

مطالعه‌ی خواص نوری و حرارتی فیلم‌های نازک اکسید روی

مسعود سبزی^{۱*}، رقیه کلانتری پور^۱

۱- باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی، دزفول، ایران

نویسنده مسئول: mas.metallurg88@gmail.com

چکیده:

در این پژوهش به بررسی تئوری خواص نوری و حرارتی فیلم‌های نازک اکسید روی پرداخته شده است. شهرت و معروفیت زیاد اکسید روی از رشد و توسعه‌ی فناوری ساخت این ماده بصورت لایه‌های کریستالی و همبافته با کیفیت بسیار بالا مبع‌باشد که باعث تحقق این امر شده است که اکسید روی به عنوان وسایل و ابزار آلات الکترونیکی و نوری مورد استفاده قرار گرفته است. درمجموع فیلم‌های نازک اکسید روی دارای ویژگی‌های نوری و حرارتی خوبی بوده و همچنین هزینه‌های ساخت پایینی دارند. بررسی‌ها نشان داده که برای اکسید روی، ضریب انبساط گرمایی در 300K برابر با $\alpha_a = 4.31 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ، $\alpha_c = 2.49 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ می‌باشد. همچنین گزارش شده که قابلیت رسانش گرمایی اکسید روی در محدوده‌ی $k = 0.6 - 1 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ متغیر است. ظرفیت گرمای ویژه برای ZnO در فشار ثابت برابر با $40.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ گزارش داده شده است. از طرفی هم شاخص انکسار نور ZnO ورتسیت معمولاً $n_o = 2.008$ و $n_e = 2.029$ تخمین زده شده است.

کلمات کلیدی: اکسید روی، خواص نوری، خواص گرمایی، فیلم‌های نازک.

۱- مقدمه

روی عنصری است شیمیایی با علامت اختصاری Zn که دارای عدد اتمی ۳۰ است. روی فلزی است به رنگ سفید متمایل به آبی که بر اثر رطوبت هوا تیره رنگ می‌شود و در حین احتراق رنگ سبز براقی تولید می‌کند. روی بعد از آهن، آلومینیوم و مس، چهارمین فلز مورد استفاده در دنیا می‌باشد. از موارد استفاده روی می‌توان آلیاژهای مختلف و فولاد گالوانیزه را نام برد. روی یکی از عناصر شیمیایی جدول تناوبی است که نماد آن Zn و عدد اتمی آن ۳۰ می‌باشد. روی فلزی است با چگالی ۱٫۷ گرم بر سانتی متر مکعب و نقطه ذوب ۴۱۹ درجه سانتیگراد و نقطه جوش ۹۱۱ درجه سانتیگراد. فلز روی یکی از فلزات اصلی در دنیای امروز است. اگرچه فراوانی زیادی ندارد (۷۶ میلیونیم پوسته زمین)، تولید سالیانه ۸٫۵ میلیون تن روی، آن را بعد از آهن، آلومینیوم و مس در مقام چهارم قرار داده است. بیشترین کاربرد روی، به عنوان پوشش محافظ به منظور تأخیر در خوردگی و سخت کاری سطح فولاد است. اما روی در ساخت آلیاژهای برنج و آلیاژهای ریختگی تحت فشار Zn نیز استفاده می‌شود [۳ - ۱].

اکسید روی، پودری سفید مایل به زرد و بسیار نرم، همراه با سطح ویژه بسیار بالا است. نانوپودر اکسید روی با شکل ذرات و توزیع دانه بندی کنترل شده بسیار مطلوب بوده و برای ساخت سرامیک‌هایی با ریزساختار بهینه و خواص کاربردی پیشرفته مورد نیاز می‌باشد. اکسید روی نانومتری را می‌توان از طریق روش‌هایی مانند میکرومولسیون، روش سنتز کلوئیدی، رسوب دهی، روش‌های سل ژل و سنتز حرارتی با اسپری تولید کرد. روی اکسید یا اکسید روی (ZINC OXIDE) که در کتابهای کهن توتیا نامیده می‌شود، ترکیب غیرآلی با فرمول ZnO و به شکل پودری سفید رنگ و غیرمحلول در آب است. اخیراً اکسید روی (ZnO) در انجمن‌های علمی به عنوان یک ماده آینده‌دار، توجه بسار زیادی به خود جلب کرده است. با این وجود تا حد زیادی با نام غلط به عنوان ZnO به طور گسترده‌ای از سال ۱۹۳۵ مورد مطالعه و بررسی قرار داده شده است [۶ - ۳].

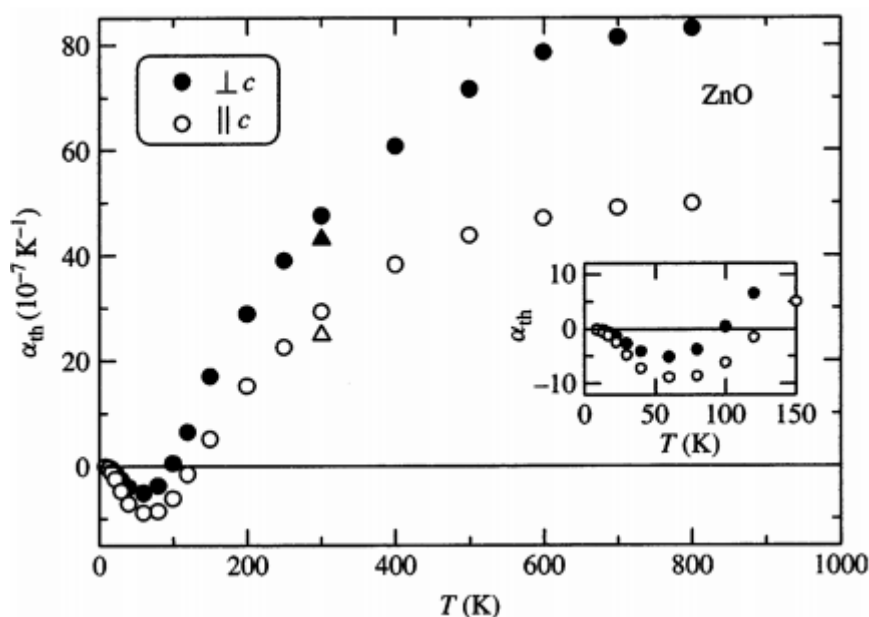
با بسیاری از صنایع فعلی ما و پیشرفت روز به روز زندگی، از لحاظ اساس و کاربرد، این ماده (ZnO) مورد مطالعه و بررسی قرار داده شده است. شهرت و معروفیت زیاد این ماده ناشی از رشد و توسعه تکنولوژی و فناوری ساخت لایه‌های واحد (کریستالی) و همبافته با کیفیت بسیار بالا می‌باشد که باعث تحقق این امر شده است که ZnO به عنوان وسایل و ابزار آلات الکترونیکی و نوری مورد استفاده قرار گرفته است. با فاصله باند زیاد ۳٫۴ eV و القاء الزام آور و بسیار زیاد انرژی ۶۰ meV در دمای اتاق، ZnO مانند GaN نقش مهمی در ابزار آلات و وسایل نوری فرابنفش و آبی ایفا می‌کند. با این حال در این کاربردها، ZnO نسبت به GaN از چندین مزیت برخوردار می‌باشد که مهمترین آنها القاء بسیار الزام آور انرژی و قابلیت رشد و بزرگ شدن مواد واحد بلوری (کریستالین) می‌باشد [۶ - ۵].

اکسید روی یکی از موادی است که به خاطر پتانسیل بالا در کاربردهای مختلف در دو دهه اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. اکسید روی، نیمه رسانایی با گاف انرژی مستقیم و پهن در حدود ۳٫۳ meV در دمای اتاق است که در مقیاس نانو دارای خواصی مانند فوتولومینسانس و لیزر، اپتیک غیر خطی و پیزوالکتریسیته، مقاومت غیر خطی بالا و پایداری مکانیکی خوب است. نانو ذرات اکسید روی از نظر جذب اشعه ماوراء بنفش نیز دارای کاربردهای ویژه‌ای می‌باشند که از آن جمله می‌توان به کاربرد آنها در پمادهای سوختگی و کرم‌های ضدآفتاب به عنوان جذب کننده قوی پرتو UV و فوتوکاتالیست برای حذف آلودگی‌های محیط زیست اشاره کرد [۷ و ۵ و ۲].

۲- خواص گرمایی فیلم‌های نازک اکسید روی

۲-۱- ضریب انبساط گرمایی

ضریب انبساط گرمایی یک ماده، تغییر شکل شبکه را به عنوان یک تابع دما شرح می‌دهد. برای ZnO، این ضریب‌ها $\alpha_a = 4.31 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ و $\alpha_c = 2.49 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ در 300 K تعیین می‌شوند. علاوه بر این در شکل ۱ موقعیت ضریب انبساط گرمایی ZnO و α_{th} به عنوان یک تابع دمایی نشان داده شده است [۸-۱۰].



شکل ۱- نموداری از ضریب انبساط گرمایی ZnO و α_{th} ، به عنوان یک تابع دمایی [۸].

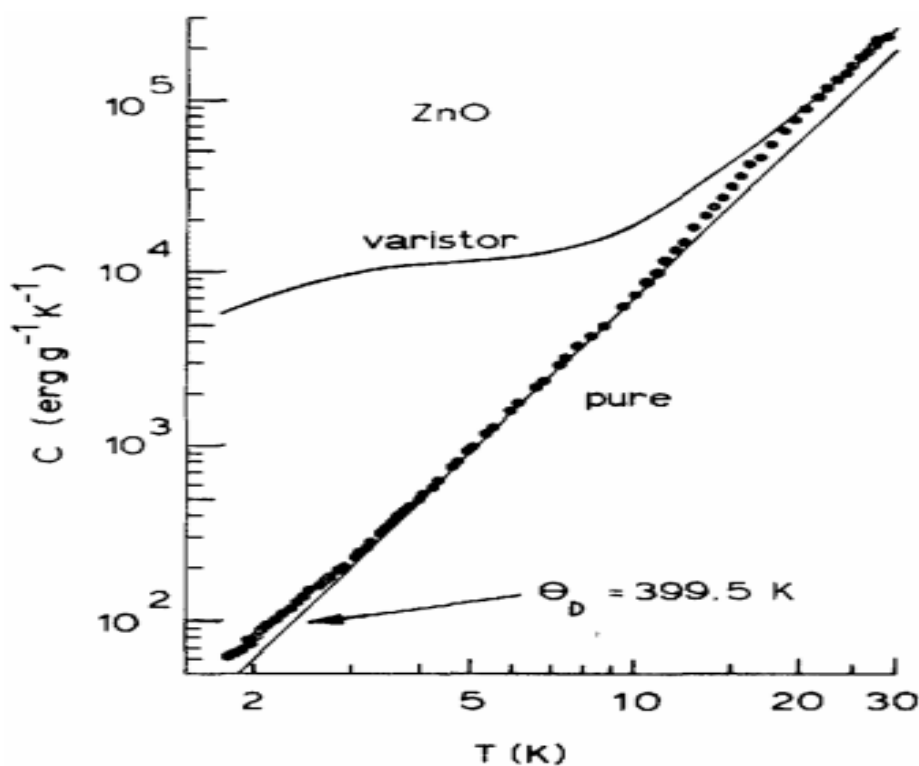
۲-۲- قابلیت رسانش گرمایی

قابلیت رسانش گرمایی ($\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$) یک نیمه رسانا، هنگام بررسی و ارزیابی میزان دما و نیروی زیاد وسایل و ابزارآلات، یک ویژگی با اهمیت می‌باشد. ویژگی جنبش (وابسته به نیرو محرکه) تحت تأثیر آزاد بودن درجه الکترونی، درجه چرخش و لرزشی می‌باشد که به وسیله انتشار و پراکنش فوتون - فوتون در یک بلور خالص غالباً محدود می‌شود. اکسید روی (ZnO)، مانند دیگر نیمه رساناها حاوی تعداد زیادی نقاط ضعف می‌باشد که قابلیت رسانش گرمایی آن را به طور قابل توجهی تحت تأثیر قرار می‌دهند. بالاترین مقادیر اندازه‌گیری شده قابلیت رسانش گرمایی ناشی از تحقیق و مطالعه بر روی نمونه‌های بزرگ فاز بخار می‌باشد که قابلیت رسانش گرمایی را بر روی سطوح قطبی ZnO مورد اندازه‌گیری و سنجش قرار می‌دهد. مقادیر رسانش گرمایی حاصل از این مطالعه

شامل $k = 1.16 \pm 0.08 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ و $k = 1.02 \pm 0.07$ حاصل از سنجش و اندازه‌گیری دو سطح نمونه‌های مختلف ZnO، و $k = 1.10 \pm 0.09$ و $0.98 \pm 0.08 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ناشی از سنجش و اندازه‌گیری در سطح دو نمونه‌ی یکسان و مشابه می‌باشند. این مقادیر به طور قابل توجهی بیشتر از مقادیر دیگر اندازه‌گیری شده از ZnO می‌باشند که نوعاً در محدوده‌ی $k = 0.6 - 1 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ کاهش می‌یابد [۱۲ و ۱۱ و ۶ و ۲].

۲-۳- گرمای ویژه

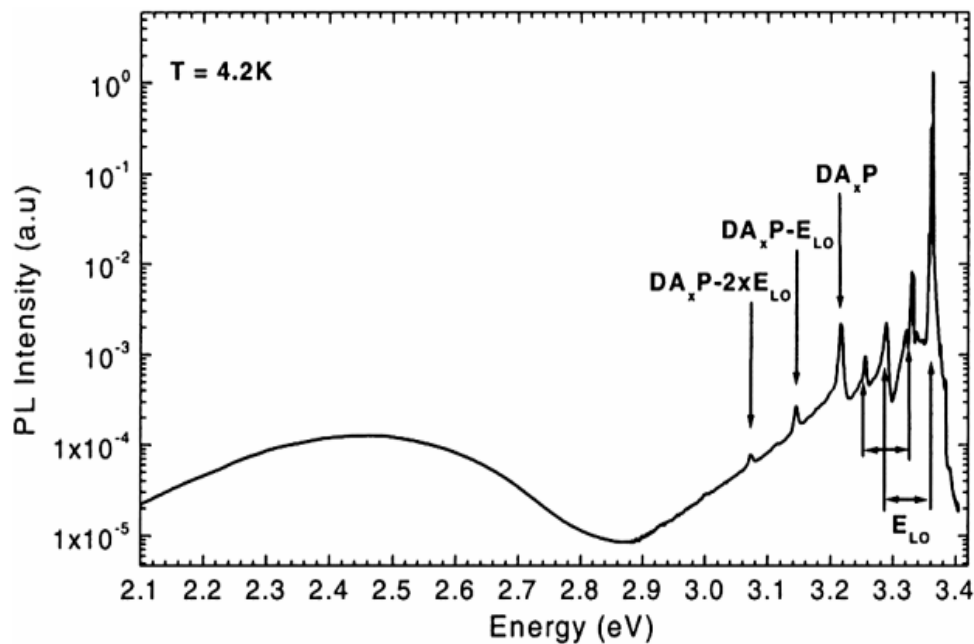
گرمای ویژه یک ماده تحت تأثیر لرزش‌های شبکه، حامل‌های آزاد و نقاط ضعف ماده می‌باشد. در یک ماده با بلورهای خالص و کیفیت بالا، گرمای ویژه عمدتاً تحت تأثیر لرزش‌های شبکه‌ای می‌باشد. متأسفانه داده‌های بسیار محدودی در زمینه‌ی سنجش و اندازه‌گیری گرمای ویژه ZnO موجود می‌باشد. کتابچه‌های راهنمای شیمی و فیزیک یک مقدار از ظرفیت گرمای ویژه ZnO را در فشار ثابت $C_p = 40.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ارائه داده است. تحقیق و مطالعه‌ای که توسط لاواس و جوپتا شده است، میزان گرمای ویژه برای ZnO در خالص و تغییر یافته بین $1/7$ الی 25°K مورد سنجش و اندازه‌گیری قرار داده‌اند. داده‌های مربوط به گرمای ویژه اکسید روی در شکل ۲ نشان داده شده است. در این شکل، می‌توان مشاهده نمود که گرمای ویژه ZnO خالص در ناخالصی کمتر از 20 K اختلاف پیدا می‌کند که نتیجه‌ی بهم پیوستن ناخالصی‌ها و نقص‌ها در مرزهای دانه تغییر یافته می‌باشد [۱۳ و ۱۲ و ۷ و ۱].



شکل ۲- داده‌های گرمای ویژه برای ZnO خالص (بالک) و تغییر یافته (ناخالص) [۸].

۲-۴- خواص نوری اکسید روی

ویژگی‌های نوری ZnO به شدت تحت تأثیر ساختار پیوند انرژی و پویایی (دینامیک) شبکه می‌باشد. این مقاله و تحقیق یک چشم انداز کلی و جامع و نیز یک تحلیل و آنالیز جامع از طیف القاء یونی حاصل از ZnO ارائه می‌دهد، و بسیاری از نقاط ضعف و نقص مربوط به ویژگی‌های طیفی و نیز گسیل شدن جفت الکترون‌های دهنده و گیرنده (DPA) را مورد بررسی و ارزیابی قرار می‌دهد. یک ترک خوردگی (نقص) وسیع مربوط به پیک از $1.9 \sim$ به $2.8 \sim$ eV توسعه داده می‌شود، که یک ویژگی معمول و رایج نوری در اکسیدروی (ZnO) بشمار می‌آید. با توجه به شناخت نوار سبز رنگ که منشاء لومینسانس (تابناکی و شب تابی) ناشناخته باقی مانده است که در گذشته این نوار سبز رنگ که منشاء درخشانی است را به نقص و ناخالصی‌های مختلف و میزان تغییرپذیری آنها نسبت داده شده است. شکل ۳ نوعی از طیف لومینسانس ZnO نوع n که در 0.2 K مورد سنجش و اندازه‌گیری قرار داده شده است را نشان می‌دهد. القاء یا تحریک یونی، DPA و افزایش سطح گسیل شدن نوار یا باند سبز رنگ به وضوح مشاهده می‌شود. همچنین می‌توان عین فوتون‌هایی که از فوتون‌های طولی نوری (LO) تولید شده‌اند را مشاهده نمود. به علت نبودن داده‌های قابل استفاده برای ZnO نوع P - ، طیف مربوط یا متناظر در اینجا نشان داده نشده است [۱۴ و ۱۳ و ۱۱ و ۴].



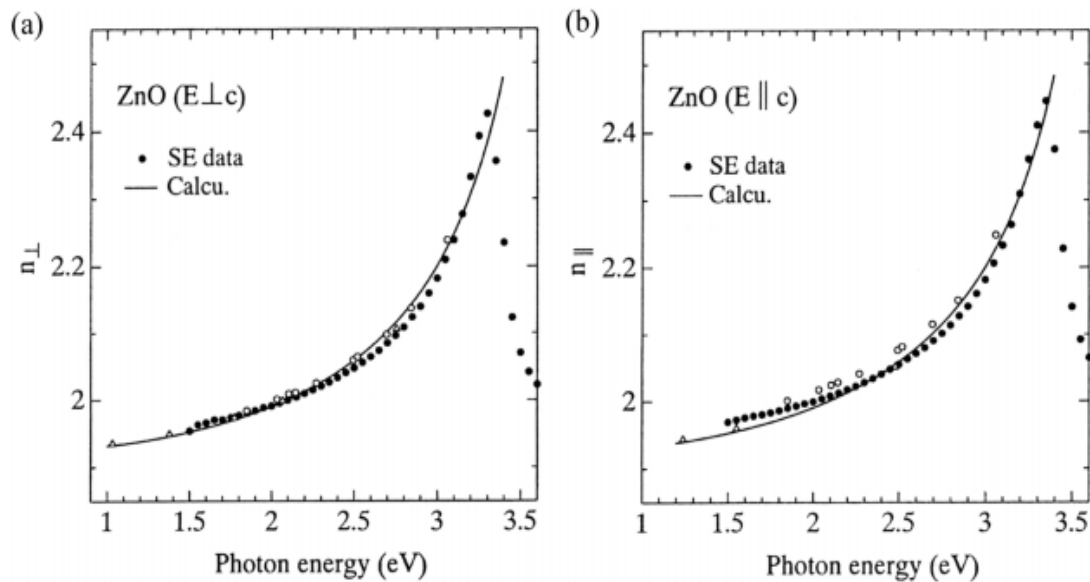
شکل ۳- طیف فتولومینسانس (درخشان) بالک ZnO نوع-n (القاء یونی HeCd) [۸].

در اصطلاح بیشتر ویژگی‌های مهم و بنیادی نوری ZnO، تحقیقات و پژوهش‌های جامعی برای تعیین و مشخص نمودن شاخص انکساری و ثابت‌های الکتریکی این ماده پرداخته است. تمام سنجش و اندازه‌گیری‌های (ZnO) با

استفاده از طیف سنج متریک بیضی انجام شده است. مقادیر و داده‌های حاصل از سنجش و اندازه‌گیری ثابت دی‌الکتریک ZnO در جدول ۱ نشان داده شده است. همچنین شاخص تجزیه نور (انتشار) و انکسار نور برای هر دو $E \perp c$ و $E \parallel c$ مورد سنجش و اندازه‌گیری قرار داده شده است که توسط یوشی کاوا و ادوشی محاسبه و در شکل ۴ نشان داده شده است. شاخص انکسار نور ZnO ورتسیت، معمولاً در حدود $n_{\omega} = 2.008$ و $n_e = 2.029$ بیان شده است [۱۵ - ۱۲].

جدول ۱- داده‌های استاتیک (ϵ_0) و ثابت دی‌الکتریک فرکانس بالا (ϵ_{∞}) برای ZnO ارائه شده است.

		Film	Bulk	Bulk
ϵ_0	$E \perp c$	7.46	7.77	-
	$E \parallel c$	8.59	8.91	-
ϵ_{∞}	$E \perp c$	3.7	3.6	3.68
	$E \parallel c$	3.78	3.66	3.72



شکل ۴- انتشار و پراکندگی شاخص انکساری ZnO برای $E \perp c$ و $E \parallel c$ پایین‌تر از تیزی (لبه) جذب بنیادی است. دایره‌های توپر نشان دهنده داده‌های طیف بینی ellipsometry و نیز خط یکپارچه نشان دهنده داده‌های محاسبه شده می‌باشند [۸].

۳- نتایج

بررسی‌ها نشان داده که برای اکسید روی، ضریب انبساط گرمایی در 300°K برابر با $\alpha_a = 4.31 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ، $k = 0.6$ می‌باشد. همچنین گزارش شده که قابلیت رسانش گرمایی اکسید روی در محدوده $k = 0.6 - 1 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ متغیر است. ظرفیت گرمایی ویژه برای ZnO در فشار ثابت برابر با $40.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ گزارش داده شده است. از طرفی هم شاخص انکسار نور ZnO ورتسیت معمولاً $n_\omega = 2.008$ و $n_e = 2.029$ تخمین زده شده است.

مراجع

1. Mendil, R., Ben Ayadi, Z., Djessas, K., "Effect of solvent medium on the structural, morphological and optical properties of ZnS nanoparticles synthesized by solvothermal route", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 678, pp. 87–92, 2016.
2. Liu, Z., Li, R., Jiang, R., Li, X., Zhang, M., "Effects of Al addition on the structure and mechanical properties of Zn alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 687, pp. 885–892, 2016.
3. Tao, J. and et al., "Enhanced optical and photocatalytic properties of Ag quantum dots-sensitized nanostructured TiO₂/ZnO heterojunctions", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 688, Part A, pp. 605–612, 2016.
4. Moulahi, A., Sediri, F., "Controlled synthesis of nano-ZnO via hydro/solvothermal process and study of their optical properties", *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, Vol. 127, No. 19, pp. 7586–7593, 2016.
5. Umar, A., Algarnic, H., Kim, S. H., Al-Assiri, M. S., "Time dependent growth of ZnO nanoflowers with enhanced field emission properties", *Ceramics International*, Vol. 42, No. 11, pp. 13215–13222, 2016.
6. Berge, D. and et al., "Improved photoluminescence emission and gas sensor properties of ZnO thin films", *Ceramics International*, Vol. 42, No. 12, pp. 13555–13561, 2016.
7. Dongying F., Gaoyi H., Yang, F., Zhang, T., Chang, Y., Liu, F., "Seed-mediated synthesis and the photo-degradation activity of ZnO-graphene hybrids excluding the influence of dye adsorption", *Applied Surface Science*, Vol. 283, pp. 654–659, 2013.
8. Coleman, V. A. and Jagadish, C., "Basic Properties and Applications of ZnO", *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Chapter 1, pp. 1-20, 2006.
9. Gallegos, M. V. and et al., "Structural and optical properties of ZnO and manganese-doped ZnO", *Journal of Alloys and Compounds*, Available online, 2016.
10. Hou, Q., Zhao, C., Xu, Z., "Effect of Zr doping on the electrical and optical properties of ZnO", *Chemical Physics Letters*, Vol. 658, pp. 336–342, 2016.
11. Quan, J., Colorado, H. A., Yeh, P. C., Yang, J. M., "Hybridized ZnO nanostructures on carbon-fiber through combustion synthesis induced by joule heating", *Ceramics International*, Vol. 42, No. 11, pp. 13053–13060, 2016.
12. Navale, S.T. and et al., "Solid-state synthesis strategy of ZnO nanoparticles for the rapid detection of hazardous Cl₂", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 238, pp. 1102–1110, 2017.
13. Wang, Y., Ma, Q., Jia, H., Wang, Z., "One-step solution synthesis and formation mechanism of flower-like ZnO and its structural and optical characterization", *Ceramics International*, Vol. 42, No. 9, pp. 10751–10757, 2016.
14. Chrissanthopoulos, A. and et al., "ZnO/zeolite hybrid nanostructures: synthesis, structure, optical properties, and simulation", *Thin Solid Films*, Vol. 555, pp. 21–27, 2014.

15. Mao, Y.Z. and et al., "Synthesis of porous spherical ZnO nanoparticles and measurement of their gas-sensing property", *Materials Letters*, Vol. 134, pp. 80–83, 2014.