

## رشد نانوساختارهای شش وجهی ZnO با روش DC اسپاترینگ و بررسی فوتولومینسانس آنها

غفوری، وحید؛ شریعتی، محسن؛ ابراهیمزاد، اکبر

تهران، دانشگاه شهید بهشتی، پژوهشگاه علوم پایه کاربردی جهاد دانشگاهی، گروه پژوهشی فیزیک

### چکیده

نانوساختارهای منظم عمودی ZnO با سطح مقطع شش وجهی با روش DC اسپاترینگ واکنشی رشد داده شدند. با استفاده از عملیات حرارتی در کوره خلأ با کنترل فرایند، شرایط مطلوب از نظر ساختاری و گسلی حاصل شد. تصاویر مورفولوژی با SEM شکل نانوساختاری با سطح مقطع شش وجهی با قطر حدود ۵۰ تا ۱۵۰ نانومتر را تایید کرد. با استفاده از طیف XRD ساختار بلوری نمونه مشخص شد و بلورینگی نسبتاً خوب این نانو ساختارها تایید شد. با استفاده از طیف فوتولومینسانس (PL) خواص نوری این نانوساختارها بررسی شد. طیف PL یک قله تیز در محدوده طیفی فرابنفش نزدیک نشان می‌داد. به طور برجسته از این نانوساختارها می‌توان در ساخت ابزارهای اپتوالکترونیکی نظیر گسیلندهای نوری UV و دیود لیزرهای UV بهره برد.

## Growth of hexagonal ZnO nanostructures by DC sputtering and investigation of their Photoluminescence

Ghafouri, vahid; Shariati, Mohsen; Ebrahimzad, Akbar

Research Institute of Applied Sciences (ACECR), Shahid Beheshti University, Tehran, Iran.

### Abstract

ZnO vertically aligned nanostructures with hexagonal cross section have been grown by reactive DC sputtering method. Using thermal treatment in vacuum tube furnace and controlling the process, favorable structures with good emission were obtained. SEM images verified the hexagonal cross section of nanostructures with diameters in the range of 50-150 nm. XRD pattern indicated that the samples are crystalline. The optical property of nanostructures was investigated using photoluminescence (PL) spectrum. PL spectra indicated a sharp peak in near-UV range of electromagnetic spectrum. The outstanding application of nanostructures with this property is in optoelectronic devices such as UV-LEDs and UV diode lasers.

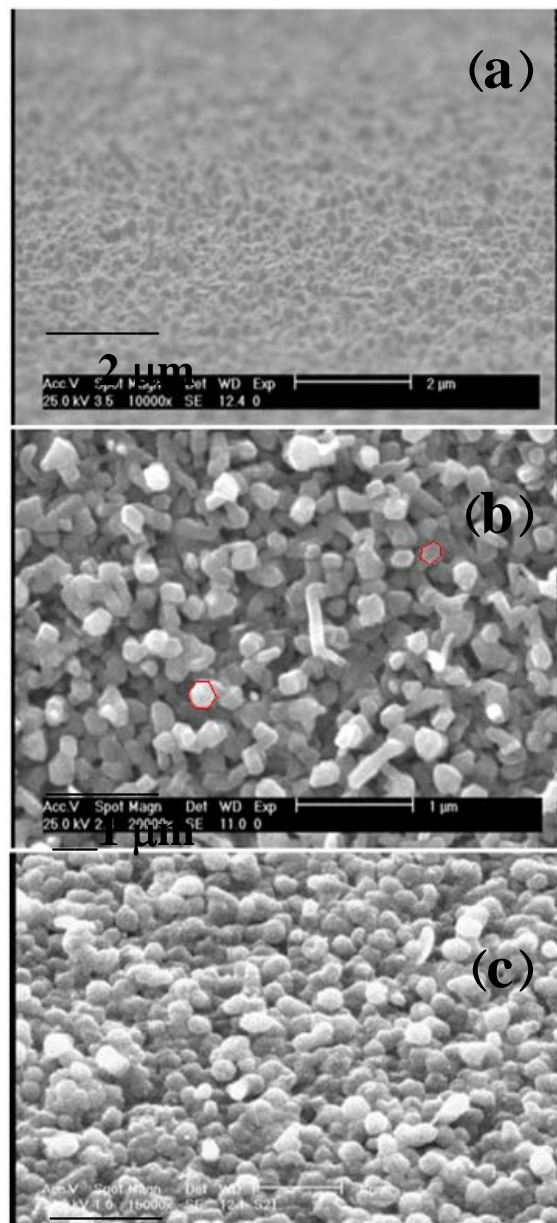
PACS No. 81.15.Cd, 78.67.Uh, 78.55.Cr

### مقدمه

قبلاً نشان داده شده است که نانوساختارهای یک بعدی در ابزارهای الکترونیکی، اپتوالکترونیکی و الکترومکانیکی مثل لیزرهای UV [۳]، دیودهای گسیلنده نور [۴] و نانو-پیزو مولدها [۵] کاربردهای متنوعی دارند. در ساختار ZnO نقص‌های ذاتی و غیر ذاتی هر دو وجود دارند. وجود چنین نقص‌هایی به شدت بر فوتولومینسانس (PL) و هدایت نوری ماده اثر می‌گذارد. بازپخت

ZnO یک نیمه‌هادی اکسید فلزی گروه II-VI با گاف نواری مستقیم ( $E_g = 3.37 \text{ eV}$  در دمای اتاق) و انرژی پیوندی اکسایشی نسبتاً بزرگ (حدود ۶۰ meV) است که کاربردهای متنوعی در الکترونیک و فوتونیک دارد. نانوساختارهای گوناگونی از ZnO همچون نانومیله‌ها، نانوسیم‌ها و نانو تسمه‌ها ساخته شده‌اند [۱-۴].

۲۵-۱۵ kV بررسی شد. ساختار بلوری نمونه با استفاده از پراش سنج اشعه X (مدل Philips X'pert PROMRD) با تابش  $\text{CuK}\alpha$  با طول موج  $\lambda=0,1542\text{nm}$  انجام گرفت.



شکل ۱ تصاویر SEM مربوط به نانوساختارهای ZnO است. شاره با روش DC اسپاترینگ. (a) تصویر مورب SEM از  $30^\circ$  از نمونه قبل از بازیخت در اکسیژن (b) تصویر SEM نمای بالا قبل از بازیخت نمونه در اکسیژن. چنانچه در این شکل مشخص شده است نانومیلها دارای سطح مقطع شش وجهی و قطر نوعی حدود ۵۰ تا ۱۵۰ نانومتر می‌باشند (c) تصویر SEM مورب  $30^\circ$  بعد از بازیخت در اکسیژن در کوره خلاء در فشار ۱۰ mbar با فلوی  $0,2\text{ lit/min}$  به مدت ۲ ساعت.

ZnO در محیط غنی از اکسیژن یا محیط دارای کمبود اکسیژن به منظور افزایش یا کاهش جاهای خالی اکسیژن ( $\text{V}_\text{O}$ ) نوع نقص‌ها با مطالعه خواص PL [۶ - ۹] و خواص هدایت نوری [۷] گزارش شده است.

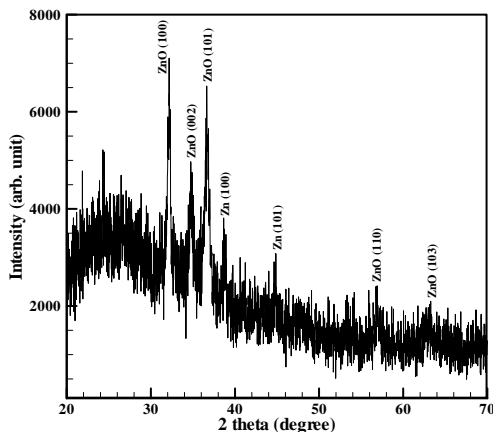
در این کار با استفاده از روش DC اسپاترینگ واکنشی و کنترل فرایند، موفق شدیم نانوساختارهای ZnO با سطح مقطع شش وجهی بر روی زیرلایه شیشه رشد دهیم. به منظور بهبود گسیل نوری، نمونه‌ها را در اکسیژن باز پخت کردیم. پس از بازیخت طیف فوتولومینسانس (PL) ساختار در ناحیه فرابنفش و مرئی ثبت شد. پیک نسبتاً خوبی در ناحیه طیفی فرابنفش نزدیک مشاهده کردیم. با توجه به نتایج این تحقیق امکان استفاده از این نانوساختارها برای ساخت نانو ابزارهای اپتوالکترونیکی UV، همچون LEDهای ماوراء بنفش و لیزرهای دیود UV فراهم می‌شود.

### بخش تجربی

نوع زیرلایه به کار رفته در این آزمایش لام شیشه‌ای بود. تارگت اسپاترینگ از فلز Zn با قطر ۳ اینچی و خلوص ۹۹,۹۹۵٪ ساخته شده است. فاصله عمودی تارگت تا زیرلایه در این آزمایش حدود ۵,۵ سانتیمتر بود. فشار پیش اسپاترینگ که توسط پمپ توربومولکولی تامین می‌شد،  $6 \times 10^{-6}\text{ mbar}$  بود. برای شروع عملیات اسپاترینگ، مخلوط گاز آرگون و اکسیژن طوری تنظیم شد که نسبت  $\text{Ar}:\text{O}_2$  برابر ۱۰:۱ باشد. در حین اسپاترینگ توان DC برابر ۲۵۰ W وات و نرخ لایه نشانی  $1,9\text{ A/s}$  تنظیم شد. فرآیند اسپاترینگ یک ساعت به طول انجامید که در این مدت مقدار ماده نشست کرده روی زیرلایه حدود ۷۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. عملیات حرارتی نمونه در کوره لوله‌ای افقی تحت خلاء انجام شد. قسمت مرکزی کوره با استفاده از فیلمان‌های مناسب تا دمای  $350^\circ\text{C}$  درجه گرم شد. از طریق شیر سوزنی مناسب گاز اکسیژن با خلوص ۹۹,۹۹٪ وارد محفظه شد تا فشار محفظه به حدود ۱ mbar رسید. عملیات حرارتی ۲ ساعت طول کشید.

مورفولوژی نانومیل‌های ZnO با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل XL30 با ولتاژ شتاب در محدوده

یکنواخت که روی سطح آن ذرات و بلورهای نانو ساختاری شکل یافته اند ظاهر می شود.



شکل ۲- طیف XRD مربوط به نانو میله‌های ZnO رشد یافته با روش اسپاترینگ DC روی شیشه

شکل ۲ طیف XRD نمونه را بعد از عملیات حرارتی نشان می‌دهد. چنانچه از طیف XRD مشخص است نمونه دارای ساختار بلوری است. پیک های اصلی در صفحات بلوری (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) برای ZnO مشخص شدند. در این طیف پیک‌های ضعیف و صفحات بلوری (۱۰۰) و (۱۰۱) مربوط به Zn نیز مشاهده شدند و همچنین پیک‌های مربوط به صفحات بلوری (۱۰۱) و (۱۰۳) ساختار ZnO وجود دارند.

با استفاده از فرمول دبای- شرر اندازه دانه بلوری را بر حسب پهنای قله پراکندگی پرتو X در نیمه ارتفاع و سایر شرایط پراکندگی می‌توان به دست آورد. رابطه دبای-شرر به صورت  $D = 0.9\lambda / B_{\rho} \cos \theta$  است، که  $D$  اندازه دانه بلوری،  $\lambda$  طول موج پرتو X،  $B_{\rho}$  پهنای بلندترین قله در نصف ارتفاع و  $\theta$  زاویه پراکندگی می‌باشد. اندازه دانه در نانو ساختارهای ساخته شده با روش DC اسپاترینگ با استفاده از بلندترین قله که مربوط به صفحه بلوری (۱۰۰) ZnO در زاویه ۱۵٫۵۸۶ است برابر با nm

رویش در محدوده ۲۰ بین ۷۰ تا ۲۰۰ درجه با اندازه گام ۰٫۰۳۳۳۳ انجام شد. اندازه‌گیری فوتولومینسانس با استفاده از لامپ زنون (Xe) با طول موج ۳۲۵ nm به منظور تحریک فوتولومینسانس نمونه انجام گرفت. طیف نمونه با استفاده از یک دوربین CCD و اسپکترومتر مرئی-UV ثبت شد.

## نتایج و بحث

شکل ۱ تصاویر SEM از نانو ساختارهای ZnO ساخته شده با روش DC اسپاترینگ را نشان می‌دهد. شکل ۱-ا تصویر SEM از این نانو ساختارها را تحت زاویه مورب ۳۰ درجه‌ای نگه دارنده نمونه نسبت به صفحه عمودی که باریکه الکترونی SEM تحت آن روی سطح نمونه فرود می‌آید را نشان می‌دهد. چنانچه در این تصویر مشخص است نانو ساختارهای ZnO به شکل هندسی شش وجهی روی سطح زیرلایه رشد کرده‌اند. در این روش چون ذرات اسپاتر شده دارای انرژی زیادی هستند، نانومیله‌های ساخته شده کاملاً به هم چسبیده و فضای خالی بین نانومیله‌ها بسیار کم است. به هر حال وجود نانو ساختارهای شش وجهی روی سطح (شکل ۱-ا) در قسمت‌هایی از سطح نمونه مشخص است. هرچند رشد نانومیله‌هایی با فاصله جدایی بیشتر، از طریق روش‌های متداول بخار- مایع- جامد (VLS) یا جامد- بخار (VS) [۹، ۱۰] معمول است، ولی رشد اپیتاکسیال منظم عمودی همیشه برآورده نمی‌شود. در این روش‌ها کنترل فشار بخار Zn و فلوی گاز پارامترهای تعیین کننده هستند که برآوردن آنها بسیار مشکل است. شکل ۱-ب تصویر SEM نمای بالایی این نمونه را با بزرگنمایی بیشتر نشان می‌دهد. این تصویر به طور واضح ساختارهای شش وجهی را تایید می‌کند. در این شکل می‌توان اندازه قطر نانومیله‌ها را به طور متوسط بین ۵۰ تا ۱۵۰ نانومتر مشاهده کرد. شکل ۱-ج تصویر SEM نمونه را بعد از عملیات حرارتی در کوره تحت خلاء با فلوی ۰٫۱ lit.min<sup>-1</sup> گاز اکسیژن به مدت ۲ ساعت در فشار ۱۰ mbar نشان می‌دهد. چنانچه از این تصویر مشخص است بعد از عملیات حرارتی ساختارهای شش وجهی تغییر شکل می‌یابند و نمونه بیشتر به شکل لایه نازک غیر

نانوساختارهای رشد یافته با این روش دارای سطح مقطع شش وجهی می‌باشند که قطرهایی در بازه ۵۰ تا ۱۵۰ نانومتر دارند. بلورینگی این نانوساختارها با استفاده از پراش اشعه X تایید شد. همین طور با انجام آنالیز فوتولومینسانس بر روی نمونه گسیل سبز، آبی و فرابنفش مشاهده شد. طیف PL این نانوساختارها قله تیزی در محدوده طیفی فرابنفش نزدیک نشان می‌دهند. با توجه به این مشاهدات از این نانوساختارها می‌توان در ساخت ابزارهای اپتوالکترونیکی نظیر گسیلنده‌های نوری UV و دیود لیزرهای UV بهره برد.

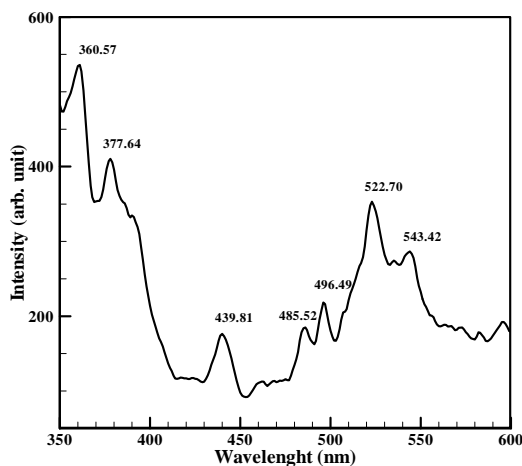
### مرجع‌ها

- [۱] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, and H. Yan, "One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications" *Adv. Mater.* **15** (2003) 353.
- [۲] G. C. Yi, C. Wang, and W. I. Park "ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications" *Semicond. Sci. Technol.* **20** (2005) S22.
- [۳] Z. L. Wang "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications" *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004)R829.
- [۴] Z. L. Wang, "Nanostructures of zinc oxide" *Mater. Today* **7** (2004) 26.
- [۵] C. Soci, A. Zhang, B. Xiang, S. A. Dayeh, D. P. R. Aplin, J. Park, X. Y. Bao, Y. H. Lo, and D. Wang, "ZnO Nanowire UV Photodetectors with High Internal Gain" *Nano Lett.*, **7**, (2007) 1003–1009.
- [۶] D. J. Gargas, M. E. Toimil-Molares, and P. Yang, "Imaging Single ZnO Vertical Nanowire Laser Cavities Using UV-laser Scanning Confocal Microscopy" *J. Am. Chem. Soc.* **131**, (2009), 2125–2127.
- [۷] C. L. Hsu, S. J. Chang, Y. R. Lin, P. C. Li, T. S. Lin, S. Y. Tsai, T. H. Lu, and I. C. Chen, "Ultraviolet photodetectors with low temperature synthesized vertical ZnO nanowires" *Chem. Phys. Lett.* **416**, (2005), 75–78.
- [۸] H. S. Kang, J. S. Kang, J. W. Kim, and S. Y. Lee, "Annealing effect on the property of ultraviolet and green emissions of ZnO thin films" *Appl. Phys.* **95**, (2004), 1246.
- [۹] A. Bera, and D. Basak, "Role of defects in the anomalous photoconductivity in ZnO nanowires" *Appl. Phys. Lett.* **94**, (2009), 163119.
- [۱۰] V. A. L. Roy, A. B. Djuricic, W. K. Chan, J. Gao, H. F. Lui and C. Surya, " Luminescent structural properties of ZnO nanorods prepared under different conditions" *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 141.

۱۵/۶۸ می‌باشد. این نتیجه بیانگر بلوری شدن خوب این نانو ساختارها است.

شکل ۳ طیف فوتولومینسانس نانو میله‌های ZnO رشد یافته با روش DC اسپاترینگ بعد از بازپخت در کوره لوله‌ای را نشان می‌دهد. چنانچه از این طیف مشخص است نانو ساختارهای ساخته شده با این روش دارای گسیل خوبی در محدوده طیفی فرابنفش می‌باشند. قله بیشینه طیف در طول موج ۳۶۰/۵۷ nm ظاهر شده، که در ناحیه طیفی فرابنفش قرار دارد. قله بعدی که در اغلب گزارش‌ها [۶-۱۰] آن را مشاهده کرده‌اند، در حوالی ۳۷۷/۶۴ nm ظاهر می‌شود. این پیک نیز در محدوده فرابنفش قرار دارد. در طول موج سبز یک پیک پهن دارد که قله آن در طول موج ۵۲۲/۷۰ nm قرار دارد. پیک ضعیفی نیز در محدوده طیفی آبی در طول موج ۴۳۹/۸۱ nm برای این نمونه قابل مشاهده است.

حضور یک پیک اضافی در محدوده فرابنفش امکان دست یابی به دیودهای نور گسیل با محدوده طیفی کوتاهتر را تقویت می‌کند. وجود این پیک اضافی احتمالاً به علت Zn های بین شبکه‌ای است که در فرایند اکسید شدن نمونه به وجود آمده است.



شکل ۳ - طیف PL از نانوساختارهای ZnO ایجاد شده با روش DC اسپاترینگ روی زیرلایه شیشه

### نتیجه‌گیری

در این مقاله با استفاده از روش DC اسپاترینگ واکنشی موفق به ساخت نانوساختارهای ZnO بر روی زیرلایه شیشه شده‌ایم.