Archive of SID

اثر مدت زمان اکسیداسیون حرارتی لایه های نازک Zn فلزی بر روی مورفولوژی و خصوصیات ساختاری نانو سیم های اکسید روی

واحدی ، وحید ؛ خانلری، محمد رضا ؛ ریحانی، علی

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران

چکیده

در این پژوهش نانو سیم های اکسیدروی با خواص ساختاری بالا از طریق اکسیداسیون حرارتی لایه های نازک Zn فلزی رشد داده شدند. فیلم های Zn با ضخامت ۲۵۰ نانومتر با استفاده از تکنیک تبخیر در خلاء بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی گردیدند. فشار محفظه خلاء 10^{-5} Torr بود. جهت رشد نانوسیم های اکسید روی، فیلم های Zn لایه نشانی شده به مدت ۳۰ دقیقه، ۱ساعت و ۳ ساعت در دمای 600^0C در محیط هوا با استفاده از یک کوره افقی اکسید شدند. مورفولوژی سطح نمونه ها با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص گردید و نتایج نشان داد که با افزایش مدت زمان فرآیند اکسیداسیون، میزان شکل گیری و ابعاد نانو سیم های اکسید روی افزایش می یابد. در طیف EDX نمونه ها به جزء اکسیژن و روی عنصر دیگری یافت نشد که نشان دهنده خلوص بالای نانوسیم های اکسید روی رشد یافته است. نتایج حاصل از آنالیز XRD همچنین نشان داد نانو سیم های اکسید روی دارای ساختار ورتسایت با پیک ترجیحی قوی (۰۰۲) اکسید روی می باشد.

Effect of the metallic Zn films thermal oxidation time on morphological and structural properties of ZnO nanowires

Vahedi, Vahid; khanlary, Mohammad Reza; Reyhani, Ali

Physics Department, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran

Abstract

In this research, ZnO nanowires with high quality were synthesized by using thermal oxidation of metallic Zn films. Metallic Zn films with the thickness of 250nm were deposited on glass substrate by PVD technique in vacuum. The deposited zinc films were annealed in air at temperature of 600^0C for 30min, 1 h and 2 h in the tubular furnace. Surface morphologies were characterized by scanning electron microscopy and results indicated that with increasing Oxidation time, the dimension of ZnO nanowires increases.EDX results revealed that only Zn and O are present in the sample, indicating a composition of pure ZnO. XRD analyses demonstrated that ZnO nanowires have a wurtzite structure with orientation of (002).

PACS No. 81.15 (vacuum deposition)

مقدمه

اکسید روی یک نیمرسانای نوع n است که با توجه به خواص ویژه از جمله گاف انرژی پهن و مستقیم (۳/۳۷eV) و انرژی بستگی اکسایتونی بالا (۶۰meV)، دارای کاربردهای فراوانی در سنسورهای گازی، سلول های خورشیدی، الکترودهای رسانای شفاف و آشکار کننده های نور فرابنفش می باشد [۱].

نانوساختارهای یک بعدی اکسید روی به ویژه نانو سیم ها و نانو میله ها بدلیل اینکه کاندید مناسب تری برای کاربردهای ذکر

www.SID.ir

Archive of SID

شده جهت تولید وسایل نانو مقیاس جدید می باشند، توجه محققان زیادی را به خود جلب کرده اند [۲].

جهت رشد نانو سیم های اکسید روی تکنیک های مختلفی به مانند لایه نشانی بخار شیمیایی [۳]، لایه نشانی لیزر پالسی [٤]، سل- ژل [٥] و اسپری پیرولیزز [٦] استفاده شده است. روش ساده و کارآمد دیگری که کمتر برای تهیه نانو ساختارهای اکسید روی مورد استفاده قرار گرفته است، اکسیداسیون حرارتی فیلم های نازک Zn فلزی در محیط های اکسیژن است [۷]. وانگ و همکارانش لایه های نازک با کیفیت بالا اکسید روی را از طریق اکسیداسیون گرمایی فیلم های Zn فلزی در هوا رشد دادند [۸]. به هرجهت اکثر تحقیقات در این زمینه معطوف به رشد فیلم های نازک اکسید روی بوده است و تاکنون مطالعه جدی پیرامون اثر مدت زمان فرآیند اکسیداسیون لایه های نازک Zn فلزی بر روی رشد نانو سیم های اکسید روی در محیط هوا گزارش نشده است.

در این پژوهش نانوسیم های اکسید روی با کیفیت ساختاری بالا توسط تکنیک اکسیداسیون حرارتی لایه های نازک Zn فلزی با ضخامت ۲۵۰ نانومتر به مدت ۳۰دقیقه، ۱ساعت و ۳ ساعت در محیط هوا رشد داده شد.

مواد و روش تحقیق:

لایه های نازک Zn با ضخامت ۲۵۰ نانومتر توسط دستگاه لایه نشانی تبخیر در خلاء (مدل Auto 306 ساخت شرکت Edwards) بر روی زیر لایه های شیشه (CAT no.7106) به ابعاد ۰/۱ cm × ۰/۵ cm × ۰/۵cm لایه نشانی گردیدند. فشار محفظه خلاء برابر با 10^{-5} Torr بود. زیر لایه های شیشه ای قبل از لایه نشانی به مدت ۲۰ دقیقه به ترتیب در محلول های الکل و استون در التراسونیک تمیز و سپس با آب مقطر شستشو داده شدند. جهت لایه نشانی از گرانول Zn با خلوص ۹۹/۹ درصد و بوته از جنس تنگستن استفاده گردید. زیر لایه ها در بالای مواد چشمه و به فاصله ۲۰ سانتیمتری از آن قرار گرفتند. لایه های نازک Zn با ضخامت ۲۵۰ نانومتر با آهنگ لایه نشانی $10 A^0 s^{-1}$ بر روی زیرلایه شیشه در خلاء لایه نشانی گردیدند.

پس از تهیه لایه های نازک Zn ، نمونه ها در دمای $600^0 C$ به مدت ۳۰ دقیقه، ۱ ساعت و ۳ ساعت در محیط هوا تحت فشار اتمسفر در یک کوره افقی به منظور دستیابی به نانوسیم های اکسید روی پخت گردیدند.

مورفولوژی سطح نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل F4160 ساخت شرکت هیتاچی و عناصر تشکیل دهنده نمونه با دستگاه EDX مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. ساختار کریستالی نمونه ها با دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل pw 1800 ساخت شرکت Philips بررسی گردید.

نتایج و بحث:

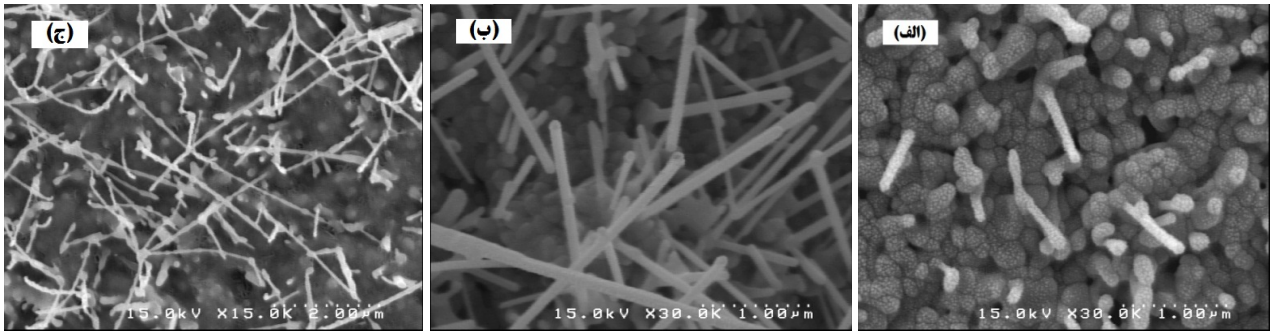
مشاهدات اولیه تأیید کرد که رنگ نمونه ها از نقره ای- خاکستری قبل از اکسیداسیون، به سفید شفاف تغییر پیدا کرد که نشان دهنده تبدیل اتمهای Zn به اکسید روی عنوان شده است [۹].

شکل (۱) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانوسیم های اکسید روی رشد داده شده از طریق اکسیداسیون حرارتی لایه های نازک Zn فلزی را در مدت زمان های متفاوت نشان می دهد. در شکل ۱الف تشکیل هسته های اکسید روی بر روی سطح فیلم و آغاز رشد نانو سیم های اکسید روی مشخص می باشد که از اکسیداسیون حرارتی لایه نازک Zn به مدت ۳۰ دقیقه در محیط هوا بدست آمده است. همانطور که از تصاویر شکل ۱ب و ۱ج نمایان است با افزایش مدت زمان اکسیداسیون حرارتی بترتیب به ۱ و ۳ ساعت، میزان شکل گیری و طول نانو سیم های اکسید روی رشد یافته، افزایش می یابد.

در شکل (۲) طیف EDX نانو سیم های اکسید روی رشد داده شده به منظور تعیین عناصر تشکیل دهنده، نشان داده شده است. پیک Si مربوط به زیر لایه می باشد. نتایج نشان داد که نانوسیم ها با نسبت اتمی ۱ به ۱ Zn و O وجود دارد که نشان دهنده تشکیل ساختار ZnO در نمونه ها می باشد. هیچ پیک دیگری ناشی از ناخالصی دیده نشد. (دو پیک دیگر مربوط به طلا (Au) است که به عنوان پوشش برای آنالیز SEM استفاده گردید.)

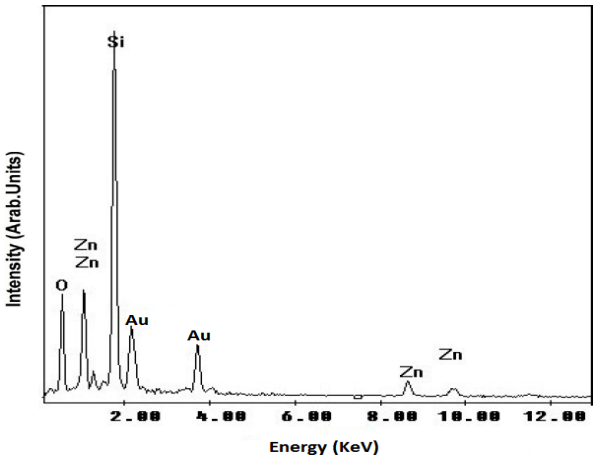
www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۱: تصاویر SEM نانو سیم های اکسید روی رشد داده شده از طریق اکسیداسیون حرارتی فیلم نازک Zn به مدت (الف): ۳۰ دقیقه، (ب): ۱ساعت و (ج): ۳ ساعت در محیط هوا.

شکل ۳ (الف- ج) طیف پراش اشعه x نانوسیم های اکسید روی حاصل از اکسیداسیون لایه های نازک Zn به ترتیب به مدت ۳۰ دقیقه، ۱ ساعت و ۳ ساعت را نشان می دهد. پیک های موجود در طیف پراش به خوبی ساختار هگزاگونال ورتسایت اکسید روی را با پیک ترجیحی قوی (۰۰۲) نشان می دهد. هیچ پیک اضافه ای ناشی از ناخالصی و یا Zn فلزی در طیف پراش اشعه x مشاهده نگردید که بیانگر رشد نانو سیم های اکسید روی به صورت خالص می باشد (مطابقت با کارت استاندارد شماره-01-076 0704). این نتایج یافته های حاصل از آنالیز EDX را تایید می کند. پیک پراش تیز در $2\theta = ۳٤/٤^0$ متناظر با صفحه (۰۰۲) اکسید روی است و نشان می دهد که نانو سیم های رشد یافته، قویاً جهت گیری ترجیحی محور c دارد [۱۰].



شکل ۲: طیف EDX نانوسیم های اکسید روی حاصل از اکسیداسیون حرارتی لایه نازک Zn در دمای ^0C ۶۰۰.

همان طور که از طیف های پراش اشعه x در شکل ۳ مشخص می باشد با افزایش مدت زمان فرآیند اکسیداسیون، شدت پیک مربوط به صفحه (۱۰۱) اکسید روی افزایش یافته است که دلیل آن تراکم رشد نانو سیم های اکسید روی عنوان شده است [۱۱].

با استفاده از رابطه دبای- شرر اندازه دانه نانوسیم های اکسید روی مورد تحلیل قرار گرفت [۱۲].

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (۱)$$

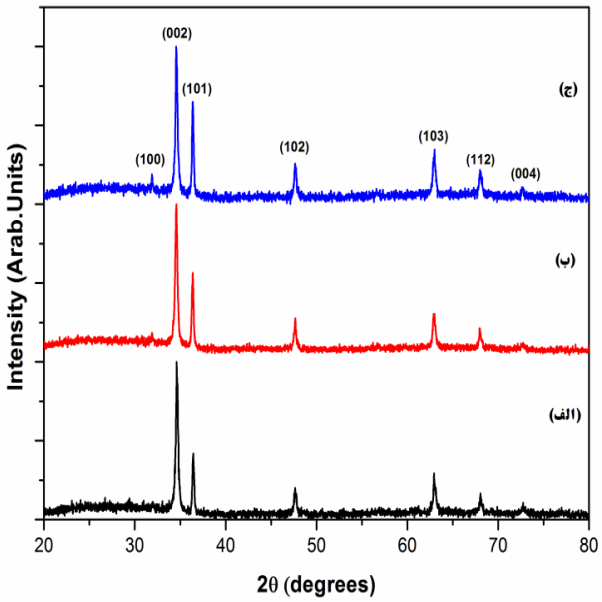
که در این رابطه β پهنای پیک ماکزیمم مشخصه اکسید روی در نصف ارتفاع آن بر حسب رادیان، λ طول موج پراش اشعه ایکس ($\lambda = 1.54\,\text{Å}$) و d قطر متوسط دانه ها بر حسب نانومتر می باشد. جدول (۱) اندازه دانه بدست آمده از تحلیل طیف پراش اشعه x نانو سیم های اکسید روی را نشان می دهد. نتایج نشان داد که ابعاد دانه نانو ساختارهای اکسید روی با افزایش مدت زمان اکسیداسیون حرارتی لایه های نازک Zn، افزایش یافته است. این نتیجه با مشاهدات حاصل از آنالیز SEM در توافق است.

جدول ۱: مقادیر اندازه دانه بدست آمده از تحلیل طیف پراش اشعه x

مدت زمان اکسیداسیون	پهنای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع آن(درجه)	اندازه دانه (نانومتر)
۳۰ دقیقه	۰/۱۳	٦۳/۹
۱ ساعت	۰/۱۱۸۱	۷۰/٤۱
۳ ساعت	۰/۰۹۸٤	۸٤/۵۱

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۳: طیف پراش اشعه x نانو سیم های اکسید روی رشد داده شده از طریق اکسیداسیون حرارتی فیلم نازک Zn به مدت (الف): ۳۰ دقیقه، (ب): ۱ساعت و (ج): ۳ ساعت در محیط هوا.

مکانیسم رشد :

در این پژوهش، رشد نانو سیم های اکسید روی بدون استفاده از هیچ کاتالیستی انجام گرفت. مکانیزم رشد نانو سیم ها شامل دو مرحله می شود: ۱- تشکیل هسته ۲- رشد [۱۳]. هنگامی که به فیلم Zn تا دمای بالاتر از نقطه ذوب آن (۴۱۹/۵ درجه سانتیگراد) حرارت داده می شود، گرانول های Zn تبدیل به قطرات مایع Zn روی سطح فیلم می شوند. در نتیجه هنگامی که قطرات Zn به فوق اشباع رسیدند، Zn مایع با اکسیژن واکنش می دهد و هسته های ZnO با ابعاد نانومتری روی سطح قطرات تشکیل می گردند. این هسته های ZnO به طور منحصر به فرد در جهت عمودی بیشتر رشد کرده و نانو سیم های اکسید روی را تشکیل می دهند.

نتیجه گیری

نانو سیم های اکسید روی با کیفیت کریستالی بالا، توسط تکنیک اکسیداسیون حرارتی فیلم های نازک Zn در مدت زمان های متفاوت با ضخامت ۲۵۰ نانومتر در دما 600^0C رشد داده شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه ها نشان داد که با افزایش مدت زمان فرآیند اکسیداسیون، ابعاد نانو سیم های اکسید روی و همچنین میزان شکل گیری آنها افزایش می یابد. در طیف EDX نمونه ها به جزء اکسیژن و روی ، عنصر دیگری یافت نشد که نشان دهنده خلوص بالای نانو سیم های اکسید روی رشد داده شده می باشد. نتایج حاصل از آنالیزXRD ، ساختار هگزاگونال ورتسایت اکسید روی با پیک ترجیحی قوی (۰۰۲) را نشان داد که بیانگر جهت گیری ترجیحی محور c نمونه های رشد داده، می باشد. همچنین با افزایش مدت زمان فرآیند اکسیداسیون حرارتی، اندازه دانه بدست آمده از تحلیل طیف پراش اشعه x بزرگتر شد که در توافق با نتایج حاصل از آنالیز SEM می باشد.

مرجع ها

[۱] K. Ikegami, T. Yoshiyama, K. Maejima, H. Shibata, H. Tampo, S. Niki, *J. Appl. Phys.***105** (2009) 093713.
[۲] T. Okada, K. Kawashima, Y. Nakata, *Thin Solid Films*, **506** (2006) 274.
[۳] S.W. Kim, S. Fujita, H.K. Park, B. Yang, H.K. Kim, D.H. Yoon, *J. Crys .Growth* , **292** (2006) 306.
[۴] B.Q. Cao, M. Lorenz, A. Rahm, H. Wenckstem, C. Czekalla, *Nanotechnology*, **18** (2007) 455707–455711.
[۵] A. Chiappini, C. armellini, A. Chiasera, M. Ferrari, R. Guider, *J. Non-Cryst. Solids*, **355** (2009) 1132–1135.
[۶] J. Aramovich, A. Oritiz, R. H. Bude, *J. Vac. Sci. Technol.* **20** (1979) 994.
[۷] G. G. Rusu, M. Rusu, N. Apetroaei, *Thin Solid Films*, **515** (2007) 8699-8704.
[۸] Y.G. Wang, S.P. Lau, H.W. Lee, S.F. Yu, B.K. Tay, X.H. Zahng, *J. Appl. Phys*. **94** (2003) 354-358.
[۹] G. G. Rusu, Mihaela Girtan, M. Rusu, *Superlattices and Microstructure*, **42** (2007) 116-112
[۱۰] M .Girtan et al. *Applied surface science* **254** (2008) 4179-4185.
[۱۱] Geun-Hyoung Lee, *Electronic Materials Letters*, **4** (2010) 155-159.
[۱۲] S. J. Chen et al. *Journal of Crystal Growth*, **240** (2002) 467-472.
[۱۳] SH. Kim, A. Umar, Y. B. Hahn, *Korean J. Chem. Eng.* **22** (2005) 489.

www.SID.ir