

ORIGINAL ARTICLE

Study of Pristine and Ni-Doped ZnO Nanorods Synthesized by Pulse Laser Deposition

Ahmad Kamalianfar^{1*}

¹ Assistant Professor, Department of Physics, University of Farhangian, Tehran, Iran.

Correspondence

Ahmad Kamalianfar

Email: a.kamalianfar@cfu.ac.ir

How to cite

Kamalianfar A. (2025). Study of Pristine and Ni doped ZnO nanorods Synthesized by Pulse Laser Deposition, Optoelectronic, 7(2), 49-54.

ABSTRACT

In this work, pristine and Ni-doped ZnO nanopods were deposited on silicon substrate by pulsed-laser deposition (PLD) machine. The morphological, optical and electrical properties of Ni-doped ZnO nanopod films were examined using various techniques. SEM images of the surface of the samples showed that the nanorods grew in a randomly oriented manner on the substrate. The optical study conducted to investigate the transmittance (T), band gap (E_g) and photoluminescence of Ni doped ZnO. An increase in the band gap from 3.18 to 3.26 electron volts, as well as an increase in light transmission, observed in the diagram of nickel-doped zinc oxide.

Photoluminescence (PL) spectroscopy measurements carried out to study the defects in grown thin films. The spectrum exhibited two characteristic emission peaks around 410 and 482 nm, which may be due to oxygen vacancy. Additionally, defects such as oxygen vacancies are observable based on the peaks in the Raman spectrum. In the conductivity vs. temperature graph, for temperatures above 300 degrees Celsius, there is a significant increase in conductivity and charge carriers.

The results indicate that Ni doping enhanced the optical characteristics of the ZnO thin film and would be suitable candidates for optoelectric applications.

KEY WORDS

Optoelectric, Nanorods, Pulsed Laser Deposition, Ni-Doped ZnO.

فصلنامه علمی
اپتوالکترونیک

«مقاله پژوهشی»

مطالعه نانومیله‌های اکسید روی خالص و دوپ شده با نیکل به روش لایه نشانی
لیزر پالسیاحمد کمالیان فر^{*1}

1 استادیار، گروه فیزیک، دانشگاه فرهنگیان، تهران، ایران.

چکیده

در این مقاله، نانوساختار میله‌ای شکل اکسید روی اولیه و دوپ شده با ذرات نیکل روی زیر لایه سیلیکون، به روش لایه نشانی لیزر پالسی (PLD) رشد داده شد. ویژگی‌های مورفولوژی، اپتیکی و الکتریکی نمونه‌ها با تکنیک‌های مختلف بررسی شد. تصویر مورفولوژی سطح زیر لایه نشانی می‌دهد که نانومیله‌ها در جهت‌های کاتوره‌ای رشد یافته‌اند. ویژگی‌های اپتیکی مانند، میزان عبور نور، شکاف باند و فوتولومینسانس نمونه‌ها انجام شد. افزایش شکاف باند از 3/18 به 3/26 الکترون ولت و همچنین افزایش میزان عبور نور در نمودار اکسید روی دوپ شده با نیکل مشاهده می‌شود. طیف فوتولومینسانس (PL) نمونه‌ها برای مطالعه عیوب در ساختارهای رشد داده شده، انجام گرفت. در طیف PL نمونه‌ها، دو قله 410 و 482 نانومتر نمایان است، که می‌تواند ناشی از تپی جای اکسیژن باشد. همچنین، عیوبی مانند تپی جای اکسیژن با توجه به قله‌های نمودار رمان (raman)، قابل مشاهده است. در نمودار رسانندگی بر حسب دما، برای دماهای بالای 300 درجه سانتیگراد، افزایش رسانندگی و حامل‌های بار قابل توجه است. نتایج نشان می‌دهد که اکسید روی دوپ شده با ذرات نیکل، ویژگی‌های اپتیکی ZNO را افزایش داده و کاندیدای مناسبی برای کاربردهای اپتیکی - الکتریکی است.

واژه‌های کلیدی

اپتوالکترونیک، نانو میله، لایه نشانی لیزر پالسی، دوپ نیکل در اکسید روی.

نویسنده مسئول:

مجتبی غلامی

رایانامه: m_gholami@pnu.ac.ir

استناد به این مقاله:

احمد کمالیان فر (1403). مطالعه نانومیله‌های اکسید روی خالص و دوپ شده با نیکل به روش لایه نشانی لیزر پالسی. فصلنامه علمی اپتوالکترونیک، (2)، 49-54.

<https://jphys.journals.pnu.ac.ir>

مقدمه

اپتوالکترونیک مبتنی بر اثرات مکانیکی کوانتومی نور روی مواد الکترونیکی، به ویژه نیمه رساناها است. خواص نوری نیمه رساناها، اساس فیزیکی دستگاه‌های اپتوالکترونیک را بیشتر تثبیت کرده است. یکی از شناخته‌ترین اکسیدهای فلزی، اکسید روی است که دارای شکاف انرژی باند eV $3/3$ و انرژی اتصال اکسایتون حدود $60meV$ است. این ویژگی‌های اکسید برای کاربردهای نوری ماورا بنفش مفید خواهد بود. در سال‌های اخیر، اکسید روی برای کاربردها در آشکارسازهای فرابنفش، حسگرهای گاز، فوتودیودها و دیودهای ساطع نور مورد توجه قرار گرفته است. از ویژگی مهم اکسید روی آن است که شکاف باند آن با دوپ کردن اتم‌های دیگر در آن به راحتی تغییر می‌کند. پژوهشگران اثر دوپ کردن اتم‌های Al ، Ca ، Sr و دیگر اتم‌ها در شبکه ZnO روی ویژگی‌های ساختاری، مورفولوژی، اپتیکی، رسانندگی و مغناطیسی را بررسی کرده‌اند [1-3]. به عنوان مثال، مطالعه دوپ نیکل با غلظت‌های مختلف در اکسید روی باعث یک بی‌نظمی در شکاف باند اکسید روی تهیه شده به روش سل-ژل، شده است [4]. در مطالعه دیگر، یک جابه‌جایی قرمز در نمودار شکاف باند اکسید روی دوپ شده با ذرات نیکل مشاهده شده است [5]. البته روش شیمیایی و یا فیزیکی به کار گرفته شده برای ساخت نانو ساختارهای نیم‌رسانا هم در ویژگی‌های آنها دخیل است. از بین تکنیک‌های مختلف ساخت نانو ساختارها، استفاده از روش لایه نشانی لیزر پالسی یا همان *pulse laser* deposition (PLD) دارای ویژگی‌هایی مانند قدرت بالا، دقت، فشارهای مختلف خلا و استفاده از لیزر با طول موج مختلف است که در کل منجر به درجه بالایی از کنترل بر خواص مواد می‌شود.

در این مقاله، اثر دوپ $3wt\%$ اتم نیکل در اکسید روی روی خواص اپتیکی و الکتریکی به روش لایه نشانی لیزر پالسی بررسی می‌شود.

روش تجربی

زیر لایه‌های سیلیکون (یک سانتیمتر مربع) با استفاده از حمام استون و اتانول تمیز شدند. تخلیه محفظه دستگاه توسط یک پمپ توربو تا فشار زمینه $5 \times 10^{-3} Pa$ انجام شد. سپس گاز اکسیژن خالص وارد محفظه گردید و فشار آن در حد یک پاسکال تنظیم گردید. از یک لیزر اگزایمر KrF

با طول موج $248 nm$ و آهنگ تکرار پالس لیزر 5 هرتز برای لایه نشانی اکسید روی، بر زیر لایه‌های سیلیکون که در فاصله 10 سانتی متر و دمای 450 سانتی گراد ثابت شده بود، استفاده گردید. پرتو لیزر با انرژی حدود 300 $mJ/pulse$ روی هدف متمرکز شد. نحوه تهیه قرصی که به عنوان هدف استفاده شد، به این صورت بود که به روش واکنش حالت جامد و با تعیین استوکیومتری پودر ZnO با پودر NiO در استون در غلظت‌های مختلف مخلوط گردید. سپس مخلوط به دست آمده به مدت 2 ساعت در هاون پودر و در دمای $500^\circ C$ به مدت 5 ساعت نگه داشته شد. در نهایت پودر به دست آمده توسط دستگاه فشاری به شکل قرص‌هایی به قطر 2 سانتی متر در آمد.

به منظور بررسی خواص ساختاری و مورفولوژی نمونه‌ها، از دستگاه‌های پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده گردید. همچنین جهت بررسی خواص اپتیکی از دستگاه طیف‌نگار عبور اپتیکی و برای تعیین فاز، از نمونه‌ها آزمون رامان گرفته شد.

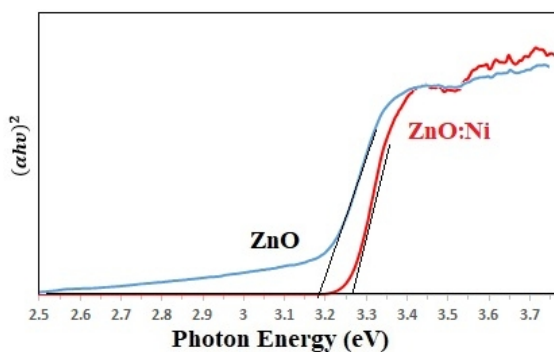
به منظور تعیین شکاف باند نمونه‌ها، طیف نور عبوری در محدوده طیفی 200-1000 نانومتر دمای اتاق اندازه‌گیری شد. با روش پراب دو نقطه‌ای، رسانندگی الکتریکی نمونه‌ها در دماهای مختلف اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث**خواص ساختاری**

به منظور مطالعه سطح و ریخت‌شناسی ساختار به دست آمده، از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی استفاده گردید. تصویر سطح نمونه $ZnO:Ni$ در شکل 1 نشان داده شده است. سطح فیلم از نانو میله‌های با ضخامت و طول‌های مختلف پر شده است. به طور متوسط پهنای هر میله 100 نانو متر است. جهت قرارگیری نانومیله‌ها به صورت کاتوره‌ای است. همچنین، آنالیز EDX که به بررسی عناصر تشکیل دهنده و خلوص محصول است، در شکل آب نشان داده شده است. پیک‌های Zn ، O ، Ni مربوط به فیلم لایه نشانی شده و Si مربوط به زیر لایه به کار رفته است.

موج افزایش یابد، مقادیر انتقال به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد و این نشان دهنده محدوده جذب پایه است.

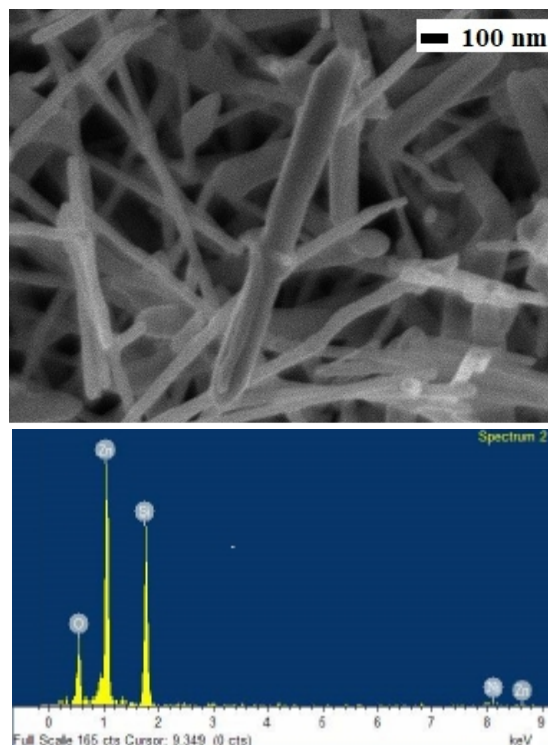
از فاکتورهای مهم یک فیلم نیم‌رسانا که در کاربردهای فوتوولتاژ کاربرد دارد، شکاف نواری باند ایتیکی است. با توجه به داده‌های نمودار شکل 2، ضرایب جذب خطی محاسبه گردید. شیب نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ که در شکل 3 نمایش داده شده، معرف شکاف نواری ایتیکی است. این کمیت برای اکسید روی خالص برابر $3/18\text{eV}$ و برای ZnO:Ni برابر $3/26\text{eV}$ است. افزایش شکاف نواری با دوپ کردن ذرات نیکل به اکسید روی را می‌توان با استفاده از اثر بورستین- ماس (Burstein-Moss) توضیح داد که فرض می‌کند با اضافه کردن ناخالصی، سطح فرمی در نوار رسانش نیم‌رسانا افزایش می‌یابد که نشأت گرفته از افزایش تعداد حامل‌های بار و ساختار بی‌نظمی است [7].



شکل 3. شکاف نواری ایتیکی

طیف PL هر دو نمونه اکسید روی خالص و دوپ شده با ذرات نیکل (شکل 4) دارای دو پیک نشر در محدوده فرابنفش و مرئی است. پیک کوچک در ناحیه UV در طول موج حدود 420 نانومتر به نشر مجاور لبه باند (NBE) مرتبط است [8]. این پیک معمولاً ناشی از بازترکیبی اکسایتون‌های آزاد در طی فرایند برخورد اکسایتون - اکسایتون است که با غلظت الکترون مرتبط است [9]. تقابل‌های sp-d بین الکترون‌های باند و الکترون‌های d ذرات نیکل جایگزین شده با Zn در شبکه کریستالی سبب یک جابه‌جایی قرمز در پیک ناحیه UV شده است که نشأت گرفته از افزایش شکاف باند است [10]. نشر سبز در طول موج 482 نانومتر به عیوب شبکه مانند تهی جای اکسیژن موجود در اکسید روی نسبت داده می‌شود که از انتقال الکترون اتم‌های میان بافتی Zn به فضای خالی اکسیژن اتم کناری ایجاد می‌شود [11]. همان گونه که در شکل نمایان است، شدت انتشار سبز در اکسید روی دوپ شده در مقایسه با اکسید روی خالص افزایش می‌یابد که می‌تواند به افزایش تهی جایی در نمونه دوپ شده مربوط به آن باشد [12].

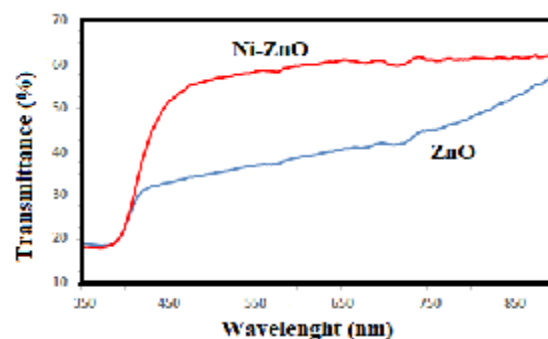
این تهی جای اکسیژن، جداسازی الکترون-حفره را بهبود می‌بخشد و با گرفتن الکترون‌ها، بازترکیبی بار را کاهش می‌دهد و در نتیجه کارایی فرآیندهای ردوکس را افزایش می‌دهد [13].



شکل 1. الف) تصویر مورفولوژی سطح ZnO:Ni (ب) طیف EDX از نمونه ZnO:Ni

خواص ایتیکی

آنچه که در هنگام مطالعه خواص ایتیکی یک ماده مطلوب است، پاسخ ماده به امواج الکترومغناطیس در یک ناحیه طیفی مثلاً ناحیه مرئی است. توسط طیف‌سنجی مرئی - فرابنفش (UV-VIS) میزان انتقال و یا عبور نور از داخل لاله نازک ZnO و ZnO:Ni اندازه‌گیری شد. شکل 2 این میزان عبور را برای محدوده طول موج‌های 350-850 nm بر حسب درصد نشان می‌دهد. فیلم‌ها در طول موج‌های بلند (با خاصیت جذب بالا در طول موج‌های کوتاه) به‌عنوان ماده شفاف عمل می‌کنند [6].

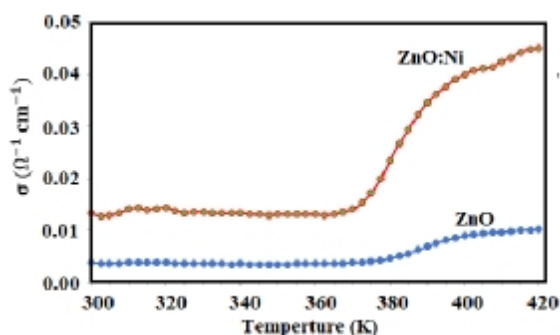


شکل 2. طیف نور عبوری داخل نمونه ZnO:Ni

آنچه در شکل نمایان است آن است که هم برای ZnO و هم برای ZnO:Ni و در محدوده طول موج نور مرئی، انتقال از 20% تا 60% متغیر است لبه جذب تیز در محدوده طول موج 375-400 نانومتر از منحنی‌ها مشخص است که جذب برای فوتون‌های انرژی بیشتر از شکاف نواری زیاد است. اگر طول

خواص الکتریکی

رسانندگی الکتریکی (σ) نمونه‌ها توسط اندازه‌گیری رسانندگی الکتریکی دو پراب اندازه‌گیری شد. تغییرات رسانندگی الکتریکی با دما برای هر دو نمونه ZnO و ZnO:Ni در شکل 6 ارائه شده است. برای هر دو نمونه، σ با دما افزایش می‌یابد که بیانگر رفتار نیمه‌رسانا است. رسانندگی ZnO خالص ممکن است از نقایص ذاتی مانند تپی جای اکسیژن ناشی شود. رسانایی ZnO با دوپ شده ذرات نیکل در دمای 370°C افزایش چشمگیری می‌یابد که می‌توان به جایگزینی یون Ni در جایگاه Zn نسبت داد که منجر به دو حامل آزاد اضافی می‌شود، در نتیجه غلظت حامل و رسانایی افزایش می‌یابد.

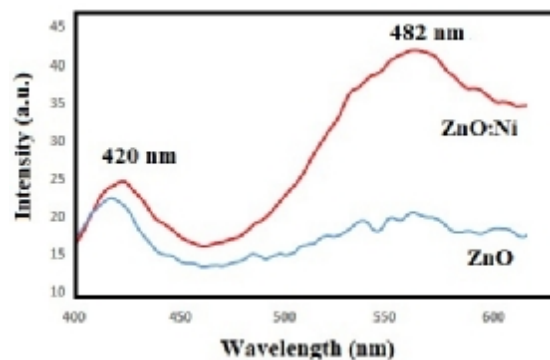


شکل 6: تغییرات رسانندگی الکتریکی نمونه‌ها بر حسب دما

نتیجه‌گیری

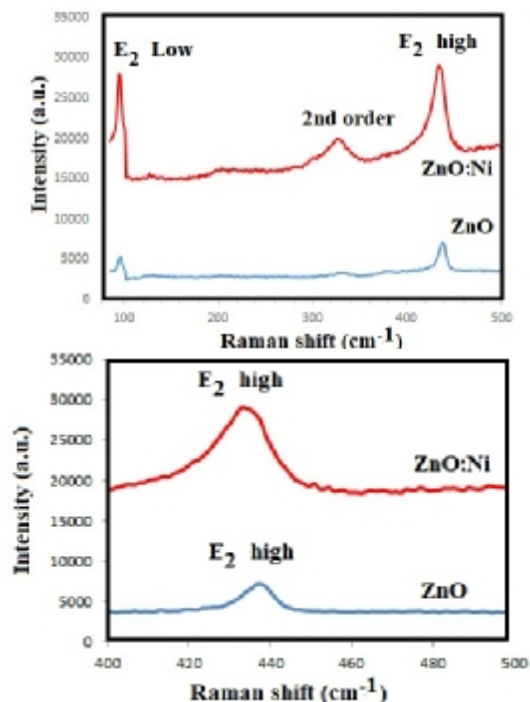
در این پژوهش، روش لایه نشانی لیزر پالسی به منظور ساخت لایه نازک اکسید روی دوپ شده با ذرات نیکل استفاده گردید. تصاویر SEM نشان می‌دهد که سطح لایه نازک از نانو میله‌های با ضخامت تقریباً 100 نانومتر پوشیده شده است. نتایج حاصل از طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-VIS) گواه این موضوع است که شکاف نواری اپتیکی اکسید روی خالص برابر $3/18\text{eV}$ و برای ZnO:Ni برابر $3/26\text{eV}$ است. طیف PL اکسید روی دوپ شده با ذرات نیکل نشان از تقابل‌های sp-d بین الکترون‌های باند و الکترون‌های d ذرات نیکل جایگزین شده با Zn در شبکه کریستالی دارد که سبب یک جابه‌جایی قرمز در پیک ناحیه UV (حدود 420 نانومتر) شده است. قله $E_2\text{ high}$ واقع در 438 cm^{-1} برای نمونه دوپ شده، یک جابه‌جایی به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر را نمایان می‌کند که می‌تواند ناشی از میزان تپی جای اکسیژن باشد. مطالعه خواص الکتریکی حکایت از آن دارد که با نفوذ ذرات نیکل به شبکه اکسید روی در دماهای بالای 300 درجه سانتی‌گراد، رسانایی الکتریکی به دلیل افزایش غلظت حامل‌ها، افزایش می‌یابد. همه این نتایج می‌تواند تاییدی باشد که اکسید روی دوپ شده با ذرات نیکل یک کاندیدای خوبی برای دستگاه‌های اپتوالکترونیک است.

موردی دیگری که از شکل 3 برداشت می‌شود آن است که نسبت شدت پیک مرئی به فرابنفش برای ZnO:Ni از این نسبت برای ZnO خالص به مراتب بیشتر است که نشان از خواص بهتر فوتوکاتالیستی اکسید روی دوپ شده دارد [14].



شکل 4: نمودار PL نمونه‌های سنتز شده

طیف‌سنجی رمان به منظور مطالعه تغییرات ساختاری موضعی در ساختار بروسیت استفاده شد. در طیف رامان نشان داده در شکل 5، قله‌های زیر مشاهده گردید. ابتدا قله واقع شده در 99 cm^{-1} ($E_2\text{ low}$) که نشأت گرفته از ارتعاشات زیرشبکه Zn است، در حالی که قله دوم 438 cm^{-1} ($E_2\text{ high}$) مربوط به اتم‌های اکسیژن است [15]. همان‌طور که در شکل 3 ب مشخص شده است، قله $E_2\text{ high}$ واقع در 438 cm^{-1} برای اکسید روی خالص بعد از اینکه ذرات نیکل به داخل شبکه آن دوپ شد، به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر جابه‌جا شده است که نشان از میزان تپی جای اکسیژن بیشتر دارد.



شکل 5: الف) نمودار رمان نمونه‌های سنتز شده، مقایسه قله $E_2\text{ high}$

References

منابع

- [1] Srivastava, A., N. Kumar, K. P. Misra & S. Khare (2014) Enhancement of band gap of ZnO nanocrystalline films at a faster rate using Sr dopant. *Electronic Materials Letters*, 10, 703-711. <https://doi.org/10.1007/s13391-014-3131-9>
- [2] Ghanbari Shohany, B. & A. Khorsand Zak (2020) Doped ZnO nanostructures with selected elements - Structural, morphology and optical properties: A review. *Ceramics International*, 46, 5507-5520. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.051>
- [3] Dayan, N. J., S. R. Sainkar, R. N. Karekar & R. C. Aiyer (1998) Formulation and characterization of ZnO:Sb thick-film gas sensors. *Thin Solid Films*, 325, 254-258. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)00501-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00501-X)
- [4] Ayachi, M., F. Ayad, A. Djelloul, L. Benharrat & S. Anas (2021) Synthesis and Characterization of Ni-Doped ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel Spin-Coating Method. *Semiconductors*, 55, 482-490. <https://doi.org/10.1134/S1063782621050043>
- [5] Elilarassi, R. & G. Chandrasekaran (2011) Synthesis, structural and optical characterization of Ni-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 22, 751-756. <https://doi.org/10.1007/s10854-010-0206-8>
- [6] Owoeye, A., E. Ajenifuja, A. Adeoye, G. Osinkolu & P. Popoola (2021) Microstructural and optical properties of Ni-doped ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis technique. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab26d9>
- [7] Rezabeigy, S., M. Behboudnia & N. Nobari (2015) Growth of ZnO Nanorods on Glass Substrate by Chemical Bath Deposition. *Procedia Materials Science*, 11, 364-369. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.11.130>
- [8] Khomchenko, V., M. Sopinsky, M. Mazin, V. Dan'ko, O. Lytvyn & Y. Piryatinskii (2019) The violet luminescence band in ZnO and ZnO-Ag thin films. *Journal of Luminescence*, 213, 519-524. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.04.045>
- [9] Taunk, P. B., R. Das, D. P. Bisen & R. k. Tamrakar (2015) Structural characterization and photoluminescence properties of zinc oxide nano particles synthesized by chemical route method. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 8, 433-438. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.03.006>
- [10] Elilarassi, R. & G. Chandrasekaran (2013) Influence of Co-doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanoparticles synthesized using auto-combustion method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24, 96-105. <https://doi.org/10.1007/s10854-012-0893-4>
- [11] Muktaridha, O., M. Adlim, S. Suhendrayatna & I. Ismail (2021) Progress of 3d metal-doped zinc oxide nanoparticles and the photocatalytic properties. *Arabian Journal of Chemistry*, 14, 103175. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103175>
- [12] Sivakumar, V., D. Sivaganesh, J. N. Gopal, M. Muthuvinayagam, J. M. Kim, P. K. Kannan & S. Saravanakumar (2022) Enhancement of intrinsic green emission in phase pure ZnO. *Physica B: Condensed Matter*, 644, 414155. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414155>
- [13] Feng, X., B. Lv, L. Lu, X. Feng, H. Wang, B. Xu, Y. Yang & F. Zhang (2021) Role of surface oxygen vacancies in zinc oxide/graphitic carbon nitride composite for adjusting energy band structure to promote visible-light-driven photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 562, 150106.
- [14] Acharya, A. D., S. Moghe, R. Panda, S. B. Shrivastava, M. Gangrade, T. Shripathi, D. M. Phase & V. Ganesan (2012) Growth and characterization of nano-structured Sn doped ZnO. *Journal of Molecular Structure*, 1022, 8-15. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.04.044>
- [15] Lins, A., A. G. Jerônimo, R. Barbosa, L. Neves, P. Trigueiro, L. C. Almeida, J. A. Osajima, F. A. Pereira & R. R. Peña-Garcia (2023) Facile Synthesis of Ni-Doped ZnO Nanoparticles Using Cashew Gum: Investigation of the Structural, Optical, and Photocatalytic Properties. *Molecules*, 28, 7772. <https://doi.org/10.3390/molecules28237772>