

بررسی تاثیر زیرلایه بر خواص ساختاری و نورتایی نانومیله‌های اکسید روی

رجبی، مرجان^۱؛ قربانی، مروارید^۲

^۱ پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران

^۲ دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

چکیده

در این مقاله اثر زیرلایه بر رشد میله‌های اکسیدروی مورد مطالعه قرار گرفته است. میله‌ها به روش هیدروترمال بر دو زیرلایه شیشه با پوشش رسانای FTO و پلیمر انعطاف‌پذیر پلی‌اتیلن ترفتالات با پوشش رسانای ITO رشد داده شده‌اند. دانه‌گذاری اولیه، پیش از رشد میله‌ها، به روش کندوپاش بر دو زیرلایه انجام شده است. بررسی ریخت شناسی با FESEM و ساختار بلوری به روش XRD تاثیر قابل ملاحظه زیرلایه را بر ابعاد، شکل و ساختار بلوری میله‌های اکسید روی نشان می‌دهد. طیف فوتولومینسانس کاهش گسیل لبه نوار نانومیله‌های اکسیدروی را از مقدار 3.21 eV به 3.15 eV در میکرومیله‌ها نشان می‌دهد.

Effects of substrate on morphology and photoluminescence properties of ZnO nanorods

Rajabi, Marjan¹; Ghorbani, Morvarid²

¹ Department of Advanced Materials and Renewable energy, Iranian Research Organization for Science and Technology, Tehran

² Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science & Technology, Tehran

Abstract

In this paper the effect of substrate on the growth of ZnO nanorods has been investigated. The nanorods were grown on glass substrate with FTO conductive coating and flexible polyethylene terephthalate (PET) polymer substrate with ITO conductive coating by hydrothermal method. ZnO seed layer was deposited on the substrates by sputtering method before the growth of nanorods. The morphology and crystal structure observed by FESEM and XRD showed a considerable effect of substrate on dimension, shape and microstructure of ZnO nanorods. Photoluminescence spectra show that the near band gap emission reduces from 3.21 eV in nanorods to 3.15 eV for microrods.

PACS No. 78.30, 71.10, 78.55, 81.00

مقدمه

[۲]. اگرچه تحقیقات محدودی در زمینه مقایسه‌ی اثر زیرلایه‌های مختلف مانند نیتريد گالیم، سیلیکون و کوارتز با پوشش ITO بر رشد نانومیله‌های اکسید روی و خواص نهایی آن‌ها مانند ابعاد، شکل و میکروساختار و همچنین تاثیر دانه‌گذاری اولیه بر فرآیند رشد و تغییر خواص نهایی نانومیله انجام شده است، لیکن اطلاعات درخصوص رشد بر زیرلایه‌های انعطاف‌پذیر اندک می‌باشد [۱، ۳-۵]. هدف این مقاله، بررسی اثر دو زیرلایه‌ی سخت

اکسیدروی (ZnO) یک ماده نیمه هادی زیست سازگار است که بواسطه گاف انرژی پهن (3.37 eV) و انرژی بستگی اکسایتون زیاد (60 meV) در حوزه‌های گوناگون اپتوالکترونیک، حسگرهای زیستی و شیمیایی مورد توجه می‌باشد [۱]. نانوساختارهای یک بعدی این ماده به خصوص نانومیله‌های اکسیدروی کاربردهای فراوانی در ساخت قطعات الکترونیکی و نوری مانند سنسورها، ترانزیستورها، دیودهای شاتکی و افزاره‌های نشردهنده نور دارند

می‌شود. بواسطه محدودیت انجام عملیات حرارتی پس از دانه-گذاری به روش‌های شیمیایی بر زیرلایه پلیمر، از روش کندوپاش برای این منظور استفاده شده است. شایان ذکر است لایه‌نشانی بر دو زیرلایه به طور همزمان انجام شده است.

(شیشه FTO) و انعطاف‌پذیر (ITO/PET) بر خواص ساختاری و نوری نانومیله‌های اکسید روی است.

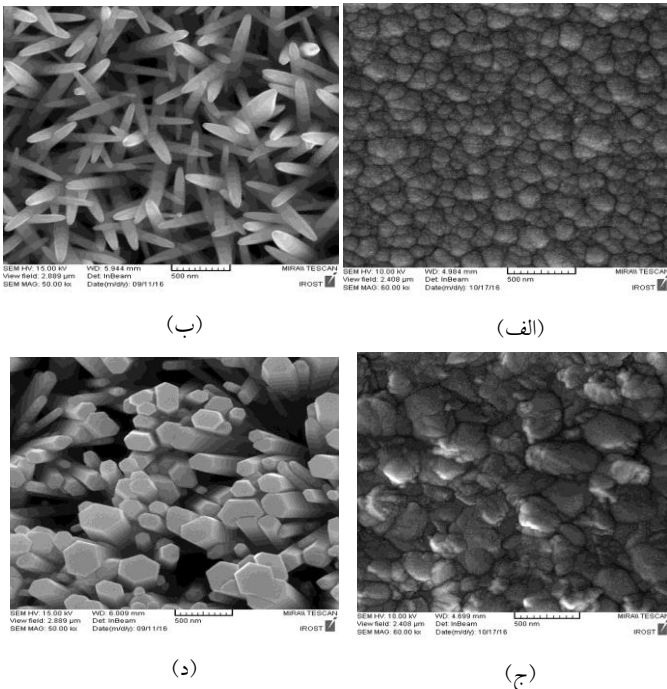
روش ساخت

رشد میله‌های اکسیدروی به روش هیدروترمال بر دو زیرلایه شیشه با پوشش رسانای اکسید قلع با آلایش فلئور (FTO) و پلیمر انعطاف‌پذیر پلی‌اتیلن‌ترفتالات (PET) با پوشش رسانای اکسید قلع با آلایش ایندیوم (ITO) انجام می‌شود. پس از تمیز کردن زیرلایه، ابتدا سطح آن با لایه نازک اکسیدروی به ضخامت تقریبی ۲۰۰ nm به روش کندوپاش پوشش داده می‌شود. لایه نشانی در پژوهشگاه مواد و انرژی انجام شده است. این لایه هسته های اولیه جهت رشد میله‌ها را بر زیرلایه ایجاد می‌کند. رشد هیدروترمال در محفظه پیرکس با درپوش تفلون در دمای ۹۵ درجه به مدت ۶ ساعت انجام می‌شود. محلول واکنش، ترکیب آبی زینک نیترات هگزاهیدرات و هگزامتیلن تترامین است که با نسبت مولی یکسان ترکیب و به مدت ۲۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی همزده می‌شود. رشد نانومیله‌ها در پژوهشگاه مواد پیشرفته و انرژی‌های نو سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران انجام شده است.

ریخت شناسی ساختارها بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM; Mira2 TESCAN)، ساختار بلوری به روش پراش پرتو ایکس (XRD; X'Pert Pro MPD) ارزیابی و طیف نورتابی در دمای اتاق بوسیله طیف سنج فلئورسانس (Cary Eclipse) با برانگیختگی ۳۵۰ nm اندازه گیری شده است.

نتایج و بحث

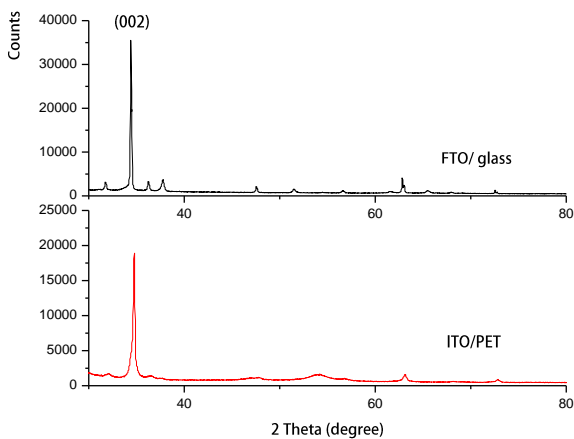
همانطور که می‌دانیم خواص زیرلایه نظیر زبری، ساختار بلوری (عدم تطابق شبکه) و ضریب انبساط حرارتی عوامل موثر بر هسته‌بندی و رشد نانو ساختارها می‌باشند. بواسطه عدم تطابق شبکه تراگونال لایه رسانای دی‌اکسید قلع (SnO_2) با ساختار هگزاگونال اکسیدروی رشد مستقیم آرایه منظمی از نانومیله‌های جهت یافته این ماده بر زیرلایه‌هایی با این پوشش امکانپذیر نمی‌باشد. به این دلیل از لایه نازک اکسیدروی به عنوان دانه اولیه رشد استفاده



شکل ۱: تصاویر FESEM از سطح (الف) لایه نازک اکسیدروی بر زیرلایه شیشه، (ب) نانومیله‌های رشد یافته بر آن، (ج) لایه فوق بر زیرلایه پلیمر و (د) میله‌های رشد یافته بر آن. لایه نشانی و رشد نانومیله‌ها بر دو زیرلایه در شرایط کاملاً یکسان و همزمان انجام شده است. خط مقیاس در تصاویر برابر ۵۰۰ نانومتر می‌باشد.

شکل ۱ تصاویر FESEM سطح لایه فوق بر دو زیرلایه سخت (۱). (الف) و انعطاف‌پذیر (۱. ج) و میله‌های رشد یافته بر آنها (۱. ب) و (۱. د) را نشان می‌دهد. همانطور که در تصاویر مشاهده می‌شود زیرلایه تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر ریخت‌شناسی دانه‌های اولیه و میله‌های رشد یافته بر آنها دارد. نمودار توزیع اندازه دانه لایه اکسیدروی بر شیشه و قطر میله‌های رشد یافته بر آن در شکل ۲ ارائه شده است. طبق تصاویر FESEM میانگین اندازه دانه‌های رشد یافته بر دو زیرلایه شیشه و پلیمر به ترتیب تقریباً برابر ۱۰۹ و ۲۰۷ نانومتر می‌باشد. میانگین قطر میله‌های رشد یافته بر دو زیرلایه شیشه و پلیمر نیز به ترتیب تقریباً برابر ۱۱۲ و ۲۰۴ نانومتر است که

معمولاً پهن شدن پیک در طیف XRD به کاهش اندازه و افزایش نقائص نسبت داده می‌شود. با توجه به مقادیر میانگین اندازه قطر میله‌ها پهن شدگی بیانگر کاهش کیفیت بلوری میله‌های رشد یافته بر زیرلایه پلیمر است.



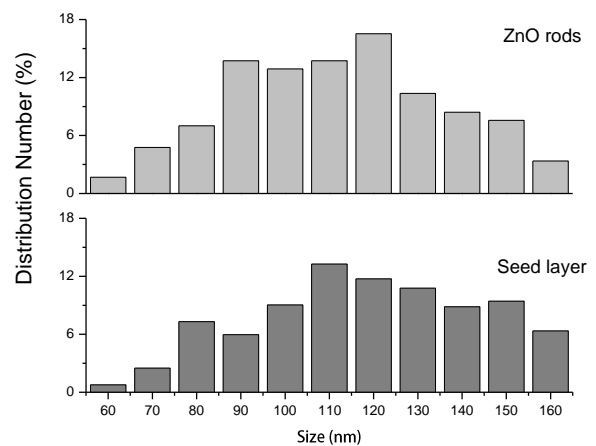
شکل ۳: نمودار XRD میله‌های اکسیدروی که به روش هیدروترمال بر دو زیرلایه سخت (شیشه) و انعطاف‌پذیر (PET) رشد داده شده است.

شکل ۴ نمودار نورتایی میله‌های رشد یافته بر دو زیرلایه را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود طیف نانومیله‌های رشد یافته بر شیشه از قله‌ای تیز در طول موج تقریبی ۳۸۶ نانومتر و قله‌ای با شدت کمتر ۴۳۶ نانومتر تشکیل شده است. در مقایسه با این نمونه شدت گسیل میکرومیله‌های هگزاگونال افزایش یافته و مکان قله به طول موج ۳۹۳ نانومتر جابجا شده است. قله مشاهده شده در ۴۳۶ نانومتر به صورت پله در طیف مشاهده می‌شود که حاصل همپوشانی گسیل لبه نوار و گسیل ناشی از نقائص می‌باشد. کاهش انرژی گسیل لبه نوار از مقدار ۳/۲۱ eV به ۳/۱۵ الکترون ولت را می‌توان به وجود ترازهایی در لبه نوار رسانش میکرومیله‌های رشد یافته بر پلیمر نسبت داد که به پهن‌شدگی قله (۰۰۲) در طیف XRD منجر شده‌اند.

جدول ۱: اطلاعات استخراج شده از نمودار XRD میله‌های اکسیدروی.

زیرلایه	2θ (°)	FWHM	a (Å)	c (Å)	c/a
شیشه	۳۴/۴۰۵	۰/۱۲۸	۳/۲۵۰۶	۵/۲۰۸۰	۱/۶۰۲
پلیمر	۳۴/۷۰۴	۰/۱۵۴	۳/۲۳۶۷	۵/۱۸۶۱	۱/۶۰۲

به خوبی برابری اندازه دانه اولیه و میله‌های رشد یافته را تایید می‌کند. همچنین مقایسه تصویر نشان می‌دهد که در شرایط کاملاً مشابه رشد میکرومیله‌های اکسیدروی با مقطع هگزاگونال بر زیرلایه انعطاف‌پذیر و رشد نانومیله‌هایی با مقطع دایره‌ای بر زیرلایه شیشه مشاهده می‌شود که نشانی از تفاوت مورفولوژی دانه‌های اولیه است.



شکل ۲: نمودار توزیع اندازه دانه‌های اکسیدروی و میله‌های رشد یافته بر زیرلایه شیشه.

نمودارهای پراش پرتو ایکس میله‌های اکسید روی (شکل ۳) رشد جهت یافته میله‌ها در جهت [۰۰۲] و ساختار بلوری هگزاگونال آنها را تایید می‌کند. موقعیت قله متناظر با صفحه (۰۰۲)، پهنای کامل در نیم شدت^۱ (FWHM)، مقادیر ثابت شبکه و نسبت c/a در جدول ۱ گزارش شده‌اند. مقایسه مقادیر ارائه شده در جدول با مقادیر موجود در کارت‌های استاندارد، بیانگر آنستکه در نمونه رشد یافته بر شیشه مکان پیک (۰۰۲) از مقدار ۳۴/۴۲۰° (کارت ۰۰۵-۹۹۹۹-۹۸) به ۳۴/۴۰۵° جابجا شده است. این در حالی است که در نمونه رشد یافته بر پلیمر مکان قله فوق از مقدار ۳۴/۶۷° (کارت ۰۱-۰۷۵-۱۵۲۶) به ۳۴/۷۰۴° افزایش داشته است. همچنین همانگونه که در جدول ۱ نیز مشاهده می‌شود استفاده از پلیمر با افزایش FWHM قله فوق همراه می‌باشد.

^۱ Full- width at half maximum

نتیجه گیری

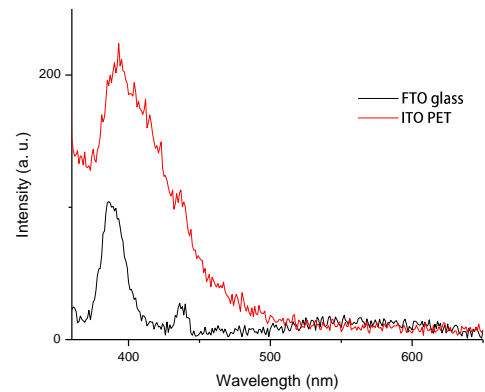
پژوهش انجام شده تاثیر قابل ملاحظه جنس زیرلایه را بر ریخت‌شناسی دانه‌های اولیه و در نتیجه مورفولوژی، ساختار بلوری و خاصیت نورتایی ساختارهای یک بعدی اکسید روی رشد یافته بر آنها نشان می‌دهد. نتایج برابری تقریبی قطر دانه اولیه و میله‌های رشد یافته بر آن را تایید می‌کند. اندازه دانه‌های اولیه و در نتیجه میله‌های رشد یافته بر زیرلایه پلیمر با پوشش ITO تقریباً دو برابر زیرلایه شیشه با پوشش FTO می‌باشد. بررسی ساختار بلوری و نورتایی وجود نقائص بلوری را در میله‌های هگزاگونال رشد یافته بر پلیمر نشان می‌دهد.

سیاسگزاری

این پژوهش با پشتیبانی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور انجام شده است.

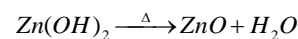
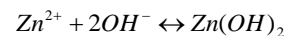
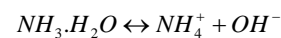
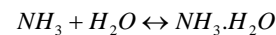
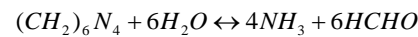
مرجع‌ها

- [۱] J. Yang, J. Lang, C. Li, L. Yang, Q. Han, Y. Zhang, D. Wang, M. Gao, and X. Liu; "Effects of substrate on morphologies and photoluminescence properties of ZnO nanorods"; *Applied Surface Science* **255** (2008) 2500-2503.
- [۲] G. C. Yi, C. Wang, and W. Park; "ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications"; *Semiconductor science and Technology* **20** (2005) S22-S34.
- [۳] J. Nayak, S. N. Sahu, and S. Nozaki; "Effect of substrate on the structure and optical properties of ZnO nanorods"; *Journal of Physics D: Applied Physics* **41** (2008) 115303 (6pp).
- [۴] S. Baruah and J. Dutta; "Effect of seeded substrate on hydrothermally grown ZnO nanorods"; *J Sol-Gel Sci Technol* **50** (2009) 456-464.
- [۵] J. Song and S. Lim; "Effect of seed layer on the growth of ZnO nanorods"; *J. Phys. Chem. C* **111**(2007) 596-600.
- [۶] Z. L. Wang; "ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology"; *Material Science and Engineering R* **64** (2009) 33-71.



شکل ۴: طیف‌های نورتایی میله‌های اکسیدروی بر دو زیرلایه.

در فرآیند هیدروترمال، رشد میله‌های اکسیدروی طی واکنش‌های زیر انجام می‌شود و کمیت‌هایی مانند غلظت محلول، دما و مدت زمان واکنش آهنگ رشد، ریخت‌شناسی و کیفیت بلوری ساختارها را کنترل می‌کنند [۶].



با توجه به شرایط کاملاً مشابه مراحل دانه‌گذاری و رشد میله‌ها، زیرلایه تنها عامل تعیین کننده تفاوت‌های موجود می‌باشد. تفاوت ضریب انبساط حرارتی شیشه و پلیمر عامل مهمی است که طی فرآیند دانه‌گذاری به روش کندوپاش بر ریخت‌شناسی لایه اثر می‌گذارد. دیگر عامل موثر در مرحله دانه‌گذاری تفاوت توزیع بار سطحی لایه رسانای شفاف FTO و ITO است. اکسید قلع ساختار بلوری تترائگونال دارد که با افزودن F^- به FTO و در صورت افزودن ناخالصی In^{3+} به ITO تبدیل می‌شود. اکسیدروی نیز ماده‌ای قطبی است. به نظر می‌رسد نحوه اتصال اتم‌های اولیه به سطح لایه رسانا عامل تعیین‌کننده رشد است. در لایه FTO اتصال Zn^{2+} با F^- و در ITO پیوند In^{3+} با O^{2-} می‌تواند عامل موثر در تفاوت‌های مشاهده شده باشند.