

اثر مدت زمان اکسیداسیون حرارتی لایه‌های نازک Zn فلزی بر روی مورفولوژی و خصوصیات ساختاری نانوسیم‌های اکسید روی

محمد رضا خانلری، وحید واحدی و علی ریحانی

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

(دریافت مقاله : ۹۰/۰۸/۱۳ - پذیرش مقاله : ۹۰/۰۹/۳۰)

چکیده

در این پژوهش نانوسیم‌های اکسید روی با خواص ساختاری بالا از طریق اکسیداسیون حرارتی لایه‌های نازک Zn فلزی رشد داده شدند. فیلم‌های Zn با ضخامت ۲۵۰ نانومتر با استفاده از تکنیک تبخیر در خلأ بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی گردیدند. جهت رشد نانوسیم‌های اکسید روی، فیلم‌های Zn لایه‌نشانی شده به مدت ۳۰ دقیقه، ۱ ساعت و ۳ ساعت در دمای 600°C در محیط هوا با استفاده از یک کوره افقی اکسید شدند. مورفولوژی سطح نمونه‌ها با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص گردید و نتایج نشان داد که با افزایش مدت زمان فرآیند اکسیداسیون، میزان شکل‌گیری و طول نانوسیم‌های اکسید روی افزایش می‌یابد. در طیف EDX نمونه‌ها به جزء اکسیژن و روی عنصر دیگری یافت نشد که نشان دهنده خلوص بالای نانوسیم‌های اکسید روی رشد یافته است. نتایج حاصل از آنالیز XRD همچنین نشان داد نانوسیم‌های اکسید روی دارای ساختار ورتسایت با پیک ترجیحی قوی (۰۰۲) می‌باشد.

واژه های کلیدی: اکسید روی، نانوسیم، اکسیداسیون حرارتی، تکنیک تبخیر در خلأ، خواص ساختاری.

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

M. R. Khanlary, V. Vahedi and A. Reyhani

Physics Department, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran

(Received 4 Nov 2011, accepted 21 Dec 2011)

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°C 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 length 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).

Keywords: Zinc Oxide, Nanowires, Thermal Oxidation, PVD Technique, Structural Properties

E-mail of corresponding author: reyhani@ikiu.ac.ir

مقدمه

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

نانوساختارهای یک بعدی اکسید روی به ویژه نانو سیم‌ها و نانو میله‌ها بدلیل اینکه کاندید مناسب‌تری برای کاربردهای ذکر شده جهت تولید وسایل نانو مقیاس جدید می‌باشند، توجه محققان زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۲].

جهت رشد نانو سیم‌های اکسید روی تکنیک‌های مختلفی به مانند لایه نشانی بخار شیمیایی [۳]، لایه نشانی لیزر پالسی [۴]، سل-ژل [۵] و اسپری پیرولیز [۶] استفاده شده است. روش ساده و کارآمد دیگری که کمتر برای تهیه نانو ساختارهای اکسید روی مورد استفاده قرار گرفته است، اکسیداسیون حرارتی لایه‌های نازک Zn فلزی در محیط‌های اکسیژن است [۷]. وانگ و همکارانش لایه‌های نازک با کیفیت بالا اکسید روی را از طریق اکسیداسیون حرارتی فیلم‌های Zn فلزی در هوا رشد دادند [۸]. به هرجهت اکثر تحقیقات در این زمینه معطوف به رشد فیلم‌های نازک اکسید روی بوده است و تاکنون مطالعه جدی پیرامون اثر مدت زمان فرآیند اکسیداسیون حرارتی لایه‌های نازک Zn فلزی بر روی رشد نانو سیم‌های اکسید روی در محیط هوا گزارش نشده است.

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

مواد و روش تحقیق

لایه‌های نازک Zn با ضخامت ۲۵۰ نانومتر توسط دستگاه لایه نشانی تبخیر در خلاء (مدل Auto 306 ساخت شرکت Edwards) بر روی زیر لایه‌های شیشه (CAT no.7106) به

ابعاد ۰/۱ cm × ۰/۵ cm × ۰/۵ cm لایه نشانی گردیدند. فشار محفظه خلاء در حدود 10^{-5} Torr بود. زیر لایه‌های شیشه‌ای قبل از لایه نشانی به مدت ۲۰ دقیقه به ترتیب در محلول‌های 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 لایه‌ها در بالای مواد چشمه و به فاصله ۲۰ سانتیمتری از آن قرار گرفتند. لایه‌های نازک Zn با ضخامت ۲۵۰ نانومتر با آهنگ لایه نشانی 10 \AA s^{-1} بر روی زیرلایه شیشه در خلاء لایه نشانی گردیدند.

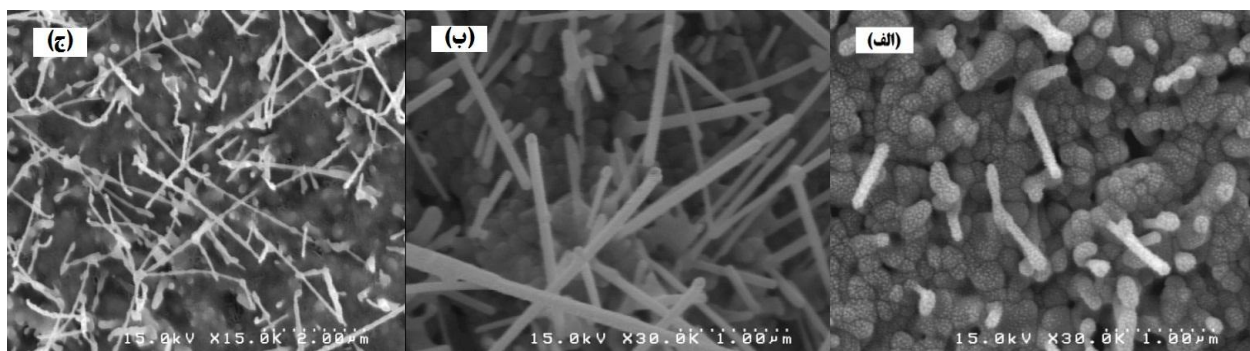
پس از تهیه لایه‌های نازک Zn، نمونه‌ها در دمای 600°C به مدت ۳۰ دقیقه، ۱ ساعت و ۳ ساعت در محیط هوا تحت فشار اتمسفر در یک کوره افقی به منظور دستیابی به نانوسیم‌های اکسید روی پخت گردیدند.

مورفولوژی سطح نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل S4160 ساخت شرکت هیتاچی ژاپن و عناصر تشکیل دهنده نمونه با دستگاه EDX مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. ساختار کریستالی نمونه‌ها با دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل pw 1800 ساخت شرکت Philips هلند بررسی گردیدند.

نتایج و بحث

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

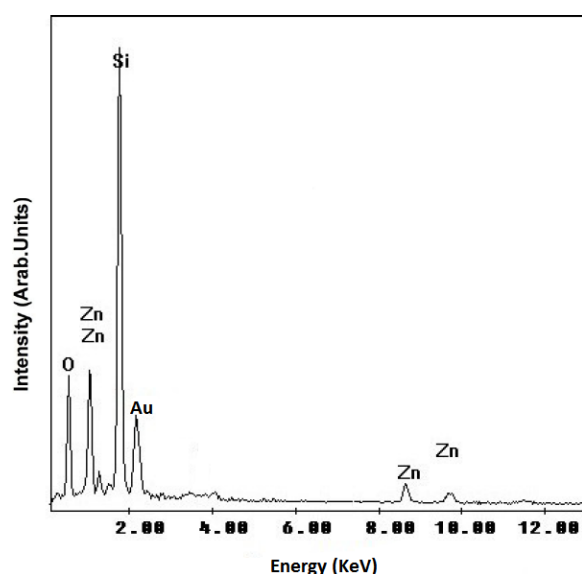
شکل (۱) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانوسیم‌های اکسید روی رشد داده شده از طریق اکسیداسیون حرارتی لایه‌های نازک Zn فلزی را در مدت زمان‌های متفاوت نشان می‌دهد. در شکل الف تشکیل هسته‌های اکسید روی بر روی سطح فیلم و آغاز رشد نانوسیم‌های اکسید روی مشخص می‌باشد که مربوط به اکسیداسیون حرارتی لایه نازک Zn با ضخامت ۲۵۰ نانومتر به مدت



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

نانوسیم‌های اکسید روی به صورت خالص می‌باشد (مطابقت با کارت استاندارد شماره 01-076-0704). این نتایج یافته‌های حاصل از آنالیز EDX را تایید می‌کند. پیک پراش تیز در $2\theta = 34.4^\circ$ متناظر با صفحه (۰۰۲) اکسید روی است و نشان می‌دهد که نمونه‌های رشد یافته، قویاً جهت‌گیری ترجیحی محور C دارد [۱۰].

همان‌طور که از طیف‌های پراش اشعه X در شکل ۳ مشخص می‌باشد با افزایش مدت زمان فرآیند اکسیداسیون، شدت پیک مربوط به صفحه (۱۰۱) اکسید روی افزایش یافته است که دلیل آن تراکم رشد نانوسیم‌های اکسید روی عنوان شده است [۱۱].



شکل ۲. طیف EDX نانوسیم‌های اکسید روی حاصل از اکسیداسیون حرارتی لایه نازک Zn در دمای 600°C .

۳۰ دقیقه در محیط هوا است. طول نانوسیم‌های رشد یافته در این تصویر در حدود ۳۰۰ نانومتر می‌باشد. همان‌گونه که از تصاویر شکل اب و اج نمایان است (با بزرگنمایی متفاوت)، با افزایش مدت زمان اکسیداسیون حرارتی بترتیب به ۱ و ۳ ساعت، میزان شکل‌گیری و طول نانوسیم‌های اکسید روی به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. میانگین طول نانوسیم‌ها در شکل اب در حدود ۱/۴ میکرون می‌باشد. طول نانوسیم‌های اکسید روی رشد یافته در مدت زمان اکسیداسیون حرارتی ۳ ساعت (شکل اج)، بعضاً به بیش از ۶ میکرومتر هم می‌رسد. در شکل (۲) طیف EDX نانوسیم‌های اکسید روی رشد داده شده به منظور تعیین عناصر تشکیل دهنده، نشان داده شده است. پیک Si مربوط به زیر لایه می‌باشد. در طیف EDX نمونه‌ها به جزء اکسیژن و روی عنصر دیگری یافت نشد. هیچ پیک دیگری ناشی از ناخالصی دیده نشد که نشان دهنده رشد نانوساختارهای اکسید روی با درجه خلوص بالا می‌باشد. (پیک دیگر مربوط به طلا (Au) است که به عنوان پوشش برای آنالیز SEM استفاده گردیده است).

شکل ۳ (الف-ج) طیف پراش اشعه X نانوسیم‌های اکسید روی حاصل از اکسیداسیون لایه‌های نازک Zn به ترتیب به مدت ۳۰ دقیقه، ۱ ساعت و ۳ ساعت را نشان می‌دهد. پیک‌های موجود در طیف پراش به خوبی ساختار هگزاگونال ورتسایت اکسید روی را با پیک ترجیحی قوی (۰۰۲) نشان می‌دهد. هیچ پیک اضافه‌ای ناشی از ناخالصی و یا Zn فلزی در طیف پراش اشعه X مشاهده نگردید که بیانگر رشد

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

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

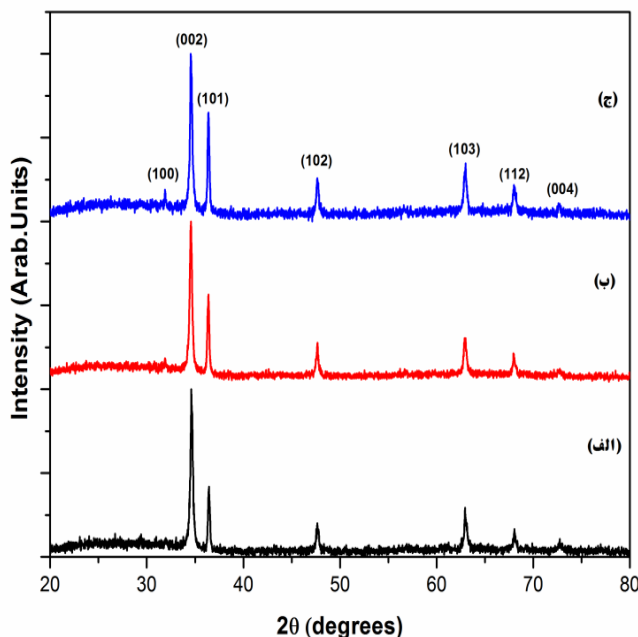
که در این رابطه β پهنای پیک ماکزیمم مشخصه اکسید روی در نصف ارتفاع آن بر حسب رادیان، λ طول موج پراش اشعه ایکس ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) و d قطر متوسط دانه‌ها بر حسب نانومتر می‌باشد. جدول (۱) اندازه دانه بدست آمده از تحلیل طیف پراش اشعه X نانو ساختارهای اکسید روی را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که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

مکانیسم رشد

در این پژوهش، رشد نانوسیم‌های اکسید روی بدون استفاده از هیچ کاتالیستی انجام گرفت. مکانیسم رشد نانوسیم‌ها شامل دو مرحله می‌شود: ۱- تشکیل هسته ۲- رشد [۱۳]. هنگامی که به فیلم Zn تا دمای بالاتر از نقطه ذوب آن (۴۱۹/۵ درجه سانتیگراد) حرارت داده می‌شود، لایه نازک Zn تبدیل به قطرات مایع Zn روی سطح زیرلایه می‌شود. در نتیجه هنگامی که قطرات Zn به فوق اشباع رسیدند، Zn مایع با اکسیژن واکنش می‌دهد و هسته‌های ZnO با ابعاد نانومتری روی سطح قطرات تشکیل می‌گردند. این هسته‌های ZnO به طور منحصر به فرد در جهت عمودی بیشتر رشد کرده و نانوسیم‌های اکسید روی را تشکیل می‌دهند. با توضیحات داده شده می‌توان گفت مکانیسم رشد نانو ساختارهای اکسید روی، از فرآیند بخار- مایع- جامد (VLS) خد کاتالیست پیروی می‌کند و اتم‌های Zn مایع در نقش کاتالیست ظاهر می‌شوند.

نتیجه گیری

نانوسیم‌های اکسید روی با کیفیت کریستالی بالا، توسط تکنیک اکسیداسیون حرارتی فیلم‌های نازک Zn با ضخامت ۲۵۰ نانومتر در مدت زمان‌های متفاوت در دما 600°C به طور موفقیت آمیزی رشد داده شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌ها نشان داد که با افزایش مدت زمان فرآیند اکسیداسیون حرارتی، طول نانوسیم‌های اکسید روی و همچنین میزان شکل گیری آنها به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. در طیف EDX نمونه‌ها به جزء اکسیژن و روی، عنصر دیگری یافت نشد که نشان دهنده خلوص بالای نانوسیم‌های اکسید روی رشد داده شده می‌باشد. نتایج حاصل از آنالیز XRD، ساختار هگزاگونال ورتسایت اکسید روی با پیک ترجیحی قوی (۰۰۲) را نشان داد که بیانگر جهت گیری ترجیحی محور C نمونه‌های رشد یافته می‌باشد. 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 می‌باشد. مطالعات انجام شده بر روی مکانیسم رشد نانو ساختارهای اکسید روی نشان



جدول ۱. مقادیر اندازه دانه بدست آمده از تحلیل طیف پراش اشعه X

اندازه دانه (نانومتر)	پهنای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع آن (درجه)	مدت زمان اکسیداسیون
۶۳	۰/۱۳	۳۰ دقیقه
۷۰	۰/۱۱۸۱	۱ ساعت
۸۴	۰/۰۹۸۴	۳ ساعت

منابع

- داد که رشد نمونه‌ها از فرآیند بخار- مایع- جامد خود کاتالیست پیروی می‌کند.
1. K. Ikegami, T. Yoshiyama, K. Maejima, H. Shibata, H. Tampo and S. Niki, *Optical dielectric constant inhomogeneity along the growth axis in ZnO-based transparent electrodes deposited on glass substrates*. J. Appl. Phys. 105 (2009) 093713-093719.
 2. T. Okada, K. Kawashima and Y. Nakata, *Nano-wire pig-tailed ZnO nano-rods synthesized by laser ablation*. Thin Solid Films, 506 (2006) 274-277.
 3. S. W. Kim, S. Fujita, H. K. Park, B. Yang, H. K. Kim and D. H. Yoon, *Growth of ZnO nanostructures in a chemical vapor deposition process*. J. Cryst. Growth, 292 (2006) 306-310.
 4. B. Q. Cao, M. Lorenz, A. Rahm, H. Wenckstem, C. Czekalla, J. Lenzner, G. Benndorf and M. Grundmann, *Phosphorus acceptor doped ZnO nanowires prepared by pulsed-laser deposition*. Nanotechnology, 18 (2007) 455707-455711.
 5. A. Chiappini, C. armellini, A. Chiasera, M. Ferrari, R. Guider, Y. Jestin, L. Minati, E. Moser, G. Nunzi Conti, S. Pelli, R. Retoux, G. C. Righini and G. Speranza, *Preparation and characterization of ZnO particles embedded in organic-inorganic planar waveguide by sol-gel route*. J. Non-Cryst. Solids, 355 (2009) 1132-1135.
 6. M. T. Htay, Y. Tani, Y. Hashimoto and K. Ito, *Synthesis of optical quality ZnO nanowires utilizing ultrasonic spray pyrolysis*. Journal of Materials Science, Materials in Electronics, 20 (2009) 341-345.
 7. G. G. Rusu, M. Rusu, N. Apetroaei, *On the structural changes during thermal oxidation of evaporated Zn thin films*, Thin Solid Films, 515 (2007) 8699-8704.
 8. Y. G. Wang, S. P. Lau, H. W. Lee, S. F. Yu, B. K. Tay and X. H. Zahng, *Photoluminescence study of ZnO films prepared by thermal oxidation of Zn metallic films in air*, J. Appl. Phys. 94 (2003) 354-358.
 9. G. G. Rusu, Mihaela Girtan and M. Rusu, *Preparation and characterization of ZnO thin films prepared by thermal oxidation of evaporated Zn thin films*, Superlattices and Microstructure, 42 (2007) 116-122.
 10. M. Girtan, G.G. Rusu, S. Dabos-Seignon and M. Rusu, *Structural and electrical properties of zinc oxides thin films prepared by thermal oxidation*, Applied surface science 254 (2008) 4179-4185.
 11. Geun-Hyoung Lee, *Relationship between crystal structure and photoluminescence properties of ZnO films formed by oxidation of metallic Zn*, Electronic Materials Letters, 4 (2010) 155-159.
 12. S.J. Chen, Y.C. Liu, J.G. Ma, D.X. Zhao, Z.Z. Zhi, Y.M. Lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fan, *High-quality ZnO thin films prepared by two-step thermal oxidation of the metallic Zn*, Journal of Crystal Growth, 240 (2002) 467-472.
 13. SH. Kim, A. Umar, Y. B. Hahn, *Growth and formation mechanism of sea urchin-like ZnO nanostructures on Si*, Korean J. Chem. Eng. 22 (2005) 489-493.