تاثیر 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*، طیف های *XRD* و *UV-vis* تحت بررسی قرار گرفتند. تصاویر *SEM* نشان می دهد 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 تاثیر 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 ^{0}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.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-13]

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

۲- ۱- مقدمه

اکسید روی (ZnO) یک نیمرسانای 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 ورتزایت برخوردار است [۷-۱]. اکسید روی به روش‌های مختلفی سنتز می‌شود 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 روش‌ها 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 لایه‌های نازک نانو ساختار اکسید روی را بر روی زیرلایه شیشه تهیه کرده و اثر دمای کوره اکساینده را بر خواص فیزیکی آن‌ها مورد بررسی قرار داده‌ایم.

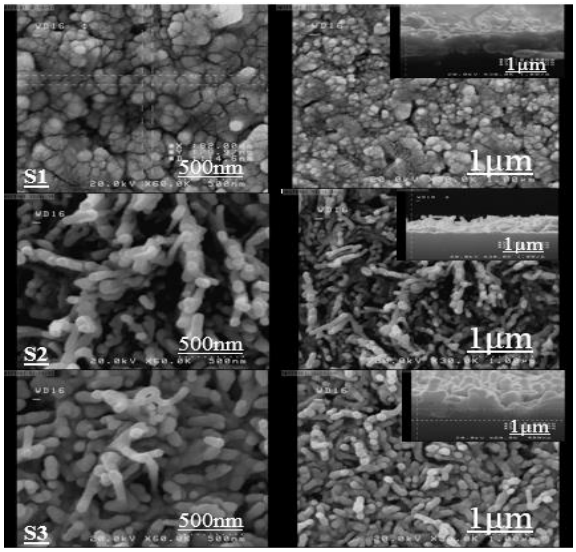
۳- روش انجام آزمایش

به منظور ساخت لایه‌های 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 10^{-5} torr لایه ای از فلز Zn بر روی زیرلایه به فاصله ۲۰cm تا بوته‌ی 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 نمونه‌ها به وسیله دستگاه پرتوایکس (XRD; Broker AXS) با گسیل خط طیفی (Å ۱,۵۴۰۶) مورفولوژی سطح نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM Hitachi S.4160) انجام پذیرفت. همچنین خواص لایه‌ها با بررسی طیف عبوری و جذبی و با استفاده از دستگاه طیف سنج نوری (Shimadzu UV-vis. 1800) در بازه nm ۱۱۰۰- ۳۰۰ اندازه‌گیری شد.

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 ۱m µ به انضمام تصاویر مقطعی لایه‌ها نشان می‌دهد. این تصاویر حاکی از آن است که سطح نمونه S1 متشکل از دانه هایی به ابعاد حدود nm ۵۰ بوده و با افزایش دمای اکسایش بمرور سطح نمونه ها از سیم هایی با قطر میانگین کوچکتر از nm ۵۰ 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 nm ۷۸۳ در نمونه S1، به nm ۶۹۴ در نمونه S2 و سرانجام به nm ۴۰۷ در نمونه S3 رسیده است.

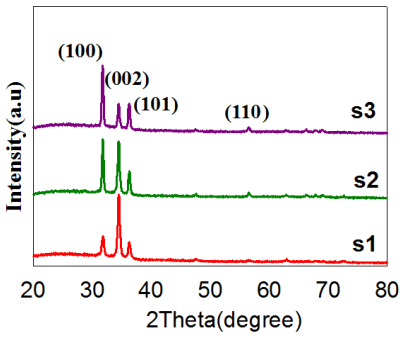
۳-۲ خواص ساختاری

شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های 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 جهتگیری ترجیحی (۰۰۲) بوده و با افزایش دما (نمونه S2) بمرور جهتگیری (۱۰۰) نیز بدان افزوده

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

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-13]

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



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

به منظور بررسی بیشتر خواص ساختاری از روابط زیر اندازه بلورک‌ها (D)، چگالی دررفتگی‌ها (δ) و کرنش‌های بلوری (ε) استفاده شده است [۸]:

$$D = 0.9\lambda / \beta \operatorname{Cos}\theta \qquad (۱)$$

$$\delta = 1/D^2 \qquad (۲)$$

$$\varepsilon = \lambda / D \operatorname{Sin}\theta - \beta / \tan\theta \qquad (۳)$$

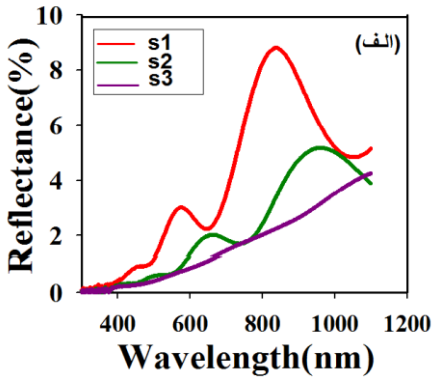
که در آن β پهنا ی کامل در نصف شدت بیشینه، θ زاویه براگ و λ طول موج پرتو ایکس است. نتایج این محاسبات در جدول ۱ ارائه شده است. با توجه به این نتایج می توان دریافت که اندازه بلورک‌ها با افزایش دمای اکسایش افزایش یافته است. لازم به ذکر است که اندازه بلورک ها، تراکم دررفتگی ها و میکرو کرنش های بلوری در نمونه 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.

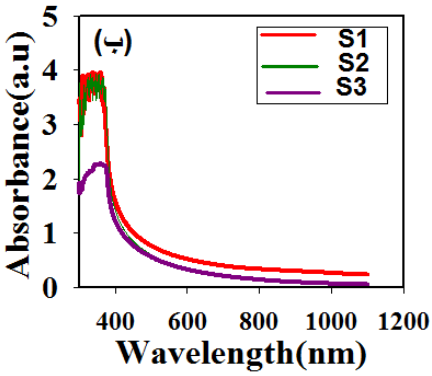
جدول ۱: ابعاد بلورک ها، تراکم دررفتگی ها و میکرو کرنش های بلوری با استفاده از معادلات ۱-۳.

صفحه	نمونه	D(nm)	δ (×10 $^{-3}$ nm^{-2})	ε (×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

۴- ۳ خواص اپتیکی

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





شکل ۳: طیف های (الف) بازتاب، و (ب) جذب نمونه‌های 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.

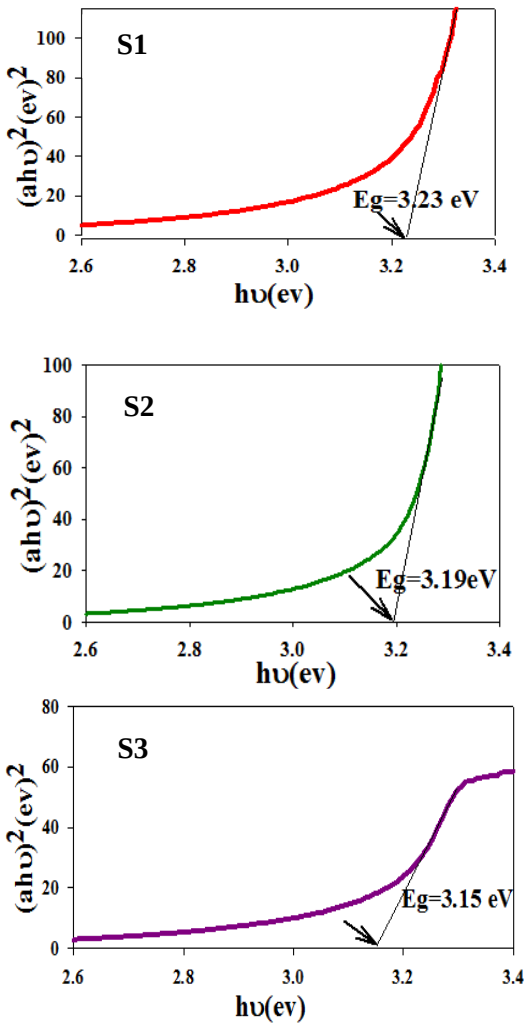
بنابر گزارش‌های منتشر شده اکسید روی نیمرسانایی با گاف نواری (E_g) مستقیم است و ضریب جذب (α) تابعی از انرژی فوتون ($h\nu$) فرودی به صورت زیر می باشد:

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu} \qquad (۴)$$

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

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-13]

که در آن A کمیتی ثابت است. بدین ترتیب با ترسیم نمودار $(ahv)^2$ بر حسب (hv) 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 ۳/۲۳ به ۳/۱۹ و سرانجام به ۳/۱۵ eV کاهش پیدا کرده اند. این روند کاهشی 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.



شکل۴: تحلیل داده‌های طیف جذب نمونه‌ها به منظور تعیین گاف نواری نمونه ها.

نتیجه گیری

نانو سیم‌های اکسید روی بر روی زیرلایه شیشه‌ای به وسیله اکسایش حرارتی در هوا در دماهای ۵۵۰°C، ۶۰۰°C، ۶۵۰°C سنتز شدند. تصاویر SEM نشان داد که با افزایش دمای اکسایش سطح نمونه بمرور از دانه هایی به ابعاد ۵۰ 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 بسبلوری 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”, Ceramcis 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 nanorodos 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.

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

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-13]