

بررسی تاثیر دما بر خواص اپتیکی نانو پودرهای اکسید روی سنتز شده به روش نشست بخار شیمیایی گرمایی

امیر قلی زاده^۱؛ علی ریحانی^۱؛ پرویز پروین^۲؛ سیده زهرا مرتضوی^۱

۱- گروه فیزیک دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)، قزوین

۲- گروه فیزیک دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

reyhani@sci.ikiu.ac.ir

چکیده - در این پژوهش، نانوپودر های اکسیدروی به روش نشست بخار شیمیایی گرمایی رشد داده شده اند. فاکتور اصلی در کنترل رشد دما می باشد به طوری که رشد در سه دمای ۹۵۰، ۹۰۰ و ۸۶۰ درجه سانتیگراد و فلوی اکسیژن ۲۰۰ sccm صورت گرفته است. نتایج نشان دادند که دما بر میزان رشد، ساختار و کیفیت نانوپودرها بسیار موثر است. ریخت شناسی سطح نمونه ها با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص گردید. خواص اپتیکی نمونه ها نیز با طیف سنجی فوتولومینسانس بررسی گردید که حاکی از وجود یک قله گسیل فرابنفش در ۳۸۰ نانومتر و قله دیگری در حدود ۵۰۰ نانومتر بود. با استفاده از آنالیز طیف سنجی مرئی-فرابنفش میزان جذب نانو ساختار های سنتز شده بررسی گردید و نتایج نشان داد با افزایش دمای رشد، جذب در ناحیه فرابنفش کاهش پیدا می کند. همچنین نتایج حاصل از آنالیز XRD نشان داد میله های هرمی اکسید روی دارای ساختار ورتزایت با قله ترجیحی قوی (۱۰۱) می باشد.

کلمات کلیدی: خواص اپتیکی، طیف سنجی فوتولومینسانس، اکسید روی، نانوپودر، نشست بخار شیمیایی گرمایی.

The effect of temperature on the optical properties of ZnO nanopowder prepared by CVD

A. Gholizadeh; A. Reyhani¹; P. Parvin²; S.Z. Mortazavi¹

¹Physics Department, Imam Khomeini International University, Qazvin

²Physics Department, Amirkabir University of Technology, Tehran

Abstract- In this study, ZnO nanopowder was grown by thermal chemical vapor deposition. The growth temperature as a key factor, was set to be 950, 900 and 860 °C; and flow rate of O₂ was kept at about 200 sccm during growth condition. The result showed that the growth temperature has significant effect on the yield of growth, structure and the quality of ZnO nanopowder. Surface morphology was characterized by scanning electron microscopy (SEM). Optical properties of ZnO nanostructures was evaluated by photoluminescence (PL) spectroscopy that indicated a UV emission peak at 380 nm and another peak at about 500 nm. The optical absorption property of synthesized nanostructures was characterized by UV-visible spectrophotometer that showed by increasing growth temperature, the absorption in UV region was decreased. Moreover, X-ray diffraction (XRD) showed the hexagonal wurtzite structure of ZnO with (002) crystal plane as the preferred orientation.

Keywords- Optical properties, Photoluminescence spectroscopy, Zinc oxide; Nanopowder; Chemical vapor deposition.

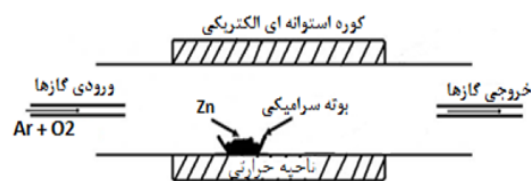
مقدمه

در سال های اخیر، مواد نانوساختار اکسید روی به عنوان یک نیمه رسانای پرکاربرد توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده است. اکسید روی دارای یک گاف نواری پهن و مستقیم (۳.۳۷eV) و انرژی بستگی اکسایشی بالا (در حدود ۶۰ MeV) در دمای اتاق می باشد که این خواص منحصر به فرد، نانوساختارهای اکسید روی را به عنوان یک کاندیدای مهم جهت کاربرد در دیودهای گسیل کننده نور (LED)، نانو لیزرهای فرابنفش، آشکارسازهای نوری، سلول های خورشیدی رنگدانه ای و حسگرهای گازی معرفی می کند [۴-۱]. جهت رشد نانوساختارهای اکسید روی تکنیک های مختلفی به مانند سل-ژل [۵]، افشانه پیرولیز [۶]، کندوپاش [۷]، لایه نشانی لیزر پالسی [۸]، هیدروترمال [۹] و انباشت بخار شیمیایی گرمایی [۱۰] به کار برده شده است. در میان روش های رشد نانوساختارهای اکسید روی، نشست بخار شیمیایی دارای مزیت های فراوانی از جمله خلوص بالایی نمونه، دستیابی به انواع ریخت شناسی های جدید جهت کاربرد در وسایل گوناگون و هزینه تولید پایینتر می باشد. در این پژوهش نانو پودرهای کسید روی را به روشی آسان و ارزان رشد دادیم. نانو پودرها به کمک روش نشست بخار شیمیایی (CVD) و در دماهای ۹۵۰، ۹۰۰ و ۸۶۰ درجه سانتیگراد و فلو اکسیژن ۲۰۰ sccm سنتز شده اند.

روش

نانوساختارهای اکسید روی توسط روش نشست شیمیایی گرمایی با استفاده از گرانول Zn در یک کوره افقی الکتریکی رشد داده شدند. از یک لوله کوارتز با قطر ۵cm و طول ۱۱۰cm قرار گرفته درون کوره الکتریکی به عنوان محفظه واکنش استفاده شد. گرم گرانول روی درون بوتله ای از جنس آلومینا ریخته شده و در مرکز کوره استوانه ای در داخل لوله کوارتز گذاشته شد. از گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹ درصد به عنوان گاز حامل و گاز اکسیژن به عنوان گاز واکنش دهنده در سیستم استفاده گردید. کوره طوری تنظیم شد که بعد از ۲۰ دقیقه به دمای ۹۵۰ (۹۰۰ و همچنین ۸۶۰) درجه سانتیگراد برسد و به مدت ۳۰ دقیقه در این دما بماند. در مرحله اول گاز آرگون با فلو ۴۰۰ sccm وارد لوله گردیده و در مرحله دوم فقط گاز اکسیژن با فلو ۲۰۰ sccm وارد محیط می شود. بعد از اتمام آزمایش اجازه داده شد کوره به دمای اتاق برسد. پس از رسیدن به دمای محیط، نمونه ها از داخل محفظه خارج شدند. مشاهدات اولیه نشان دهنده تشکیل

نانوساختارهای اکسید روی می باشد. طرحواره دستگاه مورد استفاده در این پژوهش در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: طرحواره دستگاه رشد اکسید روی به روش نشست بخار شیمیایی

نتایج و بحث

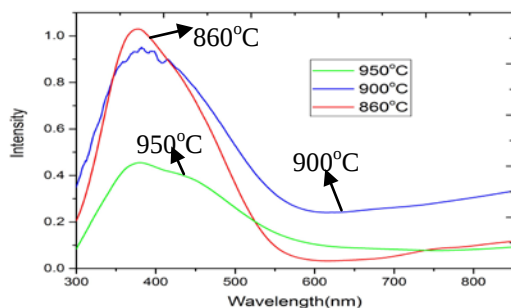
تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوپودر اکسیدروی تشکیل شده توسط تکنیک نشست بخار شیمیایی گرمایی در شکل (۲) نشان داده شده است. تصویر ۲-الف مربوط به ناپودرهای در دمای ۹۵۰°C می باشد که دارای نانوسیم هایی با متوسط قطر ۱۴۰nm می باشد. تصویر ۲-ب در دمای ۹۰۰°C و شامل نانوسیم هایی با متوسط قطر ۱۶۰nm و تصویر ۲-ج نیز مربوط به سنتز در دمای ۸۶۰°C شامل نانوسیم هایی با متوسط قطر ۱۷۰nm می باشد. همانطور که مشخص است. در دمای ۹۵۰°C نانوسیم های با طول کوچکتر سنتز شده است و نمونه سنتز شده در دما ۹۰۰°C دارای نانو سیم های بلندتری می باشد. با افزایش دما میزان تبخیر روی افزایش یافته و ساختار کریستالی به سمت صفحه شدن افزایش یافته است. به طوری که در دمای پایین کریستالوگرافی بهتری رو شاهد هستیم.

در این پژوهش، یک قله در ناحیه فرابنفش در طول موج ۳۸۰ nm و قله دیگری در اطراف ۵۰۰ nm مشاهده می گردد. قله نشر فرابنفش در طیف فوتولومینسانس به کیفیت ساختارهای رشد داده بستگی دارد. به طوری که اگر کیفیت بلوری نانوساختارهای رشد داده شده بهبود یابد، شدت قله فرابنفش نیز افزایش می یابد [۱۲] علاوه بر این، دای و همکارانش در پژوهشی به این نتیجه رسیدند که اگر تمرکز جای خالی اکسیژن در نمونه های رشد داده شده کاهش یابد، یک قله نشر فرابنفش قوی و تیز به همراه یک قله سبز ضعیف و پهن در طیف فوتولومینسانس ظاهر می شود. [۱۳]

بررسی طیف جذب

به کمک دستگاه آنالیز UV-Vis میزان جذب اندازه گیری شد. تصویر ۴ نشان دهنده طیف جذب می باشد. در این نمودار نمونه در دمای 860°C از حدود ۳۴۰nm تا ۴۵۰nm دارای جذب بهتری است اما از ۴۵۰nm تا ۸۰۰nm نمونه در دمای 900°C بهترین جذب را دارد. نمونه در دمای 950°C پایین ترین میزان جذب را در محدوده ۳۴۰nm تا حدود ۵۰۰nm را دارد اما از ۵۰۰nm تا ۸۰۰nm جذب بهتری نسبت به 860°C دارد.

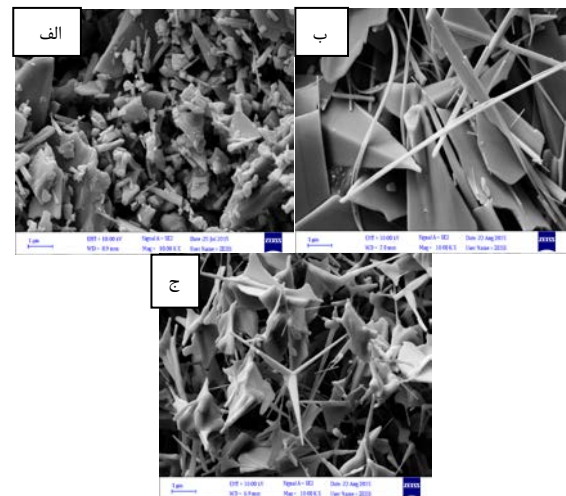


شکل ۴ نمودار طیف جذبی نانوپودر های اکسید روی

طیف پراش پرتو X

برای بررسی ساختار کریستالی از آنالیز XRD استفاده کردیم. نمودار های بدست آمده دارای قله هایی مشابه بودند که در تصویر ۵ تنها نمودار مربوط به طیف نمونه در 900°C نشان داده شده است.

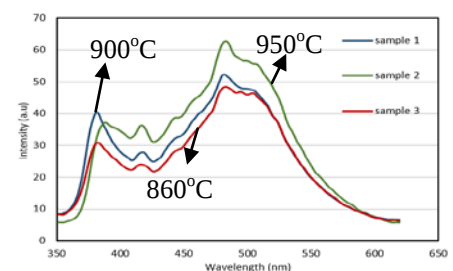
نمودار ۵ ساختار ناپودرهای رشد داده شده در دمای 900°C درجه را نشان می دهد که قله در $2\theta = 36.66^{\circ}$



شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر اکسید روی تهیه شده در محیط اکسیژن در مقیاس $1\ \mu\text{m}$

بررسی طیف فوتولومینسانس

طیف فوتولومینسانس نانوسیم خالص اکسید روی در شکل (۳) نمایش داده شده است. طیف فوتولومینسانس اکسیدروی با استفاده از یک لامپ زنون به عنوان منبع تحریک با طول موج ۳۲۵nm حاصل شد. به طور کلی دو قله مهم در طیف فوتولومینسانس نانوساختارهای اکسید روی ظاهر می گردد: یک قله نشری در ناحیه فرابنفش ($380\ \text{nm}$) که به دلیل بازترکیب اکسایتون های آزاد از یک فرآیند برخوردی اکسایتون- اکسایتون ظاهر می گردد و به عنوان نشر، نشر لبه نوار نزدیک (NBE) شناخته شده است. قله دیگر نشرتراز- عمیق یا نشر سبز ($500\ \text{nm}$) نام دارد که در ناحیه مرئی و به علت حضور اتم های Zn بین جایگاهی (Interstitial) و جاهای خالی اکسیژن ظاهر می شود [۱۱].



شکل ۳: طیف فوتولومینسانس اکسید روی رشد داده شده. نمونه ۱ در دمای 900°C و نمونه ۲ در دمای 950°C و نمونه ۳ در دمای 860°C درجه می باشد.

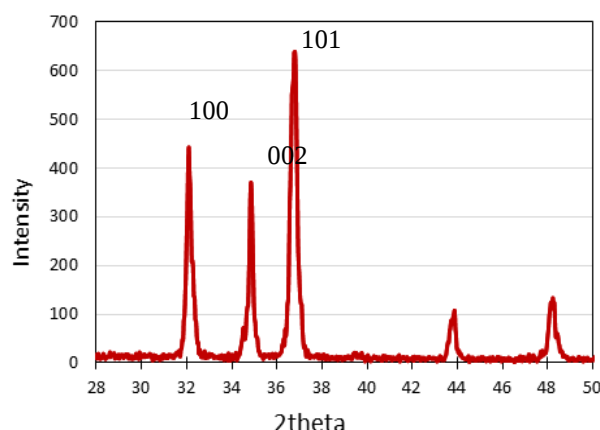
سیم ها وابسته باشد. بررسی طیف فوتولومینسانس نشان داد که نسبت شدت پیک فرابنفش در ۳۸۰nm در مقایسه با پیک سبز در ۵۰۰nm در نمونه رشد یافته در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد در مقایسه با دو نمونه دیگر بیشتر است که نشان دهنده کاهش جای خالی اکسیژن در ساختار اکسید روی می باشد. ۰.۹۵ در دمای پایین تر که نرخ افزایش دما کمتر است فرصت کافی برای ساختار بهتر فراهم است که با افزایش دما فرصت کافی برای چیدمان بهتر کاهش میابد و همانطور که آنالیز فوتولومینسانس نشان می دهد در دمای بالاتر میزان جاهای خالی اکسیژن افزایش یافته است. به طوریکه در دمای پایین تر نانوسیم های بیشتری را میبینیم.

مرجع ها

- [1] L Chow, O Lupan, H Heinrich, and G Chai, Appl.Phys. Lett. **94** (2009) 163105.
- [2] M A Zimmer, T Voss, C Ronning, and F Capasso, Appl. Phys. Lett. **94** (2009) 241120.
- [3] M H Zhao, Z Z Ye, and S X Mao, Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 045502.
- [4] S Yun, J Lee, J Yang, and S Lim, Physica B **405**(2010) 413.
- [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 ,J.Non-Cryst. Solids **355** (2009) 1132.
- [6] M T Htay, Y Tani, Y Hashimoto, and K Ito, Journal of Materials Science: Materials in Electronics **20** (2009) 341.
- [7] M A Hernández, R Alvaro, S Serrano, and J L Costa-Krämer, Nanoscale Res. Lett. **24** (2011) 437.
- [8] B Q Cao, M Lorenz, A Rahm, H Wenckstem, CCzekalla, J Lenzner, G Benndorf, and M Grundmann, Nanotechnology **18** (2007) 455707.
- [9] H Jiang, J Q Hu, F Gu, and C Z Li, J. Alloys Compd.**478** (2009) 550.
- [10] N Zhang, R Yi, R R Shi, G H Gao, G Chen, and X H Liu, Matter. Lett. **63** (2009) 496.
- [11] A Umar, E K Suh, and Y B Hahn, Solid State Communications **139** (2006) 447.
- [12] D M Bagnall, Y F Chen, Z Zhu, T Yao, S Koyama, M Y Shen, and T Goto, Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 1038.
- [13] Y Dai, Y Zhang, Y Q Bai, and Z L Wang, Chem.Phys. Lett. **375** (2003) 96.

مربوط به (۱۰۱) و $2\theta=31.93^\circ$ در (۱۰۰) و نیز $2\theta=34.68^\circ$ در (۰۰۲) می باشد.

نتایج بدست آمده از آنالیز XRD نشان می دهد که ساختار کریستالی اکسید روی سنتز شده هگزاگونال ورتزایت می باشد.



نمودار ۵ طیف پراش پرتو X مربوط به اکسید روی سنتز شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد

اندازه بلور های اکسید روی را می توان با استفاده از رابطه زیر محاسبه نمود.

$$L = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta}$$

که در این رابطه L اندازه دانه، β پهنای نیم ماکزیمم قله پراش برحسب رادیان، λ طول موج اشعه X (۰.۱۵۴nm) و θ زاویه براگ می باشد. k نیز ثابتی است که به شکل کریستال ها، توزیع آن ها و λ بستگی دارد که معمولاً ۰.۹ در نظر گرفته می شود.

L(A)	FWHM	دما(°C)
۲۸۵	۰.۲۹	۹۰۰
۳۲۶	۰.۲۵	۸۶۰

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

نتیجه گیری

در این پژوهش با روشی بسیار ساده و مقرون به صرفه اکسید روی را سنتز کرده و نشان داده شد که اکسید روی رشد داده شده شامل نانوسیم هایی می باشد که با افزایش دما میانگین قطر کاهش یافته است. نتایج آنالیز UV-Vis نشان داد با افزایش دمای رشد به ۹۵۰ درجه سانتیگراد جذب در ناحیه فرابنفش کاهش یافته که می تواند به کاهش قطر میانگین نانو