

بررسی خواص گسیل میدانی آرایه‌ی نانوسیم‌های اکسید روی آلاینده شده با طلا

فرید جمالی‌شینی^{۱*} و رامین یوسفی^۲

^۱گروه فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهواز

^۲گروه فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد مسجدسلیمان

چکیده

آرایه‌ای از نانوسیم‌های اکسید روی از طریق لایه‌نشانی فلز طلا در محیط خلأ بر روی زیرلایه‌ی فلز روی به همراه اکسایش حرارتی در هوا در دمای 400°C و به مدت ۴ ساعت ساخته شد. الگوی پراش پرتو ایکس مجموعه‌ای از قله‌های معینی مطابق با ساختار ورتسایت اکسید روی نشان داد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص نمود که نانوسیم‌های اکسیدروی با طول چندین میکرون تشکیل شده‌اند. مطالعات طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه‌ی ایکس نشان داد که اتم‌های Au و Zn در حالت اکسید هستند. مطالعه‌ی گسیل میدانی الکترون به وسیله‌ی ساختار دیودی در فشار 1×10^{-8} mbar صورت پذیرفت. مقدار میدان عطف، مطابق تعریف برای چگالی گسیل جریان الکترون $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ، $2/4 \text{V}/\mu\text{m}$ به دست آمد. نمودار فولر-نوردهیم (F-N) رفتار خطی را در کل محدوده‌ی میدان اعمال شده مطابق با رفتار ذاتی گسیل‌کننده‌های نیم‌رسانا نشان داده است.

واژه‌های کلیدی: اکسید روی، نانوسیم‌ها، طیف‌سنج فوتوالکترون اشعه ایکس، گسیل میدانی الکترون

مقدمه

و در قطعات با پایه گسیل میدانی الکترون دارد [۶-۷]. در چند سال گذشته، ساخت نانوساختارهای اکسید روی به روش‌های مختلف توسط گروه‌های پژوهشی متفاوتی گزارش شده است. بعضی از این روش‌ها عبارت‌اند از لایه نشانی لیزری [۸]، لایه‌نشانی بخار شیمیایی [۹]، تبخیر حرارتی [۱۰] و لایه‌نشانی شیمیایی [۱۱].

به طور کلی، ناخالص‌سازی ZnO به وسیله‌ی جایگزین کردن یون‌های Zn^{2+} با یون‌های عناصر با ظرفیت‌های مختلف، به طور مثال Li^+ ، Mn^{2+} و Sn^{4+} انجام گرفته است. اگرچه حضور عنصر ناخالص ساز در ZnO در مقالات مختلف پیشنهاد شده است، اما تأثیر اضافه کردن و یا ناخالص‌سازی بر ویژگی‌های ساختاری و خواصی همچون الکتریکی، مغناطیسی و نوری در نانوساختارهای ZnO هنوز هم یک موضوع بحث‌انگیز

نانوساختارهای یک بعدی مثل نانولوله‌های کربنی و نانوسیم‌های نیم‌رسانا به واسطه‌ی خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد، جهت کاربرد در قطعات فوتونیک و الکترونیک مورد توجه می‌باشند. در میان انواع ساختارهای نیم‌رسانا، نانوسیم‌های اکسیدروی (ZnO) به دلیل داشتن نقطه‌ی ذوب بالا، خواص مکانیکی خوب، پایداری در محیط، رسانش الکترونی مناسب، الکترون‌خواهی پائین، نسبت طول به قطر بالا و کنترل در قسمت انتهایی ساختار به هنگام ساخت بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱].

نانوساختارهای اکسید روی دارای ساختار پایدار ورتسایت بوده که قابلیت کاربری وسیعی از قبیل دیودهای نوری [۲]، لیزرها [۳]، پیزوالکتریک [۴]، حسگرهای شیمیایی [۵]

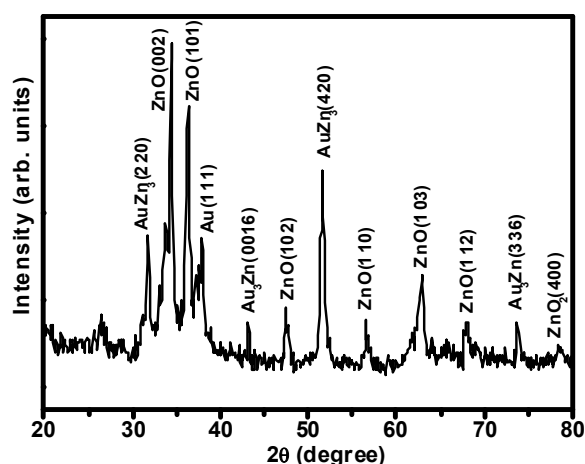
*نویسنده‌ی مسئول (faridjamali@iauhvaz.ac.ir)

(faridjamali2003@yahoo.com)

نیمه‌شفاف (ساختار دیودی) در محفظه‌ای که دارای خلأ^۱ 1×10^{-8} mbar بوده به دست آمد. در ساختار دیودی، لایه‌ی اکسید روی ایجادشده به عنوان کاتد موازی صفحه‌ی نیمه‌شفاف فسفری که به عنوان آند در نظر گرفته می‌شود به فاصله‌ی ۱ mm از یکدیگر قرار می‌گیرند. اندازه‌گیری جریان به وسیله‌ی پیکومتر (Keithley ۴۸۵) و ولتاژ اعمال شده به وسیله‌ی منبع تغذیه جریان (Spellman, ۴۰kV) انجام شد.

نتایج و بحث

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی ساخته‌شده در شکل ۱ نشان داده شده است. این الگو که حاوی مجموعه‌ای از قله‌های مرتبط با ساختار ورتسایت اکسید روی بوده، بر اساس مقایسه‌ی مقادیر مشاهده‌شده محل قله‌ها با مقادیر استاندارد شاخص‌گذاری شده به دست آمده است. همچنین در این الگو قله‌های مرتبط به فلز طلا (Au) و آلیاژهای طلا- روی (Au-Zn) شاخص‌گذاری شده است.



شکل ۱- طیف پراش پرتو ایکس اکسید روی پس از اکسایش حرارتی.

در شکل ۲، تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی نشان داده شده است. در این تصویر، حضور نانوسیم‌هایی در تمام سطح نمونه به وضوح مشخص می‌باشد. اکثر نانوسیم‌ها به صورت عمودی در سطح نمونه جهت‌گیری شده‌اند. قطر نانوسیم‌ها در محدوده‌ی ۱۰۰-۲۰۰ nm بوده و طول آن‌ها چندین میکرومتر هستند. مطالعه‌ی طیف پراکندگی انرژی

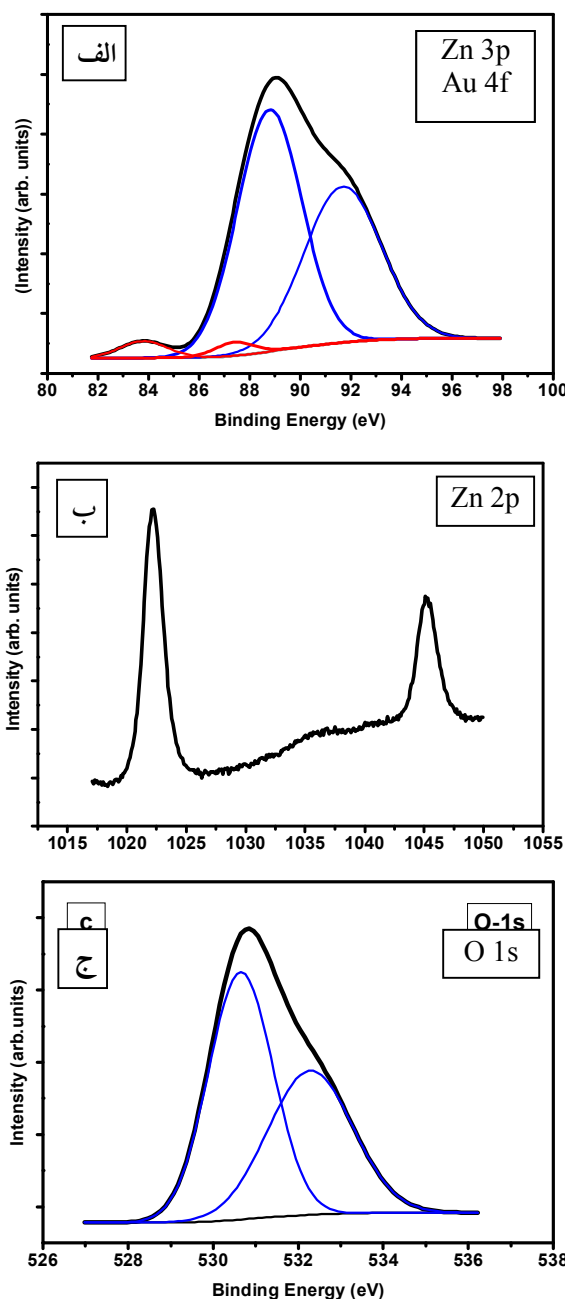
است. بر همین اساس،

پژوهش حاضر گزارشی از بررسی تأثیر عنصر طلا بر خواص سطحی نانوسیم‌های اکسید روی است که از طریق لایه‌نشانی فلز طلا در محیط خلأ بر روی زیر لایه‌ی فلز روی به همراه اکسایش حرارتی در هوا در دمای 400°C و به مدت ۴ ساعت ساخته شده است.

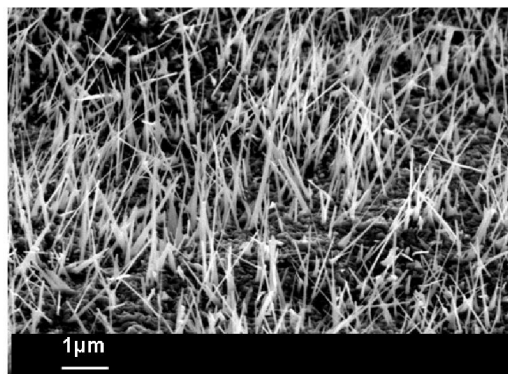
روش آزمایش

نانوسیم‌های ZnO از طریق روش‌های زیر ساخته شده است: (۱) ورقه‌های فلز روی (Alfa Aesar % ۹۹/۹۹)، که به عنوان زیر لایه استفاده می‌گردد، به صورت فرا صوتی در استون و متانول به مدت ۱۰ دقیقه در هر محلول تمیز شده‌اند، (۲) یک لایه‌ی نازک از طلا (به ضخامت تقریباً ۶۰ نانومتر) از طریق روش تبخیر در خلأ در فشار پایه‌ی 1×10^{-6} mbar بر روی زیر لایه‌ی فلز روی نشانده شده است. ضخامت لایه‌ی طلا با استفاده از روش تیلور-هابسون (Taylor-Hobson) اندازه‌گیری شد. این لایه‌ی نازک به عنوان کاتالیست برای رشد نانوساختارهای ZnO استفاده می‌شود (۳) بعد از لایه‌نشانی طلا، زیر لایه‌ها در کوره، بدون ایجاد خلأ قرار داده می‌شوند و برای اکسایش در هوا به مدت ۴ ساعت در دمای 400°C قرار می‌گیرند. جهت بررسی مشخصه‌های لایه‌ی اکسید روی ایجادشده پس از اکسایش در دمای 400°C از دستگاه‌های پراش پرتو ایکس (XRD, D8- Advance, Bruker AXS) و میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM, JEOL, JSM-6360A) استفاده گردید. ترکیب شیمیایی و نوع عناصر روی سطح لایه‌ی اکسید روی به وسیله‌ی اندازه‌گیری طیف‌سنج فوتوالکترون اشعه‌ی ایکس (XPS, VG Microtech ESCA3000) در فشار پایه‌ی 1×10^{-10} mbar با استفاده از چشمه‌ی Mg K α و همچنین از طریق طیف‌سنج پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) متصل به میکروسکپ الکترونی روبشی بررسی شد. جریان گسیل میدانی الکترون نسبت به ولتاژ اعمالی و نسبت به زمان از طریق ایجاد اختلاف پتانسیل بین نمونه و صفحه‌ی

(اکسیژن جذب شده یا گروه‌های O-H) و یا یون‌های O^{2-} در نواحی با اکسیژن کم دخالت داشته باشند. تشکیل O-Zn، در یون‌های O^{2-} در شبکه‌ی بلوری ZnO دخالت دارند. نسبت مساحت نواحی مربوط به پیوندهای O-Zn، ۴۳:۵۷ می‌باشد که نشان می‌دهد تنها ۵۷٪ از یون‌های اکسیژن در شبکه‌ی ZnO به صورت کاملاً اکسیده هستند که ناشی از نواقص شبکه در سطح نمونه‌ی اکسید روی (مانند جاهای خالی یون‌های اکسیژن و روی) خواهد بود.



پرتو ایکس حضور اتم‌های Zn، O و Au را نشان می‌دهد و هیچ نوع قله‌ای مرتبط به مواد دیگر نمایان نشده است.



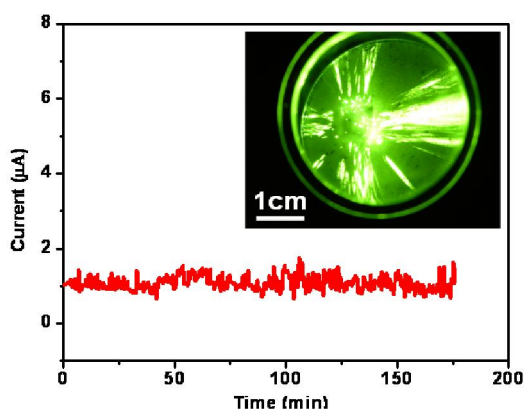
شکل ۲- تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی اکسید روی پس از اکسایش حرارتی.

نوع پیوندهای شیمیایی Au، Zn و O موجود در سطح نمونه‌ی ساخته‌شده به وسیله‌ی تکنیک XPS مشخص می‌شوند. میزان انرژی پیوند از طریق دریافت قله‌ی C 1s (285eV) به عنوان مرجع تنظیم گردید. در شکل ۳ (الف-ج) طیف‌هایی با قدرت تفکیک بالا برای Zn 2p، Au 4f-Zn 3p و O 1s نشان داده شده است. طیف Au 4f-Zn 3p (شکل ۳- الف) یک برآمدگی کوچکی در جهت مقدار انرژی‌های پیوندی کم را نشان می‌دهد. این طیف را می‌توان به چهار طیف مجزا به ترتیب به نام‌های (eV $Au\ 4f_{7/2}$ ۸۳/۴)، (eV $Au\ 4f_{5/2}$ ۸۴/۴) برای طلا و (eV $Zn\ 3p_{3/2}$ ۸۸/۷) و (eV $Zn\ 3p_{2/3}$ ۹۱/۶) برای تجزیه کرد. با محاسبه‌ی مساحت سطح زیر طیف‌های Au 4f مشخص می‌گردد که ۵٪ اتم‌های Au فلزی به صورت اکسید می‌باشند. انرژی طیف‌های $Zn\ 2p_{1/2}$ و $Zn\ 2p_{3/2}$ به ترتیب در eV ۱۰۲۲/۲ و eV ۱۰۴۵/۲ قرار گرفته که در شکل ۳- ب نشان داده شده است. هم‌چنین طیف O 1s در شکل ۳- ج نشان داده شده است. می‌توان این طیف را به دلیل عدم تقارن به دو جزء با انرژی‌های پیوندی eV ۵۳۰/۶ و eV ۵۳۲/۲ تفکیک کرد که به ترتیب تشکیل پیوندهای O-Zn و O-H را بر روی سطح نمونه می‌دهند. پیوندهای O-H می‌توانند ناشی از تشکیل پیوندهای ضعیف اکسیژن در سطح نمونه

است که چگالی جریان گسیل بر حسب میدان اعمال شده توسط رابطه‌ی فولر-نوردهیم (F-N) بیان می‌شود [۱۵].

$$J = (A \beta^2 E^2 / \phi) \exp(-B\phi^{3/2} / \beta E) \quad (1)$$

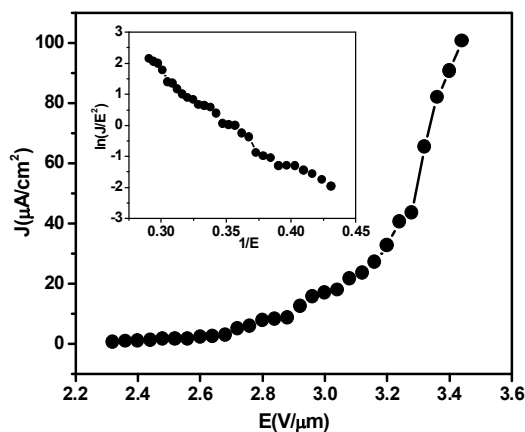
که J چگالی جریان گسیل، مقادیر $(A \text{ eV V}^{-2})$ و $(\beta \text{ m}^{-1} \text{ eV}^{-3/2})$ ثابت، B تابع کار و ϕ فاکتور افزایش‌دهنده میدان است. در داخل شکل ۴ منحنی $\ln(J/E^2)$ بر حسب $1/E$ رسم شده که از مقادیر مشخصه‌های J و E محاسبه شده است. قابل توجه است که منحنی در محدوده‌ی میدان اعمال شده به صورت خطی رفتار می‌کند. این نتیجه نشان می‌دهد که در این محدوده، نمونه همانند نمونه‌های رسانا رفتار کرده و مشابه منحنی‌های غیرخطی که در مورد نانوساختارهای اکسید روی و یا سایر نیم‌رساناها در گذشته گزارش شده است نمی‌باشد [۶ و ۱۶].



شکل ۵- منحنی جریان گسیل میدانی بر حسب زمان، که در داخل آن تصویر گسیل میدانی الکترون نمونه قرار دارد.

یکی دیگر از پارامترهای مهم از نظر کاربری در تکنولوژی، پایداری جریان گسیل الکترون می‌باشد. به همین منظور پایداری جریان گسیل بر حسب زمان ($I-t$) در فشار 1×10^{-8} mbar بررسی گردید. در شکل ۵ منحنی ($I-t$) برای مدت ۳ ساعت رسم شده است. این نمونه پایداری جریان گسیل الکترون بسیار خوبی را نشان داده که متوسط تغییرات جریان به میزان $\pm 10\%$ محاسبه می‌گردد. تصویر گسیل میدانی الکترون نمونه نیز در داخل منحنی ($I-t$) قرار گرفته است. این تصویر مجموعه‌ای از نقاط نورانی را نشان می‌دهد.

شکل ۳- (الف)، (ب) و (ج) به ترتیب طیف‌های XPS سطح اکسید روی مربوط به $\text{Zn } 2p$ ، $\text{Au } 4f$ - $\text{Zn } 3p$ و $\text{O } 1s$ است.



شکل ۴- منحنی چگالی جریان گسیل میدانی بر حسب میدان اعمال شده ($J-E$)، که در داخل منحنی $\ln(J/E^2)$ بر حسب $1/E$ رسم شده است.

منحنی چگالی جریان گسیل میدانی بر حسب میدان اعمال شده ($J-E$) در شکل ۴ ترسیم شده است. مقدار میدان عطف که بر اساس میزان چگالی جریان گسیلی مقدار مشاهده شده از مقادیر میدان عطف سایر نانوساختارهای ZnO از قبیل نانودیوارها ($3/6 \text{ V}/\mu\text{m}$) [۱۲]، نانولوله‌ها ($7 \text{ V}/\mu\text{m}$) [۱۳] و نانوسیم‌ها ($8 \text{ V}/\mu\text{m}$) [۱۴] کم‌تر می‌باشد. با افزایش ولتاژ اعمالی، جریان گسیل هم سریعاً افزایش می‌یابد به گونه‌ای که برای چگالی جریان $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ مقدار میدان الکتریکی $3/4 \text{ V}/\mu\text{m}$ نیاز خواهد بود. در این بررسی، چگالی جریان به صورت $J = I/A$ تعریف می‌شود که I جریان گسیل اندازه‌گیری شده و A کل سطح نمونه‌ی مقابل به صفحه‌ی نیمه‌شفاف است. به طور مشابه، میدان اعمال شده E به صورت $E = V/d$ تعریف می‌گردد که در آن V پتانسیل اعمال شده و d فاصله‌ی بین نمونه تا صفحه‌ی نیمه‌شفاف است. این میدان، متوسط میدان اعمال شده خواهد بود. شایان‌ذکر

nanowire lasers and waveguides”, *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 8816-8828.

[4] Zhao, M.H.; Wang, Z.L.; Mao; S.X.; “Piezoelectric Characterization of Individual Zinc Oxide Nanobelt Probed by Piezoresponse Force Mic”, *Nano Letters* 4 (2004) 587-590.

[5] Lao, C.; Li, Y.; Wong, C.P.; Wang; Z.L.; “Enhancing the Electrical and Optoelectronic Performance of Nanobelt Devices by Molecular Surface Functionalization”, *Nano Letters* 7 (2007) 1323-1328.

[6] Jamali Sheini, F.; Joag, D.S.; More; M.A.; “Field emission studies on electrochemically synthesized ZnO nanowires”, *Ultramicroscopy* 109 (2009) 418-422.

[7] Huang, Y.; Yu, K.; Zhu; Z.; “Synthesis field emission of patterned ZnO nanorods”, *Current Applied Physics* 7 (2007) 702-706.

[8] Zhang, Y.; Russo, R.E.; Mao; S.S.; “Femtosecond laser assisted growth of ZnO nanowires”, *Applied Physics Letters* 87 (2005) 133115-133118.

[9] Wu, J.J.; Liu; S.C.; “Catalyst-Free Growth and Characterization of ZnO Nanorods”, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 9546-9551.

[10] Yousefi, R.; Jamali-Sheini; F.; “Effect of chlorine ion concentration on morphology and optical properties of Cl-doped ZnO nanostructures”, *Ceramics International* 38 (2012) 5821-5825.

[11] Jamali-Sheini; F.; “Chemical solution deposition of ZnO nanostructure films:

نتیجه‌گیری

نانوسیم‌های اکسید روی از طریق لایه‌نشانی طلا در محیط خلأ و اکسایش حرارتی در هوا تولید شده‌اند. بر اساس الگوی XRD، ساختار اکسید روی نمونه‌ی ورتسایت به دست آمد. از تصویر SEM مشخص شد که آرایه‌ی از نانوسیم‌ها با چگالی بالایی تشکیل شده است. نتایج طیف XPS در گستره‌ی Au 4f-Zn 3p نشان می‌دهد که برخی از اتم‌های Au به صورت اکسید هستند. طیف XPS برای Zn 2p نشان از تشکیل ZnO بر روی سطح نمونه را دارد. هم‌چنین طیف O 1s کمبود اکسیژن را در شبکه‌ی بلوری ZnO نمایان می‌کند. در مطالعه‌ی گسیل میدانی الکترون، میدان عطف نمونه که برای چگالی جریان گسیل $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ۰/۱ تعریف گردیده، $2/4 \text{ V}/\mu\text{m}$ به دست آمد که نسبت به سایر نانوساختارهای اکسید روی مقدار پایین‌تری را داشته است. پایداری جریان برای ۳ ساعت بررسی شد که حدود $\pm 10\%$ تغییرات را نشان داد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از همکاری دانشگاه‌های آزاد اسلامی واحد اهواز و واحد مسجدسلیمان به خاطر حمایت مالی این تحقیق صمیمانه تشکر می‌کنند.

منابع

[1] Fang, X.; Bando, Y.; Gautam, U.K.; Ye, C.; Golberg; D.; “Inorganic semiconductor nanostructures and their field-emission applications”, *Journal of Materials Chemistry* 18 (2007) 509-522.

[2] Bao, J.M.; Zimmler, M.A.; Capasso, F.; Wang, X.; Ren; Z.F.; “Broadband ZnO single-nanowire light-emitting diode”, *Nano Letters* 6 (2006) 1719-1722.

[3] Johnson, J.C.; Yan, H.; Yang, P.; Saykally; R.J.; “Optical cavity effects in ZnO

- Morphology and substrate angle dependency”, *Ceramics International* 38 (2012) 3649-3657.
- [12] Pradhan, D.; Kumar, M.; Ando, Y.; Leung, K.T.; “Efficient field emission from vertically grown planar ZnO nanowalls on an ITO-glass substrate”, *Nanotechnology* 19 (2008) 35603-35609.
- [13] Wei, A.; Sun, X.W.; Xu, C.X.; Dong, Z.L.; Yu, M.B.; Huang, W.; “Stable field emission from hydrothermally grown ZnO nanotubes”, *Applied Physics Letters* 88 (2006) 213102-213105.
- [14] Yang, Y.H.; Wang, C.X.; Wang, B.; Xu, N.S.; Yang, G.W.; “ZnO nanowire and amorphous diamond nanocomposites and field emission enhancement”, *Chemical Physics Letters* 403 (2005) 248-251.
- [15] Fowler, R.H.; Nordheim, L.W.; “Electron Emission in Intense Fields”, *Proceedings of the Royal Society of London Series A* 119 (1928) 173-181.
- [16] Ramgir, N.S.; Mulla, I.S.; Vijaymohan, K.; Late, D.J.; Bhise, A.B.; More, M.A.; Joag, D.S.; “Ultralow threshold field emission from a single multipod structure of ZnO”, *Applied Physics Letters* 88 (2006) 42107-42110.