Jayaraman, V. K. Alvarez, A. M. Amador, M. L. O. (۲۰۱۵), A simple and cost-effective zinc oxide thin film sensor for propane gas detection, Materials Letters ۱۵۷, pp ۱۶۹-۱۷۱.
- [۱۰]. Vijayakumar, Y. Mani, G. K. Reddy M.V. R.Rayappan, J. B. B. (۲۰۱۵), "Nanostructured flower like V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films and its room temperature sensing characteristics", Ceramics International, (۴۱), pp۲۲۲۱-۲۲۲۷.
- [۱۱]. Nimbalkar, A. R.Patil, M. G. (۲۰۱۷), "Synthesis of ZnO thin film by sol-gel spin coating technique for H<sub>2</sub>S gas sensing application", Physica B Condensed Matter, (۵۲۷), pp۷-۱۵.

[۱۲]. Al-Assiri, M.S. El-Desoky, M.M.Alyamani, A. Al-Hajry, A. Al-Mogeeth, A.Bahgat, A.A. (۲۰۱۰), "Spectroscopic study of nanocrystalline  $V_2O_5$  nH $_2$ O films doped with Li ions", Optics & Laser Technology, (۴۲), pp ۹۹۴-۱۰۰۳.

[۱۳] Sabry, R. Kafi, D.(۲۰۱۳), "Internaional Academy of Science Engineering and Technology"pp ۲۲۹-۳۸.