

## ساخت و بررسی خواص فیزیکی و مقاومت الکتریکی نانوسیم‌های اکسید روی

مهدی سودمند\*

استادیار، فیزیک، دانشگاه پیام نور

تاریخ دریافت: 1395/07/29 تاریخ پذیرش: 1395/09/14

## Fabrication and Investigation of the Physical Properties and Electrical Resistance of Zinc Oxide Nanowires

M. Soodmand\*

Assistant Professor, Physics, Payame Noor University

Received: 2016/10/20 Accepted: 2016/12/04

### Abstract

In this article, the zinc oxide nanowires synthesis into the nanoporous anodic alumina template using the two-step anodization method. The physical properties of zinc oxide nanowires investigated by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and energy dispersive X-ray spectroscopy and versus of electrical resistance with temperature by designing devices. Results show that the zinc oxide nanowires have 66 nm in diameter and 1-6  $\mu\text{m}$  in length, and according to the result of spectroscopies, hexagonal structures (wurtzite) with high purity. Also, Resistance characteristics also vary with substrate temperature and with increasing temperature, the current flowing through the zinc oxide nanowires also increases therefore decreasing resistance.

### Keywords

Zinc Oxide Nanowires, Nanoporous Template, Electrical Resistance.

### چکیده

در این مقاله، نانوسیم‌های اکسید روی درون قالب نانوحفره‌ای آلومینای آندایز شده به روش آندایز دو مرحله‌ای سنتز شدند. ویژگی‌های فیزیکی نانوسیم‌های اکسید روی با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف پراکندگی پرتو ایکس و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و همچنین تغییرات مقاومت الکتریکی با دما توسط سامانه طراحی شده، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که نانوسیم‌های اکسید روی دارای قطر 66 نانومتر و طول یک تا شش میکرومتر است و طبق طیف‌سنجی‌های انجام شده، نانوسیم‌های اکسید روی دارای ساختار شش گوشه ورتزایت با خلوص بالا هستند. همچنین مقاومت الکتریکی نانوسیم‌ها با دما تغییر می‌کند، به طوری که با افزایش دما، جریان عبوری از نانوسیم‌های اکسید روی افزایش یافته، در حالی که مقاومت الکتریکی کاهش می‌یابد.

### واژگان کلیدی

نانوسیم‌های اکسید روی، قالب نانوحفره‌ای، مقاومت الکتریکی.

## مقدمه

از دیگر کاربردهای نانوسیم‌های اکسید روی، می‌توان به خواص حسگری آنها اشاره کرد. این مواد با حساسیت بالا و به دلیل سرعت جفت شدن آهسته الکترون/حفره یکی از گزینه‌های مناسب برای تشخیص گازها به شمار می‌رود. نحوه عملکرد حسگر گازی مبتنی بر نانوسیم‌های اکسید روی بدین ترتیب است که در هنگام تماس با گازهای مختلف با توجه به نوع گاز، با جذب سطحی و واجدبی سطحی مولکول‌های گاز، تغییراتی در مقاومت یا ولتاژ الکتریکی آنها ایجاد می‌شود که با استفاده از این مکانیزم حضور گاز شناسایی می‌شود.

نانوسیم‌های اکسید روی به آسانی با روش‌های نه چندان پیچیده با خواص ویژه می‌توان تهیه کرد. یکی از روش‌های متداول برای ساخت نانوسیم‌های اکسید روی، استفاده از روش اکسیداسیون حرارتی لایه‌های نازک فلز روی است. گرین و همکاران، لایه‌های نازک اکسید روی با کیفیت بالا را با استفاده از روش فوق سنتز کردند [8]. همچنین کیم و همکاران، نانوسیم‌های اکسید روی با قطر 20 نانومتر را به روش اکسیداسیون حرارتی نانوصفحات اکسید روی بر روی بستر (111)  $\text{CaF}_2$  تهیه کردند [9]. دای و همکاران، نیز تشکیل نانوسیم‌های اکسید روی به وسیله تبخیر حرارتی پودر فلزی روی در حضور آب و دمای بالا  $1000^\circ\text{C}$  گزارش کردند [10].

روش دیگر، استفاده از قالب نانوحفره‌ای آلومینای آندایز شده است با استفاده از این روش می‌توان به ساخت نانوسیم‌های اکسید روی در مقیاس میکروسکوپی پرداخت. در این روش در مرحله اول قالبی شامل نانوحفره‌ها ساخته می‌شود و در مرحله دوم با استفاده از روش‌های مختلف این نانوحفره‌ها از مواد انتخابی، انباشت می‌گردند [11].

اولین بار در سال 1995 ماسودا و فوکودا، اعلام کردند که توانسته‌اند در دو مرحله آندیزاسیون به درصد حفره شدگی بالایی با ولتاژ آندایز 40 ولت و دمای صفر درجه سانتیگراد و  $0/3$  مولار اسید اکسالیک، دست یابند [12]. اولین مرحله آندایز آنها 160 ساعت به طول انجامیده بود. در این مرحله نظم شبکه‌ها در سطح خیلی خوب نبود ولی نظم نانوحفره‌ها، با افزایش ضخامت لایه آلومینا بهبود یافته بود.

با بررسی‌های انجام شده در میان نیمه هادی‌های مختلف که دارای شکاف باند پهن می‌باشند، اکسید روی با پهنای باند گاف پهن  $3/37\text{ eV}$ ، نقطه ذوب بالا، الکترون‌خواهی پایین، خواص مکانیکی مناسب و پایداری در محیط به عنوان یکی از بهترین مواد با کاربردهای مختلف از لحاظ اقتصادی در نظر گرفته می‌شود که دارای نرخ اشباع بالای الکترون، مقاومت تابش بالا و لومینسانس مؤثر است و از این رو می‌تواند در دستگاه‌های اپتوالکترونیک در دما و فرکانس بالا به کار رود [1-5].

همچنین انتظار می‌رود که دیوهای گسیل نوری نانوسیم‌های اکسید روی که دارای ساختار پایدار و رتزیات هستند، بتوانند بخشی از بازار آینده فناوری را به دست بیاورند. انرژی اکسایتون پیوندی بالا تا  $60\text{ meV}$  بسیار بالاتر از  $25\text{ meV}$  تا  $26\text{ meV}$  ZnSe و GaN است (جدول 1) [6]. نانوسیم‌های اکسید روی یک بعدی، باعث می‌شود که اثرات کوانتومی و نسبت سطح به حجم بالا، نقش مهمی در تعیین خواص نانوسیم‌های اکسید روی به عنوان کانالی برای جذب، گسیل و انتقال الکترون‌ها، حفره‌ها و فوتون‌ها می‌تواند به عنوان اکسایتون پایدار در گسیلنده اشعه ماورا بنفش حتی در دمای اتاق، ال‌ای دی‌های آبی یا ماورای بنفش استفاده گردد [7].

جدول 1 خواص ساختاری و فیزیکی اکسید روی توده، که می‌توان برای نانوساختارهای اکسید روی هم در نظر گرفت، را نشان می‌دهد.

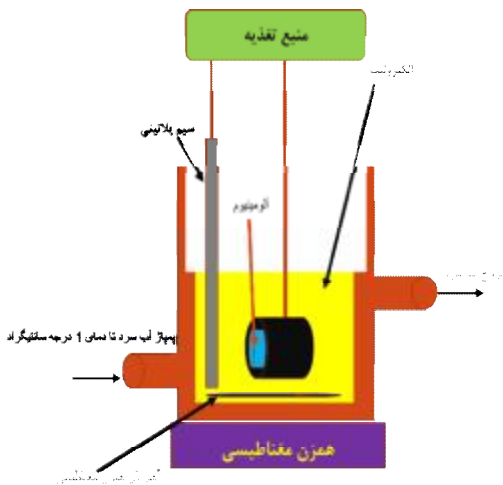
جدول 1. خواص ساختاری و فیزیکی اکسید روی

مقدار	خواص فیزیکی
$a= 0/32469$ $c= 0/52069$	ثابت‌های شبکه $\text{nm}$
5/606	چگالی $\text{g/cm}^3$
2248	نقطه ذوب $\text{k}$
8/66	ثابت دی‌الکتریک
3/37	گاف انرژی $\text{eV}$
60	انرژی پیوندی اکسایتون $\text{meV}$
0/24 الکترون	جرم مؤثر حفره

ساخت قالب نانوحفره‌ای آلومینای آندی است، زیرا با توجه به اینکه در مرحله آندایز لایه اکسید متخلخل در مقیاس نانو تشکیل می‌شود، هرگونه نقص و ناهمواری بر روی سطح مذکور، قطعاً بر کیفیت و نظم نانوحفره‌ها، اثر می‌گذارد و ممکن است سبب اختلال در فرآیند ساخت نانوسیم‌های اکسید روی شود.

بعد از انجام فرآیند پولیش، نمونه با آب دوبار تقطیر، به خوبی شستشو داده و محلول الکترولیت برای فرآیند آندایز را آماده می‌شود. سپس اسید اکسالیک با درجه خلوص 99% را تا غلظت 0/3 مولار رقیق کرده، پس از راه‌اندازی سامانه طراحی شده (شکل 1)، فرآیند آندایز در دمای یک درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت آغاز می‌شود.

در این فرآیند، ابتدا یک آندایز نرم در ولتاژ چهار ولت انجام می‌شود، سپس ولتاژ را با نرخ ثابتی، افزایش داده شده و در طی افزایش ولتاژ، جریان در ولتاژ خاصی، افزایش فوق‌العاده سریعی پیدا می‌کند و سپس کاهش می‌یابد. برای اسید اکسالیک 0/3 مولار تنها نرخ افزایش ولتاژ 0/6 ولت بر ثانیه امکان‌پذیر است، که در این صورت می‌توان، جریان را کنترل کرد.



شکل 1. شماتیکی از سامانه آندایز آلومینیوم

متناظر با ولتاژ چهار ولت آندایز ضخامت لایه سدی ایجاد شده بین چهار تا پنجاه نانومتر است.

آنها نمونه آندایز شده را تحت سونش شیمیایی با استفاده از تکنیک شوارتز پلاتر (1975) قرار دادند.

در این تکنیک از ترکیب اسید فسفریک 85% و اسید کرمیک در دمای هشتاد درجه سانتی‌گراد استفاده می‌شود. با جدا کردن اکسید تشکیل شده در مرحله اول آندایز، اثر حفره به صورت طرحی شش گوش بر روی نمونه باقی می‌ماند که می‌توان از وجود آنها و با اعمال مرحله دوم آندایز به نظم بسیار بالایی از حفره‌ها دست یافت.

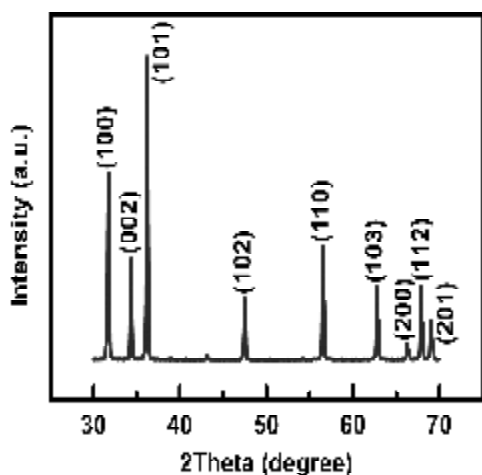
با استفاده از روش الکتروانباشت درون قالب نانوحفره‌ای، نانوسیم‌های اکسید روی با قطر چهل نانومتر با حرارت مستقیم پودر روی در اتمسفر اکسیژن مناسب تولید شدند [13].

لذا در این مقاله، ساخت نانوسیم‌های اکسید روی با استفاده از روش الکتروانباشت درون قالب نانوحفره‌ای آلومینای آندایز شده به روش آندایز دو مرحله‌ای انجام می‌شود و ویژگی‌های فیزیکی و ریخت‌شناسی را با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی، دستگاه پراکندگی پرتو ایکس و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و با استفاده از سامانه طراحی شده، تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه با دما مورد مطالعه قرار گرفت.

### فرآیند ساخت نانوسیم‌های اکسید روی با استفاده از قالب نانوحفره‌ای آلومینای آندایز شده

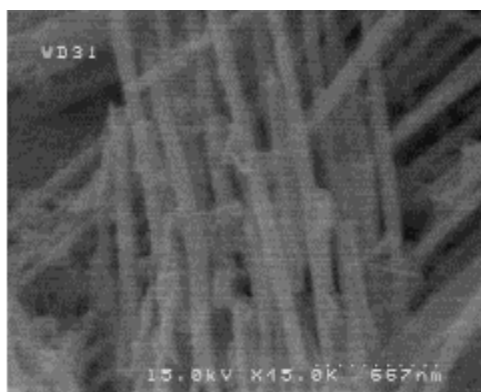
برای ساخت قالب نانوحفره‌ای آلومینای آندی، ابتدا از ورقه آلومینیوم با خلوص بالا، نمونه‌هایی دایره‌ای شکل با قطر ده میلی متر تهیه، پس از شستشو با آب دو بار تقطیر، به منظور چربی زدایی به مدت ده دقیقه در محلول استون و در دستگاه تمیزکننده فراصوت قرار داده شد. برای رفع نواقص شبکه بلوری و کاهش تنش‌های به وجود آمده از برش ورقه آلومینیوم، مرحله تابکاری حرارتی در حضور گاز آرگون انجام شد.

در مرحله بعد برای دستیابی به سطح کاملاً صاف و صیقلی نمونه‌ها فرآیند الکتروپولیش در سلول الکتروشیمیایی با محلول اتانول و اسید پرکلریک به نسبت چهار به یک، در ولتاژ ثابت بیست ولت و چگالی جریان سی میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع انجام گرفت. این مرحله یکی از مراحل مهم



شکل 2. نمودار الگوی پراش پرتو ایکس نانوسیم‌های اکسید روی

شکل 3، به منظور ریخت‌شناسی نمونه، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوسیم‌های اکسید روی را نشان می‌دهد. نانوسیم‌های اکسید روی سنتز شده درون قالب نانوحفره‌ای آلومینا دارای طول یک تا شش میکرومتر و قطر 66 نانومتر هستند.



شکل 3. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوسیم‌های اکسید روی بعد از حل کردن آلومینا با محلول NaOH

برای آنالیز عنصری دقیقتر نانوسیم‌های اکسید روی از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) استفاده گردید. در این روش، از طریق تابش پرتوی الکترون بر سطح نمونه، اشعه ایکس ساطع می‌گردد که مشخصه‌های عنصری نمونه را نشان می‌دهد. آنالیز جهت تشخیص ترکیب عناصر موجود در نمونه را در نقاط معینی از آن و یا

به علت اینکه لایه سدی عایق الکتریکی است و با این ضخامت دارای مقاومت الکتریکی بسیار بالایی است، امکان استفاده از روش الکتروانباشت متناوب برای ساختن نانوسیم‌ها وجود ندارد؛ بنابراین باید ضخامت لایه سدی را کاهش داد. نازک‌سازی لایه سدی با تکنیک کاهش پلکانی ولتاژ انجام گرفت.

حال با استفاده از نمونه آندایز شده که دارای نانوحفره‌های منظمی است، فرآیند الکتروانباشت نانوسیم‌های اکسید روی با استفاده از محلول الکترولیت که حاوی 0/5 مولار  $ZnSO_4$  و بیست درصد حجمی  $H_2O_2$  می‌باشد، آغاز می‌گردد. چگالی جریان سی میلی آمپر بر سانتی متر مربع در نظر گرفته شده و به مدت شصت دقیقه فرآیند مذکور ادامه می‌یابد.

با استفاده از نوسان‌ساز برنامه‌ریزی شده، ابتدا دوازده ولت برای ولتاژ کاهش، و شش ولت برای ولتاژ اکسایش با زمان خاموشی پنجاه میلی ثانیه به نمونه اعمال می‌شود.

از روی منحنی جریان و مقدار باری که مبادله می‌شود شکل 3 می‌توان از چگونگی انباشت اطلاع و آن را کنترل کرد. سپس نمونه‌ها را درون کوره حرارتی در دمای سیصد درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت قرار داده می‌شود.

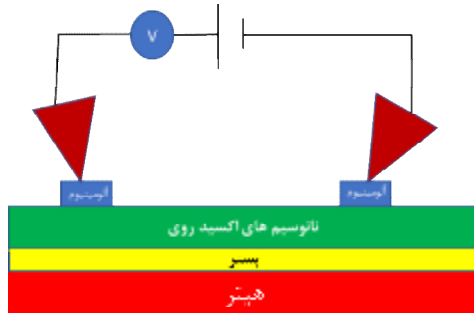
## نتایج

ساختار بلوری نانوسیم‌های اکسید روی با استفاده از پراکندگی پرتو ایکس با چشمه مس و طیف  $2\theta$  از سی تا هفتاد درجه، مورد بررسی قرار گرفت.

شکل (2) نشان می‌دهد که قله‌های تیز مطابق با صفحات (100)، (002)، (101)، (102)، (110)، (103)، (201)، (202)، (112) می‌باشد.

سلول واحد ساختار بلوری شکل گرفته، مطابق با ساختار شش گوشه (ورتزایت) خالص نانوسیم‌های اکسید روی است که با کارت استاندارد (JCPDS79-2205) مطابقت دارد.

$k_B$  ثابت بولتزمن،  $T$  دما است.



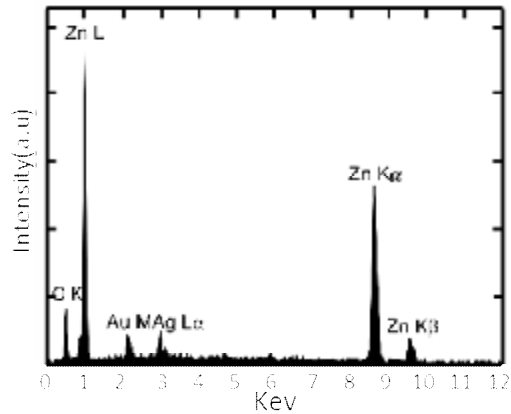
(ب)

شکل 5. الف) سامانه طراحی شده برای تست مقاومت الکتریکی نانوسیم‌های اکسید روی با دما (ب) نمودار تغییرات مقاومت الکتریکی با دما در ولتاژ بایاس ثابت ده ولت

### بحث و نتیجه‌گیری

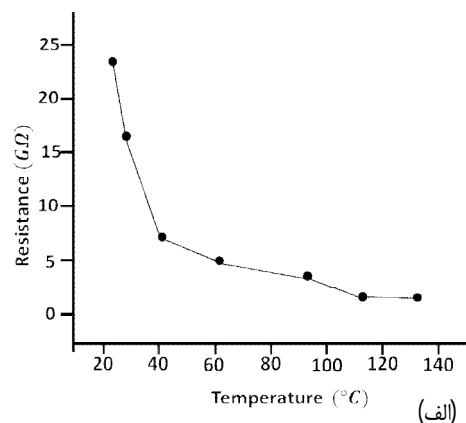
ناهمواری‌های به وجود آمده در سطح اکسید آلومینیوم در اثر اعمال ولتاژ آندایز، از مهم‌ترین عواملی است که باعث عمیق‌تر شدن حفره‌ها در سطح نمونه شدند و همچنین با افزایش زمان آندایز طول حفره‌ها افزایش یافته و نظم حفره‌ها نیز بهبود یافت که این مسئله با سونش شیمیایی نمونه آندایز شده و آندایز مجدد نمونه، باعث کاهش زمان آندایز و رسیدن به نظم بالا شد به طوری که نسبت سطح به حجم به طور قابل توجهی افزایش یافته و باعث دستیابی به قطر 66 نانومتری و طول یک تا شش میکرومتری نانوسیم‌های اکسید روی گردید. مقاومت الکتریکی نمونه در دماهای بالا، مقاومت الکتریکی نانوسیم‌ها، چهار برابر افت می‌کند و قابلیت کاربری حسگری این نانوساختار را افزایش می‌دهد.

نقشه‌ای از توزیع عناصر موجود در نمونه با توجه به سطح تصویربرداری شده، در شکل 4 نشان داده شده است که مهم‌ترین ترکیبات نمونه، روی و اکسیژن است.



شکل 4. نمودار طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس از نانوسیم‌های اکسید روی

مشخصه مقاومت الکتریکی نمونه با دمای بستر به وسیله سامانه طراحی شده مورد آنالیز قرار گرفت. مطابق شکل (5) با افزایش دما مشاهده می‌شود که جریان عبوری از نانوسیم‌های اکسید روی نیز افزایش یافته، در حالی که مقاومت الکتریکی کاهش می‌یابد. دلیل افزایش جریان به علت انرژی فعال‌سازی حرارتی است که مطابق رابطه  $I = I_0 \exp(E_a / k_B T)$  که  $E_a$  انرژی فعال‌سازی،



(الف)

## منابع

- [1] Wan Q, Li QH, Chen YJ, Wang TH, He XL, Li JP, Lin CL. Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors. *Applied Physics Letters*. 2004 May 3;84(18):3654-6.
- [2] Lee CJ, Lee TJ, Lyu SC, Zhang Y, Ruh H, Lee HJ. Field emission from well-aligned zinc oxide nanowires grown at low temperature. *Applied Physics Letters*. 2002 Nov 4;81(19):3648-50.
- [3] Yang P, Yan H, Mao S, Russo R, Johnson J, Saykally R, Morris N, Pham J, He R, Choi HJ. Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties. *Advanced Functional Materials*. 2002 May 17;12(5):323.
- [4] Soci C, Zhang A, Xiang B, Dayeh SA, Aplin DP, Park J, Bao XY, Lo YH, Wang D. ZnO nanowire UV photodetectors with high internal gain. *Nano letters*. 2007 Apr 11;7(4):1003-9.
- [5] Greene LE, Law M, Tan DH, Montano M, Goldberger J, Somorjai G, Yang P. General route to vertical ZnO nanowire arrays using textured ZnO seeds. *NANO letters*. 2005 Jul 13;5(7):1231-6.
- [6] Hwang DK, Kang SH, Lim JH, Yang EJ, Oh JY, Yang JH, Park SJ. p-ZnO/n-GaN heterostructure ZnO light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*. 2005 May 30;86(22):222101.
- [7] Demir HV, Martínez PL, Govorov A. Förster-type Resonance Energy Transfer (FRET): Applications. In *Understanding and Modeling Förster-type Resonance Energy Transfer (FRET)* 2017 (pp. 1-40). Springer Singapore.
- [8] Greene LE, Law M, Goldberger J, Kim F, Johnson JC, Zhang Y, Saykally RJ, Yang P. Low-temperature wafer-scale production of ZnO nanowire arrays. *Angewandte Chemie International Edition*. 2003 Jul 7;42(26):3031-4.
- [9] Kim TW, Kawazoe T, Yamazaki S, Ohtsu M, Sekiguchi T. Low-temperature orientation-selective growth and ultraviolet emission of single-crystal ZnO nanowires. *Applied physics letters*. 2004 Apr 26;84(17):3358-60.
- [10] Dai L, Chen XL, Wang WJ, Zhou T, Hu BQ. Growth and luminescence characterization of large-scale zinc oxide nanowires. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2003 Mar 24;15(13):2221.
- [11] Zheng M, Li G, Zhang X, Huang S, Lei Y, Zhang L. Fabrication and structural characterization of large-scale uniform SnO<sub>2</sub> nanowire array embedded in anodic alumina membrane. *Chemistry of materials*. 2001 Nov 19;13(11):3859-61.
- [12] Masuda H, Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *science*. 1995 Jun 9;268(5216):1466.
- [13] Li Y, Cheng GS, Zhang LD. Fabrication of highly ordered ZnO nanowire arrays in anodic alumina membranes. *Journal of Materials Research*. 2000 Nov 1;15(11):2305-8.