

بهینه‌سازی رشد نانومیله‌های یکنواخت ZnO بر روی بستر سیلیکون بذردار به

روش رسوب حمام شیمیایی

نیما نادری، ابوذر مسعودی

پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

(دریافت مقاله: ۹۵/۱۲/۲۱ - پذیرش مقاله: ۹۶/۰۵/۲۹)

چکیده

نانومیله‌های اکسیدروی به روش رسوب حمام شیمیایی (CBD) روی بستر سیلیکون بذردار به صورت عمودی و یکنواخت رشد داده شدند. از لایه نازک اکسیدروی که به روش کندوپاش بر روی بستر سیلیکونی لایه‌نشانی شد به عنوان لایه بذر استفاده شد. اثرات دما و زمان رشد بر خواص ساختاری و مورفولوژیکی نانومیله‌های اکسید روی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی رومی و پراش اشعه ایکس بررسی شد. مطالعات انجام شده نشان داد که استفاده از لایه نازک بذر تاثیر بسزایی در یکنواختی نانومیله‌های سنتز شده در روش CBD دارد. همچنین با بهینه‌سازی شرایط رشد می‌توان نانومیله‌های عمودی و یکنواختی را بر بستر سیلیکون ایجاد نمود. نانومیله‌های اکسید روی رشد داده شده با این روش بدون نیاز به فرآیند بازپخت با خواص ساختاری مناسب در محدوده وسیعی رشد داده شدند. با توجه به سازگاری سیلیکون با ادوات الکترونیکی، نانومیله‌های رشد یافته به این روش می‌توانند در صنایع اپتوالکترونیک کاربرد زیادی داشته باشند.

واژه‌های کلیدی: اکسید روی، نانومیله، نرخ رشد، رسوب حمام شیمیایی، سیلیکون بذردار.

Growth Optimization of Uniform Zinc Oxide Nanorods on Seeded Silicon Substrate Using Chemical Bath Deposition

Nima Naderi, Abouzar Massoudi

Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

(Received 11 March 2017, accepted 20 August 2017)

Abstract

Vertical and uniform zinc oxide (ZnO) nanorods were grown on seeded silicon substrate using chemical bath deposition (CBD) technique. A ZnO thin film was sputtered on Si substrate to be used as a seed layer. The effects of growth temperature and time on morphology and structural properties of ZnO nanorods were investigated using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometry (XRD). The results showed that ZnO seed layer acts an important role for uniformity of synthesized nanorods. Furthermore, uniform and vertical nanorods can be grown on silicon substrates by optimization of growth parameters. The ZnO nanorods which were grown using this technique can show improved structural properties without post-deposition thermal treatments. Due to the compatibility of silicon with electronic devices, ZnO nanostructures based on seeded silicon can be widely used in optoelectronic industries.

Keywords: Zinc oxide, Nanorods, Growth rate, Chemical bath deposition, Seeded silicon.

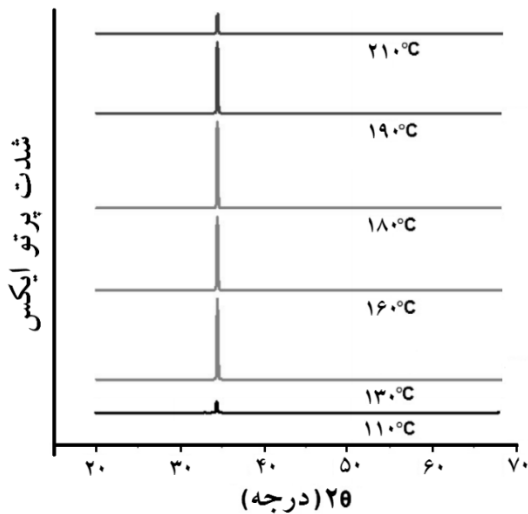
E-mail of Corresponding author: n.naderi@merc.ac.ir.

مقدمه

اکسید روی (ZnO) یک نیمه هادی دوتایی II-V متداول است. این ماده ساختار ورتزیت و انرژی بستگی اکسایتون زیادی دارد که 60 meV در دمای اتاق است [۱, ۲]. با توجه به شفافیت نوری و رسانایی بالای آن، در ادوات زیادی از جمله لیزرهای فرابنفش، ترازستورهای اثر میدان (FET)، ترانزیستورهای عملکرد بالا، دیودهای نشر نور (LED) و سلول‌های خورشیدی استفاده شده است [۳]. اکسید روی می‌تواند با ساختارهای متفاوتی همچون نانومیله، نانو ورق، نانوسیم و نانو حلقه رشد داده شود [۴]. رشد نانوساختارهای اکسید روی توسط روش‌های مختلف لایه‌نشانی بررسی شده است؛ این روش‌ها عبارتند از: اپیتکسی پرتو مولکولی (MBE)، رسوب شیمیایی فاز بخار (CVD)، کندوپاش (Sputtering)، سنتز هیدروترمال، رسوب حمام شیمیایی (CBD) و رسوب الکتروشیمیایی (ECD) [۵, ۶]. در میان این روش‌ها CBD و سنتز هیدروترمال به صورت گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند زیرا این روش‌ها را می‌توان برای نشست در منطقه وسیع و با دمای رشد پایین به کار برد [۷]. به علاوه، این روش‌ها نسبتاً ساده و ارزان هستند [۸]. با این حال استفاده از این روش‌ها برای ساخت ادوات اپتوالکترونیک به علت عدم یکنواختی لایه‌های ایجاد شده چندان مطلوب نیست [۹]. برای حل این مشکل، ما از روش CBD اصلاح شده استفاده کردیم که با بذردار کردن زیر لایه امکان رشد لایه یکنواخت روی سطح را فراهم می‌آورد. در این فرآیند همچنین تاثیر تغییر دما و زمان رشد را بر نحوه ایجاد نانوساختار ZnO روی زیرلایه سیلیکون بذردار بررسی نمودیم. این فرآیند باعث ایجاد نانومیله‌های ZnO عمودی با سرعت رشد بالا و خواص ساختاری خوب بدون نیاز به عملیات پازپخت شد.

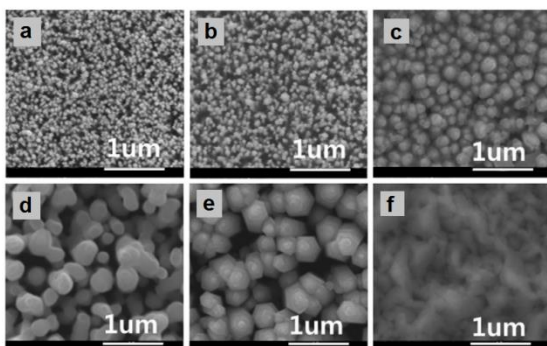
مراحل آزمایش

تمامی آزمایش‌ها بر روی نمونه‌های مربعی شکل با اندازه 10 mm × 10 mm بریده شده از ویفر سیلیکونی نوع n و جهت کریستالی (۱۰۰) با مقاومت ویژه 16 mΩcm انجام شده است. برای آماده‌سازی نمونه‌ها از روش RCA استفاده شد. در این روش نمونه‌های بریده شده به ترتیب در محلول‌های NH₄OH:H₂O₂:H₂O (1:1:5) به مدت 10 دقیقه، و HF:H₂O (1:50) به مدت 20 ثانیه، و سپس HCl:H₂O₂:H₂O (1:1:6) به مدت 10 دقیقه قرار داده شد. سپس نمونه‌ها با آب مقطر شستشو داده شده و تحت گاز نیتروژن خشک شدند. مقاومت ویژه اندازه‌گیری شده توسط دستگاه چهار نقطه (Four-Point Probe) پس از فرآیند RCA به 14 mΩcm رسید. یک لایه بذر ZnO به ضخامت 100 nm روی زیرلایه Si توسط دستگاه کندوپاش امواج رادیویی (RF-Sputtering) لایه‌نشانی شد. مقاومت ویژه لایه بذر اکسید روی پس از لایه‌نشانی بر روی سیلیکون 5 mΩcm اندازه‌گیری شد. توان کندوپاش 100 W تحت گاز آرگون در فشار 3 m torr بوده است. محلول روی استات دی هیدرات (Zn(O₂CCH₃)₂(H₂O)₂) در آمونیا و آب مقطر با نسبت حجمی 1:10 برای Zn(AC) : Ammonia تهیه شد. غلظت استات روی 0.01 M در نظر گرفته شد. زیرلایه روی یک صفحه داغ قرار داده شد که دمای واکنش را کنترل کرده و انرژی حرارتی را مستقیم به زیرلایه هدایت می‌کند. سپس محفظه تفلونی واکنش با اورینگ مناسب روی زیرلایه قرار داده شد که از نشت محلول به بیرون محفظه جلوگیری می‌کرد. محلول آماده شده با غلظت مشخص به محفظه واکنش اضافه شد. پس از رشد نانومیله‌های ZnO نمونه با آب مقطر شسته شده و در هوای تصفیه شده خشک شد. سپس نمونه‌ها در خشک‌کن با دمای 70^o گذاشته شدند تا رطوبت باقیمانده از بین برود. برای بررسی خواص مورفولوژیکی سطحی بعد از فرآیند لایه‌نشانی از SEM مدل Jeol (JSM-6460 LV) استفاده



شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس برای نانومیله های ZnO روی زیرلایه سیلیکون بذردار با دماهای رشد متفاوت: ۱۱۰، ۱۳۰، ۱۶۰، ۱۸۰، ۱۹۰ و ۲۱۰ درجه سانتیگراد.

شکل ۲، تصاویر SEM نانومیله‌های ZnO را روی زیرلایه سیلیکونی بذردار نشان می‌دهد. همانطور که در شکل نشان داده می‌شود، با افزایش دما تا ۱۹۰ درجه سانتیگراد، افزایش قطر نانومیله‌ها محسوس است. همچنین در تمامی نمونه‌ها، نانومیله‌های ZnO به صورت عمودی رشد کرده‌اند. شکل نانومیله‌های اکسید روی در همه نمونه‌ها به غیر از نمونه‌ای که در دمای ۲۱۰ درجه سانتیگراد رشد کرده است، به خوبی مشخص است.



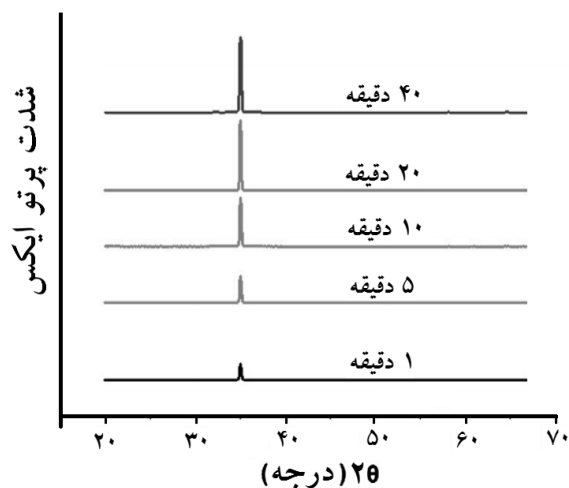
شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانومیله های اکسید روی رشد یافته بر روی زیرلایه های سیلیکون بذردار با دماهای رشد (a) ۱۱۰، (b) ۱۳۰، (c) ۱۶۰، (d) ۱۸۰، (e) ۱۹۰ و (f) ۲۱۰ درجه سانتیگراد و زمان رشد ۲۰ دقیقه.

شد. برای مشخصه‌یابی ساختاری اکسید روی از دستگاه Philips PW3710 برای آنالیز پراش پرتو ایکس با هدف مس ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) با ولتاژ کار ۴۰ کیلوولت در بازه $20^\circ \leq 2\theta \leq 68^\circ$ و با سرعت اسکن ۲ درجه بر دقیقه استفاده شد.

نتایج و بحث

شکل ۱ نتایج کریستالوگرافی نانومیله‌های ZnO رشد یافته در دماهای مختلف ۱۱۰، ۱۳۰، ۱۶۰، ۱۸۰، ۱۹۰ و ۲۱۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد. برای این نمونه‌ها غلظت استات روی 0.01 M و زمان رشد ۲۰ دقیقه در نظر گرفته شد. یک قله با شدت زیاد در (002) و 34.4° دیده می‌شود که نشان می‌دهد نانومیله‌های ZnO به صورت ستونی در راستای محور C روی زیرلایه سیلیکونی رشد کرده‌اند [۹]. در دمای 110° و 210° شدت قله (002) به علت دمای بسیار پایین و بسیار بالا نسبتاً کم است. همچنین شدت قله (002) در دمای رشد ۱۸۰ درجه بیشترین مقدار است. نمونه‌هایی که در دمای ۱۳۰ تا ۱۹۰ رشد کرده‌اند، شدت قله (002) بالایی دارند. مقدار عرض قله (FMHW) بین ۰.۱۸ تا ۰.۲۱ درجه بوده است که نشان‌دهنده بلورینگی خوب این نانومیله‌ها است. در مجموع، نتایج XRD مبین خواص ساختاری خوب نانومیله‌های ZnO است که در این بررسی در محدوده وسیعی از دما، رشد کرده‌اند. همچنین این نتایج نشان می‌دهند، ساختار کریستالی مطلوب در روش رسوب حمام شیمیایی اصلاح شده با بهینه‌سازی شرایط رشد بدون نیاز به فرآیند بازپخت ایجاد می‌گردد.

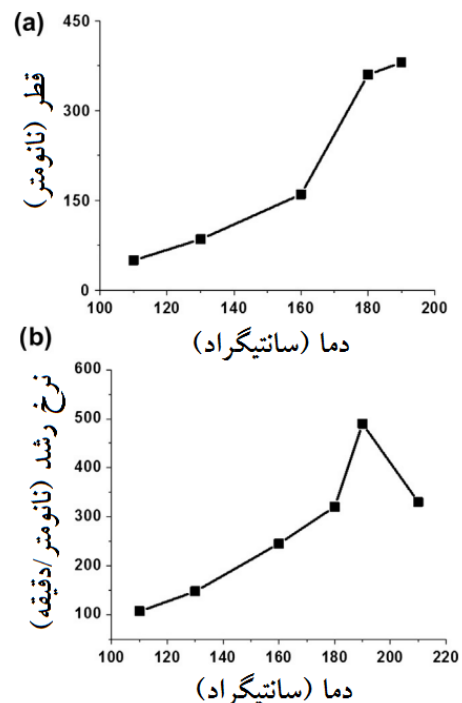
شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس برای نانومیله‌های اکسید روی که در زمان‌های ۱ دقیقه، ۵ دقیقه، ۱۰ دقیقه، ۲۰ دقیقه و ۴۰ دقیقه رشد کرده‌اند را نشان می‌دهد. تمام نمونه‌ها در دمای ۱۹۰ درجه که دمای رشد بهینه است، رشد کرده‌اند. شدت قله (002) نانومیله‌های ZnO با افزایش زمان رشد، افزایش یافته است. این پدیده نشان‌دهنده افزایش خاصیت بلورینگی نانومیله‌ها با افزایش زمان است که به دلیل اعمال زمان مناسب اتفاق افتاده است. مقدار کلی عرض قله (002) از ۰.۱۹ درجه تا ۰.۲۲ درجه برای نمونه‌های با زمان رشد یک دقیقه تا ۴۰ دقیقه افزایش یافته است که بلورینگی خوب نانومیله‌های اکسید روی را نشان می‌دهد.



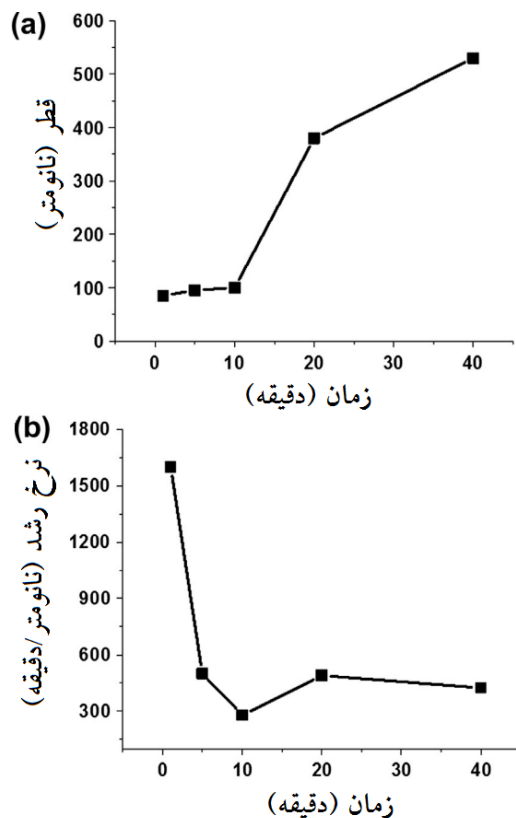
شکل ۴. الگوی پراش اشعه ایکس برای نانومیله‌های رشد یافته با زمان‌های رشد متفاوت ۱، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۴۰ دقیقه.

شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانومیله‌های اکسید روی با زمان‌های رشد مختلف را نشان می‌دهد. نانومیله‌ها در تمام نمونه‌ها به صورت عمودی روی زیرلایه رشد کرده‌اند. نتایج نشان می‌دهد، قطر نانومیله‌های رشد یافته در ۲۰ دقیقه و ۴۰ دقیقه بزرگتر از قطر نانومیله‌های سایر نمونه‌ها است. شاید زمان طولانی‌تر باعث شده نانومیله‌ها با قطر کمتر با یکدیگر ترکیب شده و نانومیله‌هایی با قطر بیشتر را پدید آورند.

شکل ۳ قطر و نرخ رشد نانومیله‌های اکسید روی را که در شکل ۲ دیدیم نشان می‌دهد. شکل ۳ نشان می‌دهد که قطر نانومیله‌های اکسید روی با افزایش دمای رشد، افزایش می‌یابد. قطر افزایش یافته در دماهای رشد بالاتر نتیجه افزایش انرژی وارد شده به زیرلایه است. با این حال دمای رشد ۲۱۰ درجه باعث کاهش نرخ رشد نسبت به دمای ۱۹۰ درجه شده است. از تصاویر SEM مشخص می‌شود که نانومیله‌های رشد یافته در دمای ۲۱۰ درجه کمتر مجزا و فشرده‌تر هستند. این تراکم رشد بالا که در دمای پایین‌تر دیده نمی‌شود باعث تشکیل نانومیله‌هایی با قطر کمتر شده است. بالاترین نرخ رشد نانومیله ۴۹۰ nm/min ثبت شده است که در دمای رشد ۱۹۰ درجه داده شده است. نرخ رشد مشاهده شده در این آزمایش از سرعت‌های گزارش شده در فرآیندهای محلولی دیگر مانند CBD، سنتز گرمایی، نشست الکتروشیمیایی و CVD بیشتر است [۱۰].

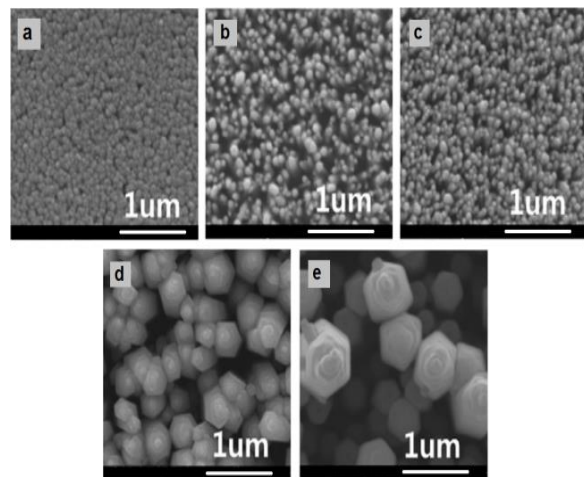


شکل ۳. اثر دمای رشد بر مورفولوژی نانومیله‌های اکسید روی (a) قطر، (b) سرعت رشد.



شکل ۶. تاثیر زمان رشد بر روی (a) قطر و (b) نرخ رشد نانومیله‌های اکسید روی رشد یافته به روش انباشت حمام شیمیایی.

شکل ۷ تصویر برش عرضی میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نانومیله‌های رشد یافته در دمای ۱۹۰ درجه سانتیگراد و زمان رشد ۱۰ دقیقه را نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل دیده می‌شود، نانومیله‌های یکنواخت با قطر متوسط ۷۰ نانومتر و طول متوسط ۲ میکرون به صورت عمودی بر روی لایه بذر رشد یافته‌اند. در این آزمایش، زیرلایه روی یک صفحه داغ با دمای ثابت ۱۹۰ درجه قرار گرفته است. بنابراین یک اختلاف دمایی بین زیرلایه و محلول حمام وجود دارد. در ابتدا شاید دمای زیرلایه بالاتر از دمای محلول است و پس از مدت زمانی دمای محلول به حالت پایدار رسیده است. به بیان دیگر ممکن است که زمان رشد ۵ و ۱۰ دقیقه زمان مناسب برای تعادل حرارتی زیر لایه و محلول نبوده که این عامل باعث کاهش سرعت رشد میانگین شده است. برای زمان‌های



شکل ۵. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانومیله‌های اکسید روی با زمان رشد متفاوت: (a) ۱ دقیقه (b) ۵ دقیقه (c) ۱۰ دقیقه (d) ۲۰ دقیقه (e) ۴۰ دقیقه و دمای رشد ۱۹۰ درجه سانتیگراد.

شکل ۶، قطر و نرخ رشد نانومیله‌های ZnO مشاهده شده در شکل ۵ را نشان می‌دهد. برای قطر و نرخ رشد نسبت به زمان، یک جهش در روند کلی در نمونه با زمان ۱۰ دقیقه مشاهده می‌شود. زمان رشد یک دقیقه باعث ایجاد نانومیله‌های ZnO با قطر ۸۵ نانومتر می‌شود. افزایش زیادی در قطر نانومیله‌ها در دقیقه ۵ و ۱۰ دیده نمی‌شود. با این حال در زمان‌های بیشتر از ده دقیقه افزایش زیادی در قطر نانومیله‌ها رخ داده است. همان طور که در شکل 6(b) مشخص است، سرعت رشد برای زمان رشد ۵ و ۱۰ دقیقه نسبت به زمان رشد ۱ دقیقه کاهش داشته است. سپس سرعت رشد برای زمان‌های رشد بیشتر از ۱۰ دقیقه افزایش داشته است.

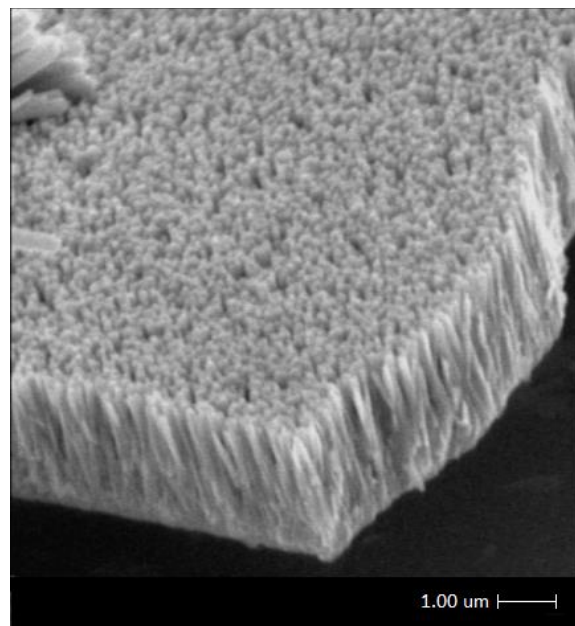
تفاوت واضحی در سرعت رشد بین زمان رشد بیشتر از ۱۰ دقیقه و کمتر از ۱۰ دقیقه وجود دارد. این موضوع شاید به خاطر این است که دمای زیرلایه به اندازه زمان رشد تاثیر بسزایی بر رشد نانومیله‌های اکسید روی دارد.

میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داده شد که در تمام شرایط رشد، نانومیله‌های ZnO به صورت عمودی و با یکنواختی مناسبی رشد یافته‌اند. نتایج XRD نشان داد که تمام نمونه‌ها شدت قله (002) بالا و مقدار عرض قله کمی دارند که نشان‌دهنده بلورینگی خوب نانومیله‌ها بدون نیاز به فرآیند بازپخت بعد از رشد است. این نتایج نشان می‌دهد که فرآیند انباشت حمام شیمیایی با کمک لایه نازک بذر و با شرایط بهینه آزمایش پتانسیل زیادی برای فراوری نانومیله‌های یکنواخت و عمودی اکسید روی دارد که می‌تواند در ادوات اپتوالکترونیک مورد استفاده قرار گیرد.

مراجع

1. T. Tomoaki, H. Nur Ashikyn, Nurul Azzyaty Jayah, Toshiya Wakisaka, Abdul Manaf Hashim, and Masakazu Yagi, *Shape Controlled Growth of ZnO Nanorods and Fabrication of ZnO/CuO Heterojunctions by Chemical Bath Deposition Using Zinc Nitrate Hexahydrate and Copper (Iii) Nitrate Trihydrate*, Thin Solid Films, 596(2015)201-08.
2. E. Pourshaban, H. Abdizadeh, and M. R. Golobostanfard, *ZnO Nanorods Array Synthesized by Chemical Bath Deposition: Effect of Seed Layer Sol Concentration*, Procedia Materials Science, 11(2015)352-58.
3. Yazhou Qu, Xuan Huang, Yanqiu Li, Guanhua Lin, Bin Guo, Dengyuan Song, and Qijin Cheng, *Chemical Bath Deposition Produced ZnO Nanorod Arrays as an Antireflective Layer in the Polycrystalline Si Solar Cells*, Journal of Alloys and Compounds, 698(2017)719-24.
4. Zhiwei Shi, and Amy V. Walker, *Zinc Oxide Chemical Bath Deposition on Functionalized Organic Thin Films: Formation of Nanorods, Nanorockets and Nanoflowers*, Thin Solid Films, 606(2016)106-12.
5. Sanjay A. Gawali, Satish A. Mahadik, F. Pedraza, C. H. Bhosale, Habib M. Pathan, and Sandesh R. Jadkar, *Synthesis of Zinc Oxide Nanorods from Chemical Bath Deposition at Different Ph Solutions and Impact on Their Surface Properties*, Journal of Alloys and Compounds, 704(2017)788-94.

رشد بیشتر از ۱۰ دقیقه، افزایش سریع در قطر نانومیله‌ها مشاهده شده است. شاید برای این بازه‌های طولانی‌تر زیرلایه و محلول به یک دمای تعادل رسیده‌اند که این پدیده باعث افزایش نرخ رشد نانومیله‌ها به صورت فعال‌تر شده است. با این همه بررسی بیشتری برای درک کامل روند مشاهده شده در قطر و سرعت رشد نانومیله‌های اکسید روی لازم است.



شکل ۷. تصویر برش عرضی میکروسکوپ الکترونی روبشی نانومیله‌های اکسید روی رشد یافته در دمای ۱۹۰ درجه سانتیگراد و زمان رشد ۱۰ دقیقه بر روی بستر سیلیکون بذردار.

نتیجه‌گیری

نانومیله‌های یکنواخت اکسید روی عمودی بر روی زیرلایه سیلیکونی با جهت‌گیری کریستالی (۱۰۰) توسط روش انباشت حمام شیمیایی اصلاح شده رشد داده شدند. در این روش از یک لایه بذر (seed layer) از جنس اکسید روی که به روش کند و پاش بر روی سیلیکون رشد داده شده بود جهت یکنواختی نانومیله‌ها استفاده شد. تاثیرات دما و زمان رشد بر روی خواص مورفولوژی و ساختاری نانومیله‌های ZnO بررسی شد. با استفاده از مشاهدات

6. E. Pourshaban, H. Abdizadeh, and M. Golobostanfard, *A Close Correlation between Nucleation Sites, Growth and Final Properties of Zno Nanorod Arrays: Sol-Gel Assisted Chemical Bath Deposition Process*, *Ceramics International* 42(2016)173-84.
7. P. Soundarrajan, M. Sampath, T. Logu, K. Sethuraman, and K. Ramamurthi, *Doping Introduce Nucleation Site Barrier in Zno Nano/Micro Rod Arrays Film Grown by Chemical Bath Deposition*, *Materials Letters*, 162(2016)191-94.
8. Z. N. Urgessa, O. S. Oluwafemi, J. K. Dangbegnon, and J. R. Botha, *Photoluminescence Study of Aligned Zno Nanorods Grown Using Chemical Bath Deposition*, *Physica B: Condensed Matter*, 407(2012)1546-49.
9. R. Shabannia, and H. Abu-Hassan, *Vertically Aligned Zno Nanorods Synthesized Using Chemical Bath Deposition Method on Seed-Layer Zno/Polyethylene Naphthalate (PEN) Substrates*, *Materials Letters*, 90(2013)156-58.
10. Li. Qingwei, B. Jiming, Jingchang, S. Jingwei Wang, L. Yingmin, S. Kaitong, and Yu. Dongqi, *Controllable Growth of Well-Aligned Zno Nanorod Arrays by Low-Temperature Wet Chemical Bath Deposition Method*, *Applied Surface Science*, 256(2010)1698-702.