

## رشد و شناسایی نانوساختارهای اکسید روی آلاییده شده با کلر

رامین یوسفی<sup>۱\*</sup> و فرید جمالی‌شینی<sup>۲</sup>  
<sup>۱</sup>گروه فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مسجدسلیمان  
<sup>۲</sup>گروه فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز

### چکیده

ساختارهایی از اکسید روی خالص و آلاییده شده با کلر و با درصدهای مختلف ۶٪ و ۹٪ توسط روش انتقال بخارهای اشباع در یک کوره‌ی افقی رشد داده شده‌اند. ساختارهای خالص اکسید روی، دارای ریختی به شکل دیسک‌های شش‌گوش در ابعاد میکرو دارند، درحالی‌که ساختارهای اکسید روی آلاییده شده با ۶٪ کلر به شکل نانودیسک‌های شش‌گوشی در آمده‌اند. علاوه بر این با افزایش کلر به ۹٪ این نانودیسک‌ها به شکل نانودیوارهایی نازک‌تر تبدیل می‌شوند. مطالعات پراش اشعه‌ی ایکس نشان داد که ساختار همه نمونه‌ها شش‌گوشی می‌باشد. خواص نوری ساختارهای به دست آمده توسط طیف‌سنج فتولمینسانس مورد بررسی قرار گرفت. مقایسه‌ی نتایج فتولمینسانس، نشان داد که نانوساختارهای اکسید روی آلاییده شده با کلر قله پهنی را در قسمت نور مرئی نشان می‌دهند. علاوه بر این، نتایج فتولمینسانس نشان می‌دهند که گاف انرژی اکسید روی در اثر وجود کلر افزایش یافته است. نمونه‌ها با طیف‌سنج رامان نیز مورد شناسایی قرار گرفتند و نتایج حاصل از آن، نتایج طیف‌سنجی فتولمینسانس را تأیید کردند. علاوه بر این، نتایج رامان وجود استرس را در ساختار محصولات آلاییده شده با کلر نشان داد.

**واژه‌های کلیدی:** میکرو دیسک‌های اکسید روی، نانودیسک‌های آلاییده شده با کلر اکسید روی، خواص نوری نانوساختارهای اکسید روی

### مقدمه

یکی از روش‌های بهبود یا تغییر خواص نانوساختارهایی مانند اکسید روی، ورود ناخالصی در ساختار آن است. از آنجایی که اکسید روی یک نیم‌رسانای دو عنصری می‌باشد که از اکسیژن و روی تشکیل شده است، لذا آلاینده‌هایی که برای آرایش اکسید روی به کار می‌روند به دو دسته آلاینده‌ی کاتیونی که جای عنصر روی قرار می‌گیرند و دیگری آلاینده‌ی آنیونی که جای عنصر اکسیژن قرار می‌گیرند، تقسیم می‌شوند. در مطالعات قبلی خود، ما مشاهده کردیم که این دو نوع آلاینده تأثیرهای متفاوتی را بر خواص نوری نانوساختارهای اکسید روی

اکسید روی نیم‌رسانایی با گاف نواری بسیار بزرگ (۳/۳۷ الکترون ولت) در دمای اتاق است. چنین گاف نواری بزرگی باعث می‌شود که نانوساختارهای اکسید روی بهترین کاندیدا برای ساخت لیزرهای ماوراءبنفش باشند. همچنین به علت این که این نیم‌رسانا ذاتاً از نوع n است می‌توان با رشد آن بر روی یک زیرلایه‌ی نوع p به راحتی یک دیود ساخت. علاوه بر این، به علت قطبی بودن ساختار بلوری اکسید روی، این نانوساختارها خاصیت پیزوالکتریک دارند در نتیجه این مواد می‌توانند در ساخت وسایل پیزوالکتریک نیز مورد استفاده قرار

\* نویسنده‌ی مسئول (yousefi.ramin@gmail.com)

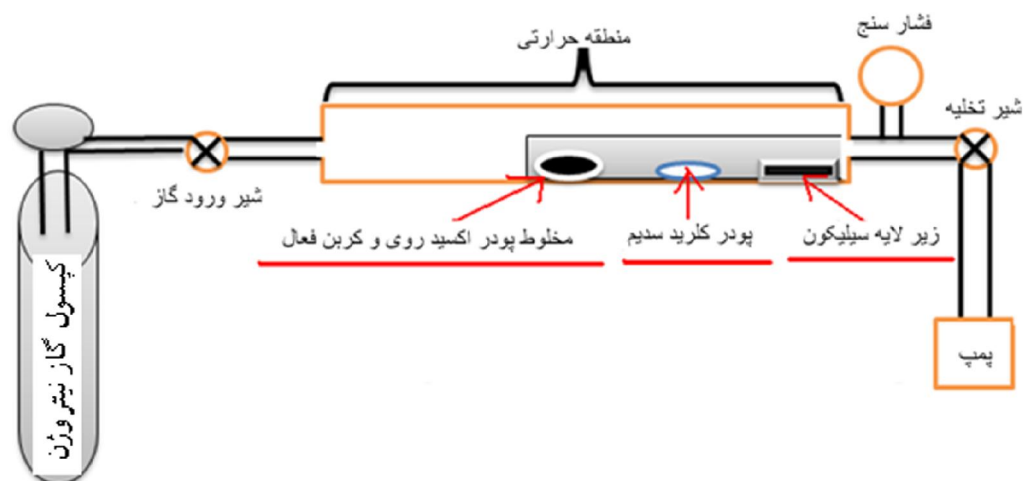
استفاده شده است. ابتدا زیرلایه‌های سیلیکونی با جهت‌مندی (۱۱۱) به روش مافوق صوت تمیز شدند و سپس توسط اسید فلئوریدریک رقیق‌شده با آب به مدت ۱۰ دقیقه اکسیدزدایی شدند. سپس مجموعه‌ی مواد و زیرلایه در یک کوره‌ی افقی قرار گرفتند. در این کوره‌ی افقی که طول منطقه‌ی گرمایی آن ۵۰ سانتی‌متر می‌باشد، پودر اکسید روی که به نسبت ۱:۱ با کربن فعال ترکیب‌شده در وسط منطقه‌ی گرمایی در دمای  $950^{\circ}\text{C}$  قرار می‌گیرد. حدود ۸ سانتی‌متر دورتر از مرکز منطقه‌ی گرمایی یعنی در دمای حدود  $800^{\circ}\text{C}$  کلرید سدیم با خلوص ۹۹/۹۹٪ قرار گرفته است و در منطقه‌ای پایین‌تر در دمای حدود  $550^{\circ}\text{C}$  زیرلایه‌ی سیلیکونی قرار می‌گیرد. تمامی این پیکربندی در شکل ۱ نشان داده شده است. به علت متفاوت بودن دمای ذوب  $\text{ZnO}$  و  $\text{NaCl}$  آن‌ها در دو موقعیت مختلف در کوره قرار داده شده‌اند. این موضوع باعث می‌شود که این دو همزمان تبخیر شوند. تبخیر  $\text{NaCl}$  و ترکیب  $\text{Cl}$  با بخارهای  $\text{ZnO}$  باعث یک فرآیند  $\text{CVD}$  در کوره شده و در نتیجه لازم نیست که  $\text{NaCl}$  و  $\text{ZnO}$  دارای فشار بخار یکسانی باشند. این موضوع باعث می‌شود که بخارهای  $\text{ZnO}$  به عنوان ماده‌ی میزبان  $\text{Cl}$  را همراه خود پایین بیاورد و بر روی زیرلایه‌ی سیلیکونی بنشانند. در نتیجه این امر، ساختارهای  $\text{ZnO}$  به خوبی توسط کلر آلاینده می‌شوند. کوره با آهنگ افزایش دمای  $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$  تنظیم‌شده و سپس به مدت یک ساعت در دمای  $950^{\circ}\text{C}$  نگه داشته می‌شود و در نهایت اجازه داده می‌شود که کوره به دمای اتاق برسد. با چنین پیکربندی دو نمونه از نانو ساختارهای اکسید روی آلاینده شده با کلر با درصد‌های مختلف به طور جداگانه رشد داده شدند. برای تغییر میزان درصد کلر، میزان ماده  $\text{NaCl}$  در دو حالت تغییر داده شد. همان طور که از شکل ۱ مشخص است، در این آزمایش برای افزایش فشار بخار اشباع و به دست آوردن ساختار دیسکی از یک لوله‌ی ته بسته استفاده شده است. در واقع در این شرایط بخارها به علت پدیده‌ی نفوذ از منطقه‌ی گرم به سرد منتقل می‌شوند و گاز نیتروژن صرفاً برای

می‌گذارند [۱]. در واقع در آن تحقیق خواص نوری نانو ساختارهای اکسید روی که با سولفور به عنوان آلاینده‌ی آنیونی و قلع به عنوان آلاینده‌ی کاتیونی آلاینده شده بودند، مورد مطالعه قرار گرفت. مشاهده شد که سولفور تأثیر بسیار زیادی بر ناحیه‌ی نور مرئی طیف فتولمینسانس دارد و در مقابل قلع ناحیه‌ی ماوراءبنفش طیف فتولمینسانس نانو ساختارهای اکسید روی را متأثر می‌کند. پس از آن اثرات مواد مختلفی به عنوان آلاینده‌های کاتیونی بر خواص نوری نانو ساختارهای اکسید روی مورد مطالعه قرار داده شد و مشاهده شد که آن‌ها بیش‌ترین اثر را در ناحیه‌ی ماوراءبنفش اکسید روی دارند [۲-۶]. از این رو برای تکمیل اطلاعات خود در مورد اثر آلاینده‌های آنیونی بر خواص نوری نانو ساختارهای اکسید روی، عنصر کلر به عنوان یک آلاینده‌ی آنیونی برای بررسی اثرات آنیون‌ها بر خواص نوری اکسید روی انتخاب شد.

کلر از گروه عناصر هالوژن جدول تناوبی می‌باشد که می‌تواند در ساختار اکسید روی به جای اکسیژن بنشیند. تاکنون گروه‌های متعددی اثرات کلر را بر خواص مختلف نانو ساختارهایی با شکل‌های مختلف اکسید روی مانند نانوسیم‌ها، نانوذرات و لایه‌های نازک که با روش‌های بسیار پیچیده و گرانی رشد داده شده‌اند، مورد مطالعه قرار داده‌اند [۷-۱۲]. اما می‌توان مشاهده کرد که نانودیسک‌های این ماده بسیار کم گزارش شده است. اخیراً نانودیسک‌های اکسید روی به عنوان فتوکاتالیزر و سنسور بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۳-۱۵]. از این رو ارائه‌ی یک روش ساده و ارزان برای به دست آوردن نانودیسک‌های اکسید روی که با کلر آلاینده شده باشند از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. بر این اساس در این کار تحقیقاتی نانو ساختارهای دیسکی و آلاینده شده با کلر که به روش انتقال بخارهای شیمیایی در یک کوره‌ی افقی رشد داده شده‌اند مورد مطالعه‌ی نوری و ساختاری قرار گرفته‌اند.

## آزمایش‌ها

برای رشد نانو ساختارهای اکسید روی آلاینده شده با کلر بر روی زیرلایه‌های سیلیکونی از یک کوره‌ی افقی



شکل ۱- طرح واره‌ای از دستگاه استفاده‌شده برای رشد نانوساختارهای اکسید روی آلاینده شده با کلر.

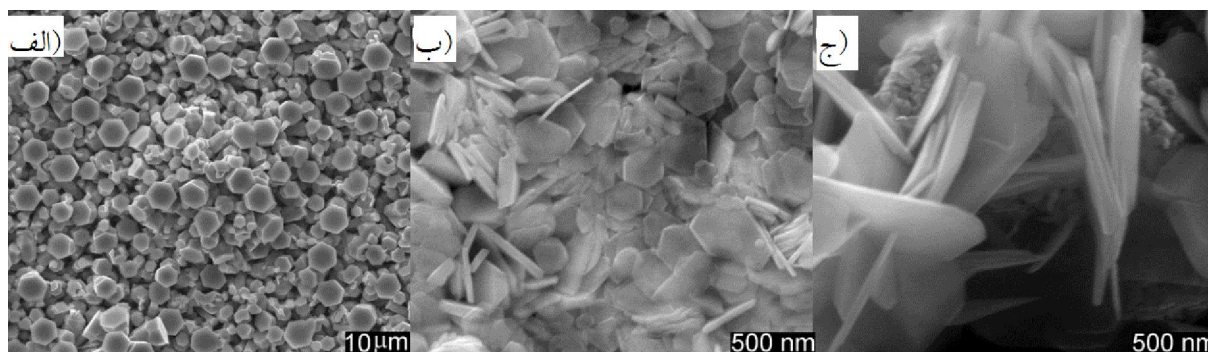
شکل دیسک‌های شش‌گوشی می‌باشند که دارای ابعاد میکرو هستند. مطمئناً چنین ساختاری در جهت [۰۰۱] یعنی محور c ساختار بلوری اکسید روی رشد کرده است، زیرا می‌دانیم که چنین جهتی بر صفحه‌ی شش‌گوش ساختار روی عمود است. شکل ۲- ب نانودیسک‌های اکسید روی آلاینده شده با ۶٪ کلر را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود این دیسک‌ها نیز دارای شکلی شش‌گوش هستند. قطر متوسط این دیسک‌ها حدود ۲۷۵nm و ضخامت آن‌ها حدود ۸۵ nm می‌باشد. شکل ۲- ج نانو ساختارهای اکسید روی را نشان می‌دهد که با ۹٪ کلر آلاینده شده‌اند. این شکل نشان می‌دهد که این ساختارها به صورت دیوارهای بسیار نازکی هستند که در هم فرورفته‌اند. ضخامت این دیوارها حدود ۶۰ nm می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهند که کلر نه تنها توانسته است سرعت رشد نانوساختارهای اکسید روی را کاهش دهد، بلکه افزایش آن در ساختار اکسید روی بر اساس شکل ۲- ج حتی جهت رشد نانوساختارها را نیز تغییر داده است.

کنترل فشار به کار می‌رود. چنین تغییری باعث ایجاد یکنواختی بیشتری در فرآیند رشد می‌شود. پمپ خلأ متصل به کوره، فشار درون کوره را در ۸۰۰ Pa ثابت نگه می‌دارد. برای مقایسه‌ی اثرات کلر، ساختارهای اکسید روی خالص نیز بدون وجود کلرید سدیم با شرایط فوق رشد داده شدند.

محصولات نهایی توسط میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) مدل F۲۰۰FESEM, Quanta، طیف‌سنج گسیل القایی الکترون اوژده مدل F۹۵۰۰AES, JAMP، دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Siemens ۵۰۰۰D، طیف‌سنج‌های فتولمینسانس با منبع لیزر He-Cd و با طول موج برانگیختگی ۳۲۵ nm و رامان با منبع لیزر Ar و طول موج ۵۱۴/۵ nm مدل Yvon Horiba Jobin UV ۸۰۰HR مورد شناسایی قرار گرفتند.

### نتایج و بحث

شکل ۲- الف دیسک‌های خالص اکسید روی را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، این ساختارها به

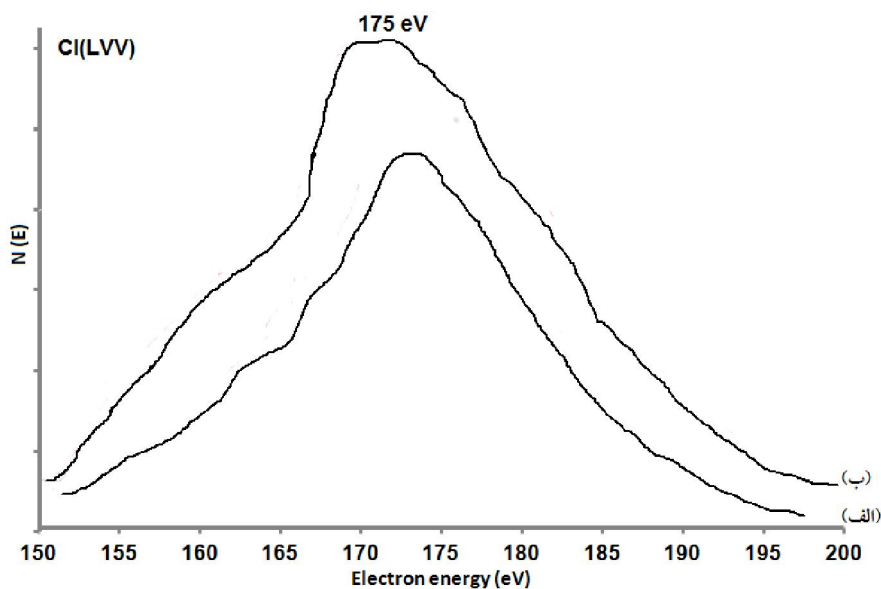


شکل ۲- عکس‌های میکروسکپ الکترونی وبشی (الف) میکرودیسک‌های اکسید روی خالص. (ب) نانودیسک‌های اکسید روی آلیایده شده با ۶٪ کلر و (ج) نانودیوارهای اکسید روی آلیایده شده با ۹٪ کلر.

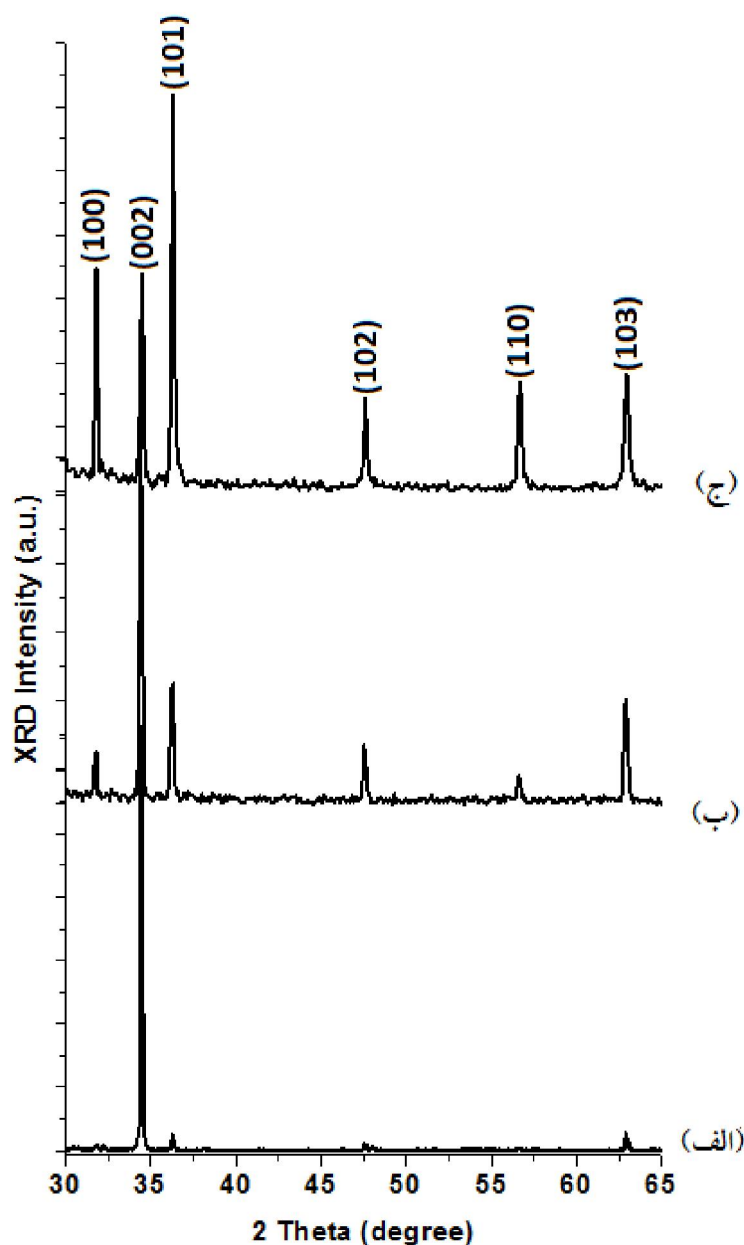
در این نمونه است. با محاسبات انجام شده بر اساس توضیح فوق از نتایج طیف‌سنجی اوژه، میزان کلر در نانودیسک‌ها ۶٪ اتمی و در نانودیوارها حدود ۹٪ اتمی به دست آمد.

مطالعه‌ی ساختاری این نمونه‌ها توسط دستگاه پراش اشعه‌ی ایکس (XRD) صورت گرفت که نتایج آن در شکل ۴ آمده است. بر اساس این شکل هر سه نمونه ساختار شش‌گوشی خالص اکسید روی را نشان می‌دهند که با کارت استاندارد (No. JCPDS ۸۰۰۰۷۵) کاملاً هم‌خوانی دارند.

میزان کلر موجود در نانو ساختارهای به دست آمده توسط طیف‌سنج گسیل القایی اوژه اندازه‌گیری شده است. شکل ۳ نتایج این طیف‌سنجی را نشان می‌دهد. همان طور که می‌دانیم، نسبت شدت پیک ماکزیمم طیف الکترون اوژه یک ماده در یک طیف به شدت پایه همان پیک میزان درصد عنصر مورد نظر در ماده را نشان می‌دهد. در این طیف‌سنج بر اساس اطلاعات الکترون اوژه، قله مربوط به گسیل الکترون اوژه اتم کلر از لایه LVV برای هر دو نانو ساختار آلیایده شده با کلر کاملاً مشخص است. در ضمن شدت این قله برای نانودیوارهای اکسید روی شدیدتر می‌باشد که نشان‌دهنده میزان درصد بیش‌تر کلر



شکل ۳- طیف الکترون اوژه اتم کلر (الف) ۶٪ و (ب) ۹٪ از لایه LVV برای نانو ساختارهای آلیایده شده با کلر.



شکل ۴- الگوی پراش (الف) میکرو دیسک‌های اکسید روی، (ب) نانودیسک‌های آلاییده شده با کلر اکسید روی و (ج) نانودیوارهای آلاییده شده اکسید روی.

وجود دارند. ولی الگوی پراش نانودیوارهای اکسید روی آلاییده شده با ۹٪ کلر کاملاً متفاوت هستند. در واقع این نتیجه گواه دیگری از این واقعیت می‌باشد که کلر باعث تغییر جهت رشد شده است و یا این که وجود کلر باعث شکل‌گیری اتفاقی این ساختارها بر روی زیرلایه‌ی سیلیکونی شده که این موضوع نیز با نتایج شکل ۲- ج کاملاً مطابقت دارد. در ضمن به علت کوچک‌تر بودن یون اکسیژن ( $r_{O^2-} = 0.14 \text{ nm}$ ) نسبت به یون کلر

همان طور که مشاهده می‌شود الگوی پراش اشعه‌ی ایکس میکرو دیسک‌های اکسید روی یک قله‌ی بلند در زاویه‌ی  $34/4^\circ$  درجه را نشان می‌دهد که در واقع بیان‌گر این موضوع است که محور c بلور اکسید روی بر زیرلایه‌ی سیلیکونی عمود است که این موضوع دقیقاً با نتیجه‌ی به دست آمده از میکروسکپ روبشی شکل ۲- الف هم‌خوانی دارد. این موضوع در مورد نانودیسک‌های آلاییده شده با کلر نیز نمایان است اما قله‌های دیگر نیز

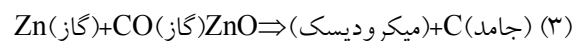
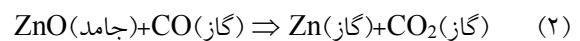
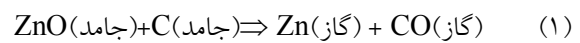
خالص خواهند بود و افزایش کلر این امر را تشدید می‌کند که این موضوع با نتایج به دست آمده کاملاً هم‌خوانی دارد. در واقع وجود کلر در این ساختار به عنوان یک عامل غیرفعال‌ساز<sup>۲</sup> عمل می‌کند.

طیف‌سنج فتولمینسانس یک ابزار بسیار سودمند برای مطالعه‌ی اثر ناخالصی بر خواص نوری نانو ساختارهای نیم‌رسانا است. در این کار نیز از طیف‌سنج فتولمینسانس با منبع لیزر He-Cd برای مطالعه اثرات کلر بر خواص نوری اکسید روی استفاده شده است. شکل ۵ نتایج این طیف‌سنجی را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود طیف فتولمینسانس میکرو دیسک‌های اکسید روی یک قله‌ی بسیار قوی را در ناحیه‌ی ماوراءبنفش در طول موج ۳۸۲ nm نشان می‌دهد که مشخصه‌ی گاف انرژی اکسید روی خالص است. علاوه بر این، یک قله‌ی پهن و ضعیف در ناحیه‌ی نور مرئی نیز مشاهده می‌شود. معمولاً وجود قله‌ی طیف فتولمینسانس اکسید روی در ناحیه‌ی نور مرئی بیان‌گر وجود نقص‌های بلورین می‌باشد که منشأ اصلی آن‌ها کمبود اکسیژن در ساختار اکسید روی است. وجود چنین قله‌ی ضعیفی برای میکرو دیسک‌های اکسید روی بیان‌گر نقص‌های بسیار اندک در ساختار این ماده است که علت آن نوع دستگاه به‌کاررفته در رشد این ساختارها در این کار تحقیقاتی است. در واقع وجود یک شیشه‌ی ته بسته درون کوره باعث افزایش غلظت اکسیژن در اتمسفر کوره می‌شود و این موضوع باعث کاهش نقص‌های بلوری در حین رشد خواهد شد.

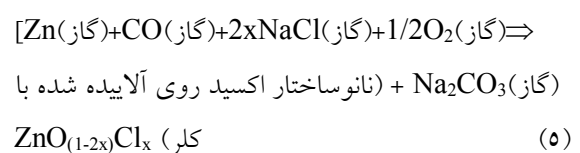
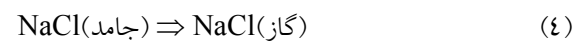
در این شکل طیف‌های فتولمینسانس نانو ساختارهای اکسید روی آلیپده شده با کلر نیز مشاهده می‌شود. به وضوح می‌توان دید که این نانو ساختارها دارای رفتارهای نوری متفاوتی نسبت به میکروساختارهای خالص اکسید روی هستند. طیف‌های فتولمینسانس نانو ساختارهای آلیپده شده با کلر قله‌های ضعیف‌تری را در ناحیه‌ی ماوراءبنفش و قله‌های قوی‌تری را در ناحیه‌ی نور مرئی نسبت به میکرو دیسک‌های خالص نشان می‌دهند. در واقع

پیک‌های XRD نانو ساختارهای آلیپده شده با کلر به سمت زاویه‌های بزرگ‌تر نسبت به پیک‌های XRD اکسید روی خالص جا به جا شده‌اند. این جابه‌جایی به سمت زاویه‌های بزرگ‌تر و نبود هیچ‌گونه پیک اضافی، می‌تواند گواه خوبی باشد که آلیپس به خوبی صورت گرفته است.

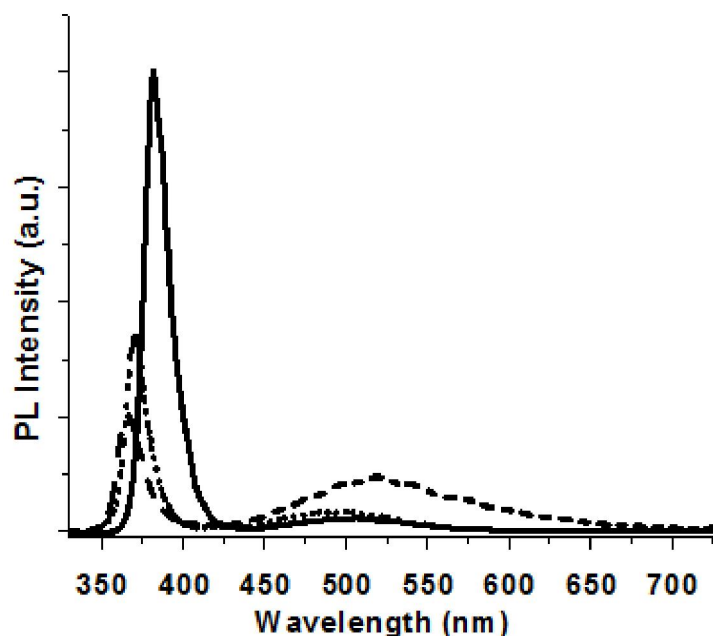
با توجه به نتایج به دست آمده، اکنون می‌توان فرآیند رشد را توضیح داد. همان طور که می‌دانیم وجود کربن به عنوان یک کاتالیزور قادر است دمای ذوب اکسید روی را پایین بیاورد که اصطلاحاً به چنین عملی روش گرم‌کربنی<sup>۱</sup> می‌گویند. اثر کربن به عنوان کاتالیزور در واکنش‌های ایجاد شده در کوره را می‌توان به شکل زیر نشان داد.



در این روابط نقش کربن به عنوان کاتالیزور کاملاً مشهود است. در واقع کربن در واکنش نهایی شرکت نکرده و به انتهای دیواره پس از زیرلایه‌ی سیلیکونی به دیواره‌های لوله می‌چسبد و یا به شکل گاز منواکسید دی‌اکسید کربن از سیستم خارج می‌شود. وقتی کلرید سدیم به عنوان ماده‌ی آلاینده وارد این مجموعه می‌شود واکنش زیر اتفاق می‌افتد.



همان طور که مشاهده می‌شود وجود کلر باعث کاهش اکسیژن در ساختار اکسید روی می‌شود. در نتیجه کاهش اکسیژن، ساختار اکسید روی کندتر رشد می‌کند، زیرا در رشد اکسیدهای فلزی کمبود اکسیژن عامل تعیین‌کننده‌ی در رشد سریع آن‌ها می‌باشد. در نتیجه ساختارهای آلیپده شده با کلر دارای ابعاد کوچک‌تری نسبت به ساختارهای

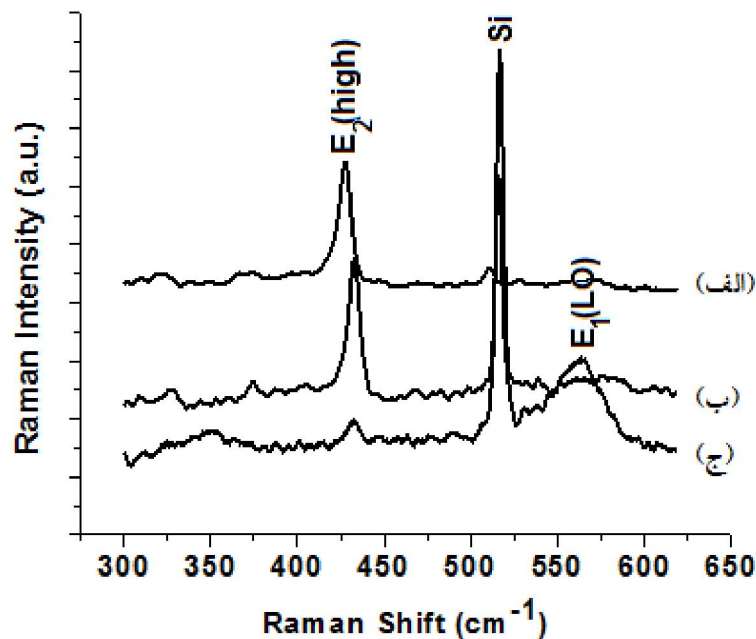


شکل ۵- طیف‌های فتولومینسانس میکرودیسک‌های خالص اکسید روی (خط ممتد)، نانودیسک‌های آلاینده شده با کلر (خط چین ریز) و نانودیوارهای آلاینده شده با کلر (خط چین درشت).

اکسید روی هستند و این موضوع نشان می‌دهد که گاف انرژی اکسید روی به علت وجود کلر افزایش یافته است که در واقع این موضوع بیان‌گر اثر بروشتین-موس می‌باشد [۱۶].

یکی دیگر از ابزارهایی که می‌تواند ما را در درک بهتر اثرات آلاینده‌ها بر روی خواص نانوساختارهای نیم‌رسانا کمک کند طیف‌سنج رامان می‌باشد. بر اساس نظریه‌ی گروه، اکسید روی با ساختار شش‌گوشی متعلق به گروه فضایی  $C_{6v}^{4-}$  می‌باشد. چنین ساختاری دارای هشت دسته مد فونون نوری در منطقه‌ی اول بریلوئن  $\Gamma$  می‌باشد، که عبارت‌اند از:  $A_1+E_1+2E_2$  مدهای فعال رامان،  $2B_1$  مدهای خاموش رامان و  $A_1+E_1$  مدهای مادون قرمز. مدهای قطبی  $A_1$  و  $E_1$  به دو شاخه‌ی عرضی (TO) و طولی (LO) تقسیم می‌شوند. شکل ۶ طیف‌های رامان ساختارهای به دست آمده را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، طیف رامان میکرودیسک‌های اکسید روی قله‌ای قوی و تیز را در  $437\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد. این قله متعلق به مد  $E_2(\text{high})$  رامان می‌باشد که از مشخصه‌های اصلی ساختارهای شش‌گوش است. وجود چنین قله‌ی قوی بیان‌گر خاصیت بلورین بسیار بالای

نسبت شدت قله‌ی ماوراءبنفش به شدت قله‌ی نور مرئی این نانوساختارها کوچک‌تر از این نسبت برای میکرودیسک‌ها می‌باشد. چنین مقایسه‌ای نشان می‌دهد که کمبود اکسیژن در مواد آلاینده شده با کلر بیش‌تر است که این موضوع با واکنش‌های نوشته‌شده در حین فرآیند رشد هم‌خوانی کاملی دارد. همان طور که در قسمت مقدمه مطرح شد، هدف، بررسی اثر ناخالصی آنیونی بر رفتار نوری نانوساختارهای اکسید روی بود. می‌دانیم که اکسیژن نقش تعیین‌کننده‌ای بر ساختار نوری نانوساختارهای اکسید روی به خصوص در قسمت نور مرئی دارد. در نتیجه جایگزینی آن با کلر به عنوان یک ماده‌ی فعال با شعاع یونی متفاوت می‌تواند قسمت گسیل نور مرئی اکسید روی را متأثر کند که ما نیز انتظار چنین موضوعی را داشتیم و نتایج PL نیز این موضوع را به وضوح نشان می‌دهند. در واقع این نتیجه، مطالعه‌ی قبلی ما در مورد اثر سولفور به عنوان یک آلاینده‌ی آنیونی که آن نیز به جای اکسیژن می‌نشیند را تکمیل کرد [۱]. هم‌چنین مشاهده می‌شود که قله‌ی ماوراءبنفش نانوساختارهای اکسید روی آلاینده شده با کلر دارای یک جابه‌جایی به طرف طول موج‌های آبی نسبت به قله‌ی میکرودیسک‌های خالص



شکل ۶- طیف‌های رامان (الف) میکرو دیسک‌های خالص اکسید روی، (ب) نانودیسک‌های آلیپده شده با کلر و (ج) نانودیوارهای آلیپده شده با کلر.

استرس در نانوساختارهای آلیپده شده با کلر است که علت آن بزرگی شعاع یون کلر ( $r_{Cl}=0.18 \text{ nm}$ ) در مقابل یون اکسیژن ( $r_{O}=0.14 \text{ nm}$ ) می‌باشد. با توجه به رابطه‌ی زیر از طریق میزان جابجایی فرکانس مد  $E_2(\text{high})$  می‌توان میزان استرس موجود را بر حسب پاسکال محاسبه کرد [۱۸].

$$\Delta\omega(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{4} \sigma \text{ (GPa)} \quad (6)$$

که میزان آن برای نانودیسک‌های آلیپده شده با کلر برابر  $4/84 \text{ GPa}$  و برای نانودیوارهای آلیپده شده با کلر برابر  $8/8 \text{ GPa}$  خواهد بود که بیانگر استرس بیش‌تر برای نانودیوارها می‌باشد. می‌توان این موضوع را در جابجایی قله‌های الگوهای پراش اشعه‌ی ایکس نانوساختارهای آلیپده شده اکسید روی نیز مشاهده کرد.

### نتیجه‌گیری

نانوساختارهای اکسید روی با شکل‌های دیسکی شش‌گوش و لایه‌ی آلیپده شده با درصد‌های مختلف کلر

است. پس طیف‌سنج رامان نیز نشان می‌دهد کیفیت بلورین میکرو دیسک‌های اکسید روی بسیار بالا است. شکل ۵ طیف رامان نانوساختارهای آلیپده شده با کلر را نیز نشان می‌دهد. شدت قله‌ی  $E_2(\text{high})$  در این نانوساختارها ضعیف‌تر از شدت این قله در میکرو دیسک‌ها می‌باشد به طوری که در مورد آلیش ۹٪ این قله بسیار ضعیف شده است. در مقابل قله‌ی  $E_1(\text{LO})$  در  $\text{cm}^{-1}$  ۵۷۹ در طیف این نانوساختار بسیار قوی است. قله‌ی  $E_1(\text{LO})$  یکی از مشخصه‌های وجود ناخالصی و کمبود اکسیژن در ساختار اکسید روی است [۱۷]. در نتیجه طیف‌سنج رامان نیز کمبود اکسیژن را در ساختار اکسید روی آلیپده شده توسط کلر را نشان می‌دهد.

علاوه بر این همان‌طور که از شکل پیدا است قله‌ی  $E_2(\text{high})$  نانوساختارهای اکسید روی آلیپده شده با کلر ۶٪ در  $\text{cm}^{-1}$  ۴۳۸/۱ و  $\text{cm}^{-1}$  ۴۳۹ برای آلیش با کلر ۹٪ یک جابجایی آبی را نسبت به میکرو دیسک‌های اکسید روی نشان می‌دهند. چنین جابجایی آبی بیانگر وجود



- heterostructures nanowires growth”, *Thin Solid Films* 518 (2010) 5971-5977.
- [3] Yousefi, R.; Kamaluddin, B.; Ghoranneviss, M.; Hajakbari, F.; “Auger and photoluminescence analysis of ZnO nanowires grown on AlN thin film”, *Applied Surface Science* 255 (2009) 6985-6988.
- [4] Yousefi, R.; Kamaluddin, B.; “Fabrication and characterization of ZnO and ZnMgO nanostructures grown using a ZnO/ZnMgO compound as the source material”, *Applied Surface Science* 256 (2009) 329-334.
- [5] Yousefi, R.; Jamali-Sheini, F.; Muhamad, M.R.; More, M.A.; “Characterization and field emission properties of ZnMgO nanowires fabricated by thermal evaporation process”, *Solid State Sciences* 12 (2010) 1088-1093.
- [6] Yousefi, R.; Muhamada, M.R.; “Effects of gold catalysts and thermal evaporation method modifications on the growth process of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  nanowires”, *Journal of Solid State Chemistry* 183 (2010) 1733-1739.
- [7] Cui, J.B.; Soo, Y.C.; Chen, T.P.; “Low-temperature growth and characterization of Cl-doped ZnO nanowire arrays”, *Journal of Physics and Chemistry C* 112 (2008) 4475-4479.
- [8] Tao, Z.; Yu, X.; Fei, X.; Liu, J.; Yang, G.; Zhao, Y.; Yang, S.; Yang, L.; “Synthesis and photoluminescence of Cl-doped ZnO nanospheres”, *Optical Materials* 31 (2008) 1-5.
- [9] Tao, Z.; Yu, X.; Fei, X.; Liu, J.; Yang, L.; Yang, S.; “A facile synthesis and optical

به روش انتقال بخارهای شیمیایی رشد داده شدند. علاوه بر این میکرو دیسک‌های شش گوش خالص اکسید روی نیز با روشی یکسان رشد داده شدند. مشاهده شد که کلر به عنوان یک عامل غیرفعال‌ساز، سرعت رشد نانوساختارهای اکسید روی را کاهش می‌دهد که این موضوع باعث شد که اندازه‌ی ابعاد ساختارهای آلاییده شده با کلر در مقابل ساختارهای خالص کوچک‌تر باشند. همچنین نتایج پراش اشعه‌ی ایکس نشان داد که احتمالاً وجود کلر باعث تغییر جهت رشد نانوساختارها شده است. نتایج حاصل از طیف‌سنج فتولمینسانس آشکار کرد که کلر به عنوان یک آلاینده‌ی آنیونی قادر به تغییر خواص نوری نانوساختارهای اکسید روی در ناحیه‌ی نور مرئی می‌شود. همچنین نتایج این طیف‌سنجی بزرگ شدن گاف انرژی نانوساختارهای اکسید روی را به علت وجود کلر نشان داد. در نهایت مشاهده شد که نتایج طیف‌سنجی رامان نیز نتایج به دست آمده از طیف‌سنج فتولمینسانس را تأیید می‌کند. علاوه بر این طیف‌سنج رامان وجود استرس را در نانوساختارهای اکسید روی آلاییده شده با کلر را نشان داد.

### تشکر و قدردانی

در این جا بر خود لازم می‌دانیم که از دانشگاه آزاد اسلامی واحد مسجد سلیمان به علت حمایت‌های مالی (در قالب یک طرح پژوهشی) در این کار تحقیقاتی کمال تشکر را داشته باشیم. علاوه بر این دکتر جمالی تشکر خود را از دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز ابراز می‌دارد.

### منابع

- [1] Yousefi, R.; Kamaluddin, B.; “Effect of S- and Sn-doping to the optical properties of ZnO nanobelts”, *Applied Surface Science* 255 (2009) 9376-9380.
- [2] Yousefi, R.; Muhamad, M.R.; Khorsand-Zak, A.; “Investigation of indium oxide as a self-catalyst in ZnO/ZnInO

- [15] Yu, D.; Chen, Y.; Li, B.; Chen, X.; Zhang, M.; Zhao, F.; and Ren, S.; "Structural and lasing characteristics of ultrathin hexagonal ZnO nanodisks grown vertically on silicon-on-insulator substrates", *Applied Physics Letters* 91 (2007) 091116 (1-3).
- [16] Kim, K.J.; Park, Y.R.; "Large and abrupt optical band gap variation in In-doped ZnO", *Applied Physics Letters* 78 (2001) 475-477.
- [17] Umar, A.; Kim, S.H.; Lee, Y.S.; Nahm, K.S.; Hahn, Y.B.; "Catalyst-free large-quantity synthesis of ZnO nanorods by a vapor-solid growth mechanism: Structural and optical properties", *Journal of Crystal Growth* 282 (2005) 131-136.
- [18] Decremps, F.; Porres, J.P.; Saitta, A.M.; Chervin, J.C.; Polian, A.; "High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO", *Physical Review B* 65 (2002) 092101 (1-4).
- properties of ZnO:S,Cl apertured architectures", *Material Letters* 62 (2008) 1187-1189.
- [10] Chikoidze, E.; Modreanu, M.; Sallet, V.; Gorochoy, O.; Galtier, P.; "Electrical properties of chlorine-doped ZnO thin films grown by MOCVD", *Physics Status Solidi (a)* 205 (2008) 1575-1579.
- [11] Elias, J.; Tena-Zaera, R.; Lévy-Clément, C.; "Effect of the chemical nature of the anions on the electrodeposition of ZnO nanowire arrays", *Journal of Physics and Chemistry C* 112 (2008) 5736-5741.
- [12] Chikoidze, E.; Nolan, M.; Modreanu, M.; Sallet, V.; Galtier, P.; "Effect of chlorine doping on electrical and optical properties of ZnO thin films", *Thin Solid Films* 516 (2008) 8146-8149.
- [13] Gao, S.Y.; Li, H.D.; Yuan, J.J.; Li, Y.A.; Yang, X.X.; Liu, J.W.; "ZnO nanorods/plates on Si substrate grown by low-temperature hydrothermal reaction", *Applied Surface Science* 256 (2010) 2781-2785.
- [14] Cao, B.; Cai, W.; "From ZnO nanorods to nanoplates: chemical bath deposition growth and surface-related emissions", *Journal of Physics and Chemistry C* 112 (2008) 680-685.