

## اثر زمان ماندگاری و کاتالیست طلا بر نحوه رشد و خواص اپتیکی میکرو و نانوساختارهای ZnO

سیده زهره نگین تاجی<sup>۱</sup> و عبدالله مرتضی‌علی<sup>\*</sup>  
گروه فیزیک، دانشگاه الزهراء، تهران

### چکیده

در این تحقیق میکرو و نانوساختارهای ZnO بر روی زیرلایه کوارتز به روش تبخیر گرمایی (کربوترمال) در کوره رشد داده و عوامل مؤثر همچون زمان ماندگاری، لایه کاتالیست به عنوان مراکز اولیه هسته‌بندی در روند رشد و مورفولوژی، ساختارها و خواص اپتیکی مانند ضریب شکست ( $n$ ) و گاف اپتیکی ( $E_g$ ) مورد بررسی و تحلیل قرار گرفته است. مورفولوژی شامل شکل فضائی، ابعاد، چگالی توزیع بر سطح، به وسیله تحلیل عکس‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و ساختار بلوری و فاز آن‌ها با بررسی طیف (XRD) مورد تجزیه و تحلیل قرار داده و نتایج طیف x-ray نشان می‌دهد که رشد ساختارهای ZnO به صورت هگزاگونال در فاز wurtzite می‌باشد و همچنین گاف اپتیکی با افزایش زمان ماندگاری و کاهش ابعاد نانوساختارها تا ۳/۴۶ eV افزایش می‌یابد.

**کلمات کلیدی:** اکسید روی، خواص اپتیکی، کاتالیست، نانو ساختارها

### ۱- مقدمه

یک بعدی و در شکل‌ها و ابعاد متنوع مورد استفاده واقع شده است. در این تحقیق از روش بخار شیمیایی ساده (کربوترمال) حاصل از تبخیر پودر ZnO مخلوط شده به همراه پودر گرافیت که بر اساس مکانیزم بخار مایع-جامد (VLS) برای رشد نانوساختار مورد استفاده قرار گرفته است. دو عامل مهم و مؤثر در روند رشد و مورفولوژی نانوساختار ZnO مورد بررسی قرار گرفته است:

۱- زمان ماندگاری که به دو بخش عمده تقسیم می‌شود:

a- بخشی از زمان اولیه مربوط به زمان رشد قطری- طولی ساختارهای ZnO که به آهنگ تبخیر چشمه، دمای زیرلایه و شار گاز حامل بستگی دارد و در این حالت  $\frac{dr}{dt} > 0$  (شار شعاع سیم‌ها) یعنی قطر سیم‌ها با گذشت زمان اولیه افزایش می‌یابد.

اکسیدروی در حالت عادی بدون افزودن ناخالصی به علت نقص ذاتی اکسیژن در شبکه بلور، نیمه‌رسانای نوع n با گاف انرژی مستقیم در حدود (۳/۳۷ eV) و انرژی اکسایشون بالا (۶۰ meV) با ساختار هگزاگونال (Wurtzite) می‌باشد [۱]. به دلیل شفافیت بالا در بازه طول موج‌های مرئی در سلول‌های خورشیدی [۲] و انعکاس امواج الکترومغناطیس در طول موج‌های مادون قرمز در آینه‌های حرارتی [۳] کاربرد دارد و همچنین اکسید روی به دلیل نداشتن تقارن نقطه‌ای در ساختار بلوری دارای خاصیت پیزوالکتریک می‌باشد [۱]. روش‌های متفاوتی همچون کندوپاش مگنترون [۴]، رسوب شیمیایی بخار (CVD) [۵]، سل ژل [۶]، تبخیر حرارتی [۷-۹] برای رشد نانو ساختار ZnO به صورت

\* نویسنده مسئول amortezaali@yahoo.com

۱- به ترتیب دانشجوی کارشناسی ارشد و استاد

شد. سپس طیف عبوری  $T(\lambda)$  لایه به وسیله‌ی اسپکتروفوتومتر  $500\text{nm}$  Carry در بازه‌ی طول موج  $900-200\text{nm}$  و در تابش تقریباً عمودی به دست آمده و خواص اپتیکی به روش Swanepoel و برنامه‌های کامپیوتری و برون‌یابی از نتایج طیف عبوری مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است.

## ۱-۱ مورفولوژی میکرو/نانوساختارهای ZnO

### ۱-۱-۱ تأثیر زمان ماندگاری

برای مشاهده تأثیر زمان ماندگاری در تشکیل میکرو/نانو ساختارها ZnO با ثابت نگه داشتن دیگر شرایط حاکم بر رشد و بدون لایه کاتالیستی، نمونه‌ها در سه مرحله با مدت زمان ماندگاری ۱۵، ۳۰ و ۶۰ دقیقه لایه نشانی شده است که در شکل ۱ تصاویر SEM آن‌ها دیده می‌شود. تصویر (a) نمونه‌ای را نشان می‌دهد که زیرلایه در مدت زمان ماندگاری ۱۵ دقیقه در معرض بخار چشمه، جهت رشد قرار گرفته است. با توجه به شکل می‌بینیم که سیم‌های ZnO به صورت شش‌گوشی در ابعاد میکرومتری رشد کرده‌اند. با گذشت زمان بیش‌تر از ۳۰ دقیقه شکل (b) ملاحظه می‌شود که قطر میکروسیم‌ها کوچک‌تر شده و کوچک‌ترین قطر آن تقریباً ۹۷ نانومتر می‌باشد که نشانگر غلبه آهنگ باز تبخیر نسبت به آهنگ رشد است و در ادامه افزایش مدت زمان ماندگاری تا ۶۰ دقیقه شکل (c) مشاهده می‌شود قطر سیم‌ها به ابعاد کوچک‌تر و به صورت نانو سوزن‌ها بر روی پایه‌های شش‌گوشی باقی مانده‌اند [۱۰ و ۱۱].

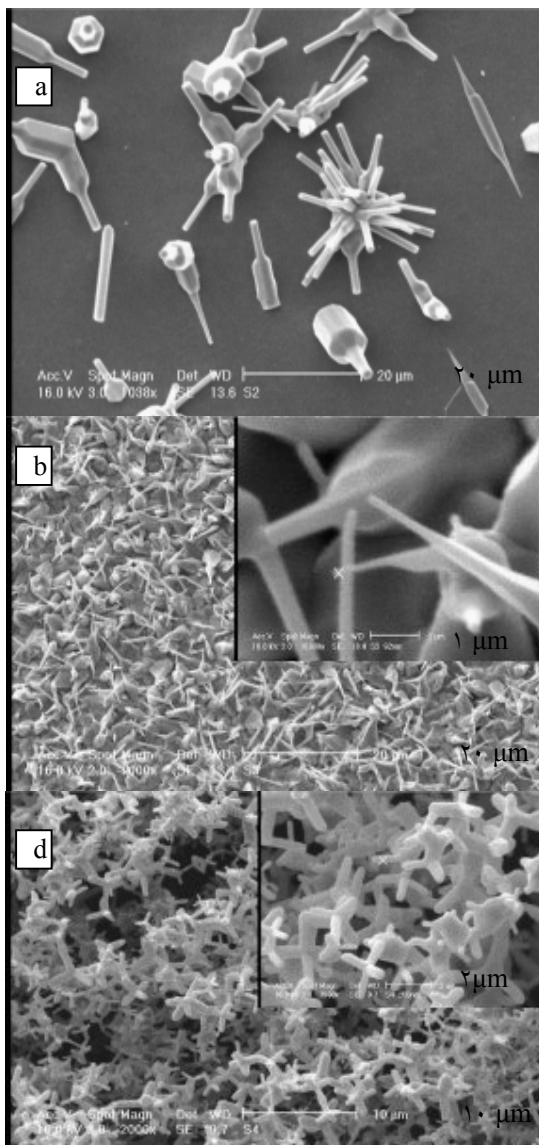
b- بخش دوم زمان ماندگاری مربوط به فرآیند باز تبخیر از سطوح جانبی سیم‌های ZnO می‌باشد  $\left(\frac{dr}{dt} < 0\right)$  که به دمای زیرلایه و آهنگ باز تبخیر نسبت به رشد بستگی دارد، به عبارتی یک رقابت بین فرآیند رشد و فرآیند باز تبخیر وجود دارد که حاصل آن می‌تواند بر مورفولوژی ساختارهای ZnO نقش مهمی ایفا کند.

۲- نقش لایه نازک طلا که به صورت جزیره‌های نانویی کوچک و با توزیع تقریباً همگن بر روی سطح زیر لایه به عنوان مراکز هسته‌بندی اولیه جهت رشد ساختارهای یک بعدی منظم بیان می‌شود.

مورفولوژی ساختارهای ZnO با آنالیز عکس‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، ساختار بلوری و فاز آن‌ها با بررسی طیف (XRD) و خواص اپتیکی را از داده‌های طیف عبوری  $T(\lambda)$  (در بازه‌ی طول موج  $900-200\text{nm}$  نانومتر) با استفاده از روش Swanepoel مورد تجزیه و تحلیل قرار داده که در بخش بعدی به طور کامل بررسی می‌کنیم.

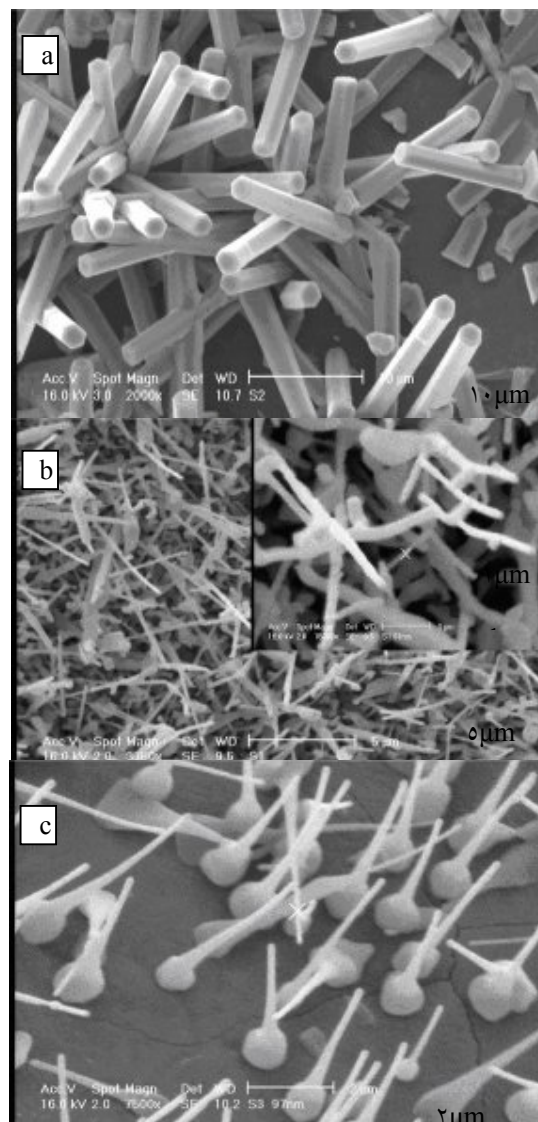
## ۲- مراحل تجربی

در این تحقیق پس از تمیز کردن سطح زیرلایه‌های کوارتز به روش استاندارد، مخلوطی از پودر ZnO و پودر گرافیت (با نسبت وزنی یکسان) را در مرکز کوره استوانه‌ای کوارتز با قطر داخلی ۴ سانتی‌متر، طول ۱۵۰ سانتی‌متر و دمای مرکزی  $1050^{\circ}\text{C}$  قرار داده و زیرلایه‌ها با توجه به گرادیان دمای کوره [۱۰] در فاصله ۱۰ سانتی‌متر از مرکز کوره (دمای تقریباً  $950^{\circ}\text{C}$ ) قرار گرفته‌اند و برای زمان ماندگاری ۱۵، ۳۰ و ۶۰ دقیقه تحت عملیات حرارتی قرار گرفت و گاز  $\text{N}_2$  به عنوان گاز حامل یون  $\text{Zn}^{++}$  و اکسیژن با شار حدوداً  $60\text{ sccm}$  مورد استفاده قرار گرفته است و برای بررسی مورفولوژی میکرو/نانوساختارهای ZnO از آنالیز عکس‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و XRD استفاده



شکل ۲- زمان ماندگاری (a) ۱۵ دقیقه، (b) ۳۰ دقیقه (d) ۹۰ دقیقه (با کاتالیست طلا)

کاتالیست به عنوان مراکز هسته‌بندی اولیه باعث توزیع تقریباً منظم جزیره‌ها و پایه‌ای مناسب برای رشد نانوسیم‌ها می‌شود. نمونه‌ها در سه مرحله با زمان ماندگاری ۱۵، ۳۰ و ۹۰ دقیقه لایه‌نشانی شده است. در تصویر ۲(a) هسته‌بندی‌های اولیه ZnO را در جزیره‌هایی به صورت شش‌گوشی با ابعاد میکرومتری در زمان ۱۵ دقیقه نشان می‌دهد که پس از گسترش زمان به ۳۰ دقیقه که در تصویر ۲(b) مشاهده می‌شود، نانو نوک‌های یکنواخت و متراکم به دلیل پیوستگی جزیره‌های رشد یافته بین دانه‌های طلا و به صورت ساختار متخلخل



شکل ۱- زمان ماندگاری (a) ۱۵ دقیقه، (b) ۳۰ دقیقه و (c) ۶۰ دقیقه

## ۲-۱- تأثیر لایه کاتالیستی در رشد نانوساختارها

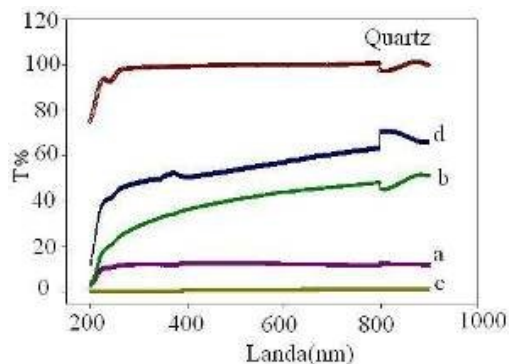
به منظور مشاهده اثر کاتالیست بر نحوه رشد و شکل‌گیری منظم روی نانوساختارهای ZnO، لایه‌ای از طلا به ضخامت ۵ نانومتر را با استفاده از دستگاه sputter coater (SCDOOS) بر روی زیرلایه‌های کوارتز، لایه نشانی کرده و سپس با قرار دادن آن‌ها در مرکز کوره، تا دمای  $600^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت پخت داده می‌شوند.

نانومتر می‌باشد و سپس با استفاده از برنامه‌ی کامپیوتری و روش برون‌یابی ضرایب اپتیکی برحسب انرژی یا طول موج نور فرودی محاسبه می‌شود. با تعیین قسمت‌های کمینه و بیشینه طیف عبوری لایه نازک که در اثر تداخل به وجود می‌آیند، می‌توان ضریب شکست را از روابط زیر تعیین کرد [۱۳]:

$$N = 2n_s \frac{(T_{\max} - T_{\min})}{T_{\max}T_{\min}} + \frac{(n_s^2 + 1)}{2} \quad (1)$$

$$n = [N + (N^2 - n_s^2)^2]^{-\frac{1}{2}} \quad (2)$$

$n_s$  ضریب شکست زیرلایه کوارتز  $T_{\max}$ ،  $T_{\min}$  به ترتیب قسمت‌های کمینه و بیشینه ایجاد شده در طیف عبوری لایه هستند. شکل (۴) مربوط به چهار مورفولوژی رشد متفاوت در زمان‌های ماندگاری (a) ۱۵ دقیقه، (b) ۳۰ دقیقه و (d) ۶۰ دقیقه (بدون کاتالیست) می‌باشد. با توجه به تصاویر SEM دیده می‌شود که، با افزایش زمان ماندگاری تخلخل‌های بیش‌تری در ساختار ZnO به وجود آمده و این امر باعث افزایش شفافیت و ضریب عبور می‌شود، اما در منحنی (c) زمان ماندگاری ۳۰ دقیقه (با کاتالیست طلا) ملاحظه می‌شود که دلیل رشد ساختار بین جزیره‌ای طلا، تخلخل ساختار کم‌تر شده و در نتیجه از ضریب عبوری آن کاسته شده است، البته لازم به ذکر است که لایه نازک طلا در افزایش بازتاب یعنی در کاهش ضریب عبور نقشی مهمی را ایفا می‌کند.

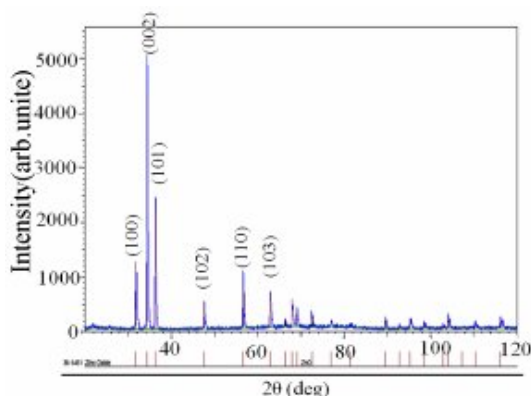


شکل ۴- طیف عبوری اندازه‌گیری شده توسط دستگاه طیف‌سنج Carry ۵۰۰ مربوط به زیرلایه کوارتز، (a) زمان

درآمده، و با گذشت زمان بیش‌تر در تصویر ۲(d) مشاهده می‌شود، رشد ساختارها در مقایسه با مورفولوژی قبلی (بدون استفاده از کاتالیست) بیش‌تر شده و نقش کاتالیست طلا به عنوان مراکز هسته‌بندی اولیه و تشکیل جزیره‌های اولیه رشد و افزایش چگالی سطحی ZnO به خوبی قابل مقایسه است [۱۲].

### ۳-۱-۱ آنالیز ساختار بلوری ZnO

آنالیز طیف (XRD) به منظور بررسی، تعیین فاز و خواص ساختاری لایه‌های اکسیدروی انجام می‌شود. شکل ۳ طیف پراش (XRD) مربوط به نمونه‌ای که در فاصله ۱۰ سانتی‌متری از مرکز کوره و دمای  $950^{\circ}\text{C}$ ، با زمان ماندگاری ۱۵ دقیقه را نشان می‌دهد. جهت ترجیحی رشد با اندیس میلر (۰۰۲) با زاویه  $2\theta = 34/39$  می‌باشد همه پیک‌های طیف پراش نشانگر ساختار شش‌گوشی و در فاز wurtzite با پارامترهای شبکه  $c=0/520\text{ nm}$  و  $a=0/325\text{ nm}$  که با مقادیر استاندارد آمده در کارت (PCPDF) به شماره 79-0206 با طول موج  $1/7889^{\circ}$  قابل مطابقت می‌باشد.



شکل ۳- آنالیز XRD مربوط به نمونه‌ی با زمان ۱۵ دقیقه

### ۲-۲ بررسی خواص اپتیکی

#### ۲-۲-۱ ضرایب اپتیکی میکرو/نانو ساختارها ZnO

برای محاسبه ضریب شکست  $n$  از روش Swanepoel استفاده شده است، که مبنای آن اندازه‌گیری طیف عبوری ساختارهای ZnO در بازه طول موج  $200-900\text{ nm}$

(۴)

$$t = \frac{\lambda_2 \lambda_1}{2(n(\lambda_2)\lambda_1 - n(\lambda_1)\lambda_2)}$$

$\alpha$  ضریب جذب،  $t$  ضخامت لایه،  $n_1(\lambda_2)$  و  $n_2(\lambda_1)$  ضریب شکست مربوط به دو بیشینه همسایه مجاور در طول موج  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  می باشد [۱۳]:

جدول ۱- ضخامت چهار نمونه (a زمان ۱۵ دقیقه، (b زمان ۳۰ دقیقه و (d زمان ۶۰ دقیقه (بدون کاتالیست) و (c زمان ۳۰ دقیقه (با کاتالیست طلا)

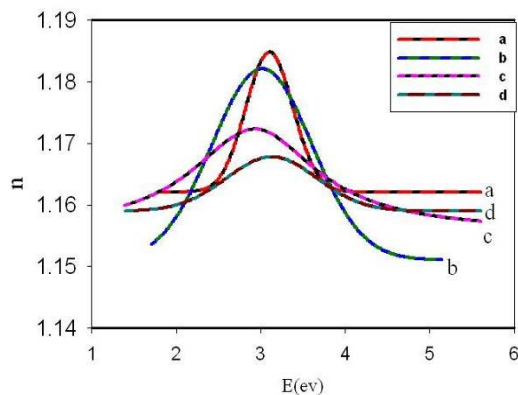
نمونه	a	b	c	d
t(nm)	~2309/17	~978/54	~983/0	~879.6

با کمک ضریب جذب می توان گاف انرژی را محاسبه کرد:

$$\frac{1}{(h\nu\alpha)^m} = A(h\nu - E_g) \quad (5)$$

در رابطه (۵)،  $A$  مقدار ثابت،  $E_g$  انرژی گاف لایه و  $(h\nu)$  انرژی فوتون فرودی است. مقدار  $m$  به نوع گذار الکترونی که باعث جذب فوتون فرودی می شود را مشخص می کند، برای گذار مستقیم  $m = \frac{1}{2}$  می باشد [۱۴]. با رسم خط مماس بر منحنی  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $(h\nu)$  و به دست آوردن محل تقاطع با محور انرژی یعنی در  $\alpha=0$  مقدار گاف انرژی محاسبه می شود. گاف انرژی تقریباً برای نمونه (۱b)  $3.37 \text{ eV}$ ، (۱c)  $3.38 \text{ eV}$  و (۲d)  $3.46 \text{ eV}$  به دست آمده است. با توجه به شکل ۶ مشاهده می شود وقتی که ابعاد ساختارها به سمت مقادیر با اندازه کوچک تر می رود مقدار پهن شدگی گاف انرژی بیشتر به خوبی دیده می شود [۱۴ و ۱۵].

۱۵ دقیقه، (b زمان ۳۰ دقیقه و (d زمان ۶۰ دقیقه (بدون کاتالیست) و (c زمان ۳۰ دقیقه (با کاتالیست طلا) در شکل (۵) منحنی تغییرات قسمت حقیقی ضریب شکست بر حسب انرژی مربوط به چهار ساختار متفاوت (a مدت زمان ۱۵ دقیقه، (b مدت زمان ۳۰ دقیقه و (d مدت زمان ۶۰ دقیقه (بدون کاتالیست) و (c مدت زمان ۳۰ دقیقه (با کاتالیست طلا) را نشان می دهد. قله های طیف ضریب شکست  $n$  در حدود انرژی  $3-2.5 \text{ eV}$  که در شروع آستانه جذب ZnO است، رخ می دهد، این امر نشانگر مرز تحول از شفافیت اپتیکی در ناحیه مرئی به ناحیه کدری UV است. شفافیت ساختار ZnO در بازه مرئی  $(1.5-2.8 \text{ eV})$  دلالت بر بالا بودن ضریب عبور در این ناحیه دارد. در انرژی های بسیار بالاتر از حد آستانه جذب  $(\sim 3.3 \text{ eV})$  ضریب شکست مجدداً به مقادیر کم و ثابت گرایش می کند. هم چنین در اثر افزایش تخلخل ها و کاهش ابعاد ساختارها ضریب شکست کاهش یافته به عبارتی ضریب شکست میکروساختارها بیش تر از نانوساختارها می باشد.

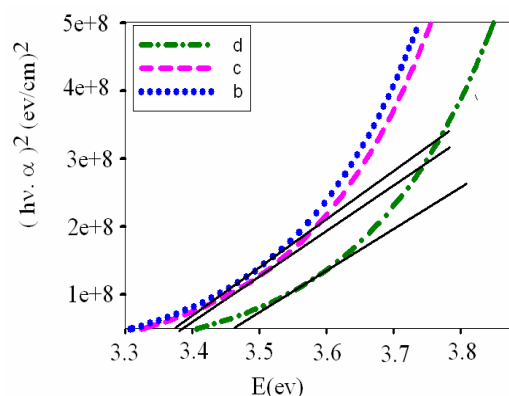


شکل ۵- منحنی تغییرات قسمت حقیقی ضریب شکست بر حسب انرژی برای چهار نمونه a, b, c و d

برای محاسبه گاف انرژی ابتدا باید ضریب جذب را طبق رابطه (۳) محاسبه کرد:

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln \frac{(1-n)(n-n_s) \left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}} + 1\right)^{\frac{1}{2}}}{(n+1)(n+n_s) \left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}} - 1\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (3)$$

- [2] Baxter, J.B.; Aydil, E.S.; "Dye-sensitized solar cells based on semiconductor morphologies with ZnO nanowires", *Solar Energy, Material Solar Cells* 90 (2006) 607.
- [3] Jin, Z.C.; Granqvist, C.G.; "Transparent and infrared-reflecting ZnO:Al films reactively sputtered onto polyester foil", *Proc. SPHE* 21 (1987) 827.
- [4] Zhou, Y.; Kelly, P.J.; Postill, A.; Abu-Zeid O.; Alnajjar, A.A.; "The characteristics of aluminium-doped zinc oxide films prepared by pulsed magnetron sputtering from powder targets", *Thin Solid Films* 447-448 (2004) 33-39.
- [5] BARNES, T.M.; LEAF, J.; FRY, C.; WOLDEN, C.A.; "Room temperature chemical vapor deposition of c-axis ZnO", *Journal of Crystal Growth* 274 (3/4) (2005) 412-417.
- [6] Jan, A.; Sagar, P.; Mehra, R.M.; "Changes of structural, optical and electrical properties of sol-gel derived ZnO films with their thickness", *Materials Science* 25 (2007) 233.
- [7] Fei, Li.; Zhen, Li.; Fujiang, Jin.; "Fabrication and characterization of ZnO micro and nanostructures prepared by thermal evaporation", *Physica B* 403 (2008) 664-669.
- [8] Saitoh, H.; Saitoh, M.; Tanaka, N.; Uede, Y.; Ohshio, S.; Jpn J.; "Epitaxial Growth of Zinc Oxide Whiskers by Chemical-Vapor Deposition under Atmospheric Pressure", *Applied Physics* 38 (1999) 6879.



شکل ۶- نمودار  $(h\nu\alpha)^2$  بر حسب انرژی موج فرودی برای سه نمونه b, c و d

### نتیجه‌گیری

با توجه به افزایش زمان ماندگاری آهنگ تبخیر منبع در ابتدا سبب رشد سریع میکروسیم‌های ZnO شده و با گذشت زمان بیش‌تر این آهنگ کم‌تر شده اما با توجه به دمای بالای زیرلایه آهنگ باز تبخیر از سطوح جانبی سیم‌های ZnO افزایش یافته به عبارتی رقابت بین لایه نشانی بخار ZnO و تبخیر آن از سطح میکروساختارها می‌باشد، نقش طلا به عنوان هسته‌بندی‌های اولیه با افزایش چگالی سطحی در رشد ZnO به خوبی مشاهده شد. ضریب شکست نانوساختارها به دلیل وجود تخلخل‌های زیاد، کم‌تر از میکروساختارها می‌باشد و گاف اپتیکی با افزایش زمان ماندگاری و کاهش ابعاد نانوساختارها از  $3.37\text{ eV}$ ،  $3.38\text{ eV}$  تا  $3.46\text{ eV}$  افزایش یافته که با نتایج دیگران مطابقت دارد [۱۴-۱۶].

### منابع

- [1] Klaus Ellmer.; Andreas Klein.; Bernd Rech.; "Transparent Conductive Zinc Oxide Basics And Applications In Thin Film Solar Cells", p.21, Kindle Edition, Science (2008).

- sputtering technique”, *Thin Solid Films* 496 (2006) 112-116.
- [15] Aly, S.A.; Salyed, N.Z.El.; Kaid, M.A.; “Effect of annealing on the optical properties of thermally evaporated ZnO films”, *Vacuum* 61 (2001) 1-7.
- [16] Kavak, H.; Senadim tuzemen, E.; Ozbayraktar, L.N.; Esen, R.; “optical and photoconductivity properties of zno thin films grown by pulsed filtered cathodic vacuum arc deposition”, *Vacuum* 83 (2009) 540-543.
- [9] Lee, J.; Park, K.; Kang, M.; Park, I.; Kim, S.; Cho, W.K.; Han, H.S.; Kim, S.; “ZnO nanomaterials synthesized from thermal evaporation of ball-milled ZnO powders”, *Journal of Crystal Growth* 254 (2003) 423.
- [10] Chun, Li.; Guojia, Fang.; Qiang, Fu.; Fuhai, Su.; Guohua, Li.; Xiaoguang, Wu.; Xingzhong, Zhao.; “Effect of substrate temperature on the growth and photoluminescence properties of vertically aligned ZnO nanostructures”, *Journal of Crystal Growth* 292 (2006) 19-25.
- [11] Dalal, S.H.; Baptista, D.L.; Teo, K.B.K.; Lacerda, R.G.; Jefferson D.A.; Milne, W.I.; “Controllable growth of vertically aligned zinc oxide nanowires using vapour deposition”, *Nanotechnology* 17 (2006) 4811.
- [12] Fang, F.; Zhao, D.X.; Zhang, J.Y.; Shen, D.Z.; Lu, Y.M.; Fan, X.W.; Li, B.H.; Wang, X.H.; “The influence of growth temperature on ZnO nanowires”, *Materials Letters* 62 (2008) 1092-1095.
- [13] Gumus, C.; Ozkendir, O.M.; Kavak, H.; Ufuktepe, Y.; “Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 8 (2006) 299- 303.
- [14] Banerjee, A.N.; Ghosh, C.K.; Chhtopadhyay, K.K.; Hideki Minoura.; Ajay, K.Sarkar.; Atsuya, Akima.; Atsushi, Kamiya.; Tamio, Endo.; “Low-temperature deposition of ZnO thin films on PET and glass substrates by DC-