

## تأثیر دما بر مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک نانو ساختار اکسید روی (ZnO) تهیه شده به روش اکسایش حرارتی

فاطمه بتوندی، حسین عشقی

دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

چکیده- لایه‌های نازک نانو ساختار اکسید روی با اکسایش حرارتی لایه‌های نازک فلز Zn (تهیه شده به روش PVD) در دماهای مختلف ۵۵۰، ۶۰۰، ۶۵۰°C به مدت ۱ ساعت در هوا تهیه شدند. نمونه‌ها با استفاده از تصاویر SEM، طیف‌های XRD و UV-vis تحت بررسی قرار گرفتند. تصاویر SEM نشان می‌دهد که با افزایش دمای اکسایش طول نانوسیم‌های ZnO رو به افزایش گذارده اند. همچنین نتایج XRD حاکی از آن است که لایه‌ها همگی دارای ساختار هگزاگونال بوده و با افزایش دمای اکسایش ابعاد بلورک ها رو به افزایش گذارده اند. تحلیل داده‌های جذب نوری نشان داد که با افزایش دمای رشد، گاف نواری نمونه‌ها تحت تأثیر وقوع اثر محدودیت کوانتومی کاهش پیدا کرده اند.

کلید واژه- اکسید روی، اکسایش حرارتی، نانو سیم‌ها، اثر محدودیت کوانتومی.

## Influence of temperature on morphology, structural and optical properties of nanostructured zinc oxide (ZnO) thin films prepared by thermal oxidation method

Fatemeh Batvandi, Hosein Eshghi

Department of Physics, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran.

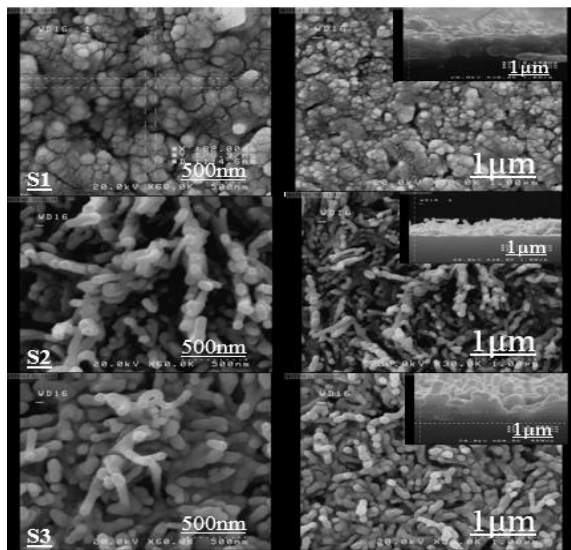
**Abstract-** Nanostructured zinc oxide thin films were prepared by thermal oxidation of Zn metallic thin films (prepared by PVD method) at various temperatures of 550, 600 and 650 °C in air in a duration time of 1 h. Samples were characterized by SEM images, XRD and UV-vis. spectra. The SEM images showed that with increasing the synthesis temperature the length of ZnO nanowires are increased. Also XRD results demonstrated that all samples have a hexagonal structure, and the crystallite sizes are increased with oxidation temperature. Analysis of the absorbance data showed that with increasing the growth temperature the band gap of the samples are decreased due to the occurrence of the quantum confined effect.

**Keyword:** Zinc oxide, thermal oxidation, nanowires, quantum confinement effect.

۲-۱- مقدمه

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مورفولوژی سطح



شکل ۱: تصاویر SEM مربوط به نانو سیم های ZnO سنتز شده در دماهای ۵۵۰، ۶۰۰، و ۶۵۰°C در هوا به مدت ۱ ساعت. تصاویر ضمیمه مقطع عرضی لایه ها را نشان می دهد.

شکل ۱ تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) را در دو مقیاس ۵۰۰nm و ۱μm به انضمام تصاویر مقطعی لایه ها نشان می دهد. این تصاویر حاکی از آن است که سطح نمونه S1 متشکل از دانه هایی به ابعاد حدود ۵۰nm بوده و با افزایش دمای اکسایش بمرور سطح نمونه ها از سیم هایی با قطر میانگین کوچکتر از ۵۰nm پوشیده شده اند، به طوری که با افزایش دما این نانوسیم ها از تراکم و طول بیشتری برخوردار شده اند. تصاویر مقطع عرضی نمونه ها نشانگر آن است که ضخامت لایه اکسید روی سنتز شده با افزایش دمای اکسایش کاسته شده و از ۷۸۳nm در نمونه S1، به ۶۹۴nm در نمونه S2 و سرانجام به ۴۰۷nm در نمونه S3 رسیده است.

۳-۲- خواص ساختاری

شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه های بس بلوری با ساختار ششگوشی را نشان می دهد. این داده ها نشانگر آن است ساختار بلوری لایه های سنتز شده بستگی زیادی به دمای اکسایش دارند، به طوری که نمونه S1 دارای جهنگیری ترجیحی (۰۰۲) بوده و با افزایش دما (نمونه S2) بمرور جهنگیری (۱۰۰) نیز بدان افزوده

اکسید روی (ZnO) یک نیم رسانای نوع n با گاف مستقیم پهن ۳/۳۷ eV و انرژی پیوندی اکسیتونی بالا (۶۰meV) است. این ماده در بیشتر مقالات گزارش شده از ساختار ششگوشی و رتزیات برخوردار است [۷-۱]. اکسید روی به روش های مختلفی سنتز می شود که از آن جمله می توان به موارد تبخیر حرارتی، رسوب گذاری بخار شیمیایی، لایه نشانی لیزری پالسی، هیدروترمال و اکسایش حرارتی اشاره کرد. در بین این روش ها اکسایش حرارتی به خاطر سادگی، هزینه کم، دمای کمتر و عدم نیاز به کاتالیزور توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است [۷].

در این مقاله ما به روش اکسایش گرمایی لایه های نازک نانو ساختار اکسید روی را بر روی زیرلایه شیشه تهیه کرده و اثر دمای کوره اکسایش را بر خواص فیزیکی آن ها مورد بررسی قرار داده ایم.

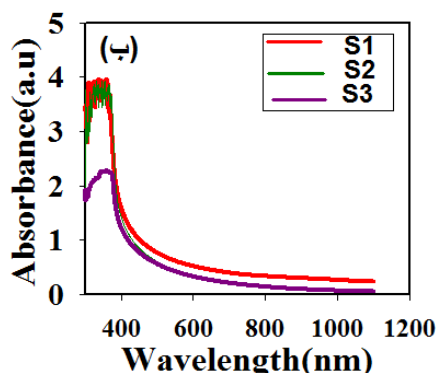
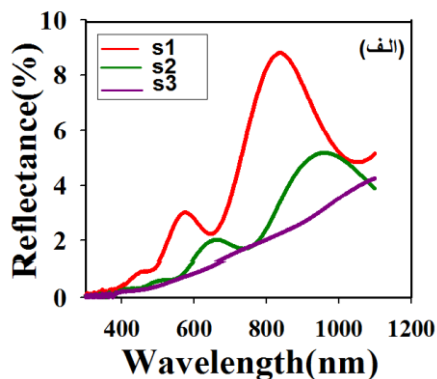
۳- روش انجام آزمایش

به منظور ساخت لایه های نازک اکسید روی پس از شستشوی زیرلایه های شیشه با مواد شوینده و سپس اتانول و آب مقطر، سپس با استفاده از پودر Zn به روش رسوب گذاری تبخیر حرارتی (PVD) در خلاء با فشار ۱۰-۵ torr لایه ای از فلز Zn بر روی زیرلایه به فاصله ۲۰cm تا بوتله ی مولیبدن لایه نشانی شدند. سپس لایه های فلزی در یک کوره تیوپی در دماهای ۵۵۰، ۶۰۰ و ۶۵۰°C (به ترتیب نمونه های S1، S2 و S3) در آتمسفر هوا به مدت ۱ ساعت اکسید شدند.

تحلیل ساختاری نمونه ها به وسیله دستگاه پرتو ایکس (XRD; Broker AXS) با گسیل خط طیفی (Å) ۱,۵۴۰۶ مورفولوژی سطح نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM Hitachi S.4160) انجام پذیرفت. همچنین خواص لایه ها با بررسی طیف عبوری و جذبی و با استفاده از دستگاه طیف سنج نوری (Shimadzu UV-vis. 1800) در بازه ۱۱۰۰-۳۰۰nm اندازه گیری شد.

#### ۴-۳ خواص اپتیکی

شکل های ۳ (الف) و (ب) بترتیب طیف های بازتاب و جذب نمونه های مورد بررسی را نشان می دهند. همان طور که از طیف بازتابی لایه ها پیداست با افزایش دما بازتاب اپتیکی نمونه ها کاهش یافته اند که می تواند ناشی از افزایش تخلخل سطحی و تشکیل نانو سیم ها در سطح این نمونه ها با افزایش دمای اکسایش باشد.



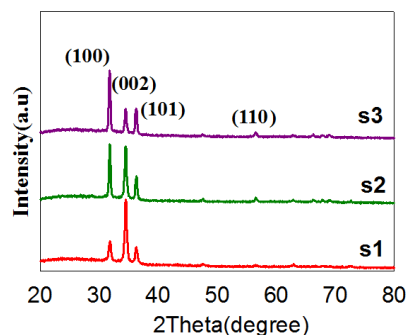
شکل ۳: طیف های (الف) بازتاب، و (ب) جذب نمونه های مورد بررسی.

همچنین با توجه به نتایج وابسته به طیف جذب نمونه ها مشاهده می شود که با افزایش دمای رشد بمرور از جذب اپتیکی نمونه ها کاسته شده است. این تغییرات می تواند ناشی از کاهش ضخامت لایه های مورد مطالعه باشد.

بنابر گزارش های منتشر شده اکسید روی نیم رسانایی با گاف نواری ( $E_g$ ) مستقیم است و ضریب جذب ( $\alpha$ ) تابعی از انرژی فوتون ( $h\nu$ ) فرودی به صورت زیر می باشد:

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu} \quad (4)$$

شده است، سرانجام در نمونه S3 قله ترجیحی به (۱۰۰) تغییر سمتگیری پیدا کرده است.



شکل ۲: طیف XRD نمونه های ZnO سنتز شده در دماهای ۵۵۰، ۶۰۰ و ۶۵۰°C.

به منظور بررسی بیشتر خواص ساختاری از روابط زیر اندازه بلورکها ( $D$ )، چگالی دررفتگیها ( $\delta$ ) و کرنش های بلوری ( $\epsilon$ ) استفاده شده است [ $\lambda$ ]:

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

$$\delta = 1 / D^2 \quad (2)$$

$$\epsilon = \lambda / D \sin \theta - \beta / \tan \theta \quad (3)$$

که در آن  $\beta$  پهنا ی کامل در نصف شدت بیشینه،  $\theta$  زاویه براگ و  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس است. نتایج این محاسبات در جدول ۱ ارائه شده است. با توجه به این نتایج می توان دریافت که اندازه بلورکها با افزایش دمای اکسایش افزایش یافته است. لازم به ذکر است که اندازه بلورکها، تراکم دررفتگیها و میکرو کرنش های بلوری در نمونه S2 با توجه به شدت های نسبتا یکسان قله های (۱۰۰) و (۰۰۲) از میانگین گیری نتایج مربوط به این دو قله محاسبه شده است.

جدول ۱: ابعاد بلورکها، تراکم دررفتگیها و میکرو کرنش های بلوری با استفاده از معادلات ۱-۳.

صفحه	نمونه	D(nm)	$\delta (\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2})$	$\epsilon (\times 10^{-3})$
(002)	S1	20.7	2.3	2.5
(100) (002)	S2	24.2	1.7	2.2
(100)	S3	25.03	1.5	2.2

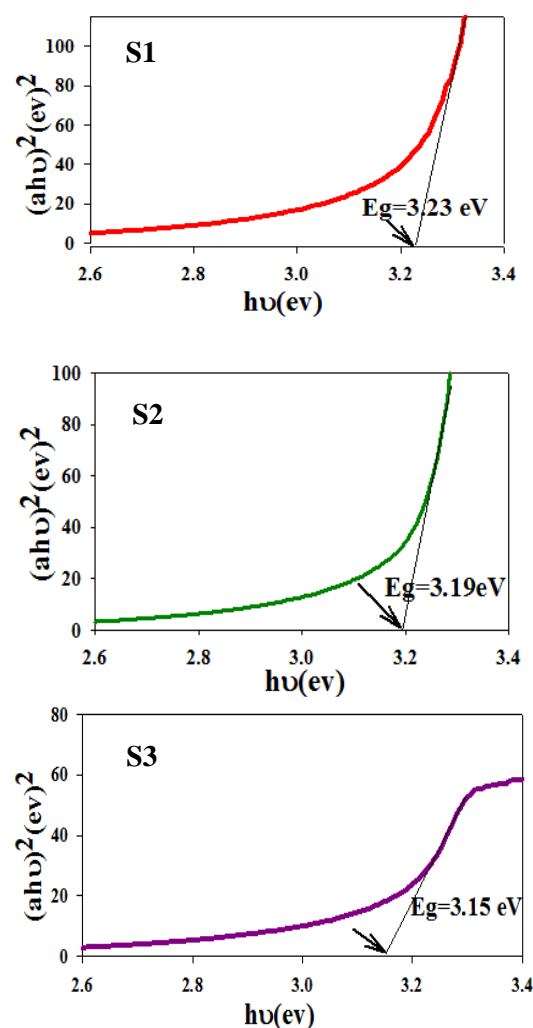
### نتیجه گیری

نانو سیم‌های اکسید روی بر روی زیرلایه شیشه‌ای به وسیله اکسایش حرارتی در هوا در دماهای  $550^{\circ}\text{C}$ ،  $600^{\circ}\text{C}$ ،  $650^{\circ}\text{C}$  سنتز شدند. تصاویر SEM نشان داد که با افزایش دمای اکسایش سطح نمونه بمرور از دانه هایی با ابعاد  $50\text{ nm}$  به سیم هایی با قطر هایی نزدیک به این مقدار تحویل یافته و با افزایش دما بر تراکم و ارتفاع آنها افزوده شده است. تحلیل XRD نمونه ها نشان داد که لایه های سنتز شده ZnO به صورت بسببوری با ساختار هگزاگونال رشد پیدا کرده اند، به طوری که با افزایش دما ضمن افزایش ابعاد بلورکها، جهتگیری بلوری ترجیحی لایه ها از (۰۰۲) به (۱۰۰) گذار یافته است. سرانجام بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها نشان داد که با افزایش دمای اکسایش تحت تاثیر وقوع اثر محدودیت کوانتومی گاف نواری نمونه‌ها رو به کاهش گذارده اند.

### مراجع

- [1] Alsultany Forat H, Z. Hassan, M. Ahmed Naser "Large-scale uniform ZnO tetrapods on catalyst free glass substrate by thermal evaporation method", Materials Research bulletin, 79, 63-68, 2016.
- [2] Kim Ji-Hong, Yer In- Hyung, "Characterization of ZnO nanowires grown on Ga-doped ZnO transparent conductive thin films, "Effect of deposition temperature of Ga-doped ZnO thin films", Ceramics International 42, 3304-3308, 2016.
- [3] Xu. Qiang, Hong. Rongdun, Chen. Xiaping, Wei. Jiaju, Wu. Zhengyun, "synthesis of ZnO nanoporous structure materials by two-step thermal oxidation of Zn film", Ceramics International, 1, 279, 2016.
- [4] Tian Kun, Tudu Bharati, Tiwari Ashutosh, "Growth and characterization of zinc oxide thin films on flexible substrates at low temperature using pulsed laser deposition" 146, 483-491, 2017.
- [5] A. A. Abuelsamen, Mahmud Shahrom, Seen Azman, Kaus Noor Haida Mohd, O. F. Farhat, "Effect of precursor concentrations on the optical and morphological properties of ZnO nanorods on glass substrate for UV photodetector ", 111, 536-545, 2017.
- [6] O. F. Farhat, M. M. Halim, M. J. Abdullah, M. K. M. Ali, M. Ahmed Naser, M. Bououdina, "fabrication and characterization of ZnO nanowires by wet oxidation of Zn thin films deposited on Teflon substrate", 86, 236-242, 2015
- [7] M. R. Khanlary, V. Vahedi, A. Reyhani, "Synthesis and characterization of ZnO nanowires by thermal oxidation of Zn thin films at various temperatures", Molecules 17, 5021, 2012.
- [8] P.P. Sahay, P.K. Nath; "Al-doped ZnO thin films as methanol sensors" Sensors and Actuators B 124, 654-659 2008.

که در آن  $A$  کمیتی ثابت است. بدین ترتیب با ترسیم نمودار  $(ah\nu)^2$  بر حسب  $(h\nu)$  و برونیابی داده‌ها در ناحیه انرژی بالا با محور افقی به ازای  $\alpha=0$  می توان بزرگی گاف نواری نمونه‌ها را تعیین کرد. شکل ۴ نمودار حاصل از انجام این محاسبات را نشان می‌دهد. بررسی‌ها حاکی از آن است که با افزایش دمای اکسایش گاف نواری نمونه‌ها از  $3/23$  به  $3/19$  و سرانجام به  $3/15$  eV کاهش پیدا کرده اند. این روند کاهش گاف نواری با توجه به روند افزایشی ابعاد بلورک ها که در جدول ۱ آمده است می تواند حاکی از وقوع اثر محدودیت کوانتومی در این نمونه ها باشد.



شکل ۴: تحلیل داده‌های طیف جذب نمونه‌ها به منظور تعیین گاف نواری نمونه‌ها.