

Abstract

Research concerning one-dimensional nanomaterials has grown tremendously ever since carbon nanotubes were discovered by Iijima (1991), silicon nanowires were grown by Lieber's group (1998), and ZnO nanowires and nanobelts were found by Wang's group from Georgia Tech (Pan *et al.*, 2001). Such researches on one-dimensional structures have been one of the most important branches of science during recent decades. We can now observe the impact of these studies on the technology of one-dimensional materials and also the advanced prospect of developing new technologies.

Based on this motivation, this thesis attempts to investigate some unknown properties of ZnO nanostructures as one of the most attractive materials in this decade. The aim of this work is to study the morphology, structure, and optical properties of undoped and Mg-, Al-, In-, S-, and Sn-doped ZnO nanostructures by means of various characterization tools. These include the field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive X-ray (EDX) analysis, field emission Auger electron spectroscopy (AES), transmission electron microscopy (TEM) and select area electron diffraction (SAED), photoluminescence spectroscopy, and Raman spectroscopy. In addition, field emission study is carried out on Mg-doped ZnO nanowires.

Morphological and optical studies on the undoped ZnO nanowires grown on Si(100) and Si(111) substrates in a conventional and modified thermal evaporation set-up were carried out. The results showed that a better crystalline quality of ZnO nanowires can be achieved if it was grown in the modified set-up. In addition, size effects on optical properties of nanowires were investigated.

Mg-doped ZnO nanowires were also grown in the conventional and modified thermal evaporation set-up. In the first method, $Zn_xMg_{1-x}O$ nanowires were grown in the conventional thermal evaporation set-up using sintered $Zn_xMg_{1-x}O$ powder. In the second step, $Zn_xMg_{1-x}O$ nanowires were grown in the modified thermal evaporation set-up. Furthermore, effect of gold catalyst on growth process of $Zn_xMg_{1-x}O$ nanowires was studied. In this step, band-gap engineering of ZnO nanowires was possible due to Mg-doping. It was observed that gold catalyst played a significant role in the growth process of $Zn_xMg_{1-x}O$ nanowires. In addition the optical properties of $Zn_xMg_{1-x}O$ nanowires, field emission characteristic of $Zn_xMg_{1-x}O$ nanowires that were grown in the modified set-up were investigated.

The other element that was used as doping material in ZnO nanowires was Al. Ultra thin film AlN was used as a source material of Al-doped ZnO nanowires. Characterizations indicated that Al has diffused from AlN thin film into ZnO nanowires.

Further study on the self-catalytic role of In during growth of ZnO nanowires is also described in this thesis. EDX and AES measurements indicated that the grown nanowires were heterostructure of ZnO and ZnInO. Analyses of the early growth process have revealed that indium may play a self-catalytic role. Therefore, the vapor-liquid-solid (VLS) mechanism was likely to be responsible for growth of ZnO/ZnInO nanowires.

The final work report in this thesis is on the comparative studies between the optical properties of anionic and cationic doping in ZnO nanobelts. Sulfur as a cation and tin as anion can be doped into ZnO nanostructures. The results have shown significant different in optical properties for the two types of nanobelts. The PL spectrum of the S-doped ZnO nanobelts showed a broad visible emission with no detectable ultraviolet (UV) peak, while

the PL spectrum for the Sn-doped sample showed two emission bands: UV emission band and green emission bands with a weaker peak. A weak peak in the UV region appeared after annealing the S-doped ZnO nanobelts in air ambient. Further, bonding vibrational modes of S-doped ZnO nanobelts were studied by Raman spectroscopy. It was shown in this study that there was a significant difference in the behavior of S-doped ZnO nanobelts in comparison with undoped ZnO nanobelts.

Abstrakt

Penyelidikan tentang bahan nano satu dimensi semakin berkembang pesat selepas penerokaan mengenai tiub karbon nano oleh Iijima (1991), penciptaan wayar silicon nano oleh kumpulan Lieber (1998) dan penemuan wayar nano dan *nanobelt* ZnO oleh kumpulan Wang dari Georgia Tech (Pan et al., 2001). Kajian mengenai struktur satu dimensi telah menjadi salah satu cabang sains yang penting semenjak beberapa dekad yang lalu. Pada masa ini kita boleh meneliti kesan kajian ini terhadap teknologi bahan nano satu dimensi dan juga prospek yg lebih maju dalam pembangunan teknologi baharu.

Berdasarkan motivasi tersebut, tesis ini dihasilkan bertujuan untuk mengkaji sifat struktur nano ZnO yang belum diketahui memandangkan ia merupakan bahan yang begitu menarik minat pengkaji pada dekad ini. Tujuan kajian ini dijalankan adalah untuk mempelajari morfologi, struktur dan ciri-ciri optik bahan ZnO berstruktur nano yang tidak didopkan dan yang didopkan dengan Mg, Al, In, S, serta Sn menggunakan pelbagai peralatan untuk pencirian. Antaranya ialah mikroskop medan pemancar imbasan elektron (FESEM), analisis sinar-X penyebaran tenaga (EDX), mikroskop medan pemancar elektron Auger (AES), mikroskop elektron transmisi (TEM) dan pembelauan elektron kawasan pilihan (SAED), spektroskopi fotoluminesen dan spektroskopi Raman. Selain itu, kajian medan pemancar juga dijalankan ke atas bahan nano wayar ZnO yang didopkan dengan Mg.

Penelitian dilakukan terhadap ciri morfologi dan optikal wayar nano ZnO tanpa dop di atas substrat Si (100) dan Si (111) menggunakan penyediaan penguapan haba konvensional dan yang diubahsuai. Hasil keputusan menunjukkan kualiti struktur hablur

ZnO yang lebih baik boleh dicapai jika dihasilkan menggunakan penyediaan yang telah diubahsuai. Disamping itu, pengaruh saiz terhadap ciri optikal wayar nano juga turut dikaji.

ZnO wayar nano yang didop dengan Mg juga dihasilkan menggunakan penyediaan penguwapan haba konvensional dan yang telah diubahsuai. Untuk kaedah pertama, wayar nano $Zn_xMg_{1-x}O$ telah dihasilkan melalui penyediaan penguwapan haba konvensional menggunakan serbuk $Zn_xMg_{1-x}O$ yg telah dikeringkan. Manakala bagi kaedah kedua, wayar nano $Zn_xMg_{1-x}O$ dihasilkan melalui penyediaan penguwapan haba yang telah diubahsuai. Di samping itu, pengaruh pemangkin emas juga dikaji ketika penghasilan $Zn_xMg_{1-x}O$. Bagi langkah ini, pembaikan beza jalur dapat dilakukan akibat pengedapan Mg. Hasil penelitian menunjukkan pemangkin emas memainkan peranan penting dalam penghasilan wayar nano $Zn_xMg_{1-x}O$. Selain itu, ciri optik wayar nano $Zn_xMg_{1-x}O$, sifat medan pemancar wayar nano $Zn_xMg_{1-x}O$ yang dihasilkan melalui penyediaan yang telah diubahsuai juga turut dikaji.

Salah satu elemen lain yang juga digunakan sebagai bahan dop untuk wayar nano ZnO ialah Al. Filem AlN yang sangat nipis digunakan sebagai bahan sumber untuk wayar nano ZnO yang didopkan dengan Al. Pencirian menunjukkan bahawa Al dari filem nipis AlN telah diserap ke dalam wayar nano ZnO.

Tesis ini juga meliputi kajian yang lebih mendalam mengenai peranan mangkin sendiri In semasa penghasilan wayar nano ZnO. Keputusan EDX dan AES menunjukkan bahawa wayar nano ZnO dan ZnInO yang dihasilkan mempunyai struktur hetero. Analisis awal menunjukkan bahawa indium berkemungkinan memainkan peranan sebagai mangkin

kendiri. Disebabkan hal sedemikian, mekanisma wap-cecair-pepejal atau *vapor-liquid-solid* (VLS) dipercayai bertanggungjawab ke atas penghasilan wayar nano ZnO/ZnInO.

Bahagian terakhir kajian ini adalah berkenaan perbandingan antara ciri optik ZnO *nanobelt* yang didop oleh anion dan kation. Sulfur sebagai kation dan timah sebagai anion telah didopkan ke dalam struktur nano ZnO. Hasil kajian telah menunjukkan bahawa terdapat perbezaan yang ketara pada ciri-ciri optik bagi kedua-dua jenis *nanobelt tersebut*. Spektra fotoluminesen bagi *nanobelt* ZnO yang didopkan dengan S menunjukkan pancaran boleh nampak yang lebar tanpa puncak ultraviolet (UV). Manakala sampel yang didopkan dengan Sn menunjukkan dua jalur pancaran: jalur pancaran UV bersama jalur pancaran hijau yang lebih rendah. Puncak yang rendah pada kawasan UV muncul setelah *nanobelt* ZnO yang didop S dipanaskan di dalam udara sekeliling. Seterusnya mod getaran ikatan bagi *nanobelt* ZnO yang didop dengan S dikaji menggunakan spektroskopi Raman. Kajian tersebut telah menunjukkan keputusan bahawa terdapat perbezaan perlakuan yang jelas jika dibandingkan *nanobelt* ZnO yang telah didopkan dengan S dan yang tidak didopkan.