بیست و پنجمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و یازدهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه شیراز،
شیراز، ایران.
۹-۱۱ بهمن ۱۳۹۷

خواص تابشی نانوسیم‌های بلند و نازک اکسیدروی به دست آمده از طریق اکسیداسیون گرمایی

فرناز عبدالرضاپور[۱]، محمود مرادی[۱]، و محمود حسینی‌فرزاد[۱]

[۱]بخش فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

چکیده – در این مطالعه، با بکارگیری شرایط مناسب لایه نشانی، لایه‌های نازک نانوساختاری روی تولید شدند. این لایه‌های نازک سپس در کوره‌ی گرمایی قرار گرفتند و پس از آنیل شدن تحت شارش گاز اکسیژن، نانوسیم‌های بلند اکسید روی (ZnO) با طولی بیش از ۱۰ میکرون و قطری در حدود ۱۳۰ نانومتر بر روی آن رشد کردند. به منظور امکان سنجی استفاده از این نانوسیم‌ها در دیودهای نوری، طیف فوتولومینسانس نانوسیم‌های اکسیدروی اندازه‌گیری شده و مورد بررسی قرار گرفت. مطالعه‌ی طیف‌های فوتولومینسانس (PL) نشان از کیفیت بالای اپتیکی نانوسیم‌های اکسیدروی داشت با یک گسیل غالب لبه‌ی باندی در ناحیه‌ی فرابنفش و چند گسیل دیگر در ناحیه‌ی مرئی که به بازترکیب‌های اکسیتون در نقص‌های بلوری مرتبط می‌باشند.

کلید واژه- اکسیدروی، نانوسیم، اکسیداسیون گرمایی، فوتولومینسانس، نقص بلوری

Luminescence properties of long ultrafine Zinc Oxide nanowires obtained via thermal oxidation

Farnaz Abdolrezapour[1], Mahmood Moradi[1], and Mahmood Hosseini Farzad[1]

[1]Department of Physics, College of Sciences, Shiraz University, Shiraz, Iran

Abstract- In this study, we show that by applying appropriate deposition conditions, Zn nanostructured templates for the growth of zinc oxide (ZnO) nanowires can be fabricated, from which ultrafine high optical quality nanowires can be grown by means of post-deposition low-temperature oxidation. By identifying and optimizing the appropriate parameters, we successfully fabricated long ultrafine ZnO nanowires up to 10 microns in length and 135 nm in diameter. In order to investigate their potential use in Light Emitting Diodes (LEDs) the PL spectra of the samples were also measured. The studies of photoluminescence (PL) of the nanowires showed their high optical quality with band edge dominated emission with small defect-related input.

Keywords: Zinc Oxide, Nanowires, Thermal Oxidation, Photoluminescence, Crystal defects.

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-10-30]

مقدمه

به دلیل ترکیبی منحصر به فرد از ویژگی‌های مختلف، از قبیل باندگافی وسیع در حدود ۳/۴ eV، انرژی اکسیتونی بالای ۶۰ meV، تحرک‌پذیری بالای الکترونی از مرتبه‌ی ۱۰۰ cm^2V/s، شفافیت اپتیکی در ناحیه‌ی مرئی، غیرسمی بودن و فراوانی در کنار روش‌های ساخت نسبتا آسان نسبت به دیگر اکسیدهای فلزی، اکسیدروی برای کاربردهای متنوعی، از قبیل سلول‌های خورشیدی حساس به رنگدانه[1] (DSSCs) [۱]، الکترود شفاف برای دیودهای نوری[2] (LED) [۲]، به عنوان لایه‌ی انتقال الکترون در دیودهای نوری نقاط کوانتومی (QLED) [۳]، سنسورهای گازی [۴]، لیزرهای فرابنفش [۵]، آشکارسازهای نوری [۶]، و ژنراتورهای پیزو [۷] مورد تحقیقات وسیع قرار گرفته است.

در این مطالعه، نانوسیم‌های بلند و نازک اکسیدروی از طریق یک روش دو مرحله‌ای شامل لایه‌نشانی لایه‌های نازک روی به وسیله‌ی کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم[3]، و سپس اکسیداسیون گرمایی این لایه‌ها در یک لوله‌ی کوارتزی تحت شارش گاز اکسیژن در دمای ۵۰۰ °C به مدت یک ساعت، تولید شدند.

به منظور بررسی خواص تابشی آن‌ها و در نتیجه امکان‌سنجی استفاده از این نانوسیم‌ها در دیودهای نوری، طیف فوتولومینسانس اندازه‌گیری شده و مورد بررسی قرار گرفت.

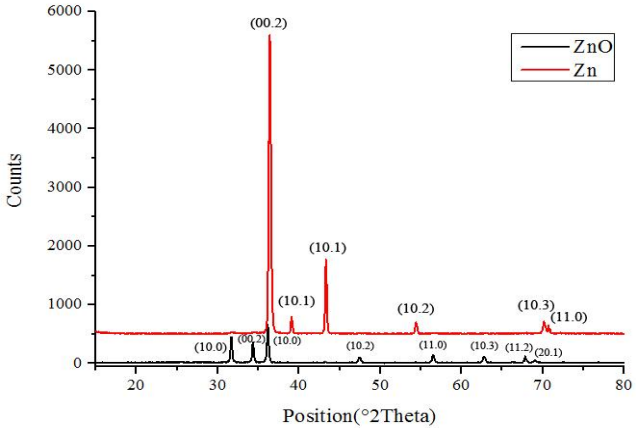
روش انجام آزمایش

لایه‌های نازک روی بر روی بسترهای تمیز شیشه از طریق کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم از یک هدف Zn خالص (۹۹٪) با قطر ۱۰۰ mm انجام شد. گاز آرگون (٪ ۹۹/۹) به عنوان گاز کار در محفظه‌ی خلاء مورد استفاده قرار گرفت. فشار ابتدایی و انتهایی محفظه‌ی خلاء به ترتیب بر روی mbar $۱۰^{-۵}\times۵/۵$ و $۱۰^{-۲}\times۴/۷$ mbar قرار گرفته و تمامی پارامترهای دیگر طبق تجربه [۸] تنظیم شدند تا مناسب‌ترین شرایط در لایه‌های نازک برای رشد متعاقب نانوسیم‌ها پس از اکسیداسیون گرمایی حاصل شود. در طول فرآیند یک ساعته‌ی اکسیداسیون گرمایی در دمای ۵۰۰ °C، میزان کمی شارش گاز اکسیژن به اندازه‌ی ۴۰ sccm وارد لوله‌ی کوارتزی شد تا به فرآیند اکسیداسیون کمک نماید.

خصوصیات بلوری و ساختاری نانولایه‌ها و نانوسیم‌ها از طریق پراش پرتوی ایکس[4] (XRD) با استفاده از AFX D8 Bruker با کاتد Cu-Kα و طول موج ۰/۱۵۴۰۶ nm، و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) با استفاده از دستگاه FESEM Hitachi 4160، مورد بررسی قرار گرفتند. اندازه‌گیری ابعاد نانوسیم‌ها از طریق نرم‌افزار ImageJ انجام گرفت و در نهایت، اندازه‌گیری‌های طیف فوتولومینسانس (PL) از طریق سیستم PL spectroscopy LS55 که با لامپ زنون به عنوان منبع نور مجهز شده بود صورت پذیرفت.

نتایج

پس از یک ساعت اکسیداسیون، لایه‌های روی به رنگ سفید در آمدند که انتقال کامل از فاز فلزی، به فاز اکسیدفلزی را نشان می‌داد. این تغییر فاز از طریق پراش پرتوی ایکس نیز تایید شد که در شکل ۱ به نمایش گذاشته شده است. تمامی قله‌های پراش به خوبی با الگوی شناخته شده برای روی و اکسید روی تطابق داشتند و هیچ گونه ناخالصی نیز مشاهده نمی‌شود.



شکل ۱. پراش پرتوی ایکس لایه‌های نازک Zn پیش و پس از اکسیداسیون (برای وضوح، طیف Zn به اندازه ۵۰۰ شماره، به سمت بالا جابجا شده است).

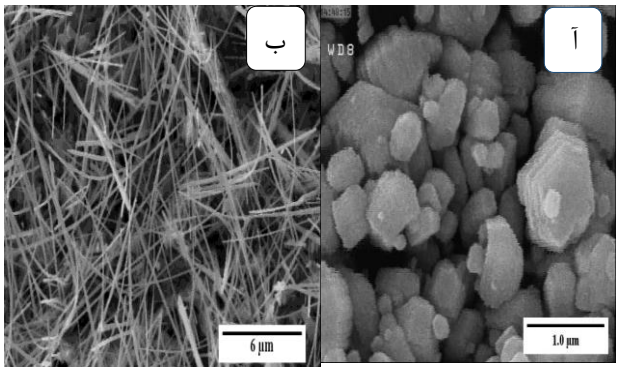
[1] Dye Sensitized Solar Cells
[2] Light Emitting Diodes
[3] DC Magnetron Sputtering
[4] X-Ray Diffraction

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-10-30]

به منظور بررسی مورفولوژی ساختار، تصویر SEM نیز از نمونه قبل و بعد از اکسیداسیون گرفته شد. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می شود، بعد از لایه نشانی، سطح فیلم از صفحه‌های شش ضلعی Zn که روی یکدیگر قرار گرفته‌اند، پر شده است. دلیل شکل‌گیری شش ضلعی‌ها به خاصیت خود نظم‌دهی Zn برمیگردد. به این معنی که اتم‌ها به گونه‌ای نظم می‌گیرند که کمترین انرژی شکل‌گیری مصرف شود و ساختار شش ضلعی کمترین انرژی شکل‌گیری در بین ساختارهای موجود را دارد.

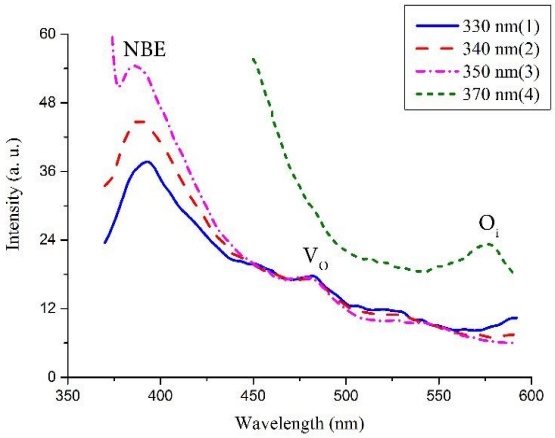
پس از اکسیداسیون به مدت یک ساعت چنانچه که در شکل ۲ب مشخص است، نانوسیم های اکسیدروی به طول بیش از ۱۰ میکرون و قطری در حدود۵۰ ±۱۳۵ نانومتر با توزیعی یکنواخت بر روی کل سطح رشد کرده‌اند. با نسبت طول به قطری در حدود ۷۵، این نانوسیم‌ها می‌توانند کاندید خوبی برای بسیاری از کاربردها باشند.



شکل ۲. تصویر SEM از لایه ی نازک روی آ) پیش و ب) پس از اکسیداسیون به مدت ۱ ساعت در دمای ۵۰۰ °C با شارش اکسیژن ۴۰ sccm.

خواص تابشی نانوسیم‌ها

برای بررسی کاربرد بالقوه‌ی آن‌ها در دیودهای نوری، طیف فوتولومینسانس در دمای اتاق نانوسیم ها ZnO اندازه گیری شده و در شکل ۳ به نمایش گذاشته شده است. برای مقایسه، طیف‌هایی که با انرژی‌های برانگیختگی مختلف اندازه گیری شده‌اند در کنار هم قرار گرفته‌اند. تمامی طیف‌ها، قله‌ای قوی در اطراف طول موج ۳۹۲ nm (۳/۱۸۹ eV) به نمایش گذاشتند که منتسب است به گسیل نزدیک لبه‌ی باند[5] (NBE) اکسیدروی و با شانه‌ای در ۳۸۵ nm (۳/۲۴۵ eV) که به بازترکیب اکسیتون‌های ازاد با تفاوت انرژی در حدود ۵۶ meV نسبت به NBE مرتبط است، که مطابق با انرژی همبستگی اکسیتونی اکسیدروی می‌باشد. چند قله‌ی کوچک اضافی در انرژی‌های پایین تر از خط NBE در ۴۰۴/۸ nm و ۴۱۵/۳ (eV ۳/۰۸۷ و ۳/۰۰۹، به ترتیب) وجود دارد اما منشا این گسیل‌ها تا به امروز شناخته شده نیست. این گسیل‌ها نمی‌توانند به تکثیر فونونی مرتبط باشند چرا که انرژی فونون ۷۲ meV است. انرژی انتقال NBE کمتر از آن چیزی است که برای ZnO حجمی انتظار می‌رود. چرا که در اکسیدروی حجمی این مقدار برابر با ۳/۴۲ eV می‌باشد ولی با انرژی‌های گزارش شده برای اکسیدهای روی نانوساختاری مطابقت دارد.



شکل ۳. طیف های فوتولومینسانس نانوسیم های ZnO که توسط طول موج های متفاوتی برانگیخته شده اند. ۱) ۳۳۰nm، ۲) ۳۴۰ nm، ۳) ۳۵۰ nm، ۴) ۳۷۰ nm.

گسیل لبه‌ی باندی غالب کیفیت بلوری خوب ساختار را اثبات می کند. ساختار ما گسیل‌هایی مرتبط با نقص بلوری را نیز به نمایش گذاشته شد. یکی از این قله‌های تابشی در اطراف nm ۴۸۵ مشاهده می‌شود که به رنگ آبی-سبز مرتبط است. منشا این گسیل یکی از مورد بحث ترین منشاءهای گسیل است که فرضیه‌های بسیاری درباره‌ی آن داده شده ولی بسیاری از دانشمندان اعتقاد دارند که این گسیل به دلیل جای خالی تک

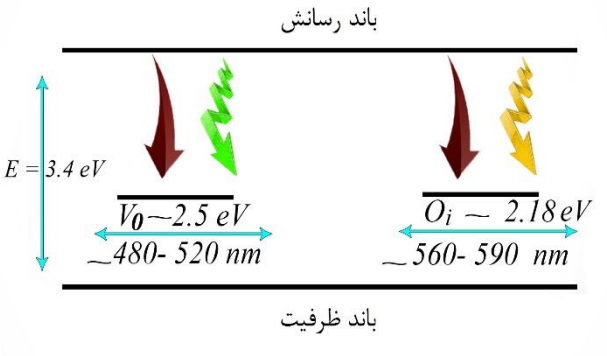
[5] Near Band Edge emission

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-10-30]

یونیزه‌ی اکسیژن[۶] (V_O) می‌باشد که یک سطح عمیق ۲/۵ eV در طول باند ممنوعه‌ی انرژی به وجود می‌آورد و به طور کلی مسئول گسیل رنگ سبز در اکسیدروی می‌باشد [۹]. به علاوه، وقتی که ساختار با طول موج ۳۷۰ nm تحریک شده است، قله‌ی دیگری نیز در اطراف ۵۷۰ nm دیده می‌شود (گسیل زرد). بین نشینی اکسیژن[۷] (O_i) مسئول این نوع گسیل‌ها در اکسیدروی شناخته شده که در ۲/۲ eV زیر باند رسانش قرار گرفته است[۱۰].

این سطوح انرژی عمیق در طول باند ممنوعه‌ی انرژی که توسط این نقص‌های بلوری نقطه‌ای ذاتی به وجود آمده اند به صورت شماتیک در شکل ۴ به نمایش گذاشته شده‌اند.



شکل ۴. طرح شماتیک دو سطح انرژی عمیق در طول باند انرژی ممنوعه در اکسید روی: جای خالی اکسیژن (V_O) و بین نشینی اکسیژن (O_i).

چنین قله‌های مرتبط به نقص‌های بلوری معمولا فقط بعد از مراحل گداخت در دمای بالا در اتمسفر Ar و O_2 به وجود می‌آیند و برای تقویت آن‌ها می‌توان شرایط گداخت و زمان گداخت را تغییر داد که برای تحقیقات آینده پیشنهاد می‌گردد [۱۱].

نتیجه‌گیری

در این مقاله، با انتخاب صحیح پارامترهای کندوپاش، بسترهای مناسب برای رشد نانوسیم‌های بلند اکسیدروی تولید شده که سپس با گداخت گرمایی این بسترها، نانوسیم‌ها با توزیع یکنواختی بر روی لایه‌ها رشد کردند. طول این نانوسیم‌ها بیش از ۱۰ میکرون و قطر آن‌ها در حدود ۱۳۵ نانومتر می‌باشد. به منظور بررسی کاربرد بالقوه در دیودهای نوری، طیف‌های فوتولومینسانس این نانوسیم‌ها با طول موج‌های مختلف اندازه گیری شد که نشان داد این نانوسیم‌ها نه تنها برای گسیل تابش فرابنفش (لیزرهای UV) کاندید بسیار مناسبی می‌باشند بلکه می‌توان برای دیودهای نوری گسیلنده‌ی نور مرئی نیز از آن‌ها استفاده کرد چرا که گسیل‌هایی در طول موج های nm ۴۸۵ (رنگ سبز-آبی) و ۵۷۰ nm (رنگ نارنجی) داشتند که از نقص‌های بلوری ناشی شده‌اند.

سپاسگزاری

با تشکر از دکتر میخاو آ. بوریشیویکز[۸] که نظرات ارزشمندشان موجب بهبود این مقاله گشته است.

مرجع‌ها

[1] R. Kumar et al., *J. Mater. Sci.* **52**, 4743 (2017).

[2] X. Huang et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 15482 (2016).

[3] J. Pan et al., *ACS Photonics* **3**, 215 (2016).

[4] M. A. Borysiewicz et al., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1494**, 71 (2013).

[5] D. Vanmaekelbergh and L. K. Van Vugt, *Nanoscale* **3**, 2783 (2011).

[6] K. Liu, M. Sakurai and M. Aono, *Sensors* **10**, 8604 (2010).

[7] M. A. Borysiewicz et al., *Nanotechnology* **28**, 085204 (2017).

[8] F. Abdolrezapour, M. Moradi, *Int. J. Mod. Phys. B.* **32**, 1850297 (2018).

[9] S. A. Studenikin, N. Golego and M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* **84**, 2287 (1998).

[10] M. Liu, A. H. Kitai and P. Mascher, *J. Lumin.* **54**, 35 (1992).

[11] B. Ha, H. Ham and C. J. Lee, *J. Phys. Chem. Solids* **69**, 2453 (2008).

[6] Singly ionized oxygen vacancies
[7] Oxygen interstitials
[8] Michał A. Borysiewicz

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-10-30]