

صلى الله عليه وسلم



دانشگاه شاهرود

دانشکده فیزیک

گروه نانوفیزیک

رشد و بررسی خواص نانوساختار اکسید سریم آلایش یافته با

کلسیم

مریم محمدی

اساتید راهنما:

دکتر مرتضی ایزدی فرد

دکتر محمد ابراهیم قاضی

پایان نامه کارشناسی ++ ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

خرداد ماه ۱۳۹۴

تقدیم به

فرزانه پدرم که عالمانه به من آموخت چگونه در عرصه زندگی ایستادگی را تجربه کنم

مادرم، دریای بی‌کران فداکاری و عشق که وجودم برایش همه رنج بود و وجودش برایم همه مهر

و

به همسرم، پناه محنتی ام و امید بودنم

## تقدیر و شکر

سپاس خدای را که سخوران، در ستودن او بماند و شمارندگان، شمردن نعمت های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن

توانند. و سلام و دورد بر محمد و خاندان پاک او، طاهران معصوم، هم آمان که وجودمان و امدار وجودشان است. بدون شک جایگاه و

مترت معلم، اجل از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی شائبه ی او، با زبان قاصر و دست ناتوان چغیری بنگاریم اما

از آنجایی که تجلیل از معلم، سپاس از انسانیت که هدف و غایت آفرینش را تأمین می سازد بر حسب وظیفه و از باب ”من

لم یشکر المنعم من المخلوقین لم یشکر الله عز و جل: ” از اساتید صبور و شایسته ام جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد و جناب

آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از بیچ کلمی در این عرصه بر من دریغ نمودند و زحمت

راهنمایی این پایان نامه را بر عهده گرفتند؛ کمال شکر و قدردانی را دارم باشد که این خردترین بخشی از زحمات آمان را سپاس گوید.

## تعهد نامه

اینجانب **مریم محمدی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **نانوفیزیک** دانشکده **فیزیک** دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه: **رشد و بررسی خواص نانوساختار اکسید سریم آلایش یافته با کلسیم** تحت راهنمایی **دکتر مرتضی ایزدی فرد** و **دکتر محمد ابراهیم قاضی** متعهد می شوم .

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافتهای آنها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

امضای دانشجو

تاریخ

### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است ) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.



## چکیده

در این پایان نامه ابتدا لایه های نازک اکسید سریم ( $\text{CeO}_2$ ) خالص و آلاینش یافته با کلسیم به روش سل-ژل چرخشی و غوطه وری تهیه شدند. سپس تأثیر روش انباشت، فرآیند خشک سازی، نوع زیرلایه، عملیات بازپخت و آلاینش کلسیم بر روی خواص ساختاری و اپتیکی نمونه ها مورد بررسی قرار گرفت. برای مشخصه یابی ساختاری نمونه ها از اندازه گیری طیف پراش پرتو ایکس (XRD) و تصاویر FESEM از سطح نمونه ها و برای بررسی خواص اپتیکی از اندازه گیری های طیف عبور و بازتاب در محدوده طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ نانومتر استفاده شد. نتایج این مطالعات نشان داد نمونه های تهیه شده به روش سل ژل چرخشی دارای ضخامت کمتر و سطح یکنواخت تری نسبت به نمونه های رشد یافته به روش غوطه وری می باشند. در بررسی تأثیر دمای خشک سازی (در محدوده دمایی  $80^\circ\text{C}$ ،  $100^\circ\text{C}$  و  $150^\circ\text{C}$ ) مشخص شد تغییر دمای خشک سازی تأثیری بر میزان بلورینگی نمونه ها ندارد. همچنین لایه های خشک سازی شده در دمای  $100^\circ\text{C}$  از شفافیت بیشتری برخوردارند. تغییر روش خشک سازی و انجام آن در دو مرحله (ابتدا ۱۰ دقیقه در دمای  $100^\circ\text{C}$  و سپس ۱۰ دقیقه در دمای  $250^\circ\text{C}$ ) منجر به تشکیل ساختار بلوری فلئوریتی  $\text{CeO}_2$  گردید. در بررسی اثر نوع زیرلایه، نتایج به دست آمده حاکی از آن بود که نمونه های رشد یافته بر روی زیرلایه شیشه ای دارای ضخامت کمتری نسبت به نمونه های رشد یافته بر روی زیرلایه کوارتز هستند. اندازه گیری های XRD نشان دادند که انجام عملیات بازپخت و افزایش دمای آن در محدوده دمایی انتخاب شده ( $300^\circ\text{C}$ ،  $400^\circ\text{C}$  و  $500^\circ\text{C}$ ) باعث بهبود بلورینگی نمونه ها می شود. همچنین انجام عملیات بازپخت بازتاب از سطح نمونه ها را افزایش داده و موجب کاهش گاف نواری گردید. نتایج این بررسی ها نشان داد که نمونه های آلاینش یافته با کلسیم (بازپخت شده در دمای  $500^\circ\text{C}$ ) نیز دارای ساختار بلوری فلئوریتی بوده و افزایش میزان غلظت ناخالصی موجب افزایش گاف نواری می شود.

کلمات کلیدی: لایه های نازک، اکسید سریم، سل ژل، آلاینش، کلسیم.

## مقالات مستخرج از این پایان نامه

۱- محمدی مریم، ایزدی فرد مرتضی، قاضی محمد ابراهیم، (۱۳۹۳)، "تاثیر عملیات بازپخت بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک  $CeO_2$  تهیه شده به روش سل ژل چرخشی" همایش ملی پژوهش های کاربردی در ریاضی و فیزیک، ۲ بهمن ماه، (دانشگاه تهران).

۲- محمدی مریم، ایزدی فرد مرتضی، قاضی محمد ابراهیم، (۱۳۹۳)، "تاثیر فرآیند خشک سازی بر خواص اپتیکی و ساختاری لایه های نازک  $CeO_2$  تهیه شده به روش سل ژل" کنفرانس ملی ماده چگال، ۸ و ۹ بهمن ماه، (دانشگاه صنعتی اصفهان).



## فهرست مطالب

فصل اول مفاهیم اصلی و مروری بر مقالات	صفحه.....
مقدمه.....	۲
۱-۱ لایه های نازک	۲.....
۱-۱-۱ ویژگی های لایه های نازک	۲.....
۱-۱-۲ لایه های نازک نیمرسانا.....	۳
۱-۱-۳ فرآیند رشد لایه های نازک	۵.....
۱-۱-۴ روش های رشد لایه های نازک	۵.....
۲-۱ سریم و ترکیبات آن	۷.....
۳-۱ معرفی $CeO_2$ و خواص فیزیکی آن	۷.....
۱-۳-۱ نقایص ساختار بلوری $CeO_2$	۹.....
۲-۳-۱ رفتار الکتریکی $CeO_2$	۱۰.....
۴-۱ خواص لایه های نازک $CeO_2$ و کاربردهای آن	۱۱.....
۵-۱ مروری بر مقالات	۱۱.....
۱-۵-۱ اثر روش لایه نشانی بر خواص اپتیکی و ساختاری لایه های نازک $CeO_2$	۱۱.....
۲-۵-۱ خواص اپتیکی و ساختاری لایه های نازک اکسیدسریم	۱۴.....
۳-۵-۱ نانوذرات $CeO_2$ آرایش یافته	۱۹.....

## فصل دوم: مراحل آزمایشگاهی رشد لایه های نازک $CeO_2$

- ۲۶.....مقدمه
- ۲۷.....۱-۲ روش سل-ژل
- ۲۸.....۱-۱-۲ مراحل فرآیند سل ژل
- ۲۹.....۱-۱-۲-۱ ژلاسیون
- ۳۰.....۲-۱-۱-۲ ماندگی سل
- ۳۱.....۲-۱-۲ تکنیک های لایه نشانی در روش سل-ژل
- ۳۱.....۱-۲-۱-۲ روش لایه نشانی غوطه وری
- ۳۲.....۲-۲-۱-۲ روش لایه نشانی چرخشی
- ۳۳.....۳-۱-۲ عوامل مؤثر بر کیفیت لایه
- ۳۳.....۱-۳-۱-۲ سطح زیرلایه
- ۳۴.....۲-۳-۱-۲ خشک سازی
- ۳۴.....۳-۳-۱-۲ عملیات بازپخت
- ۳۴.....۲-۲ مراحل آزمایشگاهی رشد لایه های نازک  $CeO_2$  خالص و آلایش یافته
- ۱-۲-۲ تهیه محلول اولیه برای لایه نشانی اکسید سربوم خالص و آلایش یافته با کلسیم.....۳۵
- ۲-۲-۲ آماده سازی زیرلایه و عملیات لایه نشانی .....۳۵

## فصل سوم : روش های مشخصه یابی لایه های نازک

- ۳۸.....مقدمه.....
- ۳۸..... ۱-۳ مشخصه یابی خواص ساختاری.....
- ۳۸..... ۱-۱-۳ پراش پرتو X (XRD).....
- ۴۱..... ۲-۱-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM).....
- ۴۳..... ۲-۳ خواص اپتیکی.....
- ۴۳..... ۱-۱-۳ طیف عبور اپتیکی.....
- ۴۳..... ۱-۲-۳ ضریب جذب.....
- ۴۴..... ۲-۲-۳ گاف نواری.....
- ۴۴..... ۳-۲-۳ ثوابت اپتیکی.....
- ۴۵..... ۴-۲-۳ تخمین ضخامت.....

## فصل چهارم: بحث و بررسی نتایج مشخصه یابی نمونه ها

- ۴۹.....مقدمه.....
- ۱-۴ بررسی تأثیر روش انباشت بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  تهیه شده به روش سل ژل.....
- ۵۰.....
- ۵۱..... ۱-۱-۴ خواص ساختاری نمونه ها.....
- ۵۱..... ۱-۱-۱-۴ نتایج اندازه گیری طیف پراش پرتو X (XRD).....

- ۴-۱-۱-۲ مورفولوژی سطح لایه ها ..... ۵۱
- ۴-۱-۲ خواص اپتیکی ..... ۵۲
- ۴-۱-۲-۱ طیف عبور نمونه ها ..... ۵۲
- ۴-۱-۲-۲ ضریب جذب ..... ۵۳
- ۴-۱-۲-۳ گاف نواری لایه ها ..... ۵۴
- ۴-۱-۲-۴ ضریب شکست و ضریب خاموشی ..... ۵۵
- ۴-۲ اثر دمای خشک سازی بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک  $CeO_2$
- تهیه شده به روش سل ژل چرخشی ..... ۵۷
- ۴-۲-۱ خواص ساختاری نمونه ها ..... ۵۷
- ۴-۱-۲-۱ نتایج اندازه گیری طیف پراش پرتو  $X(XRD)$  ..... ۵۷
- ۴-۲-۲ خواص اپتیکی ..... ۵۸
- ۴-۱-۲-۲ طیف عبور نمونه ها ..... ۵۸
- ۴-۲-۲-۲ ضریب جذب نمونه ها ..... ۵۹
- ۴-۲-۲-۳ گاف نواری نمونه ها ..... ۶۰
- ۴-۲-۲-۴ ضریب شکست و ضریب خاموشی لایه ها ..... ۶۲
- ۴-۳ تاثیر فرآیند خشک سازی بر روی خواص ساختاری و خواص اپتیکی لایه های نازک
- $CeO_2$  خالص تهیه شده به روش سل-ژل چرخشی ..... ۶۳
- ۴-۳-۱ خواص ساختاری ..... ۶۴

۶۴ ..... (X (XRD طیف پراش پرتو X) ۱-۱-۳-۴

۶۵ ..... FESEM از سطح نمونه ها ۲-۱-۳-۴

۶۶..... خواص اپتیکی نمونه ها ۲-۳-۴

۶۶..... طیف عبور ۱-۲-۳-۴

۶۷ ..... ضریب جذب ۲-۲-۳-۴

۶۸ ..... گاف نواری لایه ها ۳-۲-۳-۴

۶۸ ..... ضرایب شکست و خاموشی ۴-۲-۳-۴

۴-۴ تأثیر نوع زیرلایه بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک  $CeO_2$  تهیه شده به

روش سل ژل چرخشی ۷۰

۷۰ ..... خواص ساختاری ۱-۴-۴

۷۰ ..... طیف های XRD نمونه ها ۱-۱-۴-۴

۷۱ ..... خواص اپتیکی ۲-۴-۴

۷۱ ..... طیف عبور لایه ها ۱-۲-۴-۴

۷۱ ..... ضریب جذب نمونه ها ۲-۲-۴-۴

۷۲ ..... گاف نواری نمونه ها ۳-۲-۴-۴

۷۳ ..... ضرایب شکست و ضریب خاموشی ۴-۲-۴-۴

۵-۴ بررسی اثر بازپخت بر خواص ساختاری و خواص اپتیکی لایه های نازک  $CeO_2$  خالص

تهیه شده به روش سل-ژل ۷۵

- ۷۵-۴-۱ مطالعه خواص ساختاری لایه ها ..... ۷۵
- ۷۵-۴-۱-۲ طیف های پراش پرتو X (XRD) ..... ۷۵
- ۷۷-۴-۱-۲ مورفولوژی سطح ..... ۷۷
- ۷۹-۴-۲ بررسی خواص اپتیکی ..... ۷۹
- ۷۹-۴-۱-۲ طیف های عبور و بازتاب نمونه ها ..... ۷۹
- ۸۰-۴-۲-۲ ضریب جذب ..... ۸۰
- ۸۲-۴-۲-۳ گاف نواری لایه ها ..... ۸۲
- ۸۳-۴-۲-۴ ضریب شکست و ضریب خاموشی ..... ۸۳
- ۶-۴ بررسی تأثیر آرایش کلسیم بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک  $CeO_2$
- ۸۷-۴-۱-۶ رشد یافته به روش سل ژل چرخشی ..... ۸۷
- ۸۷-۴-۱-۶ خواص ساختاری ..... ۸۷
- ۸۷-۴-۱-۱-۶ طیف پراش پرتو X نمونه ها ..... ۸۷
- ۸۸-۴-۲-۶ بررسی خواص اپتیکی ..... ۸۸
- ۸۸-۴-۱-۲-۶ طیف عبور نمونه ها ..... ۸۸
- ۸۸-۴-۲-۲-۶ ضریب جذب نمونه ها ..... ۸۸
- ۸۹-۴-۲-۳-۶ گاف نواری ..... ۸۹
- ۹۰-۴-۲-۴-۶ ضریب شکست و ضریب خاموشی ..... ۹۰
- ۹۲-۴-۷ تأثیر ناخالصی کلسیم بر لایه های نازک  $CeO_2$  بازپخت شده در دمای  $500^\circ C$  ..... ۹۲

۹۲	..... خواص ساختاری ۱-۷-۴
۹۲	..... طیف های XRD نمونه ها ۱-۱-۷-۴
۹۵	..... مورفولوژی سطح نمونه ها ۲-۱-۷-۴
۹۷	..... بررسی خواص اپتیکی نمونه ها ۲-۷-۴
۹۷	..... طیف های عبور و بازتاب نمونه ها ۱-۲-۷-۴
۹۸	..... ضریب جذب نمونه ها ۲-۲-۷-۴
۹۹	..... گاف نواری نمونه ها ۳-۲-۷-۴
۱۰۰	..... ضریب شکست و ضریب خاموشی ۴-۲-۷-۴
۱۰۱	..... نتیجه گیری
۱۰۵	..... پیشنهادات
۱۰۶	..... منابع

## فهرست شکل ها

## صفحه

- شکل ۱-۱: یک طرح شماتیک برای نمایش الف) گاف نواری مستقیم و ب) غیرمستقیم. ۴.....
- شکل ۲-۱: طرح شماتیکی از جابجایی برشتین ماوس. ۵.....
- شکل ۳-۱: روش های رشد لایه های نازک الف) شیمیایی ب) فیزیکی. ۶.....
- شکل ۴-۱: ساختار فلئوریتی  $CeO_2$  (دو سلول واحد) [۷]. ۹.....
- شکل ۵-۱: طرحی از بی نظمی فرنکل [۷]. ۱۰.....
- شکل ۶-۱: طیف XRD نمونه  $CeO_2$  تهیه شده بر روی زیرلایه کوارتز در دمای بازپخت  $450^\circ C$  [۱۲]. ۱۴.....
- شکل ۷-۱: تصویر SEM ثبت شده از سطح نمونه  $CeO_2$  با ساختار بلوری [۱۲]. ۱۵.....
- شکل ۸-۱: طیف عبور نمونه های  $CeO_2$  تهیه شده بر روی زیرلایه کوارتز [۱۲]. ۱۵.....
- شکل ۹-۱: منحنی ضرایب شکست و خاموشی بر حسب طول موج [۱۲]. ۱۶.....
- شکل ۱۰-۱: منحنی تعیین گاف نواری مستقیم برای نمونه بازپخت شده در دمای  $450^\circ C$  [۱۲]. ۱۶.....
- شکل ۱۱-۱: طیف پراش پرتو X لایه های نازک  $CeO_2$  رشد داده شده بر روی زیرلایه شیشه ای [۱۴]. ۱۷.....
- شکل ۱۲-۱: تصویر SEM ثبت شده از سطح نمونه  $CeO_2$  تهیه شده به روش سل-ژل غوطه وری [۱۴]. ۱۷.....
- شکل ۱۳-۱: طیف FTIR اندازه گیره شده برای الف) ساختار کپه ای  $CeO_2$  ب) لایه های نازک  $CeO_2$  [۱۴]. ۱۸.....
- شکل ۱۴-۱: طیف جذبی نمونه های  $CeO_2$  الف) ساختار کپه ای، ب) لایه نازک [۱۴]. ۱۹.....
- شکل ۱۵-۱: نمودار  $(ahv)^2 - hv$  برای الف) ساختار کپه ای  $CeO_2$  ب) نانو ساختار  $CeO_2$  [۱۴]. ۱۹.....
- شکل ۱۶-۱: طیف های پراش پرتو X نانوذرات خالص  $CeO_2$  و آلاینده با کلسیم [۲۰]. ۲۰.....
- شکل ۱۷-۱: تغییرات میانگین اندازه بلورک ها بر حسب غلظت آلایش کلسیم [۲۰]. ۲۰.....



- شکل ۱-۱۸: تغییرات ثابت شبکه بلوری  $CeO_2$  بر حسب غلظت آلاینش کلسیم [۲۰]. ..... ۲۱
- شکل ۱-۱۹: تصاویر TEM از سطح نمونه ها، الف) نانوذرات  $CeO_2$  خالص، ب) نانوذرات  $CeO_2$  آلاینش یافته با ۵۰٪ مولی کلسیم [۲۰]. ..... ۲۱
- شکل ۱-۲۰: طیف جذبی نمونه های خالص و آلاینده با درصدهای مولی مختلف کلسیم [۲۰]. ..... ۲۲
- شکل ۱-۲۱: تخمین گاف نواری برای نمونه های  $CeO_2$  خالص و آلاینده با درصدهای مولی مختلف Ca [۲۰]. ..... ۲۳
- شکل ۱-۲۲: تغییرات گاف نواری مستقیم نمونه ها بر حسب درصد آلاینش مولی کلسیم [۲۰]. ..... ۲۴
- شکل ۲-۱: مراحل روش سل-ژل [۲۳]. ..... ۲۸
- شکل ۲-۲: سیستم سل کلئیدی و پلیمری [۲۵]. ..... ۲۹
- شکل ۲-۳: واکنش های هیدرولیز و چگالش [۲۶]. ..... ۳۰
- شکل ۲-۴: طرحواره ای از مراحل مختلف فرآیند لایه نشانی غوطه وری [۲۷]. ..... ۳۲
- شکل ۲-۵: طرحواره ای از مراحل لایه نشانی چرخشی [۲۸]. ..... ۳۳
- شکل ۲-۶: الف) دستگاه لایه نشانی غوطه وری و ب) دستگاه لایه نشانی چرخشی مورد استفاده در این پایان نامه. .... ۳۶
- شکل ۳-۱: یک طرح شماتیک از بازتاب براگ از صفحات شبکه ی بلوری. .... ۳۹
- شکل ۳-۲: طیف نوعی پراش پرتو X برای یک نمونه  $CeO_2$  آلاینده با کلسیم تهیه شده به روش سل ژل در این پایان نامه. .... ۴۰
- شکل ۳-۳: الف) تصویری از دستگاه پراش پرتو X مدل (D8-Advance) ب) محل قرار گرفتن نمونه. .... ۴۱
- شکل ۳-۴: الف) : دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل (۲۳۰۰MV۳۶۰S) دانشگاه تهران. ب) : تصویر شماتیک از اجزای داخلی و مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه. .... ۴۲

- شکل ۳-۵: الف) نمایشی از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Shimadzu UV1800 مستقر در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود (ب) محل قرار گرفتن نمونه های مرجع و شاهد. ۴۳
- شکل ۳-۶: منحنی عبور اپتیکی و منحنی های پوش رسم شده برای لایه های نازک  $CeO_2$  تهیه شده به روش سل-ژل در این پایان نامه. ۴۶
- شکل ۴-۱: طیف های پراش پرتو X برای نمونه های s و d. ۵۱
- شکل ۴-۲: تصاویر FESEM گرفته شده از سطح نمونه های s (سمت چپ) و d (سمت راست) در دو مقیاس ۱ میکرون و ۵۰۰ نانومتر. ۵۲
- شکل ۴-۳: طیف های عبور لایه های نازک  $CeO_2$  رشد یافته به روش سل ژل چرخشی (s) و غوطه وری (d). ۵۳
- شکل ۴-۴: تغییرات ضریب جذب بر حسب انرژی فوتون فرودی برای نمونه های رشد یافته به روش سل ژل غوطه وری (d) و چرخشی (s). ۵۴
- شکل ۴-۵: منحنی  $(ah\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون فرودی برای نمونه های انباشت شده به روش غوطه وری و چرخشی. ۵۵
- شکل ۴-۶: تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای لایه های نازک اکسید سریم رشد یافته به روش سل ژل غوطه وری (d) و سل ژل چرخشی (s). ۵۶
- شکل ۴-۷: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای نمونه های اکسید سریم s و d. ۵۶
- شکل ۴-۸: طیف های پراش پرتو X نمونه های اکسید سریم، خشک سازی شده در دماهای مختلف. ۵۸
- شکل ۴-۹: طیف های عبور نوری مربوط به نمونه های لایه نازک  $CeO_2$  انباشت شده در دماهای خشک سازی مختلف. شکل داخل نمودار برای مشاهده بهتر رفتار نوسانی طیف های عبور آورده شده است. ۵۹
- شکل ۴-۱۰: نمودار تغییرات ضریب جذب لایه های نازک اکسید سریم رشد یافته در دماهای خشک

- سازی مختلف. ۶۰ .....
- شکل ۴-۱۱: نمودارهای  $h\nu - (\alpha h\nu)^2$  برای نمونه های رشد یافته در دماهای خشک سازی مختلف. ۶۱
- شکل ۴-۱۲: تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای لایه های اکسیدسیریم خشک سازی شده در دماهای مختلف. ۶۲ .....
- شکل ۴-۱۳: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای لایه های اکسید سیریم خشک سازی شده در دماهای مختلف. ۶۳ .....
- شکل ۴-۱۴: طیف های پراش پرتو نمونه های اکسید سیریم رشد یافته با خشک سازی های متفاوت. ۶۴ .....
- شکل ۴-۱۵: تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه های S۱ و S۲ در دو مقیاس ۵۰۰ نانومتر (تصاویر بالا) و ۱ میکرون (تصاویر پایین). ۶۵ .....
- شکل ۴-۱۶: طیف های عبور نمونه های S۱ و S۲. شکل داخل نمودار برای نمایش بهتر رفتار نوسانی طیف های عبور آمده است. ۶۷ .....
- شکل ۴-۱۷: تغییرات ضریب جذب نمونه های S۱ و S۲ بر حسب تابعی از انرژی فوتون فرودی. ... ۶۷
- شکل ۴-۱۸: نمودار تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی برای نمونه های لایه نازک  $\text{CeO}_2$ . ۶۸ .....
- شکل ۴-۱۹: تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج فوتون فرودی برای نمونه های S۱ و S۲. ۶۹
- شکل ۴-۲۰: منحنی تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج فوتون فرودی برای نمونه های S۱ و S۲. ۶۹ .....
- شکل ۴-۲۱: طیف های XRD ثبت شده برای نمونه های انباشت شده بر روی زیرلایه های الف) شیشه و ب) کوارتز. ۷۰ .....
- شکل ۴-۲۲: طیف های عبور لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  رشد یافته بر روی زیرلایه های شیشه ای (SG) و کوارتز (SQ). ۷۱ .....
- شکل ۴-۲۳: طیف های ضریب جذب لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  رشد یافته بر روی زیرلایه های شیشه و

- کوارتز. ۷۲.....
- شکل ۴-۲۴: تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون فرودی برای نمونه های SQ و SG. ۷۳.....
- شکل ۴-۲۵: نمودار ضریب شکست بر حسب تابعی از طول موج فوتون فرودی برای نمونه های SQ و SG. ۷۴.....
- شکل ۴-۲۶: نمودار ضریب خاموشی لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  رشد یافته بر روی زیرلایه های شیشه و کوارتز. ۷۴.....
- شکل ۴-۲۷: طیف های XRD لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  مورد بررسی. ۷۶.....
- شکل ۴-۲۸: تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه های مورد بررسی در دو مقیاس ۲ میکرون (تصاویر سمت چپ) و ۵۰۰ نانومتر (تصاویر سمت راست). ۷۸.....
- شکل ۴-۲۹: طیف عبور لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  بازپخت شده در دماهای مختلف. ۷۹.....
- شکل ۴-۳۰: طیف بازتاب نمونه های بازپخت شده در دماهای مختلف. ۸۰.....
- شکل ۴-۳۱: طیف ضریب جذب لایه های  $\text{CeO}_2$  بازپخت شده در دماهای مختلف. ۸۱.....
- شکل ۴-۳۲: نمودار تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون فرودی برای نمونه های مورد بررسی. ۸۲.....
- شکل ۴-۳۳: منحنی ضریب شکست لایه های نازک اکسید سریم بازپخت شده در دماهای مختلف. ۸۳.....
- شکل ۴-۳۴: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج فوتون فرودی. ۸۴.....
- شکل ۴-۳۵: طیف های XRD لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  خالص و آرایش یافته با غلظت های مختلف کلسیم. ۸۷.....
- شکل ۴-۳۶: طیف های عبور لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  خالص و آرایش یافته با درصد های مختلف Ca. (شکل داخل نمودار به منظور بهتر دیده شدن جایجایی های لبه جذب رسم شده است). ۸۸.....
- شکل ۴-۳۷: منحنی های ضریب جذب بر حسب انرژی فوتون فرودی لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  خالص و آراییده با غلظت های مختلف Ca. ۸۹.....
- شکل ۴-۳۸: نمودار تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون فرودی برای لایه های نازک  $\text{CeO}_2$

- ۹۰ .....خالص و آرایش یافته با درصدهای وزنی مختلف Ca.
- شکل ۴-۳۹: نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج فوتون فرودی برای لایه های نازک
- ۹۱ ..... $CeO_2$  خالص و آلاینده با کلسیم.
- شکل ۴-۴۰: نمودار ضریب خاموشی لایه های نازک  $CeO_2$  خالص و آلاینده شده با کلسیم. ....
- شکل ۴-۴۱: طیف های XRD لایه های نازک  $CeO_2$  خالص و آرایش یافته با درصدهای وزنی مختلف
- ۹۴ .....Ca.
- شکل ۴-۴۲: تصاویر گرفته شده از سطح لایه های نازک  $CeO_2$  خالص و آرایش یافته با درصدهای
- وزنی مختلف Ca در دو مقیاس ۲ میکرومتر (سمت چپ) و ۵۰۰ نانومتر (سمت راست). ....
- شکل ۴-۴۳: طیف های عبور لایه های نازک اکسید سریم آلاینده شده با درصدهای وزنی مختلف
- کلسیم و بازپخت شده در دمای  $500^{\circ}C$ . (شکل داخل نمودار برای نمایش جابجایی لبه های
- جذب آمده است). ....
- شکل ۴-۴۴: طیف های بازتاب لایه های نازک  $CeO_2$  خالص و آرایش یافته با غلظت های مختلف Ca
- و بازپخت شده در دمای  $500^{\circ}C$ . ....
- شکل ۴-۴۵: ضریب جذب لایه های نازک اکسید سریم خالص و آرایش یافته با غلظت های مختلف
- کلسیم. ....
- شکل ۴-۴۶: نمودار تغییرات  $(ah\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون فرودی برای لایه های نازک  $CeO_2$  خالص
- و آرایش یافته با درصدهای وزنی مختلف. ....
- شکل ۴-۴۷: تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج فوتون فرودی برای لایه های نازک  $CeO_2$
- خالص و آلاینده با کلسیم، بازپخت شده در دمای  $500^{\circ}C$ . ....
- شکل ۴-۴۸: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج فوتون فرودی برای نمونه های مورد
- بررسی. ....

جدول ۱-۱: برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی اکسید سربیم [۶].	۸
جدول ۲-۱: برخی از نتایج گزارش شده برای گاف نواری اپتیکی لایه های نازک اکسید سربیم.	۱۲
جدول ۳-۱: برخی از نتایج گزارش شده برای تعیین میزان عبور و جذب لایه های نازک اکسیدسربیم.	۱۲
جدول ۴-۱: برخی از نتایج گزارش شده برای ضریب شکست لایه های نازک اکسیدسربیم.	۱۳
جدول ۵-۱: برخی از نتایج گزارش شده در خصوص پی بردن به ساختار بلوری اکسیدسربیم.	۱۳
جدول ۶-۱: مقادیر اندازه متوسط بلورک ها محاسبه شده برای نانوذرات $CeO_2$ خالص و آلاینده با کلسیم [۲۰].	۲۲
جدول ۱-۴: مشخصات پارامترهای لایه نشانی مورد استفاده برای تهیه نمونه های s و d.	۵۰
جدول ۲-۴: ضخامت لایه های نازک اکسیدسربیم رشد یافته در دماهای خشک سازی مختلف.	۵۹
جدول ۳-۴: مقادیر گاف نواری برای نمونه های خشک سازی شده در دماهای مختلف.	۶۱
جدول ۴-۴: پارامترهای محاسبه شده با استفاده از داده های طیف XRD برای نمونه های S1 و S2.	۶۴
جدول ۵-۴: مشخصات نمونه های بررسی شده در این کار.	۷۵
جدول ۶-۴: پارامترهای محاسبه شده با استفاده از داده های طیف XRD برای نمونه بازپخت شده در دمای $500^\circ C$ .	۷۶
جدول ۷-۴: مقادیر ضخامت محاسبه شده برای نمونه های مورد بررسی.	۸۱
جدول ۸-۴: مقادیر گاف نواری به دست آمده بذای نمونه های مورد بررسی.	۸۲
جدول ۹-۴: مقادیر ضریب شکست به دست آمده برای نمونه های مورد بررسی.	۸۴
جدول ۱۰-۴: مقادیر گاف نواری به دست آمده برای لایه های نازک اکسید سربیم خالص و آلاینده شده با غلظت های مختلف کلسیم.	۹۰

جدول ۴-۱۱: پارامترهای محاسبه شده با استفاده از داده های طیف XRD برای لایه های نازک

اکسید سریم آلاینده شده با کلسیم و بازپخت شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  ..... ۹۳

جدول ۴-۱۲: مقادیر گاف نواری به دست آمده برای لایه های نازک اکسید سریم خالص و آلاینش

یافته با غلظت های مختلف کلسیم بازپخت شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  ..... ۱۰۰





# ۱ فصل اول

مفاهیم اصلی و مروری بر مقالات

## مقدمه

تکنولوژی لایه های نازک را می توان یکی از قدیمی ترین هنرها (با قدمتی چند هزار ساله) دانست. در حدود چهار هزار سال پیش زرکوبی و طلاکاری در تزیین و مقاوم سازی سطوح و همچنین لایه نشانی جیوه بر روی قطعات مسی انجام می گرفت [۱]. صرف نظر از امکان استفاده از لایه های نازک، فناوری تولید لایه های نازک از حدود ۳۰۰ سال پیش آغاز شد. می توان گفت اولین لایه های نازک در سال ۱۸۳۷ و با روش الکترولیز تولید شدند [۲]. در اوایل قرن بیستم به تدریج با رشد تکنولوژی میکروالکترونیک ساخت لایه های نازک تر از یک میکرومتر (زیرمیکرونی) اهمیت ویژه ای یافت و در اواخر قرن بیستم با ظهور و پیشرفت مباحث مرتبط با نانو تکنولوژی و پیدایش روش های شناسایی مواد، تولید لایه های نازک نانومتری (زیر ۱۰۰ نانومتر) پیشرفت چشمگیری پیدا کرد. لایه های نازک در ساخت ادوات نوری، ابزارهای الکترونیکی و اپتوالکترونیکی، آینه های لیزر و قطعات آکوستیکی نقش اساسی دارند و شمار زیادی از تحقیقات را به خود اختصاص داده اند [۱ و ۲].

### ۱-۱ لایه های نازک

لایه نازک به پوششی از ماده، با ضخامتی کمتر از میکرومتر بر روی ماده ای دیگر گفته می شود. لایه های نازک دارای خواص ویژه ای هستند که ممکن است با خواص این مواد در حالت حجمی به میزان قابل ملاحظه ای متفاوت باشد. مشخصه لایه های نازک را می توان به میزان بسیار زیاد تغییر داد و به منظور حصول مشخصه های فیزیکی مورد نیاز و مطلوب تعدیل کرد [۲].

#### ۱-۱-۱ ویژگی های لایه های نازک

هنگامی گفته می شود یک ماده جامد در شکل لایه نازک است که به صورت لایه ای با ضخامت کم بر روی یک نگهدارنده جامد (زیرلایه) از ابتدا به وسیله چگالش ذرات انفرادی (اتم، مولکول یا یون) تشکیل شده باشد. یک لایه نازک می تواند مستقیماً به وسیله یک فرآیند فیزیکی (تبخیر-چگالش) و یا از طریق یک واکنش شیمیایی یا الکتروشیمیایی روی یک زیرلایه

تشکیل شود.

یک لایه نازک در صورتی مفید خواهد بود که شامل تمام و یا بخشی از ویژگی های زیر باشد:

الف) در محیطی که استفاده می شود دارای پایداری شیمیایی بالایی باشد.

ب) چسبندگی نسبتاً خوبی به زیرلایه داشته باشد.

ج) دارای ضخامت یکنواخت باشد.

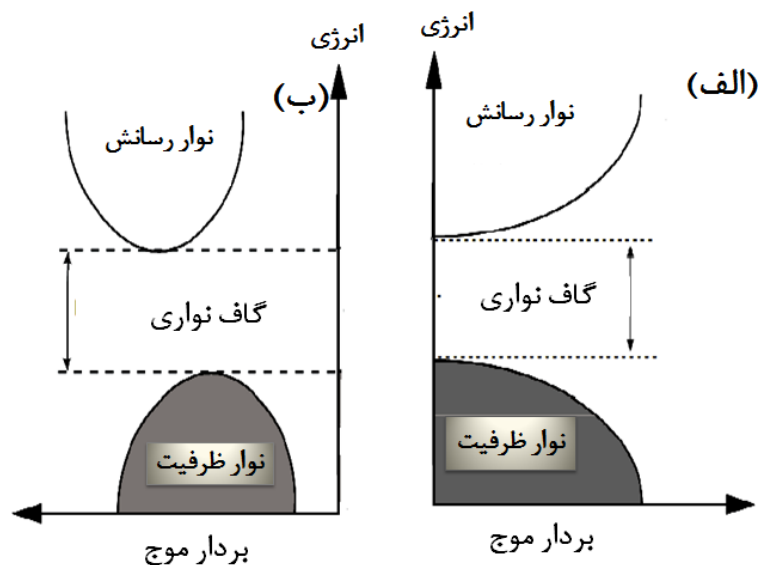
د) چگالی نقایص بلوری در آن کم باشد.

### ۱-۱-۲ لایه های نازک نیمرسانا

لایه های نازک از نظر رسانندگی در سه گروه کلی رسانا، عایق و نیمرسانا دسته بندی می شوند قطعات نیمرسانا هنگامی که تحت تاثیر میدان الکتریکی خارجی قرار می گیرند رسانش الکتریکی کمی از خود نشان می دهند. در نمونه های تک بلوری و در دمای صفر کلوین نوار ظرفیت این مواد مانند مواد عایق کاملاً پر و نوار رسانش آنها خالی است. تفاوت نیمرساناها با مواد عایق در دمای صفر کلوین، در اندازه گاف نواری<sup>۱</sup> آنها می باشد. رسانندگی مواد نیمرسانا در دمای اتاق در بازه  $10^9 - 10^2 \text{ } (\Omega\text{cm})^{-1}$  می باشد. رسانندگی این مواد به دما، میدان مغناطیسی، مقدار ناخالصی و بزرگی گاف نواری آنها بستگی دارد. در مواد بلورین گاف نواری ممکن است مستقیم یا غیر مستقیم باشد. گاف نواری مستقیم به این معنی است که بیشینه نوار ظرفیت و کمینه نوار رسانش در یک بردار موج باشند. در شکل (۱-۱) گاف نواری مستقیم و گاف نواری غیرمستقیم نشان داده شده است.

---

<sup>۱</sup> Band gap



شکل ۱-۱: یک طرح شماتیک برای نمایش الف) گاف نوری مستقیم و ب) غیرمستقیم.

تراکم حامل های آزاد ( $n$ ) علاوه بر رسانندگی می تواند بزرگی گاف نوری مواد نیمرسانا را نیز تغییر دهد. با افزوده شدن الکترون آزاد به ساختار مواد نیمرسانا لبه رسانش<sup>۱</sup> توسط این الکترون ها اشغال می شود. بنابراین الکترون هایی که از نوار ظرفیت<sup>۲</sup> به نوار رسانش برانگیخته می شوند انرژی بیشتری نیاز دارند که این به معنی افزایش گاف نوری ماده است. این تغییر در بزرگی گاف نوری به جابجایی برشتین-ماوس معروف است و توسط رابطه (۱-۱) با تراکم الکترونی ماده در ارتباط است.

[۴]

$$E_g - E_{go} = \frac{h}{4\pi m_{vc}} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \quad (1-1)$$

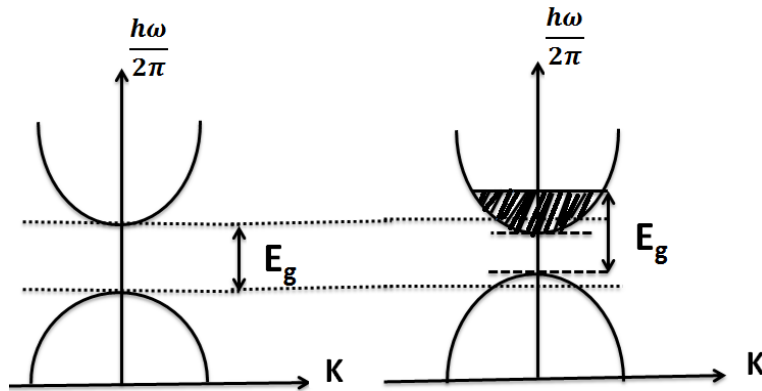
در این رابطه  $E_{go}$  گاف نوری ماده در غیاب الکترون های آزاد،  $E_g$  گاف نوری بعد از اضافه شدن الکترون های آزاد و پارامتر  $m_{vc}$  از رابطه (۲-۱) به دست می آید

$$\frac{1}{m_{vc}} = \frac{1}{m_v} + \frac{1}{m_c} \quad (2-1)$$

که در این رابطه  $m_c$  و  $m_v$  به ترتیب جرم موثر الکترون در نوار ظرفیت و رسانش می باشند.

<sup>1</sup> Conduction band  
<sup>2</sup> Valence band

از آنجایی که بزرگی گاف نواری به تراکم حامل های آزاد بستگی دارد می توان لبه جذب را با تغییر تراکم حامل ها (مثلا با اضافه کردن ناخالصی) جا به جا نمود. طبق رابطه (۱-۱) با افزایش تراکم حامل ها لبه جذب یک جابجایی آبی<sup>۱</sup> از خود نشان می دهد. در شکل (۲-۱) طرح شماتیکی از جابجایی برشتین ماوس نشاده شده است.



شکل ۲-۱: طرح شماتیکی از جابجایی برشتین ماوس.

### ۳-۱-۱ فرآیند رشد لایه های نازک

هر فرآیند رشد لایه نازک شامل سه مرحله است:

الف) تولید ذرات اتمی، مولکولی یا یونی مربوطه.

ب) انتقال این ذرات به سطح زیرلایه.

ج) چگالش بر روی سطح زیرلایه.

### ۴-۱-۱ روش های رشد لایه های نازک

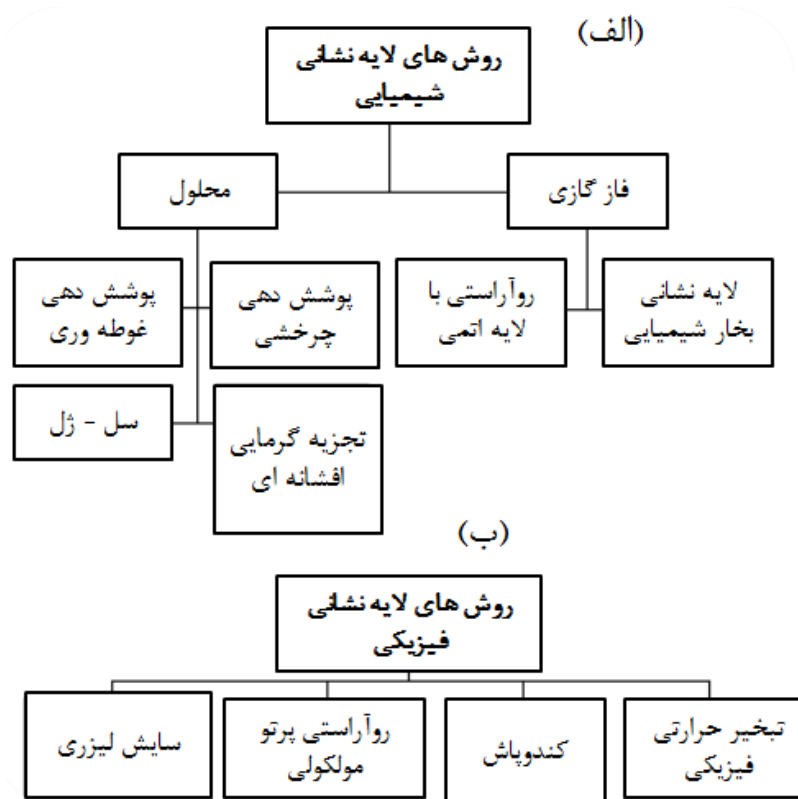
روش لایه نشانی از عوامل تأثیرگذار بر خواص و کیفیت لایه های نازک است. به طور کلی

روش های لایه نشانی را می توان به دو گروه روش های فیزیکی و روش های شیمیایی تقسیم نمود.

این تقسیم بندی به علت نوع فرآیندی است که مولکول ها در طی جدا شدن از مواد اولیه و نشست

<sup>۱</sup> Blue shift

بر روی زیرلایه و تشکیل لایه انجام می دهند. در سال ۱۸۵۷ میلادی مایکل فارادی توانست با عبور جریان از یک سیم فلزی و تبخیر آن با استفاده از روش تبخیر حرارتی<sup>۱</sup> لایه های نازک فلزی تولید کند. با استفاده از روش هایی مانند انباشت بخار شیمیایی<sup>۲</sup> و روآراستی پرتو مولکولی<sup>۳</sup> می توان لایه هایی با کیفیت بسیار بالا تولید کرد. از معایب این روش ها پیچیدگی دستگاه های مورد استفاده و گران بودن آنهاست. روش های دیگر لایه نشانی مانند کندوپاش<sup>۴</sup>، سل-ژل<sup>۵</sup>، تبخیر حرارتی و تجزیه گرمایی افشانه ای<sup>۶</sup> روش هایی ساده تر و کم هزینه تر می باشند. در شکل (۱-۳) روش های لایه نشانی شیمیایی و فیزیکی متداول آورده شده است.



شکل ۱-۳ روش های رشد لایه های نازک (الف) شیمیایی (ب) فیزیکی.

<sup>1</sup> Thermal evaporation  
<sup>2</sup> Chemical vapor deposition (CVD)  
<sup>3</sup> Molecular beam epitaxy (MBE)  
<sup>4</sup> Sputtering  
<sup>5</sup> Sol-Gel  
<sup>6</sup> Spray pyrolysis

## ۲-۱ سریم و ترکیبات آن

سریم (Ce) فلزی نرم، چکش خوار و قابل انعطاف است که از نظر رنگ و درخشش به آهن شبیه است و دارای خاصیت پارامغناطیسی می باشد. این عنصر متعلق به گروه لانتانیدها<sup>۱</sup> و از فلزات خاکی کمیاب<sup>۲</sup> با عدد اتمی ۵۸ است. جرم اتمی سریم  $140.1116 \text{ gr/mol}$  و نقطه ذوب و جوش آن به ترتیب برابر  $795^\circ\text{C}$  و  $3443^\circ\text{C}$  می باشد. سریم دارای عددهای اکسایش متفاوت ( $+3$  و  $+4$ ) است که در حالت اکسیداسیون  $+3$  آن را سروس<sup>۳</sup> و در حالت اکسیداسیون  $+4$  آن را سربیک<sup>۴</sup> می نامند [۵].

## ۳-۱ معرفی $\text{CeO}_2$ و خواص فیزیکی آن

$\text{CeO}_2$  یکی از اکسیدهای فلزی خاکی کمیاب است که با نام های اکسید سریم، سربا، اکسیدسربیک و دی اکسید سریم شناخته شده است. این ماده با کلسینه شدن اگزالات سریم ( $\text{C}_6\text{Ce}_2\text{O}_{12}$ ) و یا هیدروکسید سریم ( $\text{Ce}(\text{OH})_4$ ) تشکیل می شود.  $\text{CeO}_2$  دارای ساختار بلوری فلئوریتی ( $\text{CaF}_2$ ) است و ساختار بلوری آن از دمای محیط تا دمای ذوب پایدار است. اکسیدسریم دارای خاصیت فرومغناطیس می باشد. این ماده دارای خواص جالب توجهی نظیر گاف نواری پهن، رسانندگی بالا و همچنین خاصیت فتوکاتالیستی<sup>۵</sup> است. شفافیت بالای  $\text{CeO}_2$  در ناحیه ی نور مرئی و درعین حال جذب بالای آن در ناحیه فرابنفش یکی از ویژگی های ایتیکی جالب توجهی است که امکان جایگزین شدن آن با اکسیدروی و اکسید تیتانیوم در مواد ضدآفتاب را فراهم ساخته است [۶]. برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی اکسید سریم در جدول (۱-۱) گزارش شده است.

---

<sup>1</sup> Lanthanide

<sup>2</sup> Rare earth metal

<sup>3</sup> Cerous

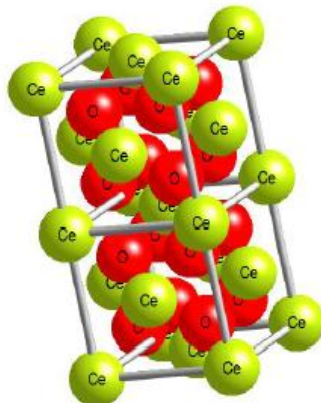
<sup>4</sup> Ceric

<sup>5</sup> Photocatalyst

جدول ۱-۱: برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی اکسید سریم [۶].

فلئوریتی	ساختار بلوری
$5/411^\circ \text{A}$	پارامتر شبکه
$172/115 \text{gr/mol}$	جرم مولی
$7/215 \text{gr/cm}^3$	چگالی
$240.0^\circ \text{C}$	نقطه ذوب
$350.0^\circ \text{C}$	نقطه جوش
جامد	حالت فیزیکی

اکسید سریم دارای ساختار بلوری فلئوریتی ( $\text{CaF}_2$ ) می باشد. شبکه براوه آن مکعبی وجوه مرکز پر (fcc)<sup>۱</sup> است و ثابت شبکه گزارش شده برای ساختار بلوری  $\text{CeO}_2$  برابر  $5/411 \text{Å}$  است که به ثابت شبکه سیلیکون ( $5/430 \text{Å}$ ) نزدیک است و همین زمینه ی کاربرد آن در مدارهای مجتمع را فراهم می سازد. هر سلول واحد در ساختار بلوری اکسید سریم، شامل ۴ اتم Ce و ۸ اتم O است [۸]. شکل (۴-۱) ساختار فلئوریتی  $\text{CeO}_2$  را نشان می دهد [۷].



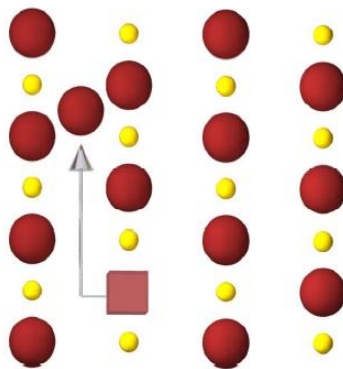
شکل ۴-۱: ساختار فلئوریتی  $\text{CeO}_2$  (دو سلول واحد) [۷].

<sup>1</sup> Face centered cubic



### ۱-۳-۱ نقایص ساختار بلوری $CeO_2$

منظور از نقایص<sup>۱</sup> شبکه، انحرافات یک شبکه ی بلوری از شبکه ی تناوبی کامل آن است. به طور کلی نقایص شبکه به دو دسته درون شبکه ای و برون شبکه ای تقسیم می شوند. نقایص درون شبکه ای معمولا با افزایش دما ایجاد می شوند. با بالا رفتن دما به دلیل افزایش نوسان اتم ها، تعدادی از اتم ها از جایگاه اصلی خود خارج شده و باعث به وجود آمدن تهی جاها در شبکه ی بلوری می شوند. از جمله نقایص رایج درون شبکه ای بی نظمی فرنکل<sup>۲</sup> است. این بی نظمی برای ترکیباتی که در آنها اندازه کاتیون و آنیون اختلاف قابل توجهی دارند و قطبش شبکه مشخص است به راحتی اتفاق می افتد. بروز این نقص هم چنین در موادی با فضای شبکه بزرگ ( $CeO_2$ ) با ساختار فلئوریتی) نسبت به موادی با ساختارهای تنگ چین محتمل تر است. در شکل (۱-۵) نمایی از بی نظمی فرنکل نمایش داده شده است.



شکل ۱-۵: طرحی از بی نظمی فرنکل [۷].

در ترکیباتی مانند  $CeO_2$  و  $CaF_2$  بی نظمی فرنکل آنیون و در ترکیباتی همچون  $AgCl_2$ ،  $Fe_3O_2$  بی نظمی فرنکل کاتیون مشاهده می شود [۷].

نقایص برون شبکه ای در اثر واکنش های اکسایش- کاهش و یا حضور اتم های ناخالصی در

<sup>1</sup> Defects

<sup>2</sup> Frenkel disorder

جایگاه های اتم های میزبان در شبکه به وجود می آیند و منجر به عدم تناسب عنصری<sup>۱</sup> در شبکه می شوند و خواصی مانند رسانندگی، لومینسانس و پخش را به شدت تحت تاثیر قرار می دهند. عدم تناسب عنصری ( $\delta$ ) در اکسید سریم می تواند در حدود  $0.5 > \delta > 0$  باشد [۷ و ۸].

### ۱-۳-۲ رفتار الکتریکی $CeO_2$

اکسیدسریم از جمله موادی است که هم رسانندگی یونی و هم رسانندگی الکترونیکی را از خود نشان می دهد. خواص الکتریکی آن به شدت به دما و حضور ناخالصی بستگی دارد. به طوری که در دماهای زیاد و تراکم تهی جاهای اکسیژن کم  $CeO_2$  رفتار یک نیمرسانای نوع n را بروز می دهد. این در حالی است که اکسید سریم در دماهای کم و تراکم تهی جاهای اکسیژن زیاد رفتار یک نیمرسانای نوع p را از خود نشان می دهد [۷].

### ۱-۴-۱ خواص لایه های نازک $CeO_2$ و کاربردهای آن

لایه های نازک  $CeO_2$  دارای ویژگی های فیزیکی جالب توجهی هستند. در راس این ویژگی ها خواص اپتیکی آنها قرار دارد. از جمله این خواص می توان به گاف نواری پهن، ضریب شکست بالا، ثابت دی الکتریک بزرگ و شفافیت بالا در ناحیه نور مرئی اشاره کرد. مقادیر متفاوتی برای هریک از مشخصه های اپتیکی لایه های نازک اکسیدسریم ارائه شده است. به عنوان مثال ضریب شکست در محدوده ی  $2/4-1/6$ ، گاف نواری غیرمستقیم بین  $3/3 eV-2/9 eV$  و گاف نواری مستقیم بین  $4/11 eV-3/2 eV$ . البته گاف نواری مستقیم برای نانوذرات  $CeO_2$  بیشتر از  $4/17 eV$  نیز گزارش شده است [۸ و ۹].

با توجه به این ویژگی ها می توان از لایه های نازک  $CeO_2$  در ساخت پوشش های اپتیکی، صفحات نمایش، صفحات لومینسانس و پنجره های هوشمند استفاده نمود.

لایه های نازک  $CeO_2$  دارای خاصیت فرومغناطیسی هستند و گزارش هایی نیز مبنی بر فرومغناطیس

---

<sup>1</sup> Nonstoichiometric

بودن لایه های نازک  $CeO_2$  آرایش یافته با عناصر Ni، Co و Fe در دمای اتاق وجود دارد [۱۰]. به همین دلیل از لایه های نازک  $CeO_2$  می توان در صنعت اسپینترونیك استفاده نمود. همچنین از لایه های بسیار نازک اکسیدسیریم در ساخت حافظه های مغناطیسی استفاده می شود [۸ و ۱۰].

## ۵-۱ مروری بر مقالات

### ۱-۵-۱ اثر روش لایه نشانی بر خواص اپتیکی و ساختاری لایه های نازک $CeO_2$

در طی سالیان متمادی تلاش های بسیاری به منظور بررسی خواص اپتیکی و ساختاری لایه های نازک  $CeO_2$  انجام شده است. برخی از این خواص عبارتند از گاف نواری اپتیکی، میزان عبور و جذب در نواحی مختلف طیف الکترومغناطیس، ضریب شکست و ساختار بلوری. در جدول های (۱-۲) تا (۱-۵) خلاصه ای از نتایج به دست آمده توسط گروه های مختلف آمده است:

جدول ۱-۲: برخی از نتایج گزارش شده برای گاف نواری اپتیکی لایه های نازک اکسید سیریم.

مرجع	گاف نواری اپتیکی (eV)	روش لایه نشانی	گروه تحقیقاتی
[۸]	۳/۲۲-۳/۵۰	تبخیرباریکه الکترونی	مانسیلا و همکاران
[۹]	۳/۶-۴/۱۱	تبخیر باریکه الکترونی	دبناد و همکاران
[۱۱]	۳/۲۸-۳/۵۲	تجزیه گرمایی افشانه ای	سورش و همکاران
[۱۲]	۳/۲۵	سل ژل چرخشی	نیلگون و همکاران
[۱۳]	۳/۶۰	تبخیر لیزری	رویز و همکاران
[۱۴]	۳/۲	سل ژل غوطه وری	انصاری و همکاران
[۱۵]	۳/۴-۳/۶	تجزیه گرمایی افشانه ای	الیدریسی و همکاران

جدول ۳-۱: برخی از نتایج گزارش شده برای تعیین میزان عبور و جذب لایه های نازک اکسیدسیریم.

مرجع	میزان عبور و جذب	روش لایه نشانی	گروه تحقیقاتی
[۹]	عبور زیاد در ناحیه مرئی و جذب زیاد در ناحیه فرابنفش	تبخیر باریکه الکترونی	دبناد و همکاران
[۱۶]	عبور بالای ۹۰٪ در ناحیه مرئی و فروسرخ	تجزیه گرمایی افشانه ای	سوزا و همکاران
[۱۷]	طیف عبور نوسانی و عبور زیاد در ناحیه نور مرئی (۰.۸۰٪)	کند و پاش	بوانو و همکاران

جدول ۴-۱: برخی از نتایج گزارش شده برای ضریب شکست لایه های نازک اکسیدسیریم.

مرجع	ضریب شکست	روش لایه نشانی	گروه تحقیقاتی
[۸]	۱/۷۷-۲/۴۱	تبخیر باریکه الکترونی	مانسیلا و همکاران
[۱۲]	۱/۷۸	سل ژل چرخشی	نیلگون و همکاران
[۱۷]	۲/۲۷-۲/۳۵	کند و پاش	بوانو و همکاران
[۱۸]	۱/۶-۲/۱	تبخیر باریکه الکترونی	پاتسالاس و همکاران
[۱۹]	۱/۹۸-۲/۰۵	سل ژل غوطه وری	ناوین و همکاران

جدول ۵-۱: برخی از نتایج گزارش شده در خصوص پی بردن به ساختار بلوری اکسیدسیریم.

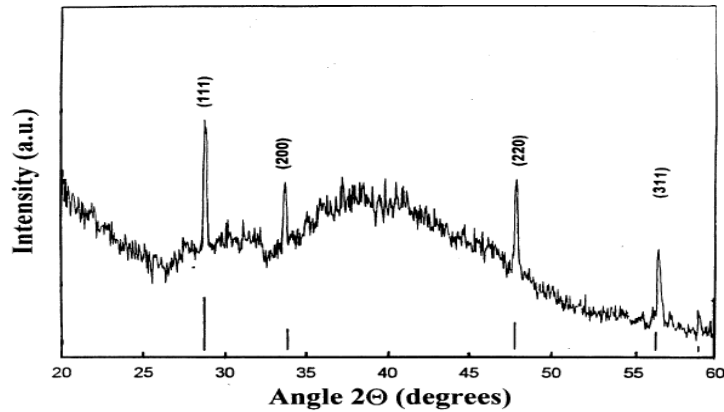
مرجع	جنس زیرلایه	ساختار	راستای ترجیحی رشد	روش لایه نشانی	گروه تحقیقاتی
[۹]	شیشه	فلئوریتی	(۱۱۱)	تبخیر باریکه	دبناد و همکاران

				الکترونی	
[۱۲]	کوارتز	فلئوریتی	(۱۱۱)	سل ژل چرخشی	نیلگون و همکاران
[۱۳]	شیشه	فلئوریتی	(۲۰۰)	تبخیر لیزری	رویز و همکاران
[۱۹]	سیلیکون	فلئوریتی	(۲۰۰)	سل ژل غوطه وری	ناوین و همکاران

### ۱-۵-۲ خواص اپتیکی و ساختاری لایه های نازک اکسیدسیریم

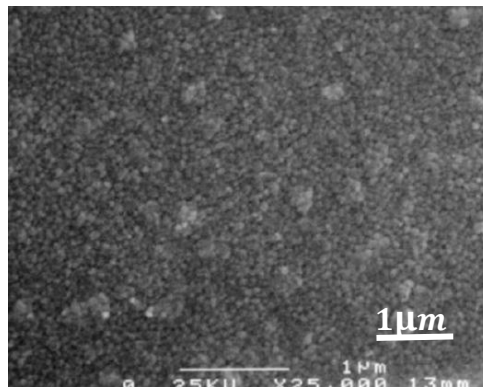
لایه های نازک  $CeO_2$  به روش سل-ژل چرخشی توسط گروه نیلگون<sup>۱</sup> و همکاران با استفاده از پیش ماده آمونیوم سریم نیترات، بر روی زیرلایه کوارتز لایه نشانی شدند [۱۲]. خشک سازی برای این لایه ها در دمای  $100^\circ C$  به مدت پنج دقیقه و عملیات بازپخت در زمان یک ساعت در دو دمای  $300^\circ C$  و  $450^\circ C$  انجام شد و لایه های تهیه شده مورد مشخصه یابی قرار گرفتند. در نتیجه مشخصه یابی ساختاری با استفاده از اندازه گیری های پراش پرتو X معلوم شد ساختار لایه های بازپخت شده در دمای  $300^\circ C$  آمورف بوده در حالی که لایه های بازپخت شده در دمای  $450^\circ C$  دارای ساختار بلوری فلئوریتی  $CeO_2$  می باشند. نمونه ای از طیف XRD مربوط به اکسید سریم بازپخت شده در دمای  $450^\circ C$  توسط این گروه در شکل (۱-۶) نشان داده شده است.

<sup>1</sup> Nilgun



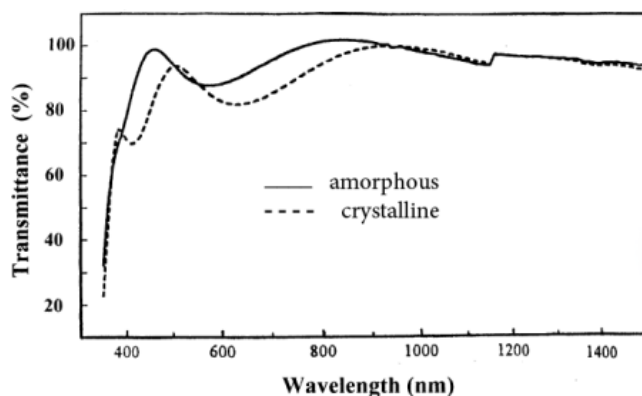
شکل ۱-۶: طیف XRD نمونه  $\text{CeO}_2$  تهیه شده بر روی زیرلایه کوارتز در دمای بازپخت  $450^\circ\text{C}$  [۱۲].

تصویر SEM ثبت شده از سطح نمونه دارای ساختار بلوری در شکل (۱-۶) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود سطح لایه یکنواخت، همگن، متراکم و بدون ترک خوردگی است.



شکل ۱-۷: تصویر SEM ثبت شده از سطح نمونه  $\text{CeO}_2$  با ساختار بلوری [۱۲].

در ادامه در بررسی خواص اپتیکی نمونه ها طیف های عبور آنها با یکدیگر مقایسه شدند شکل (۱-۸). همانطور که در این شکل دیده می شود، لایه ها دارای شفافیت اپتیکی بالایی بوده و رفتار طیف عبور تقریباً نوسانی است.



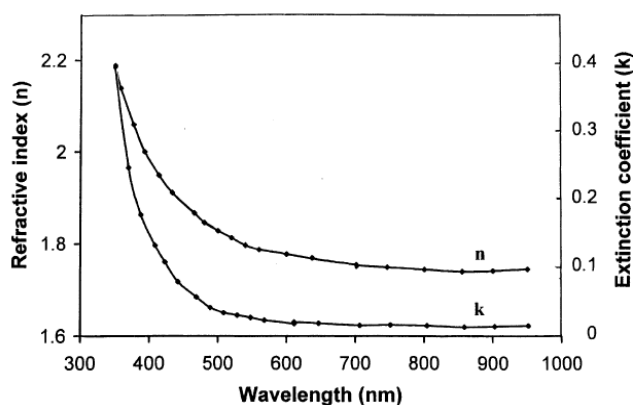
شکل ۸-۱: طیف عبور نمونه های  $\text{CeO}_2$  تهیه شده بر روی زیرلایه کوارتز [۱۲].

در این کار برای نمونه دارای ساختار بلوری نمودارهای تغییرات ضریب شکست<sup>۱</sup> و ضریب

خاموشی<sup>۲</sup> بر حسب طول موج (شکل ۹-۱) و همچنین نمودار  $\frac{1}{(ah\nu)^2}$  بر حسب انرژی فوتون فرودی

(شکل ۱۰-۱) رسم شدند. مقدار ضریب شکست برابر  $1/76$  به دست آمد. همچنین مقدار گاف نواری

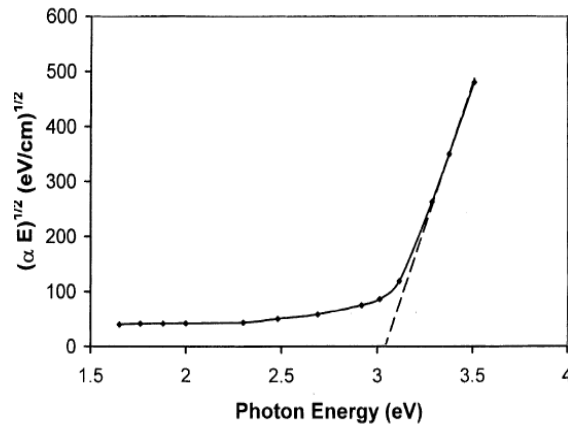
غیرمستقیم برای این نمونه برابر  $3/2\text{eV}$  به دست آمد.



شکل ۹-۱: منحنی ضرایب شکست و خاموشی بر حسب طول موج [۱۲].

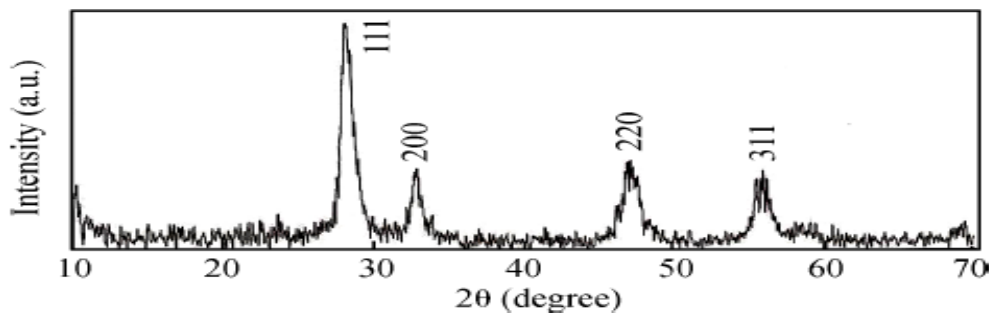
<sup>1</sup> Refractive index

<sup>2</sup> Extinction coefficient



شکل ۱۰-۱: منحنی تعیین گاف نواری مستقیم برای نمونه بازپخت شده در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  [۱۲].

گروه انصاری<sup>۱</sup> و همکاران [۱۴] لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  را با استفاده از روش سل-ژل غوطه وری مورد مطالعه قرار دادند. در این کار ابتدا لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  بر روی زیرلایه شیشه ای به روش سل - ژل غوطه وری رشد داده شدند و سپس عملیات بازپخت برای لایه ها در دمای  $650^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه انجام گرفت. خواص اپتیکی لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  تهیه شده بررسی و با خواص اپتیکی ساختار کپه ای آن مقایسه شد. همچنین ساختار بلوری لایه های نازک تهیه شده با استفاده از طیف پراش پرتو X مورد بررسی قرار گرفت. طیف پراش پرتو X برای لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  تهیه شده توسط این گروه در شکل (۱۱-۱) نشان داده شده است.

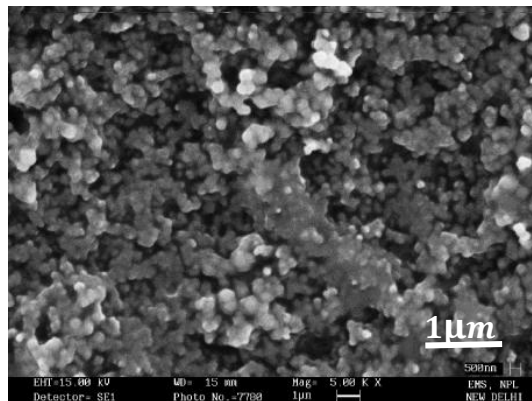


شکل ۱۱-۱: طیف پراش پرتو X لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  رشد داده شده بر روی زیرلایه شیشه ای [۱۴].

<sup>1</sup>Ansari



در شکل (۱۲-۱) یک تصویر SEM نوعی از سطح نمونه های آماده شده به وسیله ی این گروه نشان داده شده است. این تصاویر نشان دادند که لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  تهیه شده کاملاً یکنواخت و بدون ترک خوردگی بوده و دارای تخلخل بالایی نیز می باشند.

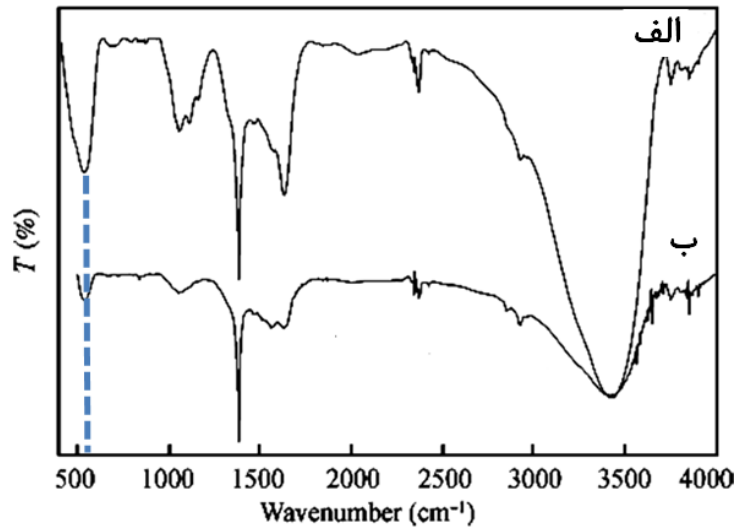


شکل ۱۲-۱: تصویر SEM ثبت شده از سطح نمونه  $\text{CeO}_2$  تهیه شده به روش سل-ژل غوطه وری [۱۴].

در این کار طیف های تبدیل فوریه مادون قرمز<sup>۱</sup> (FTIR) برای لایه های نازک و همچنین ساختار کپه ای  $\text{CeO}_2$  اندازه گیری و با یکدیگر مقایسه شدند. (شکل ۱-۱۳).

---

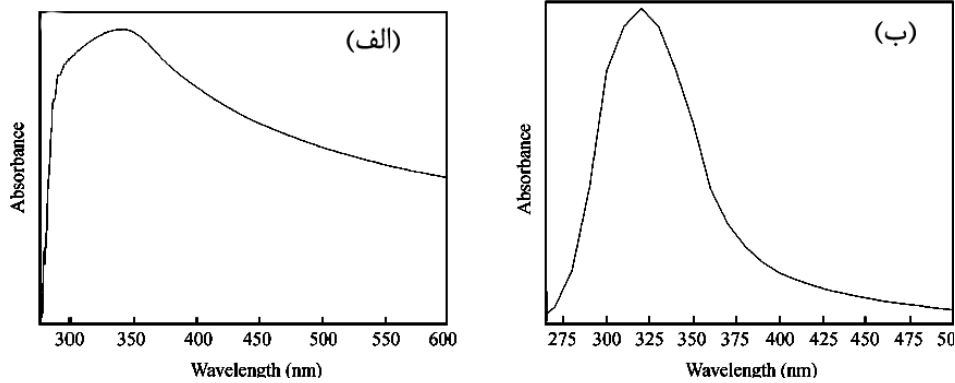
<sup>1</sup> Fourier transform infrared region



شکل ۱-۱۳: طیف FTIR اندازه گیره شده برای الف) ساختار کپه ای  $\text{CeO}_2$  ب) لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  [۱۴].

تمام مدهای ارتعاشی مورد انتظار در طیف FTIR نمونه ها مشاهده گردید. دره های موجود در نقاط  $1381\text{cm}^{-1}$ ،  $1632\text{cm}^{-1}$  و  $3417\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش بین پیوندهای O-H مولکول های آب در سطح نمونه ها می باشند. دره ی ضعیف مشاهده شده در موقعیت  $533\text{cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاش بین پیوندهای Ce-O در نمونه های  $\text{CeO}_2$  می باشد.

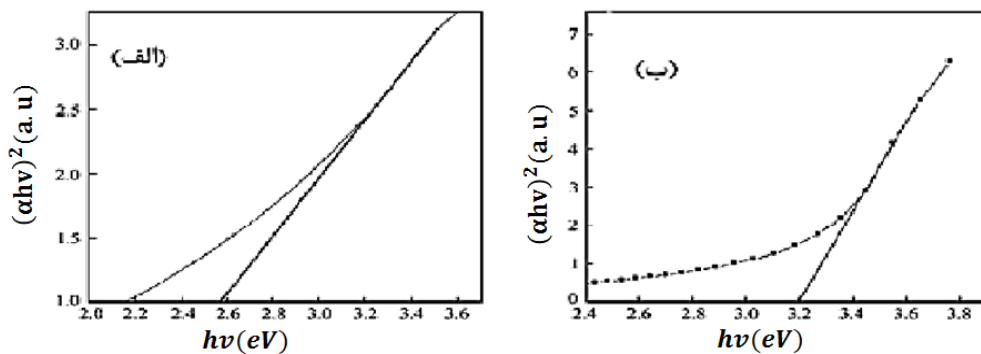
در این بررسی همچنین طیف جذبی برای ساختار کپه ای و لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  لایه نشانی شده به روش سل ژل اندازه گیری شده و با یکدیگر مقایسه شدند (شکل ۱-۱۴). نمودارهای  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون فرودی نیز به منظور تعیین گاف نواری مستقیم رسم شدند (شکل ۱-۱۵). همانطور که در شکل (۱-۱۴) مشاهده می شود طیف جذبی برای هر دو نمونه دارای یک قله ی پهن در ناحیه فرابنفش است. موقعیت این قله برای لایه نازک  $\text{CeO}_2$  در طول موج  $320\text{nm}$  و برای ساختار کپه ای در طول موج  $337\text{nm}$  واقع شده است. بنابراین یک جابجایی آبی در موقعیت این قله برای لایه های نازک نسبت به ساختار کپه ای  $\text{CeO}_2$  مشاهده می شود.



شکل ۱-۱۴: طیف جذبی نمونه های  $CeO_2$  (الف) ساختار کپه ای، (ب) لایه نازک [۱۴].

مقدار گاف نواری مستقیم برای لایه های نازک و ساختار کپه ای  $CeO_2$  با استفاده از نمودار

$h\nu - (ah\nu)^2$  به ترتیب  $3/23eV$  و  $2/56eV$  تخمین زده شدند. افزایش گاف نواری به کاهش اندازه ذرات و اثر حبس کوانتومی نسبت داده شده است.



شکل ۱-۱۵: نمودار  $h\nu - (ah\nu)^2$  برای (الف) ساختار کپه ای  $CeO_2$  (ب) نانو ساختار  $CeO_2$  [۱۴].

### ۳-۵-۱ نانوذرات $CeO_2$ آلیش یافته

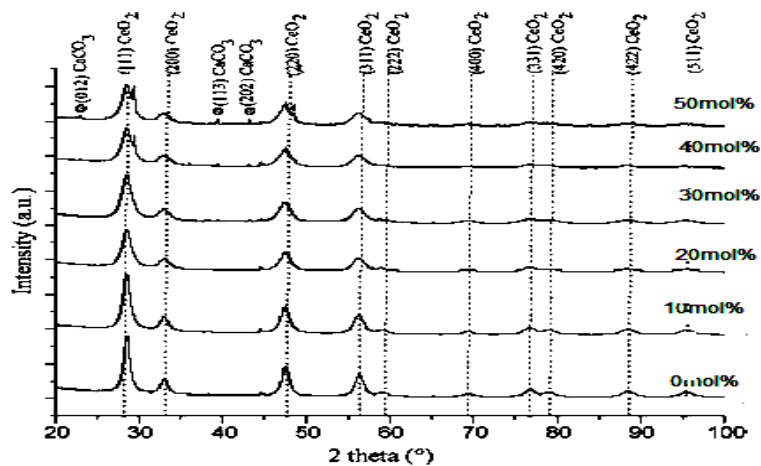
ترافولد<sup>۱</sup> و همکاران ابتدا نانوذرات  $CeO_2$  خالص و آلیش یافته با کلسیم را به روش هم-

رسوبی تهیه کردند [۲۰]. سپس ویژگی های ساختاری و اپتیکی این نانوذرات و تاثیر آلیش Ca روی

آنها را (۱۰-۵۰ mol%) مورد بررسی قرار دادند.

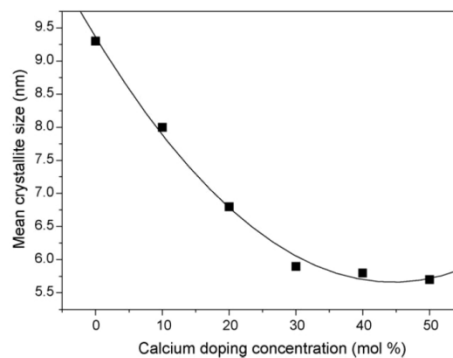
<sup>1</sup> Terafold

طیف های XRD نانوذرات  $\text{CeO}_2$  خالص و آلیاژ یافته با Ca در شکل (۱-۱۶) نشان داده شده است. بررسی طیف های XRD نمونه ها نشان دادند که در نمونه های آلیاژ شده با ۳۰ تا ۵۰ درصد مولی کلسیم قله های پراش جدید و ضعیفی که ناشی از تشکیل فاز ثانویه  $\text{CaCO}_3$  می باشد ظاهر شده اند. به تدریج و با افزایش درصد آلیاژ کلسیم، از شدت این قله ها کاسته شده و قله ها پهن تر می شوند که این نشان از کاهش اندازه بلورک ها دارد.



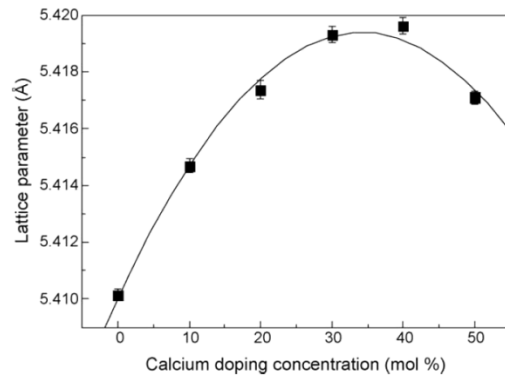
شکل ۱-۱۶: طیف های پراش پرتو X نانوذرات خالص  $\text{CeO}_2$  و آلیاژ شده با کلسیم [۲۰].

در شکل (۱-۱۷) تغییرات میانگین بزرگی اندازه بلورک ها، برای نمونه های خالص و آلیاژ شده که از فرمول شرر محاسبه شده اند نشان داده شده است.



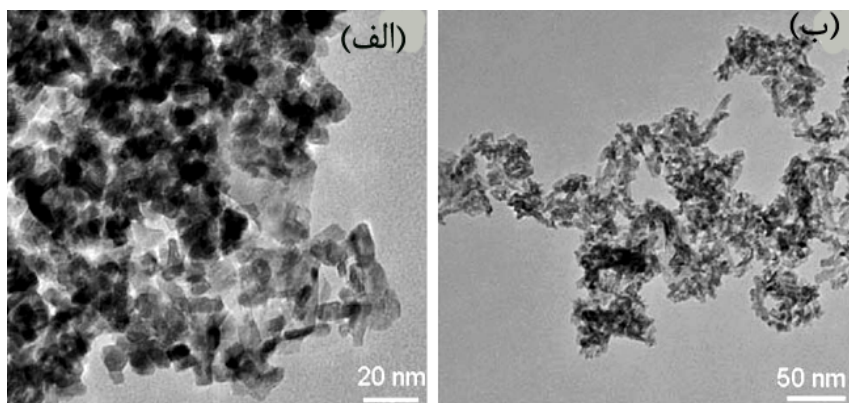
شکل ۱-۱۷: تغییرات میانگین اندازه بلورک ها بر حسب غلظت آلیاژ کلسیم [۲۰].

ثابت شبکه نیز همچنین متأثر از میزان غلظت آلیش Ca تغییراتی نشان داد. در شکل (۱) - (۱۸) منحنی تغییرات ثابت شبکه برای شبکه بلوری  $\text{CeO}_2$  بر حسب غلظت آلیش کلسیم ترسیم شده است.



شکل ۱-۱۸: تغییرات ثابت شبکه بلوری  $\text{CeO}_2$  بر حسب غلظت آلیش کلسیم [۲۰].

تصاویر میکروسکوپ الکترونی تونلی<sup>۱</sup> TEM ثبت شده از سطح نانوذرات  $\text{CeO}_2$  خالص و آلیش یافته با ۵۰ درصد مولی کلسیم در شکل (۱-۱۹) نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می شود، این تصاویر حاکی از به هم چسبیدن بلورک ها و کلوخه ای شدن آنها در نمونه آلییده است.



شکل ۱-۱۹: تصاویر TEM از سطح نمونه ها، (الف) نانوذرات  $\text{CeO}_2$  خالص، (ب) نانوذرات  $\text{CeO}_2$  آلیش یافته با ۵۰٪ مولی کلسیم [۲۰].

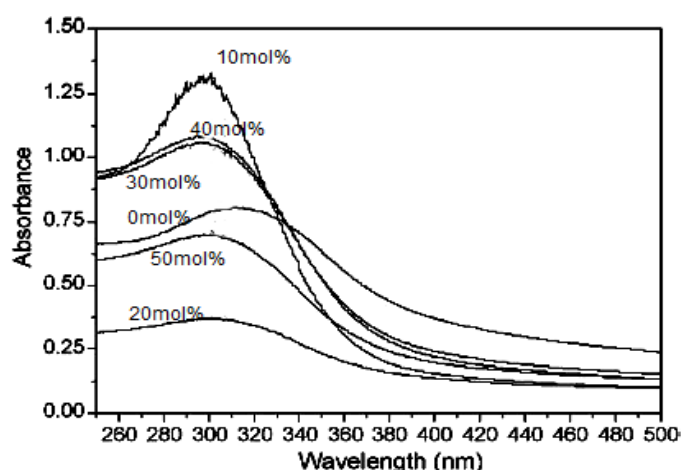
<sup>1</sup> Transmission electron microscope

در جدول (۶-۱) مقادیر به دست آمده برای اندازه متوسط بلورک ها با استفاده از داده های طیف XRD و اندازه متوسط ذرات با استفاده از تصاویر TEM گزارش شده است.

جدول ۶-۱: مقادیر اندازه متوسط بلورک ها محاسبه شده برای نانوذرات  $CeO_2$  خالص و آلیپده با کلسیم [۲۰].

نمونه	اندازه متوسط بلورک های اندازه گیری شده با استفاده از داده های XRD	اندازه متوسط دانه ها اندازه گیری شده با استفاده از تصاویر TEM
$CeO_2$ -0mol% Ca	۹/۳	۸/۳
$CeO_2$ -20mol% Ca	۶/۸	۵/۹
$CeO_2$ -50 mol% Ca	۵/۷	۶/۳

طیف جذبی اندازه گیری شده برای نمونه ها نیز در شکل (۲۰-۱) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود مقدار جذب اپتیکی در ناحیه نور مرئی بستگی ضعیفی به غلظت آلیپس کلسیم از خود نشان می دهد، در حالی که در محدوده طول موجی ۳۳۰ nm - ۲۵۰ nm، نمونه های شامل ۱۰٪، ۳۰٪ و ۴۰٪ مولی کلسیم جذب بیشتری دارند.

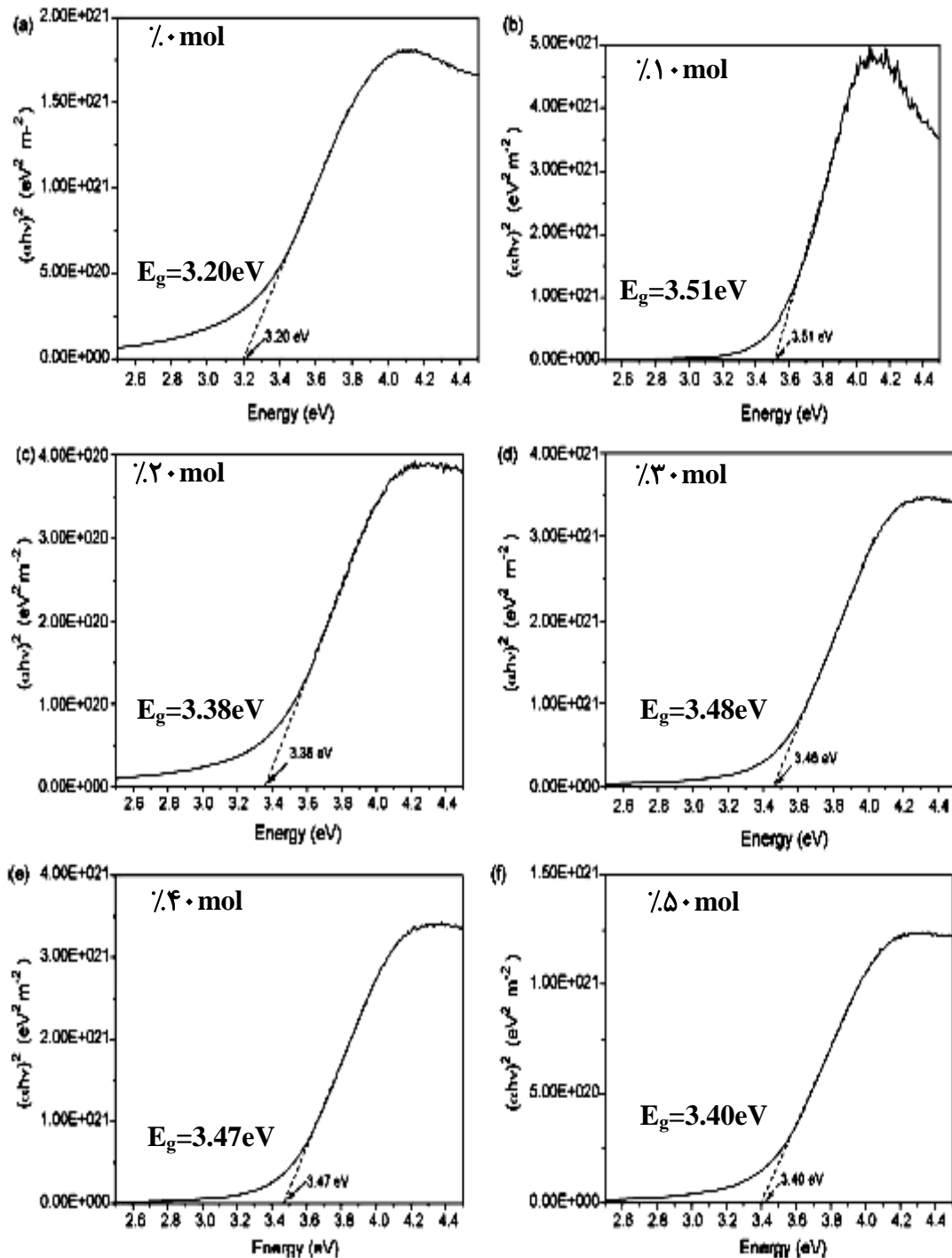


شکل ۲۰-۱: طیف جذبی نمونه های خالص و آلیپده با درصدهای مولی مختلف کلسیم [۲۰].

همچنین موقعیت قله ی موجود در طیف جذب نمونه ها، که برای نمونه خالص تقریباً در طول موج ۳۰۰nm واقع شده است، با آلیش Ca یک جابه جایی آبی از خود نشان می دهد.

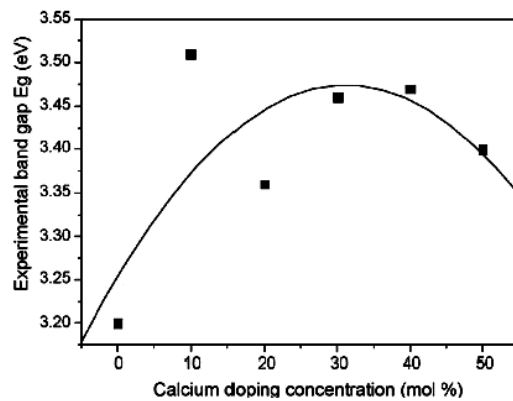
با استفاده از داده های جذب نمودارهای  $(ah\nu)^2 - h\nu$  برای محاسبه مقادیر گاف نواری

مستقیم نمونه ها رسم شدند (شکل ۲۱-۱).



شکل ۲۱-۱: تخمین گاف نواری برای نمونه های  $\text{CeO}_2$  خالص و آلییده با درصد های مختلف Ca [۲۰].

با توجه به شکل (۱-۲۱) مقدار گاف نواری به دست آمده برای نانوساختار  $\text{CeO}_2$  خالص  $3.20 \text{ eV}$  می باشد. این مقدار از مقدار گاف نواری ساختار کپه ای  $\text{CeO}_2$  بیشتر است. مقدار گاف نواری به دست آمده برای نمونه های آلیپده شده با  $\text{Ca}$  نسبت به نمونه  $\text{CeO}_2$  خالص بیشتر است و این به این معنی است که جابجایی آبی گاف نواری نانوساختار  $\text{CeO}_2$  نسبت به ساختار کپه ای آن، با آلیش کلسیم بیشتر می شود. این جابجایی آبی به اثر حبس کوانتومی نسبت داده شده است. شکل (۱-۲۲) تغییرات گاف نواری مستقیم نمونه ها را بر حسب درصد آلیش مولی کلسیم نشان می دهد.



شکل ۱-۲۲: تغییرات گاف نواری مستقیم نمونه ها بر حسب درصد آلیش مولی کلسیم [۲۰].



## ۲ فصل دوم

مراحل آزمایشگاهی رشد لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  خالص و آلاییده

## مقدمه

همانگونه که قبلا نیز اشاره شد لایه های نازک تهیه شده از یک ماده، خواص فیزیکی متفاوتی نسبت به حالت کپه ای آن از خود نشان می دهند. روش های رشد لایه های نازک نقش مهمی در رسیدن به لایه هایی با خواص مطلوب ایفا می کنند. این روش ها هر یک در نوع خود دارای مزایا و معایبی نسبت به یکدیگر می باشند. به طور کلی روش های لایه نشانی را می توان به دو دسته شیمیایی و فیزیکی تقسیم بندی نمود. این تقسیم بندی با توجه به نوع فرآیندی است که اتم ها در طی جداسدن از مواد اولیه، نشست بر روی زیرلایه و سرانجام تشکیل لایه مورد نظر انجام می دهند. از جمله روش های انباشت فیزیکی می توان به تبخیر حرارتی، کندوپاش و روآراستی پرتو مولکولی اشاره کرد، در حالی که روش هایی نظیر سل-ژل، تجزیه گرمایی افشانه ای، تبخیر حرارتی شیمیایی و رو آراستی با لایه اتمی<sup>۱</sup> در زمره روش های شیمیایی محسوب می شوند.

به روش لایه نشانی شیمیایی که در آن موادی که برای لایه نشانی مورد نیازند، در محیط مایع پراکنده اند اصطلاحاً روش شیمیایی تر گفته می شود. با این روش ها می توان لایه هایی با کیفیت بالای اپتیکی بر روی زیرلایه های شفاف یا چون شیشه یا زیرلایه های پلیمری و یا زیرلایه های غیر شفاف تهیه نمود. لایه های به دست آمده را معمولاً باید در دمای بالا حرارت داد. اگرچه بهبود کیفیت آنها در دمای پایین نیز ممکن است و به محلول های مورد استفاده بستگی دارد. روش های شیمیایی تر برای تولید پوشش های ضد آب، پوشش های ضد انعکاس، پوشش های سخت بر روی پلاستیک، پوشش رساناهای شفاف، لایه های محافظ سطح، آینه های فلزی و کاربردهای دیگر مورد استفاده قرار می گیرند [۲۱].

به طور کلی برای به دست آوردن لایه های همگن با خواص اپتیکی مورد علاقه، محلول باید ویژگی های فیزیکی و شیمیایی مشخصی داشته باشد که در سه شرط زیر خلاصه می شوند [۲۲]:

(۱) حلالیت محلول ابتدایی بالا بوده و تمایل به بلوری شدن حین تبخیر حلال را داشته

---

<sup>1</sup> Atomic layer epitaxy

باشد.

۲) محلول باید تحت شرایط خاص، دوام مناسبی داشته باشد. پایداری کلوئیدی فاکتور مهمی است که بر کیفیت لایه نشانی اثر می گذارد. دوام محلول لایه نشانی می تواند با استفاده از پایدارکننده ها افزایش یابد.

۳) فرآیند خشک سازی و حرارت دهی باید با دقت بالا، جهت رسیدن به لایه ای همگن و جامد انجام شود.

روش سل-ژل از جمله روش های لایه نشانی شیمیایی تر می باشد که در ادامه به تفصیل به آن پرداخته شده است.

## ۱-۲ روش سل-ژل

روش سل-ژل یک روش نسبتاً ساده و نوین است که در سالهای اخیر برای رشد ساختارهای پودری، کپه ای، لایه های نازک و ... مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. توانمندیهای قابل توجه این روش در کنار کم هزینه بودن انجام آن، باعث روی آوری روزافزون به این تکنیک شده است. در این فرآیند محصول، حاصل از تعدادی واکنش های شیمیایی برگشت ناپذیر است. در حقیقت این واکنش ها باعث تبدیل مولکول های همگن اولیه (سل) به یک مولکول نامحدود، سنگین و سه بعدی پلیمری (ژل) می شود. فرایند سل-ژل از مزایای فراوانی برخوردار است که از جمله این مزایا می توان به موارد زیر اشاره کرد:

الف) ابزار انجام آن ساده و کم هزینه است.

ب) امکان سنتز نمونه در دمای اتاق وجود دارد.

ج) تهیه محصولاتی با خلوص قابل توجه امکان پذیر است.

د) راندمان تولید قابل توجه است.

## ۱-۱-۲ مراحل فرآیند سل ژل

در روش سل-ژل تهیه مواد گوناگون از پیش ماده های الکوکسید و یا نمک های فلزی، به چند مرحله متوالی تقسیم می شود. هر مرحله به عنوان پلی بین مرحله قبل و بعد خود عمل می کند. این مراحل به قرار زیر است:

الف) تهیه کردن محلول همگن

ب) تشکیل سل

ج) ژل شدن

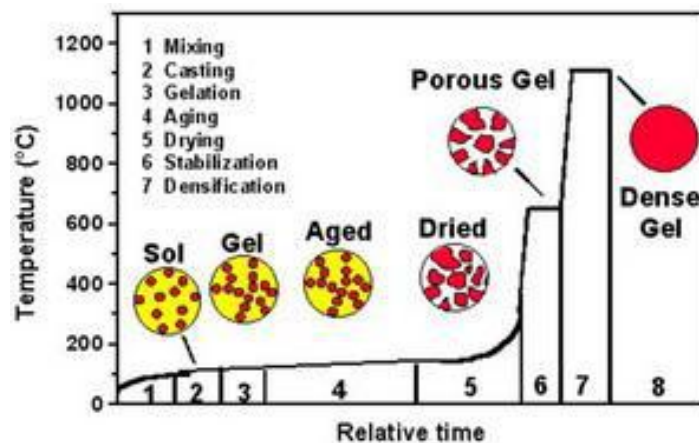
د) ماندگی

ه) خشک کردن

و) تثبیت شیمیایی و آب زدایی

ز) متراکم کردن و حرارت دهی

طرحواره ای از مراحل فوق در شکل (۱-۲) نشان داده شده است [۲۳].



شکل ۱-۲: مراحل روش سل-ژل [۲۳].

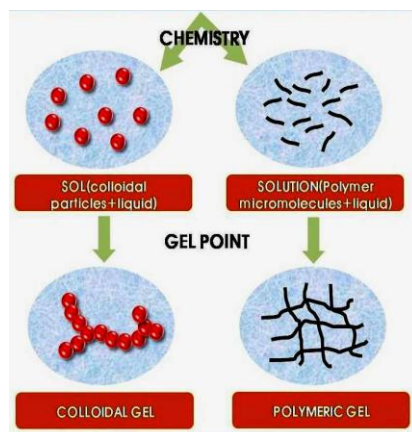
منظور از تهیه سل، این است که پیش ماده در طی یک سری واکنش های شیمیایی مانند

هیدرولیز یا پلیمریزاسیون قرار می گیرد و ذرات به صورت کلوئیدی و یا پلیمری در داخل مایعات پخش می شوند. برای تشکیل سل، دو سیستم وجود دارد:

الف) سیستم سل کلوئیدی: در محلول سل کلوئیدی، ذرات تشکیل دهنده غالباً ذرات معلق کلوئیدی هستند. کلوئیدها دارای قطری در حدود  $10^3 - 10^6$  A می باشند که هر ذره کلوئید حاوی  $10^3$  تا  $10^6$  اتم می باشد [۲۴].

ب) سیستم سل پلیمری: در محلول سل پلیمری، ذرات تشکیل دهنده غالباً شاخه های معلق پلیمری هستند که بیشتر در اثر واکنش بین الکوکسیدها به وجود می آیند.

ویژگی بارز یک سل شفاف بودن آن است که دلیل آن پراکنده بودن ذراتی با ابعاد نانو در درون محلول می باشد. مواد اولیه در روش سل-ژل اغلب شامل فلزات و یون های فلزی هستند ولی گاهی از عناصر دیگر که به وسیله یون ها و رادیکالهای مختلف آزاد می شوند نیز استفاده می شود. در شکل ۲-۲ سیستم سل کلوئیدی و پلیمری نشان داده شده است [۲۴ و ۲۵].

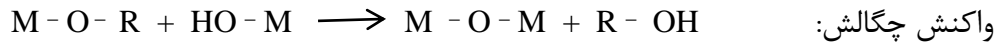
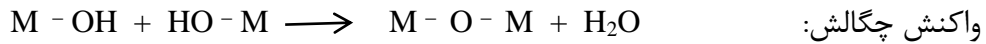
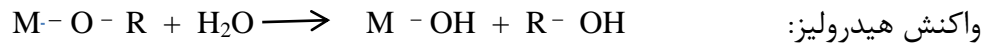


شکل ۲-۲: سیستم سل کلوئیدی و پلیمری [۲۵].

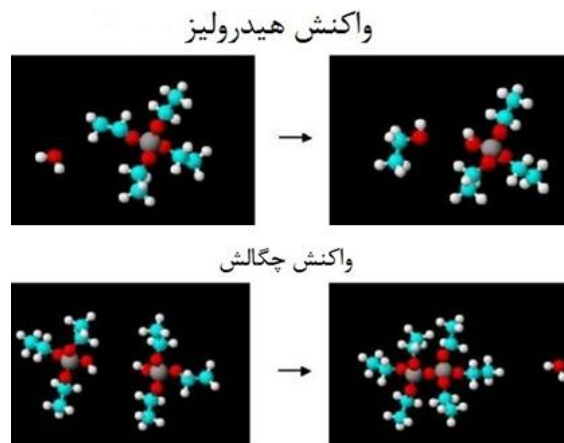
## ژلاسیون ۱-۱-۱-۲

سل ها معمولاً با استفاده از الکوکسیدهای فلزی تهیه می شوند. با توجه به این که مواد آلی فلزی غیر قابل حل در آب هستند، الکوکسیدها در الکل بدون آب حل می شوند. با اضافه کردن آب به سل، واکنش های پلیمریزاسیون آغاز می شوند. این فرآیند به وسیله دو واکنش عمده هیدرولیز و

چگالش انجام می شود.



در این واکنش ها R از گروه آلکیل ها مانند متیل، اتیل، پروپیل و ... می باشد. واکنش هیدرولیز با اضافه کردن آب به سل اتفاق می افتد. در طی این فرآیند، گروه های الکوکسید (OR) مرحله به مرحله به وسیله گروه های هیدروکسیل (OH) جایگزین می شوند. فرآیندهای فوق در شکل ۳-۲ نمایش داده شده است [۲۶].



شکل ۳-۲: واکنش های هیدرولیز و چگالش [۲۶].

## ۲-۱-۱-۲ ماندگی سل

قبل از خشک کردن ژل، معمولاً باید اجازه داد که ساختار آن رسیده شود تا پیوندهای بین ذرات آن پایدارتر گردد. این مرحله، بین چند ساعت تا چند روز طول می کشد و به آن پیرسازی<sup>۱</sup> می گویند. طی فرآیند پیرسازی، ژل به تغییرات خود ادامه داده، پیوندهای جدید شکل گرفته و استحکام اسکلت ژل بیش از پیش می گردد.

<sup>۱</sup> Aging

## ۲-۱-۲ تکنیک های لایه نشانی در روش سل-ژل

یکی از مزیت های روش سل-ژل، این است که سل می تواند با روش های متفاوتی بر روی زیرلایه انباشت شود. با استفاده از روش های انباشت متفاوت، لایه هایی با خواص فیزیکی متفاوت رشد داده می شوند. در ادامه به بررسی دو تکنیک پرکاربرد سل-ژل غوطه وری و چرخشی می پردازیم.

### ۱-۲-۱-۲ روش لایه نشانی غوطه وری

لایه نشانی غوطه وری، روش مناسبی برای آماده سازی لایه های نازک با کیفیت اپتیکی بالا و همگن می باشد. این روش ساده و ارزان است و با وجود اینکه نیازمند خلأ و ابزارهای پیچیده نیست، امکان لایه نشانی اشکال پیچیده ای چون، زیرلایه های منحنی شکل را نیز می سازد. در طی فرآیند لایه نشانی به روش غوطه وری، ابتدا زیرلایه تمیز در محلول تهیه شده، غوطه ور می شود و سپس با یک سرعت ثابت و شرایط جوی کنترل شده، بیرون می آید، این کار می تواند با بالا بردن زیرلایه از محلول لایه نشانی و یا پایین بردن محلول انجام شود. فرآیند بیرون کشیدن زیرلایه از محلول از نظر تجاری، امکان پذیرتر است.

ضخامت لایه ها به ویسکوزیته محلول، نرخ تبخیر حلال و سرعت بیرون کشیدن زیرلایه

بستگی دارد. این وابستگی می تواند با استفاده از رابطه (۱-۲) لاندو-لویچ تعیین شود [۲۷]:

$$h = 0.094 \frac{(\eta V)^{2/3}}{(\gamma L V)^{1/6} (\rho \cdot g)^{1/2}} \quad (1-2)$$

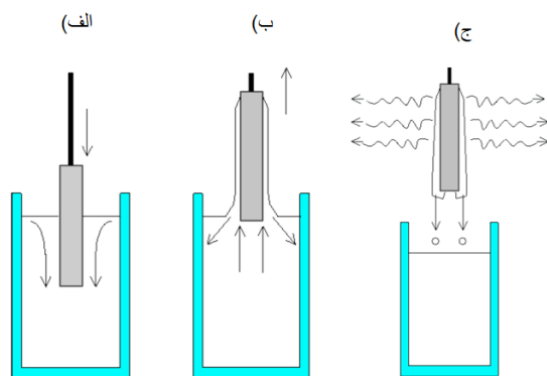
در این رابطه  $h$  ضخامت لایه انباشت شده،  $\eta$  ویسکوزیته سل،  $V$  سرعت بیرون آوردن

زیرلایه،  $\gamma$  کشش سطحی سطح مایع-بخار،  $\rho$  چگالی محلول و  $g$  گرانش می باشد. در شکل (۲-۴)

طرحواره ای از مراحل مختلف فرآیند غوطه وری نشان داده شده است که شامل مراحل الف) فرو

بردن، ب) بیرون آوردن و تشکیل یک لایه مرطوب بر روی مرزهای لایه و ج) مرحله تبخیر می باشد

[۲۷].



شکل ۲-۴: طرحواره ای از مراحل مختلف فرآیند لایه نشانی غوطه وری [۲۷].

آهنگ تبخیر به حلال مورد استفاده بستگی دارد و معمولاً در مراحل ابتدایی لایه نشانی، چکیدن مواد زیادی از لایه منجر به تراکم و ژل شدن لایه مرطوب می شود و سرانجام یک لایه چگال بر روی زیرلایه باقی می ماند.

## ۲-۲-۱-۲ روش لایه نشانی چرخشی

لایه های نازک می توانند از قرار دادن قطره های محلول بر روی سطح یک زیرلایه تخت و سپس چرخاندن زیرلایه با یک سرعت زاویه ای مشخص به دست آیند. مراحل تشکیل لایه های نازک در این روش به ترتیب زیر می باشد:

- (الف) نخستین مرحله با ریختن مقداری از سل تهیه شده بر روی زیرلایه شروع می شود.
- (ب) دومین مرحله زمانی آغاز می شود که به زیرلایه شتاب داده می شود تا به سرعت چرخش مطلوب برسد. در این مرحله، محلول به دلیل نیروی مرکزگریز در راستای شعاع به سمت خارج، جاری می شود.
- (ج) در این مرحله زیرلایه با سرعت ثابت در مدت زمان تنظیم شده می چرخد. در این مرحله به دلیل نیروی چسبندگی محلول، میزان نازک شدن محلول رشد محدود می شود. اثرات لبه ای نیز در این مرحله معمولاً دیده می شود زیرا مایع رشد به صورت غیریکنواخت به سمت بیرون جریان دارد و در نتیجه ضخامت لایه تشکیل شده در محل لبه ها قدری



افزایش می یابد.

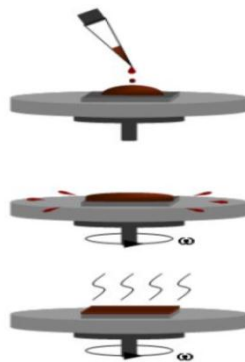
د) آخرین مرحله همزمان با تبخیر حلال رخ می دهد. در این زمان لایه به صورت مؤثر به ژل تبدیل می شود.

ضخامت لایه انباشت شده در این روش مطابق رابطه (۲-۲) به دست می آید:

$$h = (1 - \frac{\rho_A}{\rho_{A_0}}) \cdot (\frac{3\eta m}{2\rho_A w^2})^{1/3} \quad (2-2)$$

که در این رابطه  $h$  ضخامت لایه انباشت شده،  $\rho_A$  چگالی محلول فرار،  $\rho_{A_0}$  چگالی حلال

اولیه،  $\eta$  ویسکوزیته محلول،  $m$  نرخ تبخیر حلال و  $\omega$  سرعت زاویه ای چرخش است. شکل (۲-۵) طرحواره ای از مراحل مختلف لایه نشانی چرخشی را نشان می دهد [۲۸].



شکل ۲-۵: طرحواره ای از مراحل لایه نشانی چرخشی [۲۸].

## ۳-۱-۲ عوامل مؤثر بر کیفیت لایه

### ۱-۳-۱-۲ سطح زیرلایه

سطح زیرلایه اثر بسزایی در تولید لایه مرغوب دارد. آلودگی های سطح زیرلایه موجب کاهش چسبندگی لایه و آلوده شدن محلول می شود. چسبندگی لایه ها به زیرلایه به طبیعت و قدرت نیروهای بستگی بین لایه و زیرلایه وابسته است. ناخالصی های سطح روی انرژی بستگی بین ماده انباشت شده و زیرلایه تأثیر می گذارد و به طور قابل ملاحظه ای چسبندگی لایه به زیرلایه را تغییر

می دهد. بنابراین برای ثابت بودن خواص لایه و چسبندگی مناسب لایه ها، لازم است که سطح زیرلایه کاملا تمیز و عاری از آلودگی باشد [۲۹].

## ۲-۳-۱-۲ خشک سازی

فرآیند خشک سازی شامل جداسازی حلال از سیستم ژل است که این فرآیند تحت شرایطی که دما فشار و رطوبت ثابت است، انجام می پذیرد. برای به دست آوردن پوشش ها، پودرهای سرامیکی و یا نمونه های یکپارچه، ژل آمورف بایستی خشک شود. در صورت درست صورت نگرفتن این فرآیند، ترکیبات آلی، کاتالیزورها و حتی حلال ها در نمونه باقی مانده و در هنگام لایه نشانی بعدی، باعث کشیده شدن لایه قبلی به داخل محلول و نازک شدن لایه می شود. با انجام یک فرآیند خشک سازی مناسب، در هنگام انجام عملیات بازپخت، بخار مواد از لایه های زیرین کمتر بوده و به دنبال آن لایه ها دارای سطحی یکنواخت تر با حفره های کمتری می باشند. یک فرآیند خشک سازی مناسب باعث افزایش شفافیت و جهت گیری اولیه مناسب برای ساختار بلوری می شود.

## ۳-۳-۱-۲ عملیات بازپخت

پوشش های آماده شده به روش سل-ژل، معمولا با عملیات حرارتی در دمای بالا، کلوخه ای می شوند. این کار باعث به دست آوردن سطحی هموارتر و منسجم تر می شود. فرآیند کلوخه ای شدن به دلیل برداشتن حلال ها، احتراق مواد آلی و کاهش تخلخل، منجر به کاهش ضخامت لایه می شود. اگرچه ضخامت لایه به دلیل تشکیل بلورها در دماهای بالا، ممکن است افزایش یابد.

## ۲-۲ مراحل آزمایشگاهی رشد لایه های نازک $CeO_2$ خالص و آرایش یافته

لایه نشانی لایه های نازک اکسید سریم خالص و آرایش یافته با کلسیم در این پایان نامه به روش سل-ژل غوطه وری و چرخشی انجام شده است. در ادامه به شرح جزئیات مراحل تهیه نمونه های بررسی شده در این کار پرداخته شده است.

## ۲-۲-۱ تهیه محلول اولیه برای لایه نشانی اکسید سربوم خالص و آلایش یافته با کلسیم

برای تهیه محلول اولیه از نیترات سرب شش آبه ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) خلوص ۹۹/۹٪ شرکت مرک) به عنوان منبع سرب، دو متوکسی اتانول به عنوان حلال، اسیدسیتریک ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) و پلی اتیلن گلیکول (PEG6000) به عنوان عامل کمپلکس ساز استفاده شده است. برای محلول سازی ابتدا ۰/۰۰۳ مول نیترات سرب به ۱۰ میلی لیتر دومتوکسی اتانول اضافه شده و به مدت یک ساعت به وسیله یک همزن مغناطیسی با سرعت ثابت هم زده شد. سپس ۰/۰۰۶ مول اسید سیتریک کم کم به محلول فوق اضافه شد. پس از مدت زمان یک ساعت، مقدار ۱ میلی لیتر محلول پلی اتیلن گلیکول (۴٪) به محلول فوق اضافه شده و هم خوردن محلول تا سه ساعت دیگر ادامه یافت. محلول تهیه شده پس از گذشت زمان ۴۸ ساعت، جهت انباشت لایه های نازک اکسید سرب خالص آماده لایه نشانی شد. برای لایه نشانی لایه های نازک اکسیدسربم آلایش یافته با کلسیم نیز محلول سازی به همین ترتیب بود با این تفاوت که پس از حل شدن پلی اتیلن گلیکول، نیترات کلسیم ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) خلوص ۹۸/۵٪ شرکت مرک) با نسبت های وزنی در نظر گرفته شده به نیترات سرب به محلول اضافه گردید و محلول به مدت یک ساعت دیگر به وسیله همزن مغناطیسی و با سرعت ثابت هم زده شد.

## ۲-۲-۲ آماده سازی زیرلایه و عملیات لایه نشانی

برای لایه نشانی از زیرلایه های شیشه و کوارتز استفاده شد. قبل از شروع لایه نشانی برای رفع آلودگی از سطح زیرلایه ها ابتدا زیرلایه ها را با آب مقطر و مایع ظرفشویی شسته و سپس آنها را در آب مقطر جوشان قرار دادیم. سپس زیرلایه ها در محلول حاوی اتانول و استون و به دنبال آن به مدت ۱۶ دقیقه در دستگاه اولتراسونیک نیز قرار داده شدند. در پایان زیرلایه ها با آب مقطر شست و شو داده شده و خشک شدند.

دستگاه مورد استفاده برای لایه نشانی به روش غوطه وری شامل یک جک مکانیکی با قابلیت

تنظیم سرعت و یک کوره الکتریکی با قابلیت تنظیم دما برای عملیات خشک سازی است. برای شروع کار سرعت دستگاه باید روی مقدار مورد نظر تنظیم شده و زیرلایه در جایگاه مخصوص دستگاه قرار داده شود. در لایه نشانی به روش غوطه وری ابتدا ظرف حاوی سل در جایگاه تعبیه شده قرار داده می شود. سپس زیرلایه با سرعت ثابت مورد نظر (50 mm/min) در محلول فرو رفته و بیرون کشیده می شوند پس از هر مرحله نمونه ها تحت عملیات خشک سازی قرار می گیرند. برای خشک سازی نمونه ها به مدت ۱۰ دقیقه در یک کوره الکتریکی در دمای ۱۰۰°C تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند.

برای لایه نشانی به روش چرخشی ابتدا باید سرعت چرخش و زمان چرخش سیستم را تنظیم نمود. (سرعت چرخش مورد استفاده در این پایان نامه ۲۰۰۰ دور بر دقیقه و زمان چرخش ۳۰ ثانیه است.) سپس با قرار دادن زیرلایه در جایگاه تعبیه شده دستگاه می توان عملیات لایه نشانی را آغاز نمود. تصاویری از دستگاه های لایه نشانی به روش غوطه وری و چرخشی مورد استفاده در این پایان نامه در شکل (۲-۶) الف و ب نشان داده شده است.



شکل ۲-۶: الف) دستگاه لایه نشانی غوطه وری و ب) دستگاه لایه نشانی چرخشی مورد استفاده در این پایان نامه.

## ۳ فصل سوم

روش های مشخصه یابی لایه های نازک

## مقدمه

پس از رشد لایه های نازک، کار بر روی بررسی خواص ساختاری و اپتیکی لایه ها متمرکز می شود. روش ها و ابزارهای مورد استفاده در مشخصه یابی لایه های نازک بایستی از دقت کافی برخوردار بوده و در حد امکان هزینه انجام آنها پایین باشد. در ادامه برخی از روش های مشخصه یابی که در این پایان نامه برای بررسی ساختار بلوری و خواص اپتیکی لایه های نازک اکسید سریم آماده شده به روش سل-ژل استفاده شده است، معرفی شده اند.

## ۱-۳ مشخصه یابی خواص ساختاری

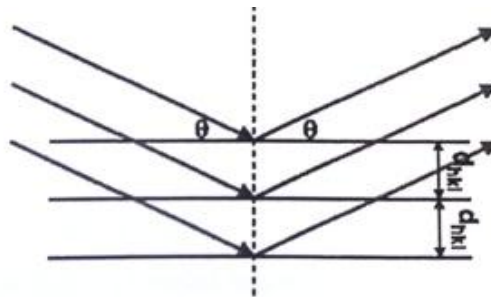
### ۱-۱-۳ پراش پرتو X (XRD)

در فیزیک لایه های نازک، کاربرد پراش الکترون بیشتر از پراش پرتو X است اما معمولاً پراش پرتو X هنگامی که نیاز به اندازه گیری های دقیق پارامترهای شبکه باشد، به کار می رود. چون عمق نفوذ پراش پرتوهای X در ماده بیشتر است، لکه های پراش X در مقایسه با پراش الکترون حدود ۱۰۰۰ بار ضعیف تر است. دلیل مناسب تر بودن پراش پرتو X برای نمونه های ضخیم تر، قدرت نفوذ بیشتر آن است. البته نقش پراش را حتی برای نمونه هایی با ضخامت در حد چند نانومتر نیز می توان مشاهده کرد. سطح مقطع موثر این برهم کنش برای عنصرهای سبک کوچک است. اگر پرتوهای X به اندازه کافی در نمونه جذب شوند، خط های مشخصه پرتو X عنصرهای موجود در نمونه برانگیخته می شوند. بنابراین این روش برای تعیین عنصرهای سنگین تر مناسب تر است. پرتو X در طیف امواج الکترومغناطیس در بازه طول موجی ۱-۰/۰۱ نانومتر قرار دارد. با استفاده از این ناحیه طیفی می توان اطلاعات مفیدی در خصوص ساختار بلوری مواد به دست آورد. برخی از کاربردهای پراش پرتو X عبارتند از: اندازه گیری میانگین فواصل بین لایه ها یا سری های اتمی، تعیین ساختار بلوری مواد ناشناخته، تعیین مشخصات ساختاری شامل: پارامتر شبکه، اندازه و شکل دانه، کرنش، ترکیب فاز و

---

<sup>1</sup> X-ray diffraction

تنش داخلی مناطق بلوری کوچک و اندازه گیری ضخامت فیلم های نازک و چندلایه. از آنجا که طول موج پرتو X از مرتبه فواصل بین اتم ها در مواد بلوری است بنابراین، این مواد، برای این پرتو نقش توری را ایفا می کنند. در شکل (۱-۳) پراش پرتو X از لایه های مختلف اتمی، به طور شماتیک نشان داده شده است.



شکل ۱-۳: یک طرح شماتیک از بازتاب براگ از صفحات شبکه ی بلوری.

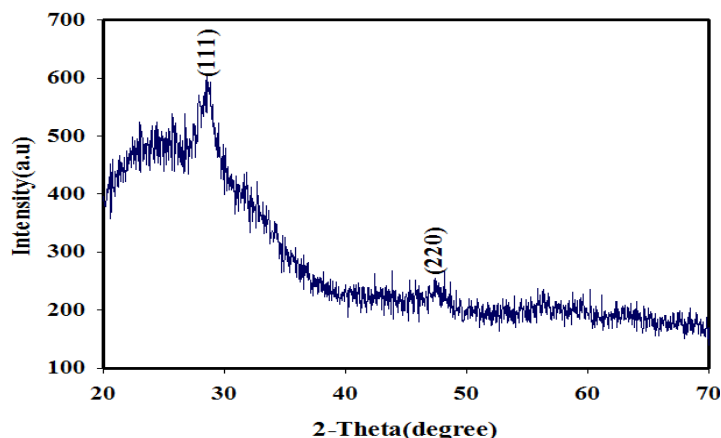
اختلاف راه پرتو X که به دو صفحه متوالی برخورد می کند، مضرب درستی از طول موج پرتو فرودی است و با رابطه براگ<sup>۱</sup> داده می شود [۳۰]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1-3)$$

که در این رابطه  $d_{hkl}$  فاصله بین دو صفحه متوالی اتمی،  $\theta$  زاویه ی پرتو فرودی،  $\lambda$  طول موج پرتو X فرودی و  $hkl$  اندیس های میلر می باشند.

در شکل (۲-۳) یک طیف نوعی پراش پرتو X از نمونه های اکسید سریم آلاینده با کلسیم رشد داده شده در این پایان نامه نشان داده شده است. با استفاده از طیف به دست آمده و اطلاعات ثبت شده در بانک اطلاعاتی دستگاه، نوع ماده و جهت صفحات بلوری مشخص می شود. بدین ترتیب جهت ترجیعی رشد صفحات بلوری را می توان تعیین کرد.

<sup>1</sup> Bragg equation



شکل ۲-۳: طیف نوعی پراش پرتو X برای یک نمونه  $CeO_2$  آلاینده با کلسیم تهیه شده به روش سل ژل در این پایان نامه.

اندازه بلورک (D) در لایه های چندبلوری را می توان با استفاده از پهنای خط های پراش به کمک رابطه ی شرر (۲-۳) به دست آورد [۳۱].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2-3)$$

که در این رابطه  $\lambda$  طول موج پرتو X فرودی،  $\theta$  زاویه ی براگ (موقعیت زاویه ای قله پراش) و  $\beta$  پهنای زاویه ای خط پراش در نصف شدت بیشینه<sup>۱</sup> (FWHM) بر حسب رادیان است.

همچنین می توان میزان کرنش لایه ( $\epsilon$ ) و چگالی دررفتگی لایه ها ( $\delta$ ) را به ترتیب با رابطه های (۳-۳) و (۴-۳) به دست آورد [۳۲]:

$$\epsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (3-3)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (4-3)$$

که در این رابطه ها  $\theta$  زاویه پراش و D اندازه بلورک ها می باشد.

برای یک شبکه بلوری مکعبی اندازه ثابت شبکه (a) با استفاده از رابطه (۴-۳) به دست می

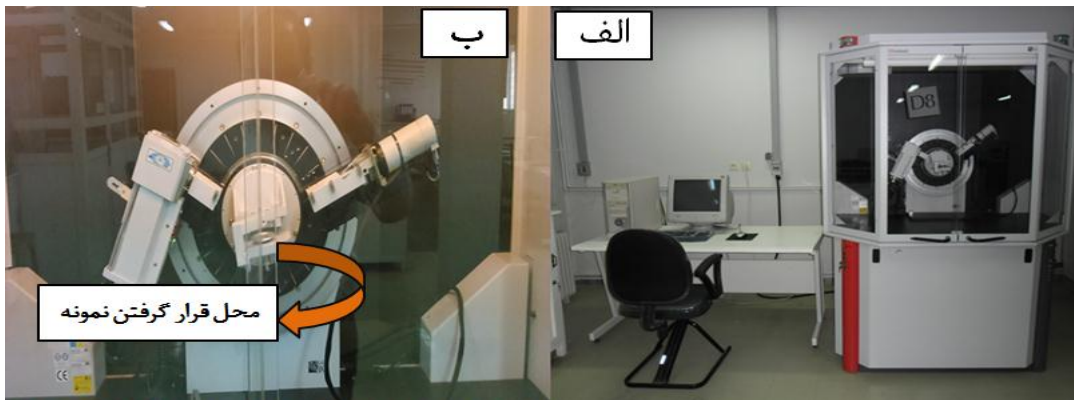
آید [۳۳]:

<sup>1</sup> Full Width of Half Maximum



$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (5-3)$$

طیف پراش پرتو X نمونه های تهیه شده در این پایان نامه توسط یک دستگاه XRD مدل (D8-Advance- Burker Axs) اندازه گیری شده است که تصویر آن در شکل (3-3) آمده است.



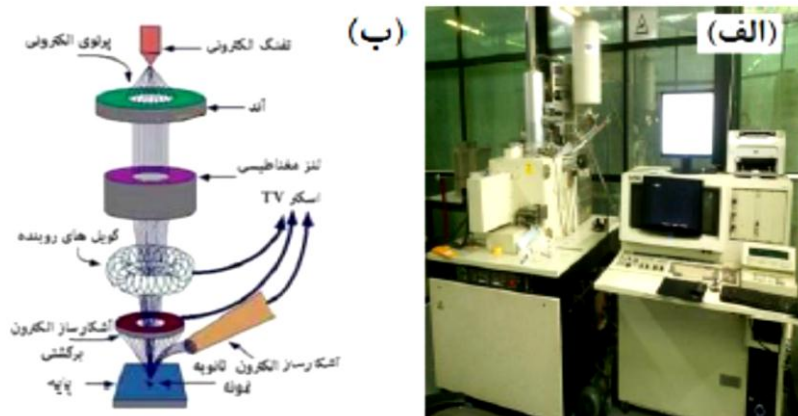
شکل 3-3: الف) تصویری از دستگاه پراش پرتو X مدل (D8-Advance) ب) محل قرار گرفتن نمونه.

### 3-1-2 میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)<sup>1</sup>

بر خلاف میکروسکوپ الکترونی روبشی که منبع باریکه الکترون های گسیلی (تفنگ الکترونی) آن بر اثر گسیل گرمایونی از فیلامان یا رشته تنگستنی حاصل می شود، در میکروسکوپ های الکترونی روبشی گسیل میدانی از اعمال یک میدان الکتریکی برای تولید پرتو الکترونی مبتنی بر پدیده تونل زنی استفاده می شود به این ترتیب بزرگنمایی و حد تفکیک به طور قابل توجهی افزایش می یابد. اعمال یک میدان قوی بر سطح فلز سبب کاهش سد پتانسیل الکترون شده و در نتیجه احتمال پدیده تونل زنی از سطح فلز افزایش می یابد و شار بزرگی از الکترون ها ایجاد می گردد. مقدار بار گسیل شده در این فرآیند به بزرگی میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. معمولاً برای افزایش بهره تولید جریان الکترونی لازم است از فلزی با نوک بسیار تیز استفاده کرد. البته برای

<sup>1</sup> Field Emission Escanning Electron Microscopy (FESEM)

جلوگیری از اکسید شدن نوک فلز به خلا بسیار بالایی نیاز است. الکترون های ایجاد شده را می توان به کمک میدان های مغناطیسی (مرسوم به لنز مغناطیسی) کانونی کرده و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد. در اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده الکترون های ثانویه تولید می شوند. علاوه بر الکترون های ثانویه، الکترون های پس پراکنده شده (بازگشتی) هم وجود دارند. پرتو الکترون های ثانویه که از نزدیکی سطح ساطع می شوند، حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا توپوگرافی سطح نمونه می باشند، در حالیکه پرتو الکترون های پس پراکنده حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده هستند. در آماده سازی نمونه در مواد غیر رسانا معمولا سطح نمونه با لایه نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش داده می شود تا بین نمونه و پایه اتصال الکتریکی برقرار شود. نمونه های پودری باید روی یک لایه نازک رسانا پخش شده و کاملا خشک شوند. نمونه ها باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب و محلول های پاک کننده آلی باشند [۳۴]. در شکل (۳-۴) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) به همراه یک طرح شماتیک از اجزای آن نشان داده شده است. برای ثبت تصاویر FESEM نمونه های تهیه شده در این پایان نامه از این دستگاه استفاده شد.

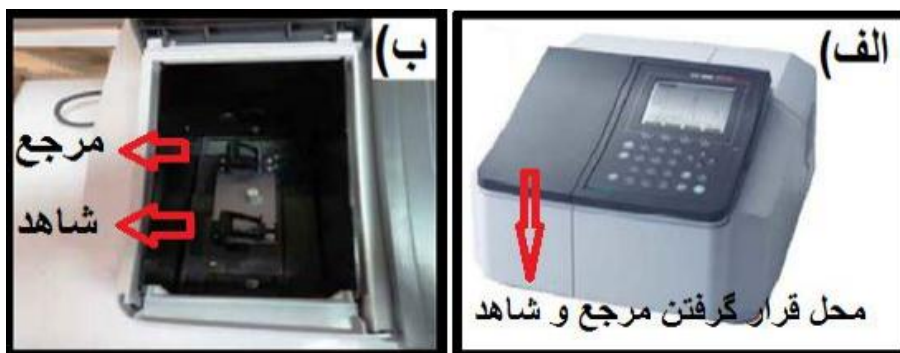


شکل ۳-۴: (الف) : دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل (۳۶۰S MV۳۰۰) دانشگاه تهران. (ب) : تصویر شماتیک از اجزای داخلی و مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه.

## ۲-۳ خواص اپتیکی

### ۱-۱-۳ طیف عبور اپتیکی

با اندازه گیری طیف عبور و بازتاب لایه های نازک و روابط فیزیکی وابسته می توان برخی از خصوصیات اپتیکی آنها نظیر ضریب شکست، ضریب خاموشی، ضریب جذب، گاف نواری و همچنین ضخامت را به دست آورد. همچنین طیف بازتابی نمونه ها می تواند اطلاعات مفیدی راجع به ویژگی بازتابی لایه ها در ناحیه ی طول موج مرئی و فرورسرخ ارائه نماید. این کار غالباً توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر انجام می گیرد. یک نمونه از دستگاه طیف سنجی دو باریکه ای در شکل (۳-۷) نشان داده شده است. این دستگاه شامل دو مسیر یکی برای قرارگیری نمونه مرجع (لایه نازک) و دیگری برای قرارگیری نمونه شاهد (زیرلایه به تنهایی) می باشد. پس از پردازش داده ها دستگاه ضریب عبوری نمونه ی مورد آزمایش را نسبت به نمونه ی شاهد به دست می دهد.



شکل ۳-۵: الف) نمایی از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل SHimadzu UV1800 مستقر در آزمایشگاه نانوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود (ب) محل قرارگرفتن نمونه های مرجع و شاهد.

### ۱-۲-۳ ضریب جذب

هنگامی که پرتو الکترومغناطیسی به جسم برخورد می کند، بخشی از پرتو از جسم عبور می کند، بخشی بازتاب شده و بقیه به نسبت بزرگی ضریب جذب ماده ( $\alpha$ ) جذب جسم می شود. برای

تعیین ضریب جذب در لایه های نازک میتوان از رابطه (۶-۳) استفاده نمود [۳۵]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1-R)^2}{T} \right] \quad (6-3)$$

که در این رابطه  $d$  ضخامت لایه،  $T$  و  $R$  به ترتیب میزان عبور و بازتاب از لایه می باشد.

### ۲-۲-۳ گاف نواری

هرگاه انرژی فوتون فرودی ( $h\nu$ ) از انرژی گاف نواری ( $E_g$ ) بیشتر یا برابر باشد، الکترون ها از نوار ظرفیت به حالت های خالی در نوار رسانش برانگیخته شده و این انرژی جذب می شود، و اگر کمتر از گاف نواری باشد از ماده عبور می کند. فرآیند جذب در نیمرساناها به نوع گاف نواری (مستقیم یا غیرمستقیم) ماده بستگی دارد. بین گاف نواری و ضریب جذب ( $\alpha$ ) رابطه (۷-۳) وجود دارد [۳۶]:

$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (7-3)$$

در این رابطه  $h\nu$  انرژی فوتون فرودی و  $A$  یک ثابت است. در صورتی که گاف نواری لایه مورد نظر مستقیم باشد ضریب  $m$  برابر ۲ و در صورت غیرمستقیم بودن آن  $m = 0.5$  خواهد بود. با رسم نمودار  $(\alpha h\nu)^m$  بر حسب انرژی فوتون فرودی ( $h\nu$ ) و برون یابی بخش خطی این نمودار با محور افقی می توان گاف نواری نمونه را به دست آورد.

### ۳-۲-۳ ثوابت اپتیکی

ضریب شکست در محیط های رسانا با تابع مختلط  $\tilde{n}(w) = n(w) + ik(w)$  نوشته می شود که شامل دو بخش حقیقی و موهومی است. بخش حقیقی این تابع ضریب شکست، و قسمت موهومی آن ضریب خاموشی نامیده می شود. این کمیت با ضریب جذب به صورت زیر مرتبط است [۳۷]:

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (8-3)$$

در این رابطه  $\lambda$  طول موج نور فرودی است. با نزدیک شدن انرژی فوتون به گاف نواری ضریب جذب به بیشترین مقدار خود می رسد، در نتیجه تحت تاثیر افزایش تراکم الکترونی ماده خاصیت فلزگونی پیدا می کند. از آنجا که ضریب شکست توسط رابطه:  $n = \sqrt{K_e}$  با ثابت دی الکترونیک نسبی ( $K_e$ ) متناسب است، لذا در نزدیکی گاف نواری تغییرات ضریب شکست و ضریب خاموشی بیشینه بوده که با افزایش طول موج این تغییرات کاهش یافته و در طول موج های بلند تقریباً ثابت می شود.

### ۳-۲-۴ تخمین ضخامت

در یک لایه نازک، چنانچه فصل مشترک لایه ها یکنواخت باشند، در اثر تداخل های چندگانه ناشی از عبور نور از فصل مشترک لایه ها امکان تشکیل فریزهای تداخلی وجود داشته و در نتیجه در طیف عبور نمونه ها مناطق بیشینه و کمینه مشاهده خواهد شد. در این حالت با استفاده از روش سوان-پل<sup>۱</sup> می توان ضخامت و ضریب شکست لایه ها را به دست آورد.

سوان پل نشان داد که رفتار ضریب شکست در لایه های نازک را می توان با توجه به دو محدوده ی عبور بیشینه و کمینه ( $T_M(\lambda)$ ,  $T_m(\lambda)$ ) در منحنی عبور با استفاده از رابطه (۳-۹) تعیین نمود [۳۸]:

$$n = [N + (N^2 - n_s^2)^2]^{1/2} \quad (۳-۹)$$

که در این رابطه  $n_s$  ضریب شکست زیرلایه بوده و پارامتر  $N$  با رابطه (۳-۱۰) داده می شود:

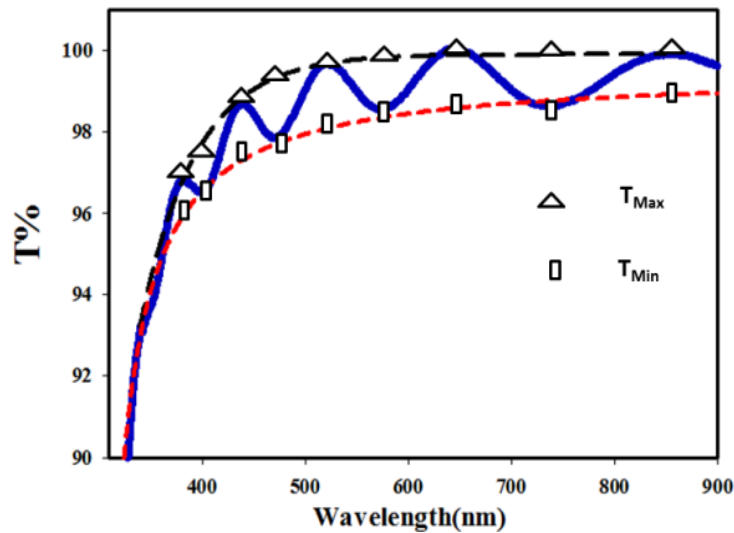
$$N = 2n_s \left( \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} \right) + \frac{(n_s^2 + 1)}{2} \quad (۳-۱۰)$$

همچنین با به دست آمدن نمودار ضریب شکست لایه بر حسب طول موج می توان ضخامت لایه را با استفاده از رابطه (۳-۱۱) به دست آورد:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \quad (۳-۱۲)$$

<sup>۱</sup> R.Swanepoel

در این رابطه  $n_1$  و  $n_2$  به ترتیب ضرایب شکست متناظر با دو طول موج متوالی  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  هستند. در شکل (۳-۶) نمونه ای از طیف عبوری و منحنی های پوش شده برای لایه های نازک  $CeO_2$  تهیه شده به روش سل-ژل نشان داده شده است.



شکل ۳-۶: منحنی عبور اپتیکی و منحنی های پوش شده برای لایه های نازک  $CeO_2$  تهیه شده به روش سل-ژل در این پایان نامه.

اگر طیف تراگسیل نمونه ها نوسانی نباشد نمی توان از روابط سوان پل برای محاسبه پارامترهای اپتیکی استفاده کرد. در این صورت باید به دنبال استفاده از روش های دیگری باشیم. یکی از این روش ها روشی است که توسط چامبلیرون<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۱۹۹۷ ارائه شده است [۳۹]. این روش اگرچه نسبت به روش سوان پل از دقت کمتر و محدودیت بیشتری برخوردار است اما می توان با استفاده از آن مقدار ضخامت و تغییرات ضریب شکست و ضریب خاموشی لایه را در بازه طول موجی خاص به دست آورد. برای استفاده از این روش ابتدا باید محدوده ای برای تغییرات ضخامت لایه در نظر گرفت. به ازای هر طول موج خاص یک جواب به صورت  $T(\lambda, n, s, d)$  وجود خواهد داشت که از معادله (۳-۱۲) به دست می آید:

<sup>1</sup> Ivan E. Chambouleyron

$$T = \frac{Ax}{B - Cx + Dx} \quad (12-3)$$

پارامترهای A, B, C, D در این رابطه طبق روابط (13-3) تا (19-3) محاسبه می شوند:

$$A = 16n_s(n^2 + K^2) \quad (13-3)$$

$$B = \left[ (n+1)^2 + K^2 \right] \left[ (n+1)(n+n_s^2) + K^2 \right] \quad (14-3)$$

$$C = \left[ (n^2 - 1 + K^2)(n^2 - n_s^2 + K^2) - 2K^2(n_s^2 + 1) \right] 2 \cos \phi \quad (15-3)$$

$$- K \left[ 2(n^2 - n_s^2 + K^2) + (n_s^2 + 1)(n^2 - 1 + K^2) \right] 2 \sin \phi$$

$$D = \left[ (n-1)^2 + K^2 \right] \left[ (n-1)(n-n_s^2) + K^2 \right] \quad (16-3)$$

$$\phi = \frac{4\pi nd}{\lambda} \quad (17-3)$$

$$x = \exp(-\alpha d) \quad (18-3)$$

$$\alpha = \frac{4\pi K}{\lambda} \quad (19-3)$$

که در این رابطه K، n و n<sub>s</sub> به ترتیب ضریب خاموشی، ضریب شکست لایه و ضریب شکست زیرلایه می باشند. به این ترتیب به ازای هر طول موج، میزان عبور به دست می آید. حال می توان با رسم دو منحنی تئوری و تجربی و نهایتاً برازش این دو منحنی، مقدار تقریبی ضخامت، ضریب شکست و ضریب خاموشی لایه را به دست آورد. چامبلیرون و همکارانش به منظور انجام این محاسبات نرم افزاری به نام پوما<sup>1</sup> طراحی کردند. در این پایان نامه نیز برای تعیین ضخامت و ضریب شکست لایه هایی که طیف عبور آنها نوسانی نبوده از این نرم افزار استفاده شده است.

منحنی تجربی طیف عبوری نمونه ها همانطور که در بخش (3-1-1) گفته شد با استفاده از

داده های ثبت شده توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV-Vis) واقع در دانشکده فیزیک دانشگاه شاهرود رسم شده است.

---

<sup>1</sup> Puma





## ۴ فصل چهارم

بحث و بررسی نتایج مشخصه یابی نمونه ها

## مقدمه

در این فصل به بررسی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک اکسید سریم خالص و آلاییده با کلسیم انباشت شده به روش سل ژل پرداخته شده است. ابتدا خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک اکسید سریم رشد یافته به روش سل ژل چرخشی و غوطه وری مورد بحث قرار گرفته است. سپس به بررسی فرآیند خشک سازی، تأثیر نوع زیرلایه و فرآیند بازپخت در روش سل ژل چرخشی پرداخته شده و در نهایت خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک اکسید سریم آلایش یافته با کلسیم در دو حالت بدون بازپخت و بازپخت شده مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۱-۴ بررسی تأثیر روش انباشت بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک $CeO_2$

### تهیه شده به روش سل-ژل

در این بخش خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک اکسید سریم تهیه شده با روش های سل ژل غوطه وری و سل ژل چرخشی ارائه و با یکدیگر مقایسه شده اند. در جدول (۴-۱) مشخصات هریک از پارامترهای لایه نشانی به ترتیب برای نمونه های نامگذاری شده با s و d آورده شده است.

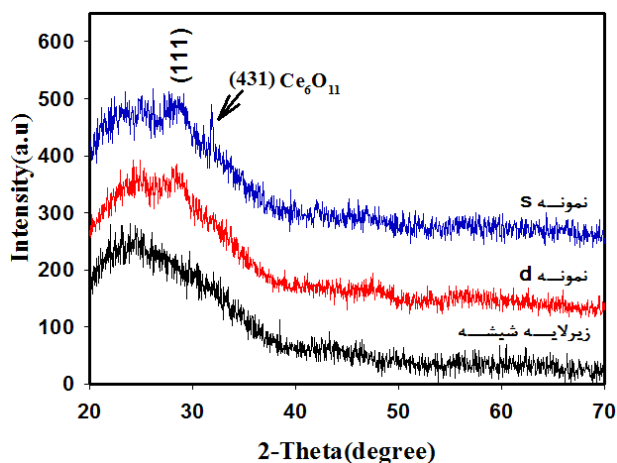
جدول ۴-۱: مشخصات پارامترهای لایه نشانی مورد استفاده برای تهیه نمونه های s و d.

نام نمونه	روش لایه نشانی سل-ژل	سرعت لایه نشانی (rpm)	آهنگ لایه نشانی (mm/min)	تعداد دفعات لایه نشانی	دمای خشک سازی ( $^{\circ}C$ )	شرایط بازپخت
S	چرخشی	۲۰۰۰	—	۷	۱۰۰	۱ ساعت در دمای $400^{\circ}C$ تحت اتمسفر هوا
d	غوطه وری	—	۵۰	۷	۱۰۰	۱ ساعت در دمای $400^{\circ}C$ تحت اتمسفر هوا

#### ۱-۱-۴ خواص ساختاری نمونه ها

##### ۱-۱-۱-۴ نتایج اندازه گیری طیف پراش پرتو X (XRD)

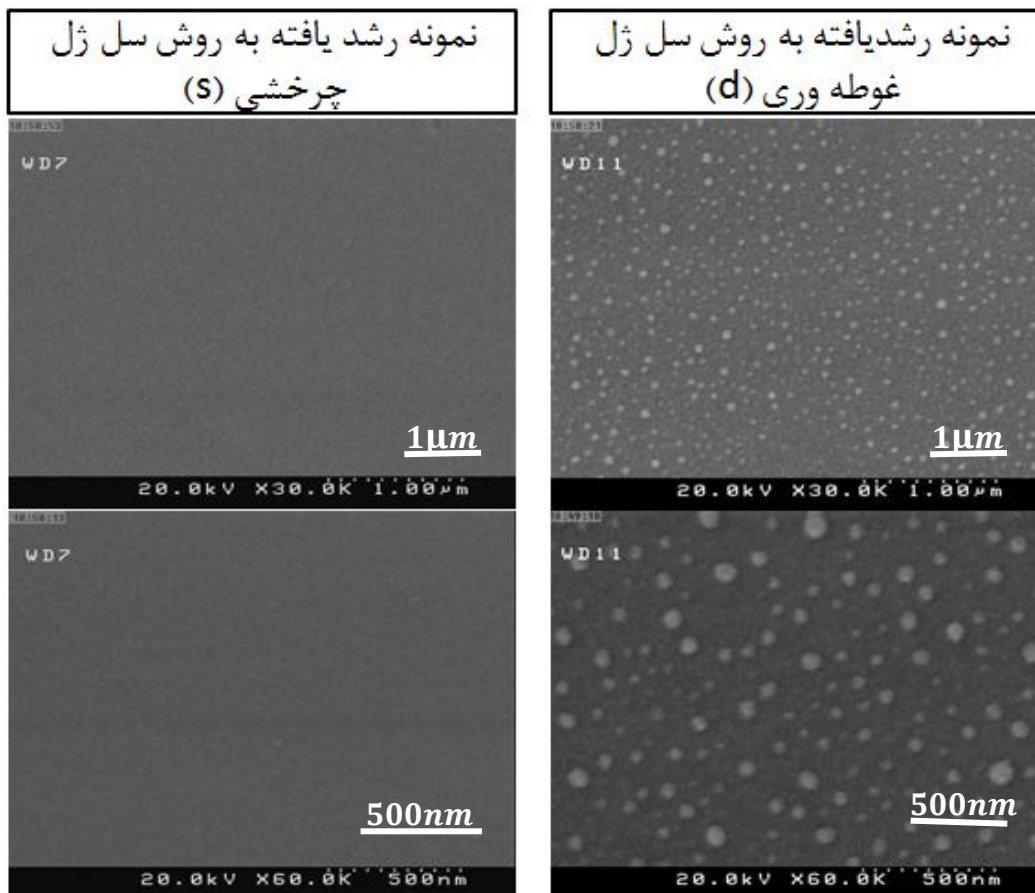
در شکل (۱-۴) طیف های (XRD) ثبت شده، برای نمونه های s و d نشان داده شده است. نتایج اندازه گیری های XRD نشان می دهد که ساختار هر دو نمونه تقریباً آمورف است اگرچه قله ضعیف ناشی از پراش از صفحات (۱۱۱) مربوط به تشکیل ساختار فلئوریتی  $CeO_2$  در هر دو طیف قابل رؤیت می باشد. البته در طیف XRD نمونه تهیه شده به روش سل ژل چرخشی قله ضعیفی ناشی از پراش از صفحات (۴۳۱) مربوط به ساختار  $Ce_6O_{11}$  نیز دیده می شود.



شکل ۱-۴: طیف های پراش پرتو X برای نمونه های s و d.

#### ۲-۱-۱-۴ مورفولوژی سطح لایه ها

با بررسی تصاویر ثبت شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM) می توان اطلاعات بیشتری از ساختار نمونه های رشد داده شده به دست آورد. شکل (۲-۴) تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه های s و d در مقیاس های ۱ میکرون و ۵۰۰ نانومتر را نشان می دهد. مقایسه این تصاویر نشان می دهد که نمونه رشد یافته به روش سل ژل چرخشی (s) از ساختار دانه ای یکنواخت تری در مقایسه با نمونه رشد داده شده به روش سل-ژل غوطه وری (d) برخوردار است.



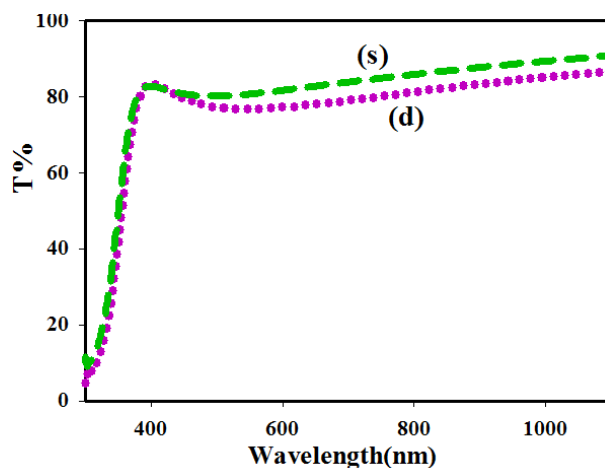
شکل ۴-۲: تصاویر FESEM گرفته شده از سطح نمونه های s (سمت چپ) و d (سمت راست) در دو مقیاس ۱ میکرون و ۵۰۰ نانومتر.

#### ۴-۱-۲ خواص اپتیکی

##### ۴-۱-۲-۱ طیف عبور نمونه ها

به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه ها، طیف های عبور آنها در بازه طول موجی ۱۱۰۰ nm-۳۰۰ nm اندازه گیری شدند. نتایج این اندازه گیری ها در شکل (۴-۳) نشان داده شده است. همانگونه که در این شکل دیده می شود شکل کلی طیف عبور برای هر دو نمونه مشابه بوده و نمونه ها دارای شفافیت بالایی (حدود ۸۰٪) در ناحیه طول موجی ۱۱۰۰-۴۰۰ نانومتر می باشند. میزان این شفافیت در نمونه رشد یافته به روش چرخشی (s) کمی بیشتر از نمونه رشد داده شده به

روش غوطه وری (d) است. مقایسه طیف عبور نمونه ها نشان می دهد که لبه جذب نمونه d نسبت به نمونه s یک جابجایی قرمز<sup>1</sup> نشان می دهد.

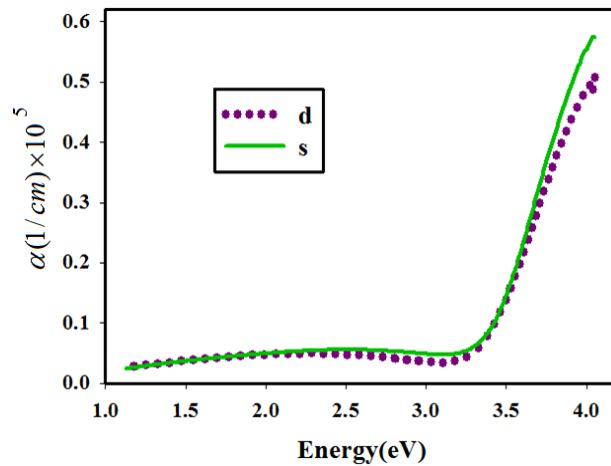


شکل ۳-۴: طیف های عبور لایه های نازک  $CeO_2$  رشد یافته به روش سل ژل چرخشی (s) و غوطه وری (d).

#### ۲-۲-۱-۴ ضریب جذب

با استفاده از داده های طیف عبوری و ضخامت لایه ها ضریب جذب لایه ها را می توان به کمک رابطه لمبرت (۳-۶) به دست آورد. برای محاسبه ضخامت لایه ها از روش چامبلیرون و همکارانش (نرم افزار پوما) استفاده شد که برای نمونه d و s به ترتیب  $530\text{ nm}$  و  $400\text{ nm}$  به دست آمد. در شکل (۴-۴) تغییرات ضریب جذب نمونه ها بر حسب انرژی فوتون فرودی رسم شده است. همانگونه که انتظار داریم در محدوده لبه جذب به دلیل جذب بین نواری، تغییرات ضریب جذب در مقایسه با دیگر نواحی انرژی شدید است. رفتار تغییرات ضریب جذب نمونه ها با گزارش گروه سورش و همکارانش برای لایه های نازک  $CeO_2$  تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای در توافق است [۱۱].

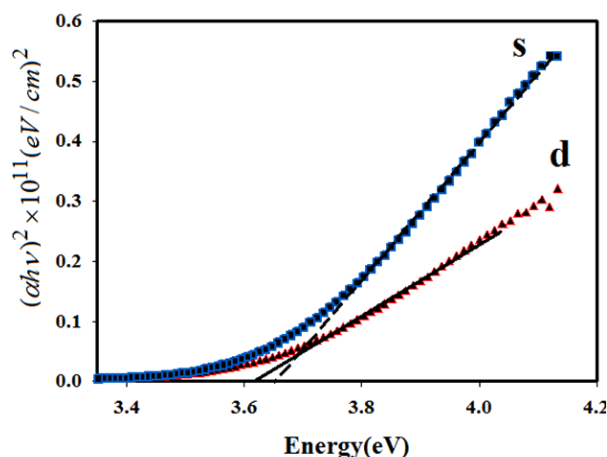
<sup>1</sup> Red shift



شکل ۴-۴: تغییرات ضریب جذب بر حسب انرژی فوتون فرودی برای نمونه های رشدیافته به روش سل ژل غوطه وری (d) و چرخشی (s).

#### ۳-۲-۱-۴ گاف نواری لایه ها

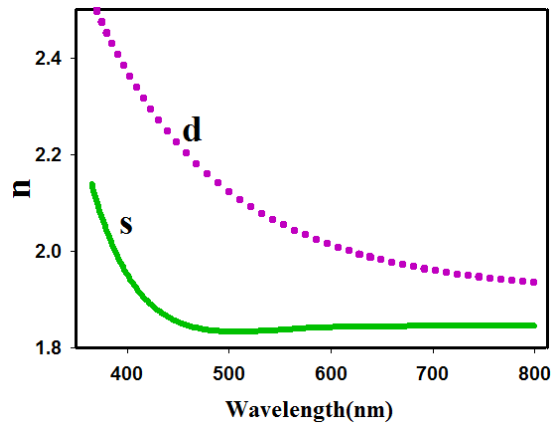
برای تعیین بزرگی گاف نواری و مستقیم نمونه ها می توان از معادله (۳-۷) به ازای  $m=2$  و برون یابی بخش خطی نمودار با محور انرژی استفاده کرد. در شکل (۴-۵) نتایج این بررسی نشان داده شده است. با استفاده از این منحنی ها مقادیر گاف نواری برای نمونه های d و s به ترتیب برابر  $3/62$  و  $3/66$  به دست آمدند. مقادیر به دست آمده نشان می دهند که گاف نواری نمونه رشد یافته به روش غوطه وری (d) که دارای ضخامت بیشتری است کمتر است. این کاهش در گاف نواری نمونه ها می تواند به دلیل افزایش چگالی نقص های بلوری در نتیجه افزایش ضخامت باشد [۴۰]. مقادیر به دست آمده برای گاف نواری در توافق با مقادیر گزارش شده توسط الیدریسی و همکارانش برای لایه های نازک اکسید سریم تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای می باشد [۱۵].



شکل ۴-۵: منحنی  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون فرودی برای نمونه های انباشت شده به روش غوطه وری و چرخشی.

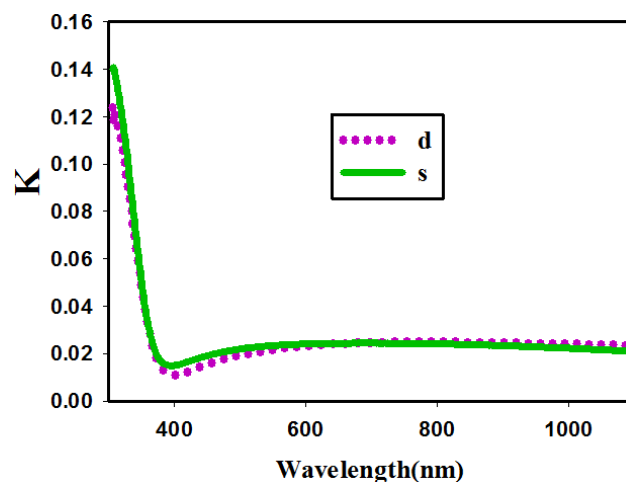
#### ۴-۲-۱-۴ ضریب شکست و ضریب خاموشی

در شکل (۴-۶) تغییرات ضریب شکست نمونه های d و s به صورت تابعی از طول موج فوتون فرودی نشان داده شده است. همانطور که انتظار می رود برای هر دو نمونه با افزایش طول موج ضریب شکست کاهش می یابد. همچنین در نزدیکی لبه جذب با افزایش انرژی تغییرات ضریب شکست شدیدتر از سایر نواحی است. با استفاده از این نمودارها مقادیر ضریب شکست برای نمونه رشد یافته به روش غوطه وری (d)  $1/93$  و برای نمونه انباشت شده به روش چرخشی (s)  $1/81$  به دست آمدند. این بررسی نشان می دهد که ضریب شکست نمونه d که دارای ضخامت بیشتری است، اندکی بزرگتر از نمونه s می باشد. مقادیر به دست آمده برای ضرایب شکست در توافق با مقادیر گزارش شده برای لایه های نازک اکسید سریم تهیه شده به روش تبخیر باریکه الکترونی توسط پاتسالاس و همکارانش است [۱۸]. همچنین روند صعودی ضریب شکست لایه های نازک با افزایش ضخامت در مورد لایه های نازک اکسید سریم تهیه شده به روش سل ژل غوطه وری توسط گروه ناوین و همکارانش مشاهده شده است [۱۹].



شکل ۴-۶: تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای لایه های نازک اکسید سریم رشد یافته به روش سل ژل غوطه وری (d) و سل ژل چرخشی (s).

در ادامه بررسی خواص اپتیکی نمونه ها ضرایب خاموشی آنها با استفاده از رابطه (۳-۸) محاسبه شدند. شکل (۴-۷) نمودار تغییرات ضریب خاموشی بر حسب تابعی از طول موج فوتون فرودی برای نمونه های s و d نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می شود، برای هر دو نمونه ضریب خاموشی در نزدیکی لبه جذب کاهش شدیدی داشته و سپس تقریباً ثابت می شود. این نتیجه در توافق با رفتار گزارش شده توسط گروه پاوان و همکارانش برای نمونه های لایه نازک اکسید سریم رشد داده شده به روش سل ژل غوطه وری می باشد [۱۳]. مقادیر ضریب خاموشی نمونه ها بسیار کوچک می باشند که می تواند نشانگر رسانندگی بسیار کم لایه ها باشد.



شکل ۴-۷: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای نمونه های اکسید سریم s و d.



## ۲-۴ بررسی اثر دمای خشک سازی بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک

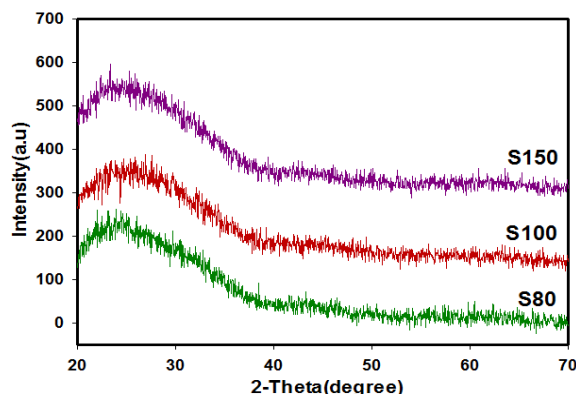
### CeO<sub>2</sub> تهیه شده به روش سل ژل چرخشی

همانگونه که در فصل دوم اشاره شد، یکی از پارامترهایی که می تواند بر روی خواص فیزیکی نمونه های تهیه شده به روش سل ژل تاثیر داشته باشد فرآیند خشک سازی آنها است. برای بررسی این اثر ابتدا سه نمونه با سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه روی زیرلایه های شیشه ای یکسانی لایه نشانی شدند و سپس آنها را در دماهای ۸۰°C، ۱۰۰°C و ۱۵۰°C به وسیله یک کوره الکتریکی در فشار جو و به مدت ۱۰ دقیقه تحت عملیات خشک سازی قرار دادیم. فرآیند لایه نشانی برای هر سه نمونه ۷ بار تکرار شد. این نمونه ها با نام های S۸۰، S۱۰۰ و S۱۵۰ نامگذاری شدند. سپس خواص ساختاری و اپتیکی نمونه ها بررسی و با یکدیگر مقایسه شدند.

### ۱-۲-۴ خواص ساختاری نمونه ها

#### ۱-۱-۲-۴ نتایج اندازه گیری طیف پراش پرتو X (XRD)

به منظور بررسی خواص ساختاری نمونه ها طیف های XRD آنها در بازه ۷۰°-۲۰° ( $2\theta$ ) اندازه گیری شدند. در شکل (۴-۸) طیف های XRD ثبت شده برای نمونه ها نشان داده شده است. این اندازه گیری ها نشان می دهند که ساختار نمونه های انباشت شده در هر سه دمای خشک سازی آمورف می باشند و تغییر دمای خشک سازی در محدوده دمایی انتخاب شده تغییری در ساختار بلوری نمونه ها ایجاد نمی کند.

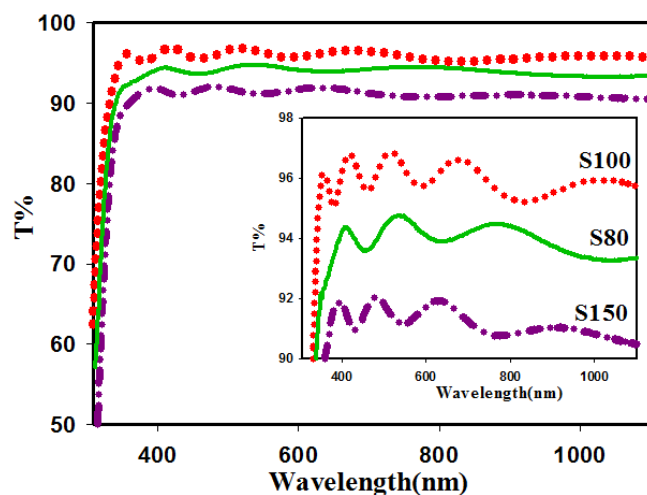


شکل ۴-۸: طیف های پراش پرتو X نمونه های اکسیدسیریم، خشک سازی شده در دماهای مختلف.

## ۴-۲-۲-۲-۴ خواص اپتیکی

### ۴-۲-۲-۴-۱ طیف عبور نمونه ها

شکل (۴-۹) طیف عبور اپتیکی (T) نمونه های مورد بررسی را در دماهای خشک سازی مختلف بر حسب تابعی از طول موج نور فرودی در بازه طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ نانومتر را نشان می دهد. نتایج این اندازه گیری ها نشان می دهند که میانگین عبور برای هر سه نمونه بیش از ۹۰٪ بوده و طیف ها رفتاری تقریباً نوسانی دارند که این می تواند حاکی از یکنواختی در فصل مشترک لایه های تهیه شده باشد. نوسانی شدن طیف عبور به دلیل تداخل طیف بازتابی از فصل مشترک هوا- لایه نازک و لایه نازک- زیرلایه می باشد و تداخل های سازنده برای فصل مشترک های کاملاً صاف و یکنواخت منجر به تولید طیف نوسانی می گردد. مقایسه طیف های عبور نشان می دهد به دلیل رفتار نوسانی یکسان نمونه ها با تغییر دمای خشک سازی در محدوده دمایی انتخاب شده کیفیت فصل مشترک لایه ها بدون تغییر می ماند. همچنین در بین نمونه ها، نمونه S100 دارای بیشترین میزان عبور (حدود ۹۵٪) و نمونه S150 دارای کمترین میزان عبور (حدود ۹۰٪) می باشد.



شکل ۹-۴: طیف های عبور نوری مربوط به نمونه های لایه نازک  $CeO_2$  انباشت شده در دماهای خشک سازی مختلف. شکل داخل نمودار برای مشاهده بهتر رفتار نوسانی طیف های عبور آورده شده است.

#### ۲-۲-۲-۴ ضریب جذب نمونه ها

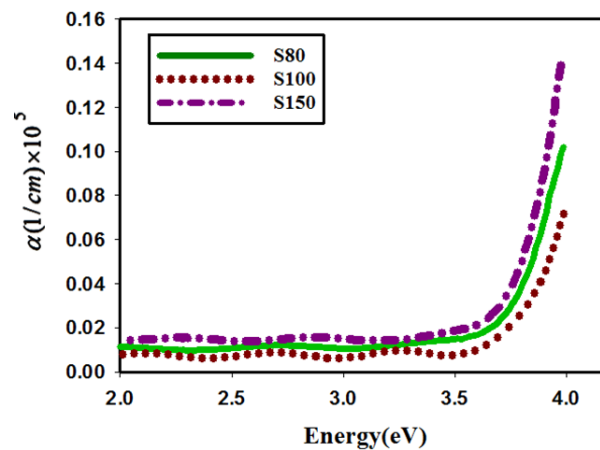
برای محاسبه ضریب جذب ( $\alpha$ ) ابتدا ضخامت لایه ها تخمین زده شدند. به دلیل نوسانی بودن طیف عبور لایه ها این کار با استفاده از روش سوان-پل و به کارگیری روابط (۳-۸ تا ۳-۱۰) انجام شد. مقادیر ضخامت میانگین نمونه ها ( $t$ ) در جدول (۲-۴) گزارش شده است.

جدول ۲-۴: ضخامت لایه های نازک اکسیدسیریم رشد یافته در دماهای خشک سازی مختلف.

نام نمونه	دمای خشک سازی $^{\circ}C$	میانگین ضخامت ( $t$ ) nm
S۸۰	۸۰	۵۵۰
S۱۰۰	۱۰۰	۵۲۰
S۱۵۰	۱۵۰	۶۰۰

این نتایج نشانگر کاهش ضخامت لایه ها با افزایش دمای خشک سازی از  $80^{\circ}C$  به  $100^{\circ}C$  و افزایش ضخامت آنها با افزایش دمای خشک سازی از  $100^{\circ}C$  به  $150^{\circ}C$  است. با استفاده از داده های

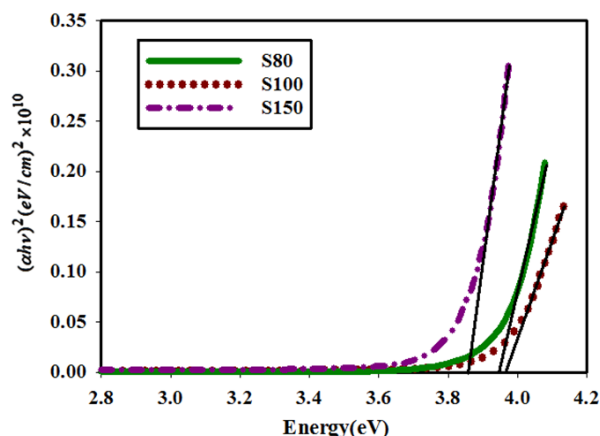
طیف عبور لایه ها و همچنین ضخامت (t) آنها ضریب جذب ( $\alpha$ ) نمونه ها به کمک قانون لمبرت (۳-۶) محاسبه شدند. در شکل (۴-۱۰) ضریب جذب نمونه ها بر حسب تابعی از انرژی فوتون فرودی نشان داده شده است. این بررسی نشان داد که با افزایش دمای خشک سازی از  $80^{\circ}\text{C}$  به  $100^{\circ}\text{C}$  لبه جذب به طور محسوسی به سمت انرژی های بیشتر جابه جا شده است (جابجایی آبی). در حالی که با افزایش دمای خشک سازی تا  $150^{\circ}\text{C}$  لبه جذب یک جابجایی قرمز از خود نشان می دهد. این جابجایی ها در لبه جذب باعث تغییر گاف نواری نمونه ها می گردد.



شکل ۴-۱۰: نمودار تغییرات ضریب جذب لایه های نازک اکسید سریم رشدیافته در دماهای خشک سازی مختلف.

#### ۳-۲-۲-۴ گاف نواری نمونه ها

مقادیر گاف نواری نمونه ها با استفاده از رابطه (۳-۷) محاسبه شدند. در شکل (۴-۱۱) نمودار تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون فرودی (برای محاسبه گاف نواری مستقیم لایه ها) رسم شده است.



شکل ۴-۱۱ نمودارهای  $ahv - (ahv)^2$  برای نمونه های رشد یافته در دماهای خشک سازی مختلف.

نتایج به دست آمده حاکی از آن است که گاف نواری نمونه ها با افزایش دمای خشک سازی از دمای  $80^{\circ}\text{C}$  به  $100^{\circ}\text{C}$  از مقدار  $3/95\text{ eV}$  به مقدار  $3/97\text{ eV}$  افزایش می یابد. در حالی که با افزایش دمای خشک سازی تا  $150^{\circ}\text{C}$  گاف نواری تا مقدار  $3/85\text{ eV}$  کاهش می یابد. مقایسه نتایج به دست آمده نشان می دهد که با افزایش ضخامت نمونه ها گاف نواری کاهش می یابد. کاهش گاف نواری ممکن است به دلیل افزایش چگالی نقص های بلوری باشد که البته نیاز به بررسی بیشتر دارد [۴۰]. مقادیر گاف نواری به دست آمده در توافق با نتایج گروه دبناد و همکارانش می باشد [۹].

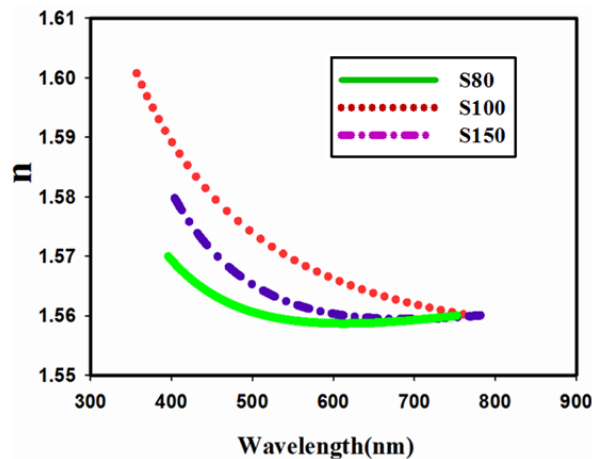
مقادیر گاف نواری به دست آمده برای هر یک از نمونه ها در جدول (۴-۳) گزارش شده است.

جدول ۴-۳ مقادیر گاف نواری برای نمونه های خشک سازی شده در دماهای مختلف.

نام نمونه	دمای خشک سازی ( $^{\circ}\text{C}$ )	گاف نواری ( $\text{eV}$ )
S80	80	3/95
S100	100	3/97
S150	150	3/85

#### ۴-۲-۲-۴ ضریب شکست و ضریب خاموشی لایه ها

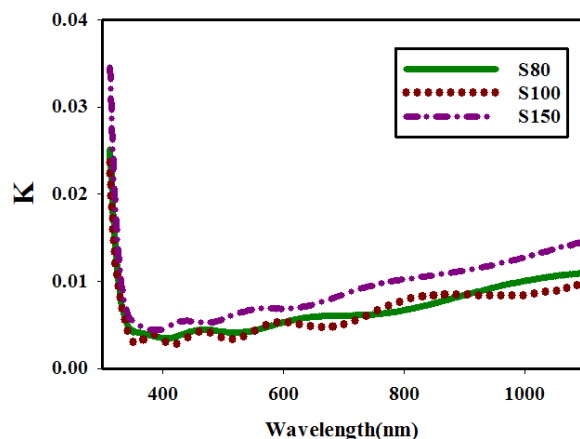
همانگونه که قبلا اشاره شد، برای نمونه هایی با طیف عبور نوسانی، علاوه بر ضخامت، ضریب شکست لایه ها را نیز می توان با استفاده از روش سوان- پل به دست آورد. شکل (۴-۱۲) نمودار تغییرات ضرایب شکست بر حسب طول موج، مربوط به نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد. همانطور که انتظار داریم در نزدیکی لبه جذب تغییرات ضرایب شکست شدید بوده و سپس با دور شدن از لبه جذب به سمت انرژی های کمتر برای هر سه نمونه تقریبا ثابت و برابر مقدار یکسان  $1/56$  می شود. مقدار ضریب شکست به دست آمده در توافق با مقادیر گزارش شده برای لایه های نازک اکسید سریم تهیه شده به روش تبخیر باریکه الکترونی می باشد [۱۸].



شکل ۴-۱۲ تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای لایه های اکسید سریم خشک سازی شده در دماهای مختلف.

با استفاده از داده های ضریب جذب و به کمک رابطه (۳-۸) می توان ضریب خاموشی ( $K$ ) لایه ها را به دست آورد. در شکل (۴-۱۳) نمودار تغییرات  $K$  بر حسب طول موج برای این نمونه ها نشان داده شده است. رفتار ضرایب خاموشی بر حسب طول موج مانند ضریب شکست در محدوده لبه جذب با کاهش شدیدی همراه می باشد. مقایسه رفتار ضریب خاموشی نمونه ها نشان می دهد که نمونه خشک سازی شده در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  که دارای ضخامت بیشتری می باشد دارای ضریب

خاموشی بزرگتری است. افزایش ضریب خاموشی با افزایش ضخامت برای لایه های نازک سولفید روی گزارش شده است [۴۱]. افزایش ضریب خاموشی می تواند در اثر افزایش جذب توسط حامل های بار باشد [۴۲]. بنابراین انتظار داریم نمونه های با ضریب جذب بالاتر دارای ضریب رسانندگی بزرگتری باشند.



شکل ۴-۱۳: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای لایه های اکسید سربم خشک سازی شده در دماهای مختلف.

### ۳-۴ تاثیر فرآیند خشک سازی بر روی خواص ساختاری و خواص اپتیکی لایه های

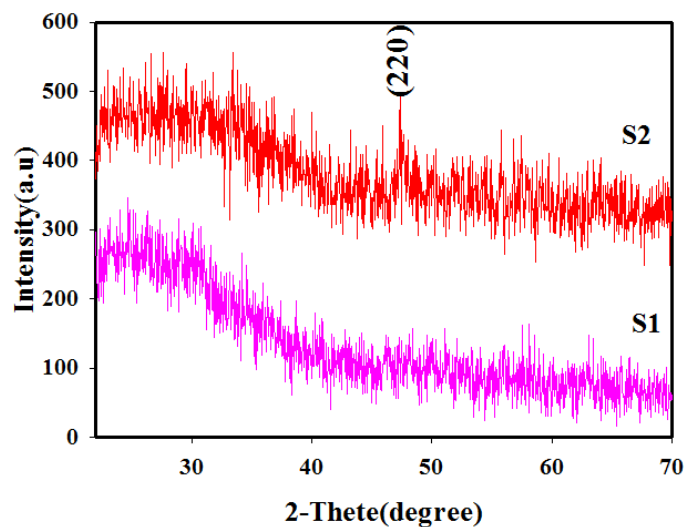
#### نازک $CeO_2$ خالص تهیه شده به روش سل-ژل چرخشی

به منظور بررسی تأثیر فرآیند خشک سازی دو نمونه با نامگذاری S1 و S2 به ترتیب در یک و دو مرحله خشک سازی شدند. برای تهیه نمونه S1 خشک سازی لایه به مدت ۱۰ دقیقه با کوره الکتریکی در دمای  $100^{\circ}C$  انجام شد. اما برای تهیه نمونه S2، خشک سازی لایه در دو مرحله ابتدا ۱۰ دقیقه در دمای  $100^{\circ}C$  و سپس ۱۰ دقیقه در دمای  $250^{\circ}C$  در یک کوره الکتریکی صورت گرفت. سرعت چرخش برای هر دو نمونه ۲۰۰۰ دور بر دقیقه و دفعات لایه نشانی ۴ بار تنظیم شدند. سپس خواص ساختاری و خواص اپتیکی نمونه های تهیه شده با یکدیگر مقایسه شدند. در ادامه نتایج به دست آمده گزارش و تحلیل شده اند.

### ۱-۳-۴ خواص ساختاری

#### ۱-۱-۳-۴ طیف پراش پرتو X (XRD)

در شکل (۱۴-۴) طیف های پراش پرتو X نمونه های S1 و S2 نشان داده شده است. در پراش پرتو X مربوط به نمونه S1 هیچ قله پراشی ظاهر نشده و نتیجه اینکه ساختار این نمونه آمورف است اما در طیف XRD نمونه S2 قله ضعیفی ناشی از پراش از صفحات (۲۲۰) مربوط به تشکیل ساختار بلوری فلئوریتی  $CeO_2$  مشاهده می شود. مقادیر زاویه ای و نتایج مربوط به محاسبه اندازه بلورک ها، برای این نمونه در جدول (۴-۴) آمده است.



شکل ۱۴-۴: طیف های پراش پرتو نمونه های اکسید سریم رشد یافته با خشک سازی های متفاوت.

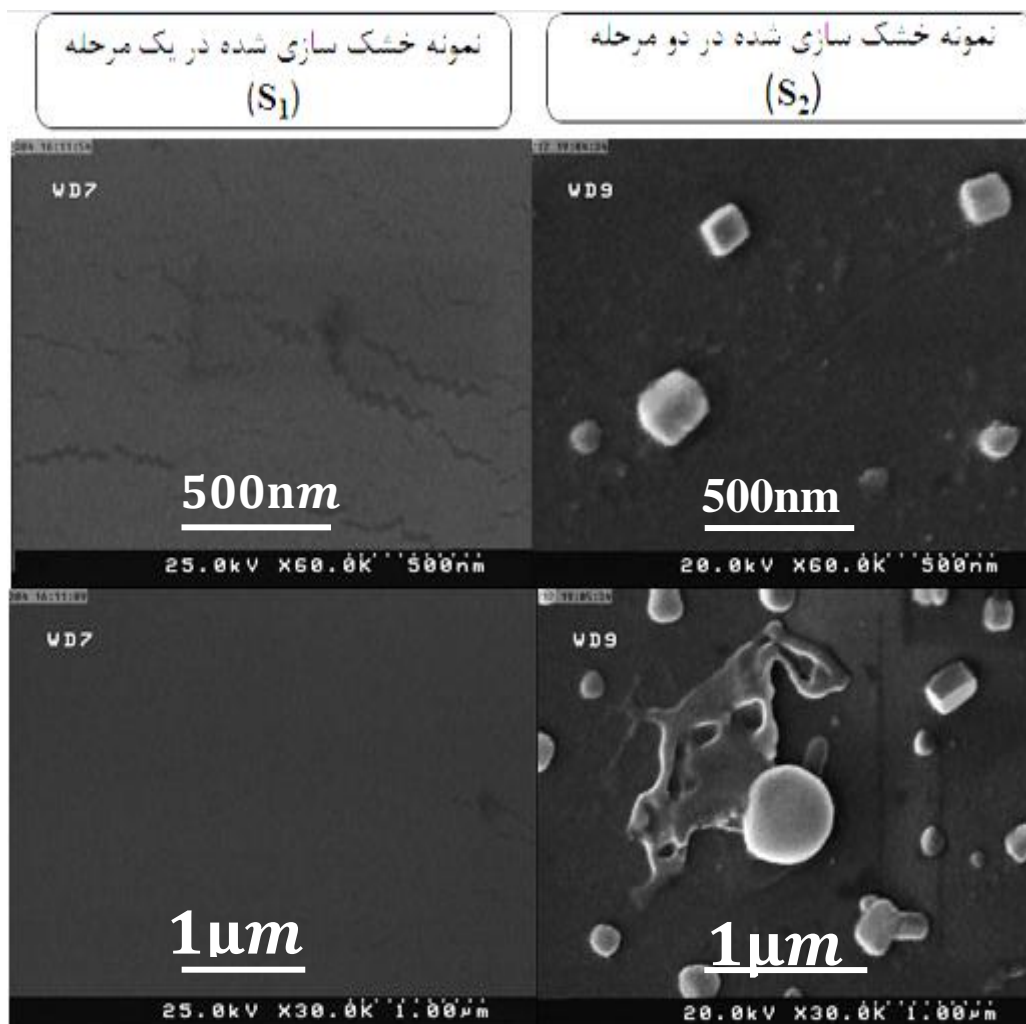
جدول ۴-۴: پارامترهای محاسبه شده با استفاده از داده های طیف XRD برای نمونه های S1 و S2.

نمونه	$2\theta(^{\circ})$	$d_{hkl}(^{\circ}A)$	$\beta(rad)$	D(nm)	$\delta(\frac{1}{nm})^2$	$\epsilon$	a(Å)
S2	۴۷/۵۳	۱/۹	۰/۰۱۳	۱۰	۰/۰۰۹	۰/۰۰۷	۵/۴۰
S1	-	-	-	-	-	-	-



#### ۲-۱-۳-۴ تصاویر FESEM از سطح نمونه ها

تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه های S<sub>1</sub> و S<sub>2</sub> در مقیاس های ۱ μm و ۵۰۰ nm در شکل (۴-۱۵) نشان داده شده است. همانگونه که در این شکل پیداست، نمونه S<sub>1</sub> دارای سطحی کاملاً صاف و تقریباً یکنواخت است. تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه S<sub>2</sub> متفاوت از سطح نمونه S<sub>1</sub> است. در سطح نمونه S<sub>2</sub> حضور دانه هایی سفید رنگ با ابعادی قابل توجه و شکل هندسی تقریباً کروی و مکعبی قابل مشاهده است که به طور پراکنده در سطح این نمونه توزیع شده اند.



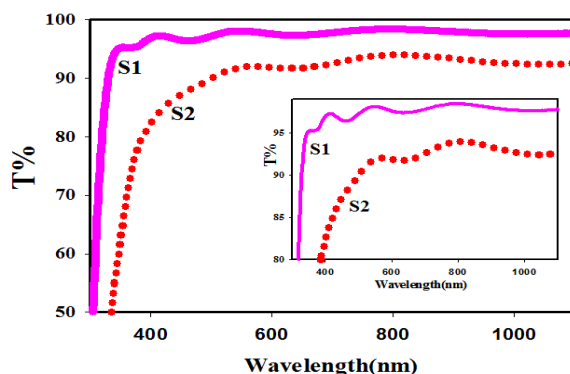
شکل ۴-۱۵: تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه های S<sub>1</sub> و S<sub>2</sub> در دو مقیاس ۵۰۰ نانومتر (تصاویر بالا) و ۱ میکرون (تصاویر پایین).

حضور این دانه ها که ابعادی بزرگتر از ۱۰۰ nm دارند ممکن است مربوط به تشکیل ساختار بلوری  $CeO_2$  باشد. نتایج این بررسی نشان می دهد که خشک سازی دو مرحله ای شرایط را برای تشکیل ساختار بلوری بهبود می بخشد که البته رسیدن به شرایط بهینه خشک سازی نیاز به تجهیزات و آزمایشات بیشتری داشت که در این پایان نامه انجام آنها امکان پذیر نگردید.

#### ۴-۳-۲ خواص اپتیکی نمونه ها

##### ۴-۳-۲-۱ طیف عبور

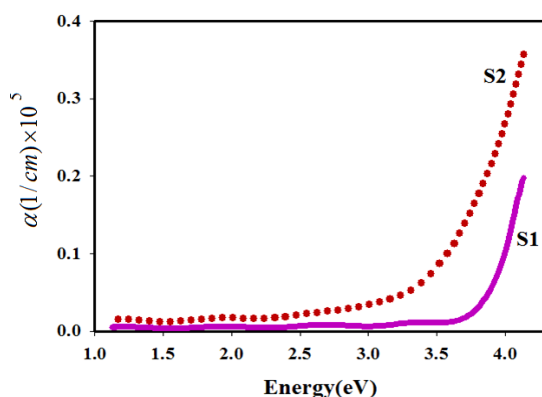
طیف های عبور اپتیکی برای نمونه های S1 و S2 در محدوده طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰ نانومتر اندازه گیری شدند که نتایج این اندازه گیری ها در شکل (۴-۱۶) نشان داده شده است. این بررسی نشان داد که نمونه های S1 و S2 از شفافیت بالای ۹۰٪ برخوردار بوده و رفتار آنها تقریباً نوسانی است. البته رفتار نوسانی نمونه S1 نسبت به نمونه S2 مشهودتر است. همانگونه که قبلاً اشاره شده است از آنجا که نوسانی شدن طیف عبور به دلیل تداخل طیف بازتابی از فصل مشترک هوا-لایه نازک و لایه نازک-زیرلایه می باشد و تداخل سازنده برای فصل مشترک های کاملاً صاف و یکنواخت منجر به تولید طیف نوسانی می گردد بنابراین می توانیم بگوییم که نمونه S1 نسبت به نمونه S2 از فصل مشترک های یکنواخت تری برخوردار است. مقایسه طیف های عبور نشان می دهد که لبه جذب برای نمونه S2 نسبت به نمونه S1 یک جابجایی قرمز از خود نشان داده است که این به دلیل اختلاف گاف نواری این نمونه می باشد.



شکل ۴-۱۶: طیف های عبور نمونه های S1 و S2. شکل داخل نمودار برای نمایش بهتر رفتار نوسانی طیف های عبور آمده است.

#### ۲-۲-۳-۴ ضریب جذب

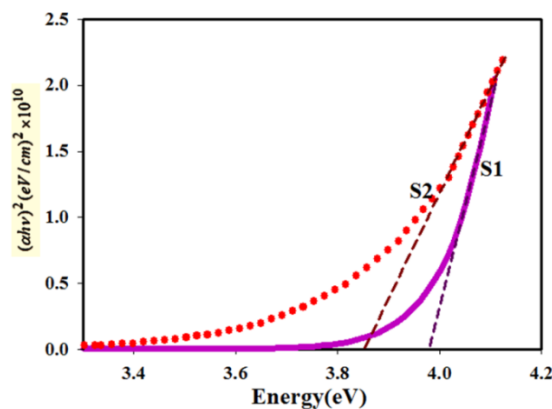
با توجه به نوسانی بودن طیف عبور مقادیر ضخامت نمونه ها با استفاده از روش سوان-پیل محاسبه شدند. که بر اساس محاسبات انجام شده میانگین ضخامت به دست آمده برای نمونه S1، ۴۵۰ نانومتر و برای نمونه S2 برابر ۵۰۰ نانومتر تخمین زده شد. درصد عبور کمتر در نمونه S2 می تواند به دلیل ضخامت بیشتر آن باشد. ضرایب جذب نمونه ها با استفاده از داده های طیف عبوری و مقادیر ضخامت لایه ها و به کمک رابطه (۳-۶) به دست آمدند. در شکل (۴-۱۷) نمودار ضریب جذب نمونه ها بر حسب تابعی از طول موج فوتون فرودی نشان داده شده است. چنانچه مشاهده می شود در نزدیکی لبه جذب به دلیل جذب بین نواری، ضریب جذب سریع تر افزایش می یابد. رفتار ضریب جذب لایه های  $\text{CeO}_2$  با گزارش گروه پاوان و همکارانش در توافق است [۴۳].



شکل ۴-۱۷: تغییرات ضریب جذب نمونه های S1 و S2 بر حسب تابعی از انرژی فوتون فرودی.

#### ۳-۲-۳-۴ گاف نواری لایه ها

برای محاسبه گاف نواری مستقیم نمونه ها از معادله (۷-۳) استفاده گردید. نتایج مربوط به این محاسبات در شکل (۴-۱۸) نشان داده شده است. مقادیر گاف نواری نمونه های S1 و S2 به ترتیب در حدود  $3/98\text{eV}$  و  $3/85\text{eV}$  به دست آمد. بنابراین انجام عملیات خشک سازی در دو مرحله موجب کاهش گاف نواری به اندازه  $130\text{ meV}$  شده است. مقادیر گاف نواری به دست آمده نشان می دهد که با افزایش ضخامت نمونه ها گاف نواری کاهش می یابد. این کاهش گاف نواری ممکن است به دلیل بزرگتر شدن اندازه دانه ها در نمونه دارای ساختار بلوری نسبت به نمونه آمورف باشد. افزایش گاف نواری با کوچکتر شدن اندازه ذرات با اثر حبس کوانتومی سازگار می باشد [۳۲]. مقادیر به دست آمده برای گاف نواری لایه ها در توافق با مقادیر گزارش شده توسط گروه دنباد و همکارانش برای لایه های نازک اکسید سریم می باشد [۹].

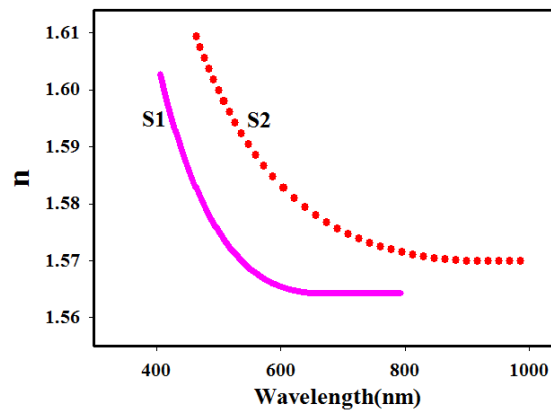


شکل ۴-۱۸: نمودار تغییرات  $(ahv)^2$  بر حسب انرژی برای نمونه های لایه نازک  $\text{CeO}_2$ .

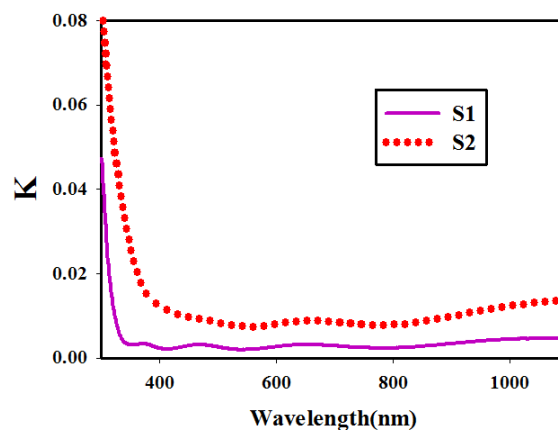
#### ۴-۲-۳-۴ ضرایب شکست و خاموشی

ضرایب شکست نمونه ها با استفاده از روش سوان-پل تخمین زده شد، همچنین با استفاده از طیف مربوط به ضریب جذب و به کمک رابطه (۳-۶) نمودارهای ضریب خاموشی بر حسب تغییرات طول موج برای نمونه ها رسم شدند. طیف های مربوط به ضریب شکست و ضریب خاموشی به ترتیب

در شکل های (۱۹-۴) و (۲۰-۴) نشان داده شده اند. همانگونه که در شکل (۱۹-۴) مشاهده می شود برای هر دو نمونه ضریب شکست با افزایش طول موج (کاهش انرژی) به دلیل اثر پراکندگی کاهش یافته و سپس به مقدار تقریباً ثابتی می رسد [۴۴]. ضریب شکست نمونه S۲ (۱/۵۷) که ضخامت بیشتری نسبت به نمونه S۱ (۱/۵۶) دارد اندکی بیشتر است. بررسی شکل (۲۰-۴) نیز نشان می دهد که با افزایش طول موج در محدوده لبه جذب ضریب خاموشی لایه ها خیلی سریع به مقدار کوچکی کاهش می یابد. در تمام ناحیه طول موجی اندازه گیری شده ضریب خاموشی نمونه S۱ از نمونه S۲ کمتر است.



شکل ۱۹-۴: تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج فوتون فرودی برای نمونه های S۱ و S۲.



شکل ۲۰-۴: منحنی تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج فوتون فرودی برای نمونه های S۱ و S۲.

## ۴-۴ تأثیر نوع زیرلایه بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک $CeO_2$

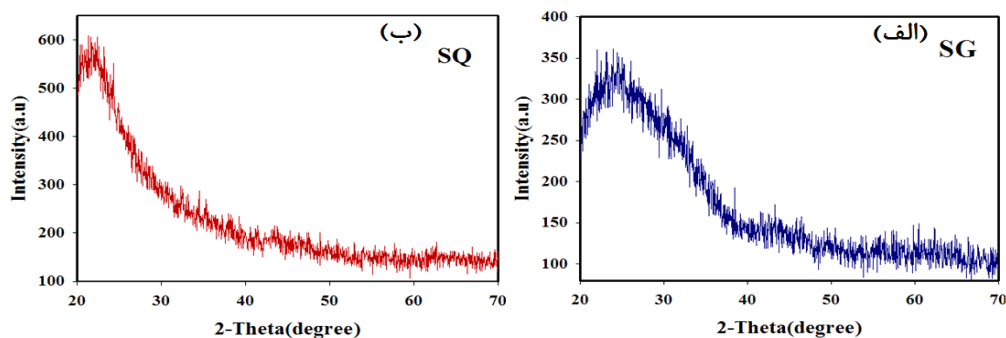
### تهیه شده به روش سل ژل چرخشی

. به منظور بررسی اثر نوع زیرلایه بر روی ساختار بلوری و خواص اپتیکی لایه های نازک اکسید سریم، دو نمونه لایه نازک  $CeO_2$  بر روی زیرلایه هایی از جنس شیشه (نمونه SG) و کوارتز (نمونه SQ) با استفاده از روش سل ژل چرخشی تهیه شدند. سرعت چرخش برای انباشت لایه ها ۲۰۰۰ دور بر دقیقه و دمای خشک سازی  $100^{\circ}C$  انتخاب شدند. فرآیند لایه نشانی برای تهیه در هریک از نمونه ها ۷ بار تکرار شد. در ادامه نتایج حاصل از بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نمونه ها ارائه شده است.

## ۱-۴-۴ خواص ساختاری

### ۱-۱-۴-۴ طیف های XRD نمونه ها

در شکل (۴-۲۱) طیف های XRD ثبت شده برای نمونه های انباشت شده بر روی زیرلایه های شیشه و کوارتز نشان داده شده است. این اندازه گیری ها نشان می دهند که ساختار نمونه های انباشت شده بر روی هر دو زیرلایه آمورف می باشند. این بررسی نشان داد که نوع زیرلایه های انتخاب شده تأثیری روی ایجاد یک ساختار بلوری (تک بلوری یا چند بلوری) نداشته است.

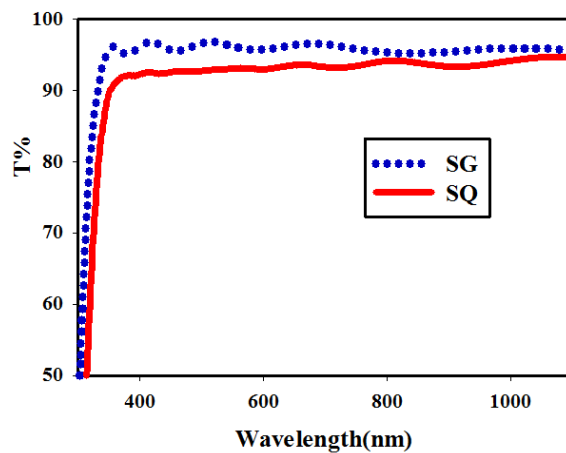


شکل ۴-۲۱: طیف های XRD ثبت شده برای نمونه های انباشت شده بر روی زیرلایه های الف) شیشه و ب) کوارتز.

## ۲-۴-۴ خواص اپتیکی

### ۱-۲-۴-۴ طیف عبور لایه ها

طیف عبور نمونه های انباشت شده بر روی زیرلایه شیشه (SG) و نمونه لایه نشانی شده بر زیرلایه کوارتز (SQ) در محدوده طول موجی (۱۱۰۰nm - ۳۰۰nm) در شکل (۴-۲۲) نشان داده شده است. همانگونه که در این شکل دیده می شود میزان عبور از هر دو نمونه بیشتر از ۹۰٪ بوده و طیف لایه انباشت شده روی زیرلایه شیشه ای رفتار تقریباً نوسانی دارد که با تغییر یافتن زیرلایه از شیشه به کوارتز این رفتار نوسانی طیف عبور کاهش می یابد. همچنین لبه جذب نیز در نمونه SQ به سمت طول موج های بزرگتر جابجا شده است (جابجایی قرمز). میزان شفافیت در نمونه رشد یافته بر روی زیرلایه شیشه ای کمی بیشتر از نمونه دیگر است.

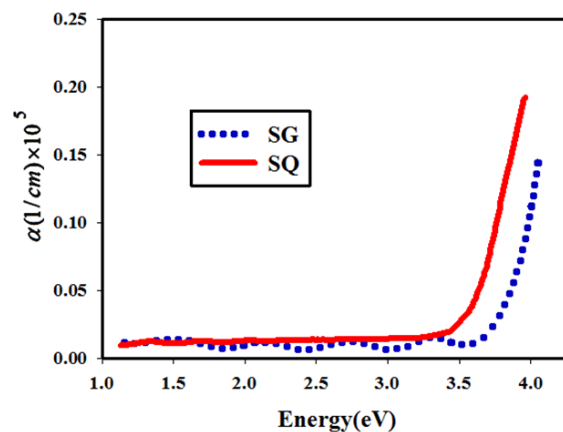


شکل ۴-۲۲: طیف های عبور لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  رشد یافته بر روی زیرلایه های شیشه ای (SG) و کوارتز (SQ).

### ۲-۲-۴-۴ ضریب جذب نمونه ها

با توجه به این که رفتار طیف های عبور در هر دو نمونه تقریباً نوسانی است، از روابط سوان پل (۳-۸ تا ۳-۱۰) برای تخمین ضخامت لایه ها استفاده شد. در نتیجه این محاسبات مقدار ضخامت

برای نمونه رشد یافته بر روی شیشه ۵۲۰ نانومتر و برای نمونه انباشت شده بر روی کوارتز ۵۵۰ نانومتر تخمین زده شد. سپس با استفاده از داده های طیف عبور و میزان ضخامت لایه ها و با کمک رابطه لمبرت (۳-۶) ضریب جذب نمونه ها تعیین و منحنی تغییرات آن بر حسب انرژی فوتون فرودی ترسیم شد. نتایج این محاسبات در شکل (۴-۲۳) نشان داده شده است. مقایسه این دو نمودار نشان می دهد که ضریب جذب در نمونه رشد یافته بر روی زیرلایه کوارتز که دارای ضخامت بیشتری است بزرگتر از نمونه انباشت شده بر روی شیشه می باشد. نتیجه افزایش ضریب جذب با افزایش ضخامت توسط گروه سورش و همکاران در مورد لایه های نازک اکسید سریم تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای گزارش شده است [۱۱].



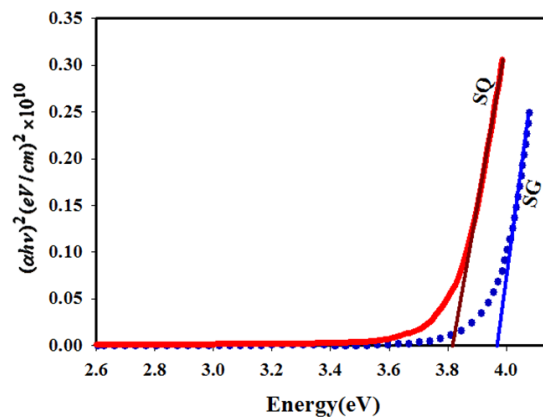
شکل ۴-۲۳: طیف های ضریب جذب لایه های نازک  $CeO_2$  رشد یافته بر روی زیرلایه های شیشه و کوارتز.

#### ۳-۲-۴-۴ گاف نواری نمونه ها

جهت تعیین گاف نواری مستقیم نمونه ها با ترسیم نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون فرودی  $(h\nu)$  و از طریق برون یابی داده ها در گستره رفتار خطی این نمودار با محور افقی  $(\alpha = 0)$  بزرگی گاف نواری مستقیم نمونه ها مشخص شدند. (شکل ۴-۲۴). مقدار گاف نواری مستقیم برای نمونه انباشت شده بر روی زیرلایه شیشه ای  $3/97eV$  و برای نمونه رشد یافته بر روی زیرلایه کوارتز



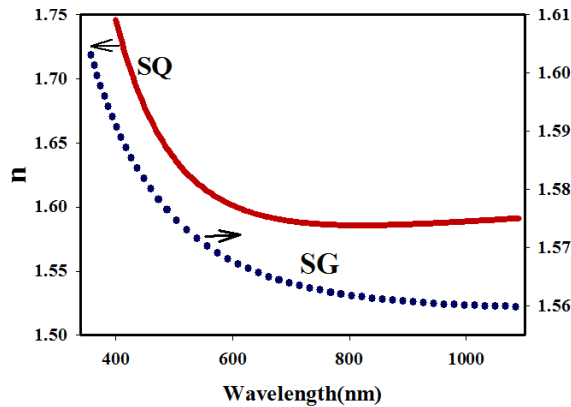
به دست آمد. این کاهش در گاف نواری احتمالا به دلیل افزایش چگالی نقایص بلوری در نتیجه افزایش ضخامت نمونه SQ می باشد [۴۰]. مقادیر گاف نواری به دست آمده در توافق با مقادیر گزارش شده برای لایه های نازک  $CeO_2$  توسط گروه دنباد و همکارانش می باشد [۹].



شکل ۴-۲۴: تغییرات  $(ahv)^2$  بر حسب انرژی فوتون فرودی برای نمونه های SQ و SG.

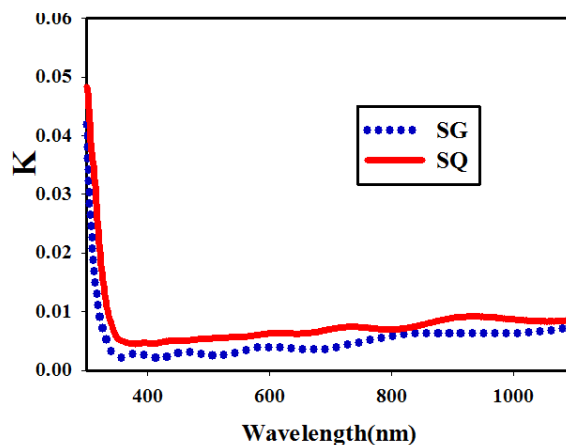
#### ۴-۲-۴-۴ ضریب شکست و ضریب خاموشی

رفتار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج نیز برای نمونه های SQ و SG بررسی و نتیجه در شکل (۴-۲۵) نشان داده شده است. این بررسی نشان می دهد که تغییرات ضریب شکست در طول موج های نزدیک به گاف نواری نمونه ها شدیدتر و در نواحی دورتر از لبه جذب آرامتر است. مقدار ضریب شکست به دست آمده (در ناحیه ای که تغییرات ضریب شکست تقریبا ثابت است) برای نمونه رشد یافته بر روی زیرلایه شیشه ای  $1/56$  و برای نمونه انباشت شده بر روی زیرلایه کوارتز (SQ)  $1/59$  می باشد. بنابراین با افزایش ضخامت (نمونه SQ) در نتیجه کاهش عبور اپتیکی ضریب شکست لایه ها اندکی افزایش می یابد این نتیجه در توافق با گزارش گروه دنباد و همکاران می باشد [۹].



شکل ۴-۲۵: نمودار ضریب شکست بر حسب تابعی از طول موج فوتون فرودی برای نمونه های SQ و SG.

ضریب خاموشی نمونه ها نیز با استفاده از داده های به دست آمده برای ضریب جذب و به کمک رابطه (۳-۸) محاسبه و نمودار تغییرات آنها بر حسب طول موج رسم شد. نتایج این محاسبات در شکل (۴-۲۶) آمده است. همانگونه که در این شکل ملاحظه می شود ضریب خاموشی در نزدیکی لبه جذب نمونه ها ناگهان به کمترین مقدار خود کاهش یافته و تقریباً ثابت می شود. نمونه SG که دارای عبور بالاتری است ضریب خاموشی کوچکتری دارد و به طور عکس در نمونه SQ که عبور آن کمتر است ضریب خاموشی اندکی بزرگتر از نمونه دیگر است. با توجه به اینکه ضریب خاموشی هر دو نمونه در محدوده بعد از لبه جذب خیلی کوچک است می توان نتیجه گرفت که رسانندگی الکتریکی هر دو نمونه بسیار ناچیز می باشد.



شکل ۴-۲۶: نمودار ضریب خاموشی لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  رشد یافته بر روی زیرلایه های شیشه و کوارتز.

## ۵-۴ بررسی اثر بازپخت بر خواص ساختاری و خواص اپتیکی لایه های نازک $CeO_2$

### خالص تهیه شده به روش سل-ژل

همانگونه که در بخش (۵-۲) اشاره شد، انجام عملیات بازپخت پس از فرآیند لایه نشانی می تواند منجر به بهبود کیفیت ساختاری لایه ها گردد. دمای بازپخت یکی از فاکتورهای مهم در فرآیند سنتز لایه های نازک می باشد. به منظور بررسی تأثیر دمای بازپخت بر روی مورفولوژی سطح، ساختار بلوری و خواص اپتیکی لایه های نازک اکسید سریم، چهار نمونه با نامهای S، S<sub>۳۰۰</sub>، S<sub>۴۰۰</sub> و S<sub>۵۰۰</sub> که جزئیات تهیه آنها در جدول (۵-۴) گزارش شده است تهیه شدند و سپس خواص ساختاری و خواص اپتیکی آنها مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۵-۴: مشخصات نمونه های بررسی شده در این کار.

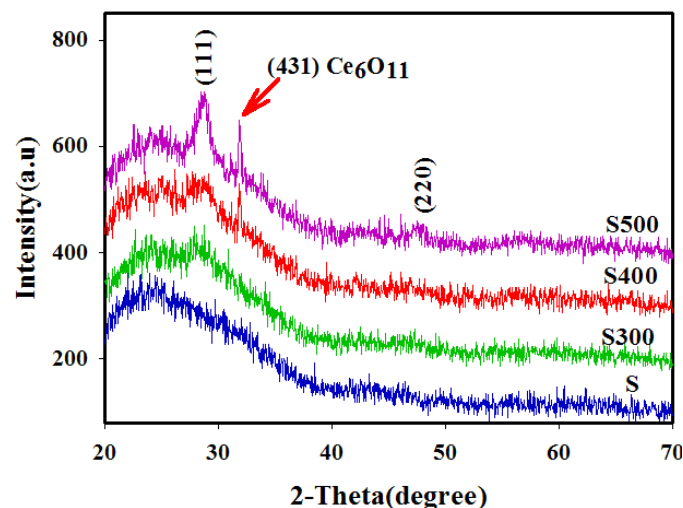
نمونه	شرایط بازپخت
S	۷ بار لایه نشانی و بدون اعمال عملیات بازپخت
S <sub>۳۰۰</sub>	۷ بار لایه نشانی، سپس انجام عملیات بازپخت به مدت ۱ ساعت در دمای ۳۰۰°C
S <sub>۴۰۰</sub>	۷ بار لایه نشانی، سپس انجام عملیات بازپخت به مدت ۱ ساعت در دمای ۴۰۰°C
S <sub>۵۰۰</sub>	۷ بار لایه نشانی، سپس انجام عملیات بازپخت به مدت ۱ ساعت در دمای ۵۰۰°C

## ۱-۵-۴ مطالعه خواص ساختاری لایه ها

### ۱-۱-۵-۴ طیف های پراش پرتو X (XRD)

در شکل (۴-۲۷) طیف های XRD مربوط به نمونه های مورد بررسی نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود نمونه بدون بازپخت (S) دارای ساختار آمورف بوده در حالی که انجام عملیات بازپخت باعث ظهور قله های ناشی از پراش از صفحات بلوری مربوط به ساختار بلوری فلئوریتی  $CeO_2$  می شود. ظهور قله (۱۱۱) تقریباً با شروع عملیات بازپخت از دمای ۳۰۰°C

آغاز می شود در حالی که قله (۲۰۰) با افزایش دمای بازپخت تا  $500^{\circ}\text{C}$  ظاهر می شود. اما شدت این قله در مقایسه با قله (۱۱۱) بسیار ضعیف می باشد. پراش از صفحات بلوری برای نمونه بازپخت شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  قوی تر می باشد. در طیف XRD نمونه های S۴۰۰ و S۵۰۰ قله مربوط به پراش از صفحات (۴۳۱) ساختار بلوری  $\text{Ce}_6\text{O}_{11}$  نیز دیده می شود. در جدول (۴-۶) بعضی پارامترهای ساختاری قابل محاسبه برای نمونه S۵۰۰ با استفاده از طیف XRD این نمونه گزارش شده است. مقدار ثابت شبکه به دست آمده (۵/۳۶۲) برای این نمونه با مقادیر گزارش شده توسط گروه سورش و همکاران در مورد لایه های نازک اکسید سریم تهیه شده به روش تجزیه گرمای افشانه ای (۵/۳۶۰۲) در توافق است [۱۱].



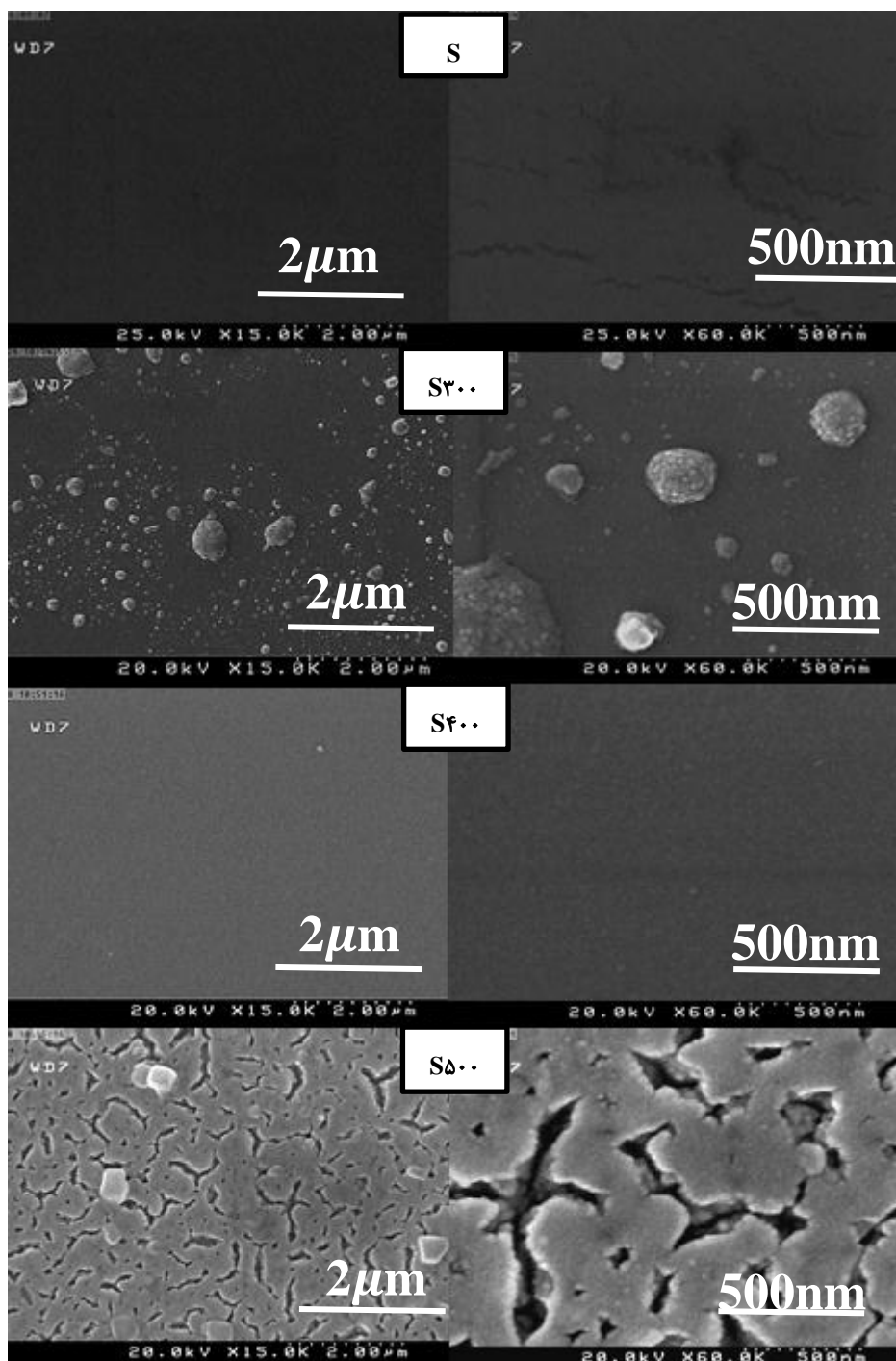
شکل ۴-۲۷: طیف های XRD لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  مورد بررسی.

جدول ۴-۶: پارامترهای محاسبه شده با استفاده از داده های طیف XRD برای نمونه بازپخت شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$ .

نمونه	$2\theta(^{\circ})$	$d_{hkl}(^{\circ}\text{A})$	$\beta(\text{rad})$	D(nm)	$\delta\left(\frac{1}{\text{nm}}\right)^2$	$\varepsilon$	a (Å)
S۵۰۰	۲۸/۸	۳/۱۰	۰/۰۱۸	۷/۶	۰/۰۲	۰/۰۱۷	۵/۳۶۲

#### ۲-۱-۵-۴ مورفولوژی سطح

در شکل (۲۸-۴) تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه ها نشان داده شده است. بررسی این تصاویر نشان می دهد که نمونه بدون بازپخت دارای سطحی کاملاً صاف و یکنواخت بوده در حالی که در سطح نمونه بازپخت شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  کلوخه های سفید رنگی با اندازه های مختلف قابل مشاهده بوده، سطح نمونه بازپخت شده در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  کاملاً یکنواخت و عاری از حضور این کلوخه ها می باشد. در مورد نمونه بازپخت شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  الگوی تشکیل سطح کاملاً متفاوت با نمونه های دیگر است. حضور ترک هایی در سراسر سطح این نمونه کاملاً مشهود است در حالی که کلوخه های سفید رنگی با ابعاد متفاوت در سطح این نمونه نیز مشاهده می شود.

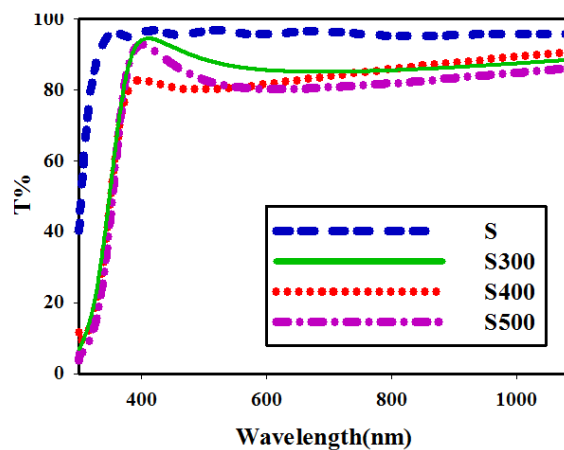


شکل ۴-۲۸: تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه های مورد بررسی در مقیاس ۲ میکرون (تصاویر سمت چپ) و ۵۰۰ نانومتر (تصاویر سمت راست).

## ۲-۵-۴ بررسی خواص اپتیکی

### ۱-۲-۵-۴ طیف های عبور و بازتاب نمونه ها

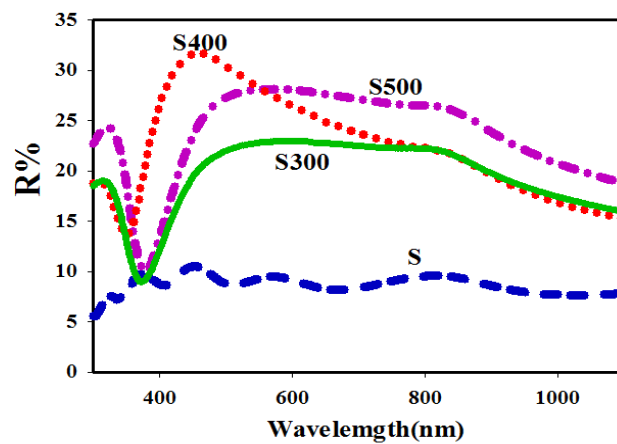
در شکل (۴-۲۹) طیف های عبور نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده که در بازه طول موجی  $1100\text{ nm} - 300\text{ nm}$  اندازه گیری شده اند نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود طیف های عبور نمونه های بازپخت شده در دماهای مختلف، دارای رفتاری تقریباً یکسان و یک بیشینه در حدود طول موج  $400\text{ nm}$  می باشند. همچنین در این شکل جابه جایی قابل توجه لبه جذب نمونه های بازپخت شده نسبت به نمونه بدون بازپخت به سمت انرژی های کمتر که نشان دهنده کاهش مقدار گاف نواری آنها در اثر اعمال فرآیند بازپخت است، دیده می شود. اما میانگین عبور در نمونه های بازپخت شده (حدود  $85\%$ ) کمتر از نمونه بازپخت نشده (حدود  $95\%$ ) می باشد. این امر ممکن است به دلیل تغییر در میزان بازتاب از سطح نمونه ها با اعمال فرآیند بازپخت باشد.



شکل ۴-۲۹: طیف عبور لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  بازپخت شده در دماهای مختلف.

برای بررسی چگونگی بازتاب از سطح نمونه ها طیف های آنها در همان بازه طول موجی  $1100\text{ nm} - 300\text{ nm}$  اندازه گیری شدند. نتایج این اندازه گیری در شکل (۴-۳۰) نشان داده شده است. بررسی طیف های بازتاب نشان می دهد که عملیات بازپخت بطور قابل توجهی رفتار طیف

بازتاب را تحت تأثیر قرار می دهد، به گونه ای که در تمام محدوده طول موجی بازتاب از نمونه S400 بیشتر از نمونه S500 و S300 است. بازتاب از نمونه بدون بازپخت بطور قابل توجهی کمتر از نمونه های بازپخت شده بوده و رفتار آن نیز متفاوت از سایر نمونه ها می باشد. میزان متوسط بازتاب در ناحیه طیف مرئی برای نمونه های بازپخت شده بین ۲۰٪ تا ۳۰٪ متغیر است، در نمونه بدون بازپخت میزان بازتاب در این ناحیه طول موجی حدود ۱۰٪ است.



شکل ۴-۳: طیف بازتاب نمونه های بازپخت شده در دماهای مختلف.

#### ۴-۲-۵-۴ ضریب جذب

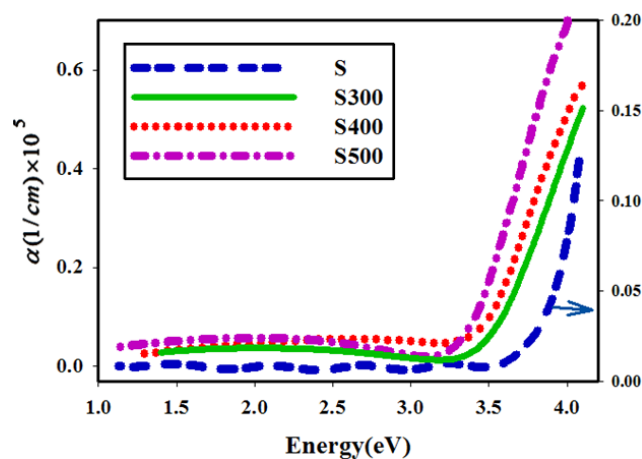
در این کار تخمین ضخامت لایه ها با کمک داده های طیف عبور و با استفاده از نرم افزار پوما انجام شد. نتیجه این محاسبات در جدول (۴-۷) آمده است. این نتایج حاکی از کاهش ضخامت لایه ها با انجام عملیات بازپخت و افزایش دمای آن می باشد. کاهش ضخامت لایه ها با عملیات بازپخت و افزایش دمای بازپخت ممکن است به دلیل تبخیر مواد آلی از سطح لایه ها با افزایش دما باشد [۴۵].



جدول ۴-۷: مقادیر ضخامت محاسبه شده برای نمونه های مورد بررسی.

نمونه	دمای بازپخت °C	ضخامت (nm)
S	-	۵۲۰
S۳۰۰	۳۰۰	۴۶۰
S۴۰۰	۴۰۰	۴۰۰
S۵۰۰	۵۰۰	۳۸۰

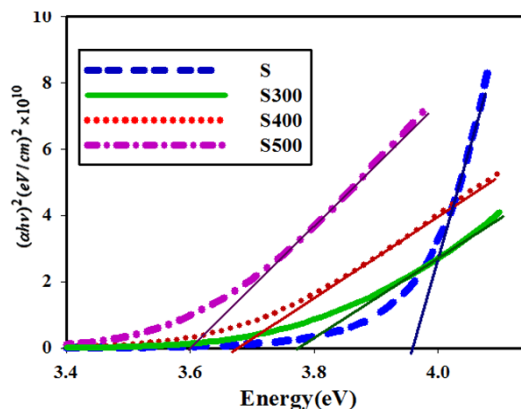
ضریب جذب لایه ها با اطلاع از داده های طیف عبوری، مقادیر ضخامت نمونه ها و با کمک رابطه لمبرت (۳-۶) به دست آمدند. شکل (۴-۳۱) طیف نمودار ضریب جذب نمونه ها را بر حسب تابعی از طول موج فوتون های فرودی نشان می دهد. همانگونه که در این شکل دیده می شود میزان جذب در ناحیه فرابنفش در همه نمونه ها به میزان قابل توجهی افزایش یافته و لبه جذب در نمونه های بازپخت شده نسبت به نمونه بدون بازپخت یک جابجایی قرمز قابل توجه از خود نشان می دهد. اما با تغییر دمای بازپخت این کمیت تغییر زیادی پیدا نمی کند اگرچه لبه جذب جابجایی محسوسی از خود نشان می دهد.



شکل ۴-۳۱: طیف ضریب جذب لایه های  $CeO_2$  بازپخت شده در دماهای مختلف.

#### ۳-۲-۵-۴ گاف نواری لایه ها

برای محاسبه گاف های نواری مستقیم نمونه ها، با استفاده از معادله (۷-۳) نمودارهای  $(ah\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون فرودی رسم شدند. نتایج مربوط به این بررسی در شکل (۴-۳۲) نشان داده شده است. مقادیر گاف نواری به دست آمده از برونیابی قسمت خطی نمودارها با محور انرژی در جدول (۴-۸) گزارش شده است. مقادیر گاف های نواری به دست آمده در توافق با نتایج گروه رویز وهمکاران در مورد لایه های نازک اکسید سریم تهیه شده به روش تبخیر لیزری می باشد [۱۳]. نتایج به دست آمده حاکی از آن است که عملیات بازپخت باعث کاهش گاف نواری از مقدار ۳/۹۷eV برای نمونه S به مقدار ۳/۶۰eV برای نمونه S۵۰۰ می گردد افزایش دمای بازپخت نیز گاف نواری را از مقدار ۳/۷۷ eV برای نمونه S۳۰۰ به مقدار ۳/۶۰eV برای نمونه S۵۰۰ کاهش داده است. این کاهش گاف نواری ممکن است به دلیل بزرگتر شدن اندازه ذرات با انجام عملیات بازپخت (ساختار بلوری نسبت به ساختار آمورف) و بزرگتر شدن اندازه بلورک ها با افزایش دمای بازپخت باشد. کاهش گاف نواری با افزایش اندازه ذرات با اثر حبس کوانتومی سازگار است [۳۲].



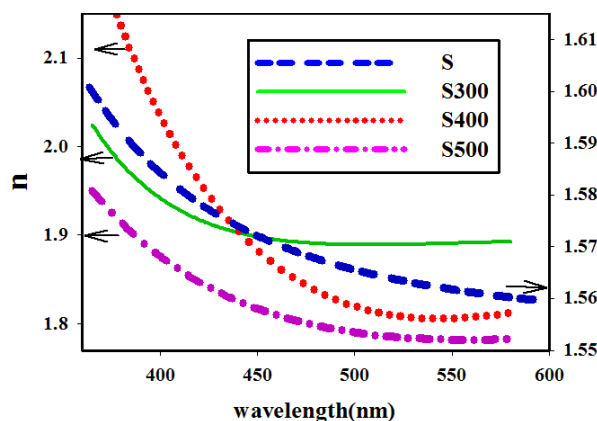
شکل ۴-۳۲: نمودار تغییرات  $(ah\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون فرودی برای نمونه های مورد بررسی.

جدول ۴-۸: مقادیر گاف نواری به دست آمده بذای نمونه های مورد بررسی.

نام نمونه	S	S۳۰۰	S۴۰۰	S۵۰۰
گاف نواری (eV)	۳/۹۷	۳/۷۷	۳/۶۶	۳/۶۰

#### ضریب شکست و ضریب خاموشی ۴-۲-۵-۴

علاوه بر ضخامت، ضریب شکست لایه ها را نیز می توان با استفاده از نرم افزار پوما تخمین زد. شکل (۴-۳۳) نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب تابعی از طول موج برای نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد. در همه نمونه ها تغییرات ضریب شکست در نواحی لبه جذب قابل توجه و سپس با افزایش طول موج تقریباً ثابت می شود. مقادیر ضریب شکست نمونه ها در جدول (۴-۹) گزارش شده است. مقادیر ضرایب شکست به دست آمده نشان می دهد که با انجام عملیات بازپخت، ضریب شکست لایه ها از مقدار  $1/56$  برای نمونه بدون بازپخت تا مقدار  $1/9$  برای نمونه  $S300$  افزایش می یابد. بنابراین می توان گفت اعمال فرآیند بازپخت ضریب شکست لایه ها را به میزان  $26\%$  افزایش داده است. بالاترین مقدار ضریب شکست ( $1/9$ ) به نمونه بازپخت شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  مربوط می شود و برای نمونه های بازپخت شده در دماهای  $400^{\circ}\text{C}$  و  $500^{\circ}\text{C}$  شاهد کاهش ضرایب شکست نمونه ها هستیم (به ترتیب  $1/81$  و  $1/78$ ). مقادیر ضریب شکست به دست آمده با نتایج گروه مانسیلا و همکاران در مورد لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  تهیه شده به روش تبخیر باریکه الکترونی در توافق می باشد [۸].

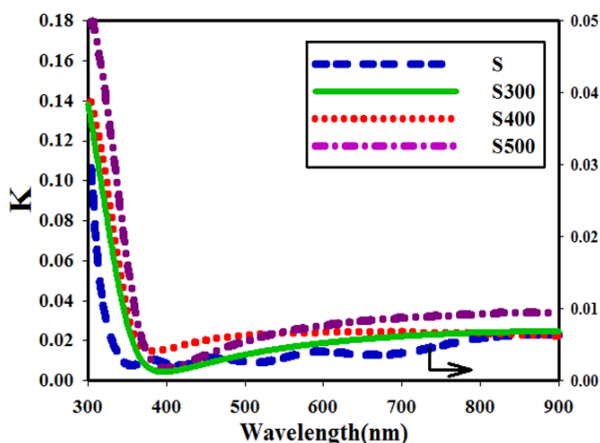


شکل ۴-۳۳: منحنی ضریب شکست لایه های نازک اکسید سربیم بازپخت شده در دماهای مختلف.

جدول ۴-۹: مقادیر ضریب شکست به دست آمده برای نمونه های مورد بررسی.

نام نمونه	S	S۳۰۰	S۴۰۰	S۵۰۰
ضریب شکست (n)	۱/۵۶	۱/۹۰	۱/۸۱	۱/۷۸

به کمک نتایج به دست آمده برای ضرایب جذب، نمودار تغییرات ضریب خاموشی نمونه ها بر حسب تابعی از طول موج فوتون های فرودی رسم شدند. نمودار این تغییرات در شکل (۴-۳۴) آمده است. بررسی رفتار ضرایب خاموشی نمونه ها نشان می دهد که تغییرات این ضریب در نزدیکی لبه جذب شدید و پس از آن با افزایش طول موج تقریباً ثابت و نزدیک به صفر می باشد. همچنین ضریب خاموشی با افزایش دمای بازپخت اندکی افزایش از خود نشان می دهد اگرچه همچنان مقدار آن بسیار کوچک و نزدیک به صفر است که نشان دهنده رفتار عایق گونه نمونه ها است. ضریب خاموشی نمونه بدون بازپخت از نمونه های بازپخت شده کمتر است که می تواند نشانگر کاهش مقاومت الکتریکی نمونه ها با انجام عملیات بازپخت باشد. به عبارتی می توان نتیجه گرفت که خاصیت فلز-گونی نمونه های بازپخت شده از نمونه بدون بازپخت بیشتر است و بطور عکس خاصیت عایق-گونی نمونه بدون بازپخت از دیگر نمونه ها قوی تر است.



شکل ۴-۳۴: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج فوتون فرودی.

## خلاصه نتایج

در این کار لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  خالص به روش سل-ژل رشد داده شدند. در ابتدا دو نمونه به روش های غوطه وری (d) و چرخشی (S) لایه نشانی شدند. دمای خشک سازی برای هر دو نمونه  $100^\circ\text{C}$  و دمای بازپخت  $400^\circ\text{C}$  در نظر گرفته شد. در بررسی خواص ساختاری نمونه ها، طیف های XRD برای هر دو نمونه شامل یک قله ضعیف ناشی از پراش از صفحات بلوری (۱۱۱) مربوط به تشکیل ساختار بلوری فلئوریتی  $\text{CeO}_2$  بود. تصاویر FESEM ثبت شده برای نمونه لایه نشانی شده به روش سل ژل چرخشی (S) ساختار دانه ای یکنواخت تری را نسبت به نمونه لایه نشانی شده به روش سل ژل غوطه وری (d) نشان دادند. در بررسی خواص اپتیکی مشخص شد نمونه تهیه شده به روش غوطه وری دارای ضخامت بیشتر و گاف نواری کمتری نسبت به نمونه انباشت شده به روش چرخشی است. در دومین مرحله از رشد لایه های نازک تأثیر تغییر دمای خشک سازی بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  تهیه شده به روش سل ژل چرخشی مورد مطالعه قرار گرفت. نمونه های مورد نظر در دماهای  $80^\circ\text{C}$ ،  $100^\circ\text{C}$  و  $150^\circ\text{C}$  تحت عملیات خشک سازی قرار گرفتند. بررسی خواص ساختاری نمونه ها نشان داد هر سه نمونه دارای ساختار آمورف هستند. در بررسی خواص اپتیکی مشخص شد نمونه خشک سازی شده در دمای  $100^\circ\text{C}$  نسبت به دو نمونه دیگر از شفافیت بیشتر و ضخامت کمتری برخوردار است. در ادامه این کار به منظور بالا بردن کیفیت نمونه ها، عملیات خشک سازی به دو روش مختلف انجام شد. بدین ترتیب که برای یک نمونه (S۱) خشک سازی در یک مرحله در دمای  $100^\circ\text{C}$  و به مدت ۱۰ دقیقه و برای نمونه دیگر (S۲) خشک سازی در دو مرحله: ابتدا ۱۰ دقیقه در دمای  $100^\circ\text{C}$  و سپس ۱۰ دقیقه در دمای  $250^\circ\text{C}$  انجام گرفت. در بررسی خواص ساختاری طیف های پراش پرتو X برای نمونه S۲ قله ضعیفی ناشی از پراش از صفحات بلوری (۲۲۰) مربوط به ساختار بلوری فلئوریتی  $\text{CeO}_2$  را نشان دادند در حالی که نمونه S۱ دارای ساختار آمورف بود. همچنین تصاویر FESEM ثبت شده از سطح برای نمونه S۱ سطحی

یکنواخت را نشان دادند در حالی که سطح نمونه S2 شامل دانه های بزرگتر و مکعبی شکلی بود. در بررسی خواص اپتیکی مشخص شد نمونه S2 دارای ضخامت بیشتر و گاف نواری کمتری نسبت به نمونه S1 می باشد. در سومین مرحله از رشد لایه های نازک به منظور انتخاب زیرلایه مناسب، دو نمونه بر روی زیرلایه هایی از جنس شیشه و کوارتز انباشت شدند. طیف های XRD نمونه ها ساختار آمورف را برای هر دو نمونه نشان دادند. در بررسی های اپتیکی مشخص شد نمونه انباشت شده بر روی زیرلایه شیشه ای از سطح یکنواخت تر و ضخامت کمتری نسبت به نمونه انباشت شده بر روی زیرلایه کوارتز بر خوردار است. در مرحله پایانی این کار تأثیر عملیات بازپخت بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه ها مورد بررسی قرار گرفت. در این مرحله عملیات بازپخت در سه دمای مختلف  $300^{\circ}\text{C}$ ،  $400^{\circ}\text{C}$  و  $500^{\circ}\text{C}$  برای لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  تهیه شده به روش سل ژل چرخشی بر روی زیرلایه شیشه ای و خشک سازی شده در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  انجام گرفت. در بررسی خواص ساختاری طیف های پراش پرتو X نمونه ها نشان دادند که انجام عملیات بازپخت باعث ظهور قله های ناشی از پراش از صفحات بلوری مربوط به تشکیل ساختار بلوری فلئوریتی  $\text{CeO}_2$  می شود. و پراش از صفحات بلوری برای نمونه بازپخت شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  قوی تر می باشد. همچنین تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه ها نشان دادند که نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  دارای سطحی کاملاً صاف بوده در حالی که سطح نمونه بازپخت شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  شامل کلوخه های سفید رنگی با ابعاد مختلف بوده و در مورد نمونه بازپخت شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  الگوی تشکیل سطح متفاوت با نمونه های دیگر است. در بررسی خواص اپتیکی مشخص شد انجام عملیات بازپخت بازتاب از سطح نمونه ها را افزایش داده و باعث کاهش گاف نواری از مقدار  $3/97\text{meV}$  برای نمونه بدون بازپخت به مقدار  $3/60\text{meV}$  برای نمونه بازپخت شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  می شود. همچنین انجام عملیات بازپخت ضریب شکست را از مقدار  $1/56$  برای نمونه بدون بازپخت به مقدار  $1/90$  برای نمونه بازپخت شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  افزایش داد.

#### ۶-۴ بررسی تأثیر آرایش کلسیم بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک $\text{CeO}_2$

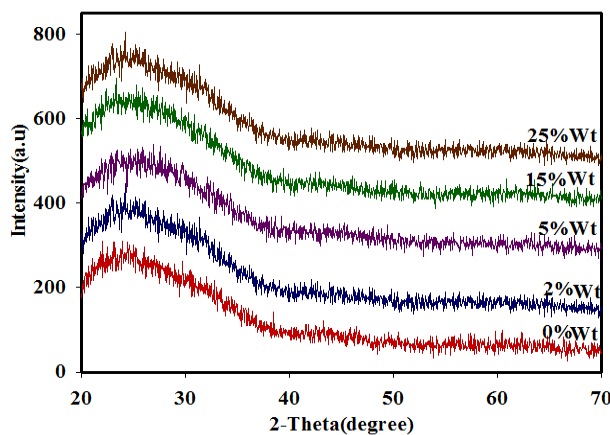
##### رشد یافته به روش سل ژل چرخشی

در این بخش لایه های نازک اکسید سریم با آرایش ۲، ۵، ۱۵ و ۲۵ درصد وزنی کلسیم به روش سل ژل چرخشی بر روی زیرلایه های شیشه ای انباشت شدند. سرعت چرخش ۲۰۰۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شد. سپس لایه ها به مدت ۱۰ دقیقه در دمای  $100^\circ\text{C}$  توسط کوره الکتریکی خشک سازی شدند. عملیات انباشت ۷ بار تکرار شد.

#### ۱-۶-۴ خواص ساختاری

##### ۱-۱-۶-۴ طیف پراش پرتو X نمونه ها

به منظور بررسی ساختار بلوری نمونه ها، اندازه گیری های XRD روی آنها انجام شد. در شکل (۴-۳۵) طیف های XRD نمونه های بدون آرایش و آراییده شده با درصدهای وزنی مختلف ۲٪، ۵٪، ۱۵٪ و ۲۵٪ کلسیم نشان داده شده است. نتایج این اندازه گیری ها نشان می دهد که ساختار تمامی نمونه ها آمورف است و آرایش با اتم های کلسیم تغییری در ساختار آنها ایجاد نکرده است. علاوه بر این هیچ قله ای مربوط به فاز آلیشی در طیف دیده نمی شود.

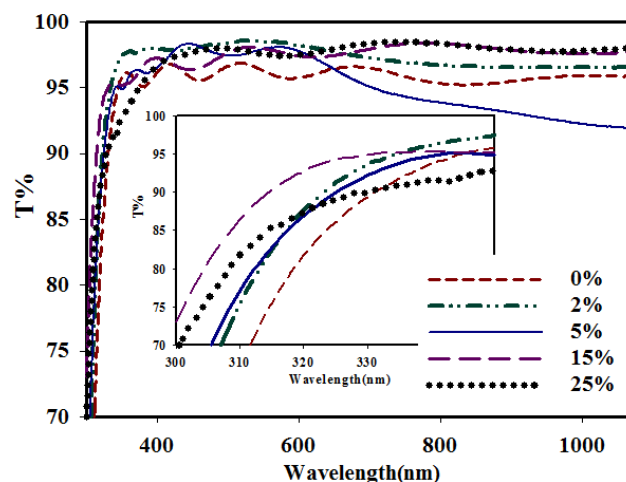


شکل ۴-۳۵: طیف های XRD لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  خالص و آراییده یافته با غلظت های مختلف کلسیم.

## ۲-۶-۴ بررسی خواص اپتیکی

### ۱-۲-۶-۴ طیف عبور نمونه ها

به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه ها طیف های عبور آنها با استفاده از دستگاه اسپکترو فوتومتر در بازه طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ نانومتر اندازه گیری شدند. طیف های عبور لایه های با غلظت های مختلف Ca در شکل (۳۶-۴) نشان داده شده است. بررسی این نمودارها نشان می دهد که رفتار طیف های عبور شبیه یکدیگر و تقریباً نوسانی است و میانگین عبور در ناحیه طول موجی اندازه گیری شده برای همه نمونه ها بیشتر از ۹۰٪ می باشد. همچنین میزان عبور برای نمونه های آلاینده شده با کلسیم نسبت به نمونه اکسید سریم خالص اندکی (حدود ۰.۳٪) بیشتر است و لبه جذب در لایه های آلاینده شده با کلسیم نسبت به لایه نازک اکسید سریم خالص یک جابجایی آبی از خود نشان می دهد.



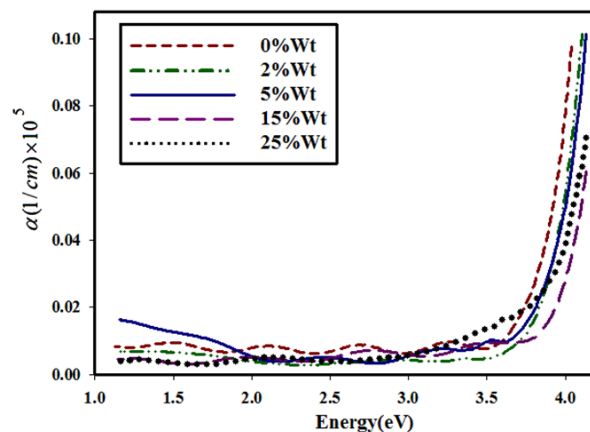
شکل ۳۶-۴: طیف های عبور لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  خالص و آلاینده با درصد های مختلف Ca. (شکل داخل نمودار به منظور بهتر دیده شدن جابجایی های لبه جذب رسم شده است).

### ۲-۲-۶-۴ ضریب جذب نمونه ها

با استفاده از داده های طیف عبور و با کمک رابطه لمبرت (۳-۶) ضریب جذب نمونه ها محاسبه شده و نتایج آن به صورت نمودار ضریب جذب بر حسب انرژی فوتون فرودی در



شکل (۴-۳۷) آمده است. همانگونه که در این شکل مشاهده می شود با اعمال ناخالصی کلسیم به لایه های نازک  $CeO_2$  به دلیل تغییر گاف نواری لبه جذب به سمت انرژی های بالاتر (جابجایی آبی) جابه جا می شود و با افزایش غلظت ناخالصی تا ۱۵٪ وزنی جابجایی آبی بیشتر می شود سپس با تغییر غلظت ناخالصی از ۱۵٪ وزنی به ۲۵٪ وزنی لبه جذب یک جابجایی قرمز از خود نشان می دهد.

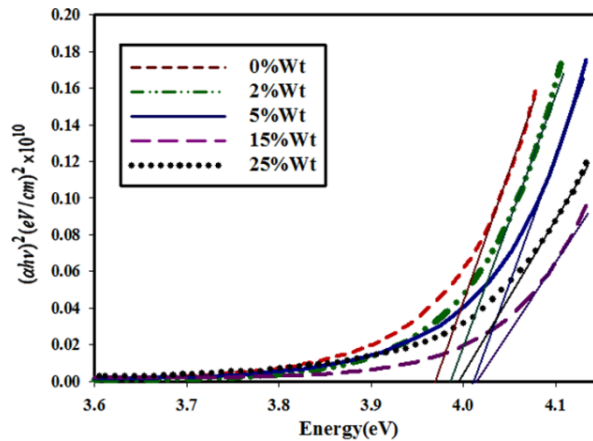


شکل ۴-۳۷: منحنی های ضریب جذب بر حسب انرژی فوتون فرودی لایه های نازک  $CeO_2$  خالص و آلاینده با غلظت های مختلف Ca.

#### ۳-۲-۶-۴ گاف نواری

به منظور تعیین گاف نواری مستقیم نمونه ها، نمودارهای تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون فرودی رسم گردیدند (شکل ۴-۳۸). نتایج به دست آمده نشان می دهد که حضور ناخالصی کلسیم تا حدود ۱۵٪ وزنی گاف نواری لایه های نازک اکسید سریم را تا حدود ۵۰ meV افزایش می دهد که ممکن است به علت اثر برشتین - موس باشد [۴۶]. نتیجه افزایش گاف نواری در اثر اعمال ناخالصی کلسیم با گزارش گروه ترافولد و همکارانش در مورد نانوذرات اکسید سریم آلاینده با کلسیم در توافق است [۲۰]. اما با افزایش غلظت کلسیم از ۱۵٪ به ۲۵٪ وزنی مقدار گاف نواری دوباره به میزان ۲۰ meV کاهش می یابد. این کاهش گاف نواری ممکن است به حضور نقص های شبکه ای ناشی از افزایش ناخالصی کلسیم (تا ۲۵٪) وابسته باشد که البته نیاز به بررسی بیشتر دارد. در جدول

(۹-۴) مقادیر گاف نواری به دست آمده برای هریک از نمونه ها گزارش شده است.



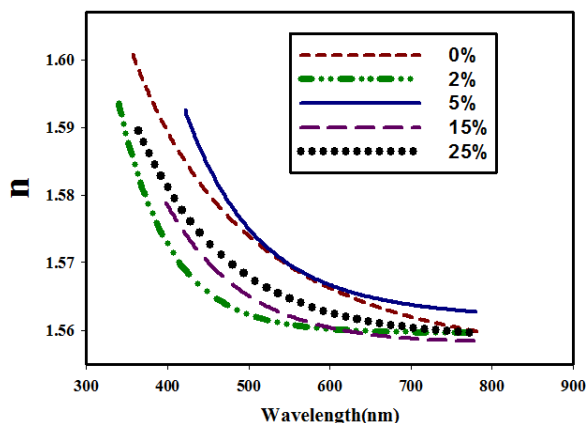
شکل ۴-۳۸: نمودار تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون فرودی برای لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  خالص و آرایش یافته با درصدهای وزنی مختلف  $\text{Ca}$ .

جدول ۴-۱۰: مقادیر گاف نواری به دست آمده برای لایه های نازک اکسید سربیم خالص و آلییده شده با غلظت های مختلف کلسیم.

نمونه	$\text{CeO}_2$ -%.۰Ca	$\text{CeO}_2$ -%.۲Ca	$\text{CeO}_2$ -%.۵Ca	$\text{CeO}_2$ -%.۱۵Ca	$\text{CeO}_2$ -%.۲۵Ca
گاف نواری (eV)	۳/۹۷	۳/۹۹	۴/۰۲	۴/۰۲	۴

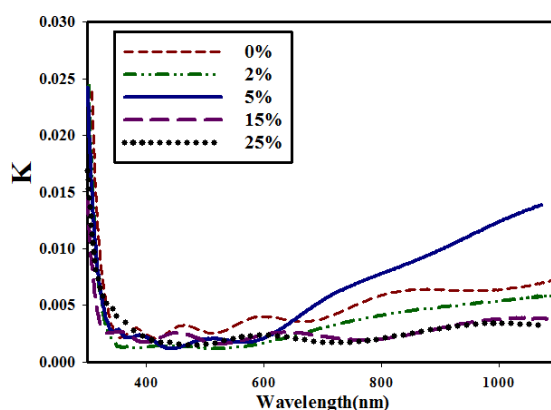
#### ۴-۲-۶-۴ ضریب شکست و ضریب خاموشی

رفتار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج نیز برای نمونه های خالص و آلییده بررسی و نتیجه در شکل (۴-۳۹) نشان داده شده است. این بررسی نشان می دهد که تغییرات ضریب شکست در طول موج های نزدیک به گاف نواری نمونه ها شدیدتر و در نواحی دورتر از لبه جذب آرامتر است. همچنین مقدار ضریب شکست در همه نمونه ها تقریباً یکسان و برابر  $1/56$  می باشد.



شکل ۳۹-۴: نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج فوتون فرودی برای لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  خالص و آلاینده با کلسیم.

ضریب خاموشی نمونه ها نیز با استفاده از داده های به دست آمده برای ضریب جذب و به کمک رابطه (۳-۸) محاسبه و نمودار تغییرات آنها بر حسب طول موج رسم شد. نتایج این محاسبات در شکل (۴-۴۰) آمده است. همانگونه که در این شکل ملاحظه می شود ضریب خاموشی نمونه خالص اندکی بیشتر از سایر نمونه هاست و می توان گفت با اعمال ناخالصی کلسیم میزان مقاومت الکتریکی نمونه ها افزایش یافته است. البته در طول موج های بزرگتر از  $600 \text{ nm}$  ضریب خاموشی نمونه آلاینده شده با  $5\%$  وزنی کلسیم که در این ناحیه طول موجی کمترین میزان عبور را داشت، از دیگر نمونه ها بیشتر است.



شکل ۴۰-۴: نمودار ضریب خاموشی لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  خالص و آلاینده شده با کلسیم.

#### ۷-۴ تأثیر ناخالصی کلسیم بر لایه های نازک $\text{CeO}_2$ بازپخت شده در دمای

$500^\circ\text{C}$

در این کار ابتدا لایه های نازک اکسید سریم با آرایش ۲، ۵، ۱۵ و ۲۵ درصد وزنی کلسیم به روش سل ژل چرخشی بر روی زیرلایه های شیشه ای انباشت شدند. سرعت چرخش زیرلایه ۲۰۰۰ دور در دقیقه در نظر گرفته شد. سپس لایه ها به مدت ۱۰ دقیقه در دمای  $100^\circ\text{C}$  توسط کوره الکتریکی خشک سازی شدند. عملیات انباشت ۷ بار تکرار شد سپس لایه ها تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند. به منظور بررسی اثر بازپخت روی نمونه های آلاینده زمان بازپخت یک ساعت و دمای بازپخت  $500^\circ\text{C}$  در نظر گرفته شد. خواص ساختاری و اپتیکی لایه ها اندازه گیری و مورد بررسی و مقایسه قرار گرفتند.

#### ۷-۴-۱ خواص ساختاری

##### ۷-۴-۱-۱ طیف های XRD نمونه ها

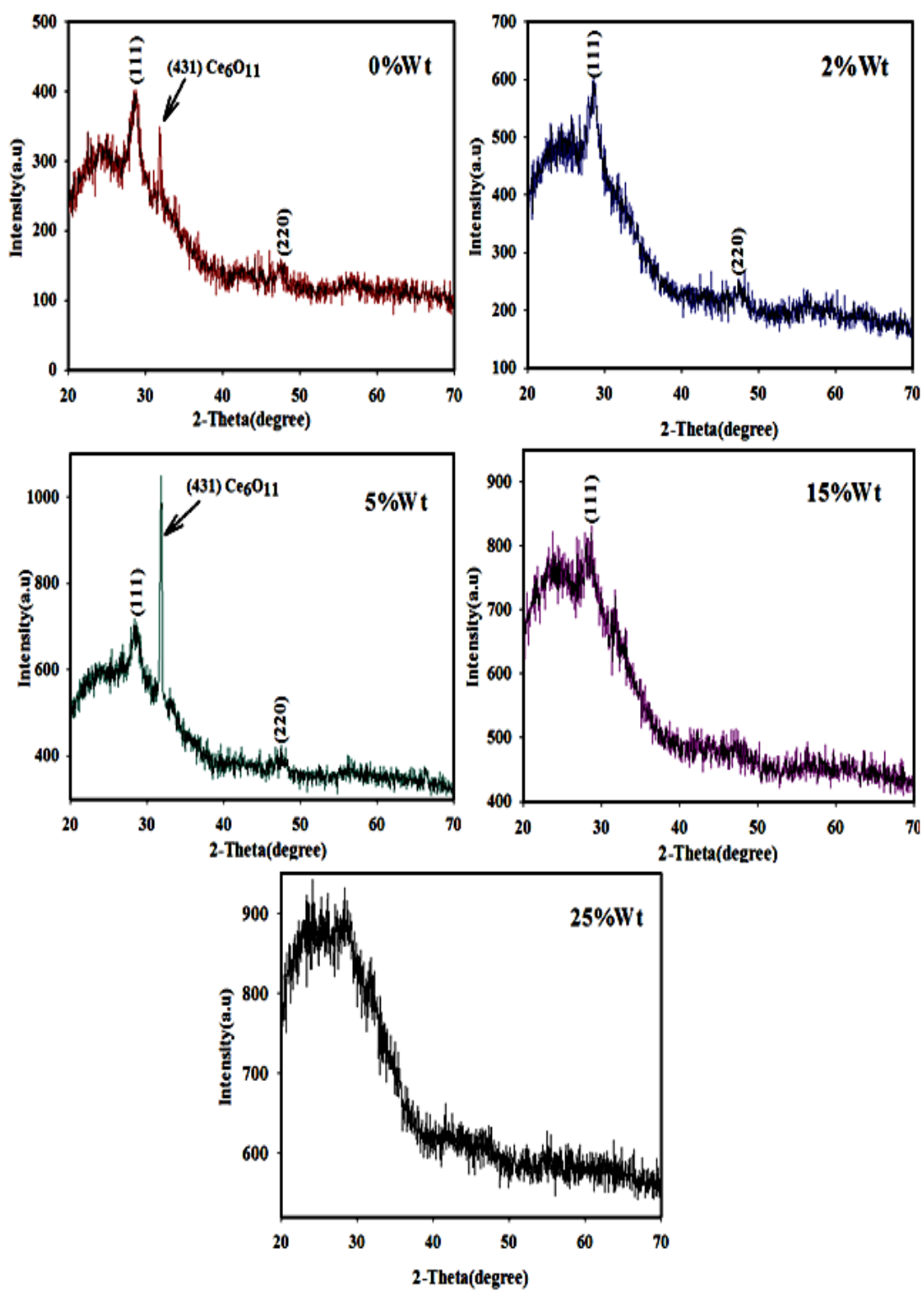
طیف های پراش پرتو X لایه های نازک اکسید سریم خالص و همچنین آرایش یافته با ۲، ۵، ۱۵ و ۲۵ درصد وزنی کلسیم در شکل (۴-۴۱) نشان داده شده است. نتایج XRD برای لایه های  $\text{CeO}_2$  خالص و آرایش یافته تا ۵٪ وزنی نشان دهنده تشکیل ساختار چند بلوری فلئوریتی  $\text{CeO}_2$  است که دارای دو قله مشخصه مربوط به پراش از صفحات (۱۱۱) و (۲۲۰) هستند. در حالی که در طیف XRD مربوط به نمونه آلاینده با ۱۵٪ وزنی کلسیم تنها قله ناشی از پراش از صفحه (۱۱۱) دیده می شود و قله دیگر بسیار ضعیف می باشد. در طیف XRD نمونه آلاینده با ۲۵٪ وزنی کلسیم هیچ قله ای که حاکی از تشکیل ساختار بلوری باشد مشاهده نمی شود. همچنین در طیف های XRD اندازه گیری شده برای نمونه های خالص و آلاینده با ۵٪ وزنی کلسیم یک قله ناشی از تشکیل فاز ثانویه  $\text{Ce}_6\text{O}_{11}$  دیده می شود مقایسه نسبی شدت قله ها در نمونه ها نشان می دهد که پراش از

صفحات (۱۱۱) نسبت به پراش از صفحات (۲۲۰) قوی تر است که می تواند نشانگر این واقعیت باشد که راستای (۱۱۱) راستای ترجیحی رشد ساختار بلوری  $CeO_2$  است. بررسی دقیق موقعیت قله ها یک جابجایی بسیار کوچک در موقعیت زاویه ای قله ترجیحی (۱۱۱) برای نمونه های آلاینده نسبت به نمونه خالص را نشان می دهد. این تغییر در موقعیت زاویه پراش می تواند به دلیل تغییر در ثابت شبکه ماده میزبان ایجاد شده باشد. جزئیات مقادیر زاویه ای و اندازه بلورک ها برای نمونه های مورد بررسی در جدول (۴-۹) بیان شده است. با آرایش اکسید سریم با کلسیم، اتم های کلسیم با شعاع یونی  $A 0.99^\circ$  جایگزین اتم های سریم با شعاع یونی  $A 0.87^\circ$  می شوند. در این جایگزینی به علت بزرگ تر بودن شعاع یونی کلسیم نسبت به سریم ثابت شبکه افزایش می یابد. افزایش ثابت شبکه همچنین ممکن است به دلیل تفاوت ظرفیت یونی بین یون های  $Ca^{2+}$  و  $Ce^{4+}$  و نقص های وابسته به اکسیژن موجود در شبکه بلوری باشد. همچنین حضور تهی جاهای اکسیژن که می تواند سبب ایجاد کرنش در شبکه بلوری شوند نیز به عنوان عامل دیگری در تغییر ثابت شبکه مواد است [۴۷]. مشابه این نتیجه (بزرگ شدن پارامتر شبکه با اعمال ناخالصی) قبلا توسط گروه ترافولد و همکارانش برای نانوذرات اکسید سریم آلاینده شده با کلسیم گزارش شده است [۲۰]. همچنین نتایج گزارش شده در جدول (۴-۱۰) نشان می دهد که اندازه بلورک ها نیز با افزایش آرایش اندکی کاهش می یابد.

جدول ۴-۱۱: پارامترهای محاسبه شده با استفاده از داده های طیف XRD برای لایه های نازک اکسید سریم

آلاینده شده با کلسیم و بازپخت شده در دمای  $500^\circ C$

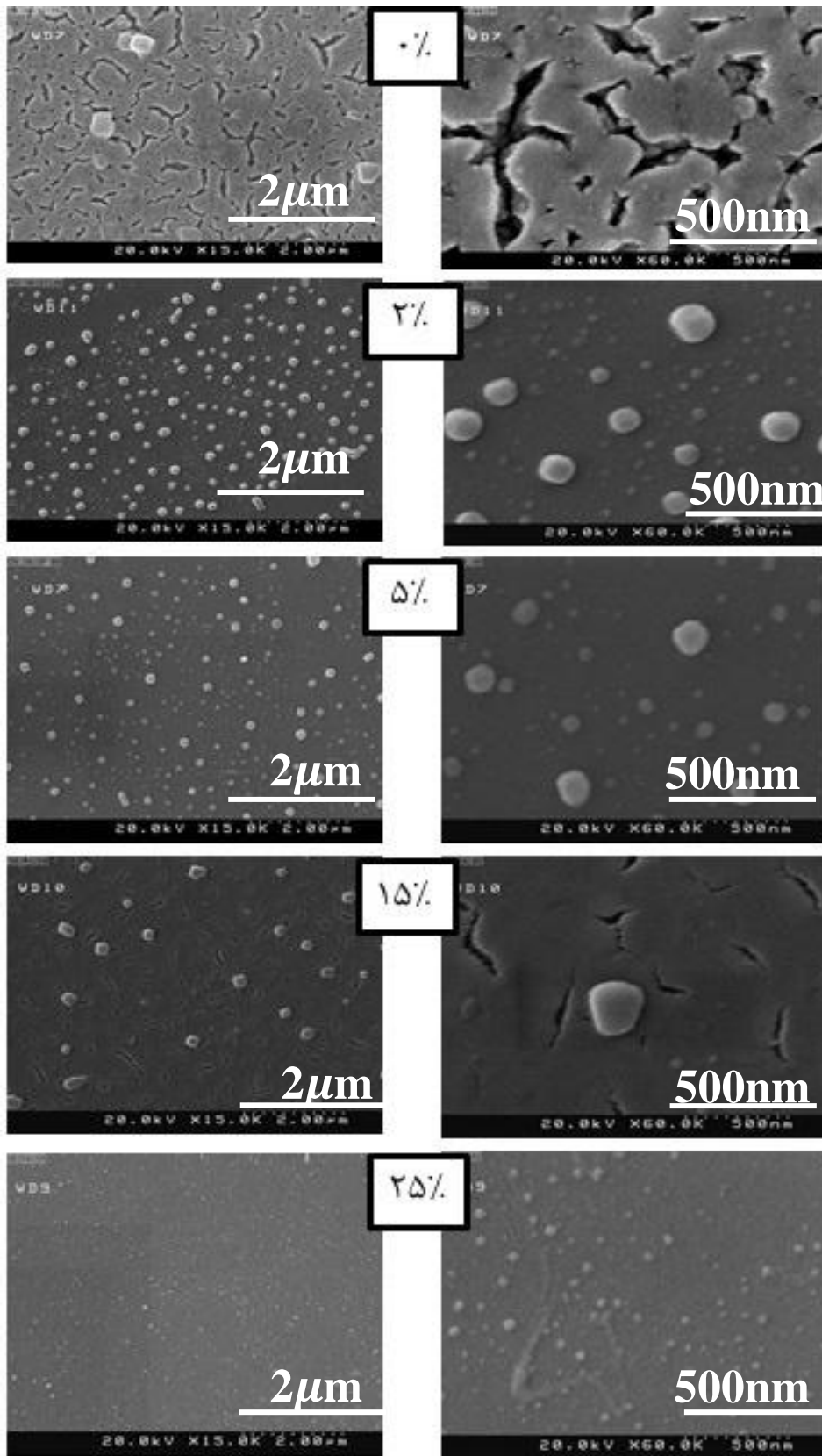
نمونه	$2\theta(^\circ)$	$d_{hkl}(^\circ A)$	$\beta(rad)$	D(nm)	$\delta(\frac{1}{nm})^2$	$\epsilon$	a (Å)
٪۰	۲۸/۸	۳/۱۰	۰/۰۱۸	۷/۶	۰/۰۲	۰/۰۱۷	۵/۳۶۲
٪۲	۲۸/۷	۳/۰۱	۰/۰۲۳	۶/۰	۰/۰۳	۰/۰۲۲	۵/۳۸۶
٪۵	۲۸/۵	۳/۱۳	۰/۰۲۵	۵/۶	۰/۰۳	۰/۰۲۴	۵/۴۱۴
٪۱۵	۲۸/۳	۳/۱۵	۰/۰۲۹	۴/۸	۰/۰۴	۰/۰۲۸	۵/۴۵۶



شکل ۴-۴۱: طیف های XRD لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  خالص و آلیش یافته با درصدهای وزنی مختلف Ca.

#### ۲-۱-۷-۴ مورفولوژی سطح نمونه ها

برای بررسی بیشتر ساختار نمونه ها تصاویر FESEM از سطح نمونه ها ثبت شدند. تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه ها با دو مقیاس ۲ میکرومتر و ۵۰۰ نانومتر در شکل (۴-۴۲) نشان داده شده است. همانگونه که در این تصاویر دیده می شود سطح نمونه های آلاینده شده با کلسیم از دانه های نسبتاً کروی شکلی پوشانیده شده است که با افزایش غلظت کلسیم اندازه این دانه ها کوچکتر شده است. در نمونه آلاینده شده با ۲۵٪ کلسیم اندازه این دانه ها کوچک ترشد. الگوی تشکیل سطح لایه در نمونه بدون آلاینش متفاوت از نمونه های آلاینده است و حضور ناخالصی کلسیم باعث تغییر مورفولوژی سطح نمونه ها شده است. الگوی مشاهده شده در تصاویر FESEM نمونه های آلاینده شبیه الگوی گزارش شده توسط گروه رویز و همکاران برای لایه های نازک اکسید سریم آلاینده با گادولینیوم (Gd) می باشد [۱۳].



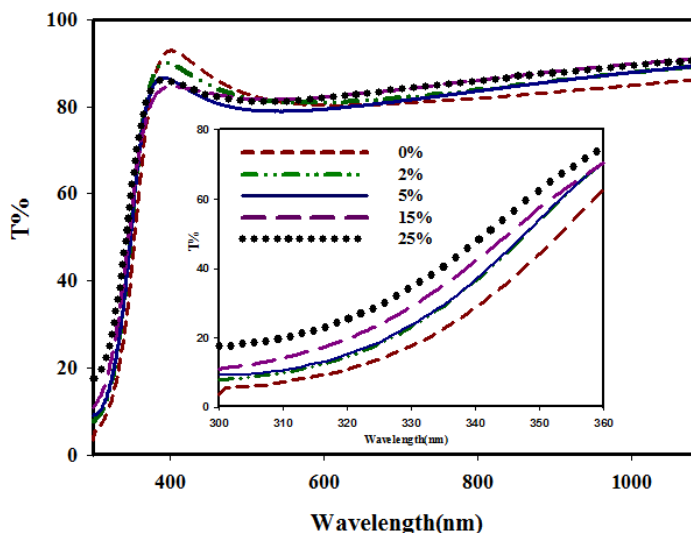
شکل ۴-۴۲: تصاویر گرفته شده از سطح لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  خالص و آرایش یافته با درصدهای وزنی مختلف در دو مقیاس ۲ میکرومتر (سمت چپ) و ۵۰۰ نانومتر (سمت راست).



## ۲-۷-۴ بررسی خواص اپتیکی نمونه ها

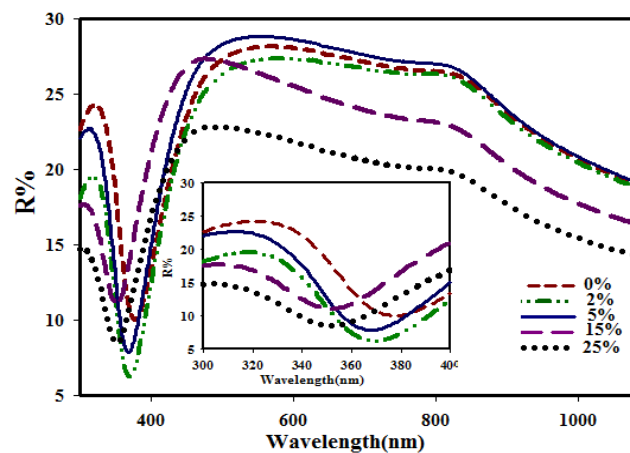
### ۱-۲-۷-۴ طیف های عبور و بازتاب نمونه ها

در شکل (۴-۴۳) طیف های عبور لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  خالص و آلاینده شده با درصد های مختلف Ca نشان داده شده است. همانگونه که در این شکل دیده می شود میانگین عبور در ناحیه طول موجی  $400\text{ nm} - 1100\text{ nm}$  برای همه نمونه ها بیش از  $80\%$  است. بیشینه عبور در ناحیه طول موجی  $400\text{ nm}$  برای نمونه های آلاینده نسبت به نمونه خالص کمی کاهش می یابد و حضور ناخالصی حدود  $3\%$  باعث باعث تغییر میزان عبور موج الکترومغناطیسی فرودی می گردد. روند این تغییرات به شکل کاهش میزان عبور با افزایش درصد ناخالصی تا میزان  $15\%$  است. سپس با افزایش ناخالصی تا  $25\%$  میزان عبور مجدداً افزایش می یابد. لبه جذب نیز به طور جزئی جابجا شده است به طوری که لبه جذب نمونه های آلاینده نسبت به نمونه خالص یک جابجایی آبی از خود نشان می دهد و با افزایش میزان ناخالصی جابجایی آبی بیشتر می شود.



شکل ۴-۴۳: طیف های عبور لایه های نازک اکسید سریم آلاینده شده با درصد های وزنی مختلف کلسیم و بازپخت شده در دمای  $500^\circ\text{C}$ . (شکل داخل نمودار برای نمایش جابجایی لبه های جذب آمده است).

برای بررسی خصوصیات اپتیکی نمونه‌ها طیف بازتاب در بازه طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ نانومتر نیز اندازه‌گیری شد که نتایج آن در شکل (۴-۴۴) نشان داده شده است. بررسی این شکل نشان می‌دهد رفتار طیف بازتاب نمونه‌ها در بازه طول موجی اندازه‌گیری شده یکسان بوده لیکن نمونه آلاینده شده با ۲۵٪ وزنی کلسیم دارای کمترین میزان بازتاب است که این امر ممکن است در نتیجه دانه بندی متفاوت ساختار سطح آن در مقایسه با سایر نمونه‌ها باشد [۴۸]. همچنین یک جابجایی کمینه بازتاب در ناحیه گاف نواری بین نمونه‌های خالص و آلاینده در طیف‌های بازتاب قابل تشخیص می‌باشد.

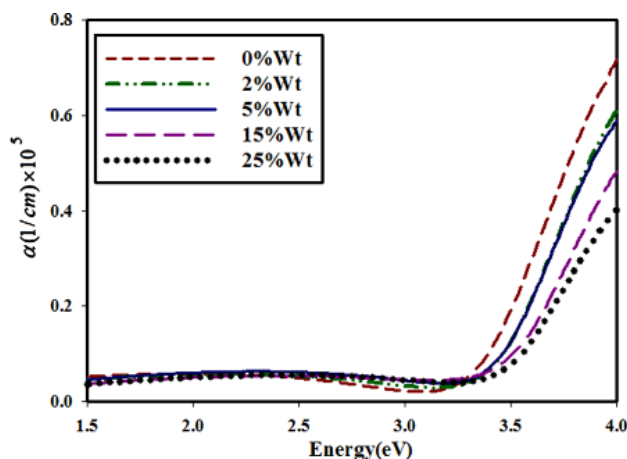


شکل ۴-۴۴: طیف‌های بازتاب لایه‌های نازک  $\text{CeO}_2$  خالص و آلاینده با غلظت‌های مختلف  $\text{Ca}$  و بازپخت شده در دمای  $500^\circ\text{C}$ . (شکل داخل نمودار برای بهتر دیده شدن جابجایی کمینه‌های بازتاب آمده است).

#### ۲-۲-۷-۴ ضریب جذب نمونه‌ها

ضریب جذب نمونه‌ها با استفاده از داده‌های طیف عبور و به کمک رابطه لمبرت (۳-۶) محاسبه شده و نتایج آن در شکل (۴-۴۵) آمده است. همانطور که مشاهده می‌شود لبه جذب نمونه‌های آلاینده شده نسبت به نمونه خالص به سمت انرژی‌های بالاتر جابجا شده است و با افزایش غلظت ناخالصی کلسیم این جابجایی بیشتر شده است. همچنین میزان جذب برای همه نمونه‌ها

پایین است که نشان دهنده رسانندگی پایین نمونه ها است [۴۹].

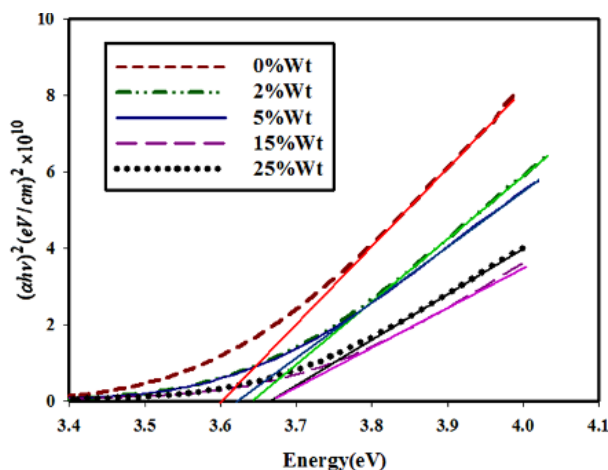


شکل ۴-۴۵: ضریب جذب لایه های نازک اکسید سربیم خالص و آرایش یافته با غلظت های مختلف کلسیم.

#### ۳-۲-۷-۴ گاف نواری نمونه ها

مقادیر گاف نواری مستقیم نمونه ها نیز با استفاده از رابطه (۳-۷) محاسبه شدند. در شکل (۴-۴۶) نمودار تغییرات  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب انرژی فوتون فرودی (برای محاسبه گاف نواری مستقیم نمونه ها) رسم شده است. مقادیر به دست آمده نشان می دهند که حضور ناخالصی کلسیم در لایه های نازک اکسید سربیم بازپخت شده در دمای  $500^\circ\text{C}$  موجب افزایش گاف نواری تا حدود  $70\text{ meV}$  شده و افزایش غلظت ناخالصی کلسیم نیز گاف نواری را به اندازه  $50\text{ meV}$  افزایش داده است. مقادیر گاف نواری برای هر یک از نمونه ها در جدول (۴-۱۱) آمده است. همانطور که در بخش قبل هم گفته شد افزایش گاف نواری با آرایش می تواند به دلیل اثر برشتین - موس باشد. همچنین با مقایسه جدول (۴-۱۱) و جدول (۴-۹) مشاهده می شود که اعمال فرآیند بازپخت گاف نواری نمونه های خالص اکسید سربیم و همچنین نمونه های آلائیده با کلسیم را تا حدود  $350\text{ meV}$  کاهش داده است. این کاهش گاف نواری ممکن است در نتیجه بزرگتر شدن اندازه ذرات (در نمونه بلوری نسبت به نمونه آمورف) باشد. مقادیر گاف نواری به دست آمده با مقادیر گزارش شده برای لایه های نازک

اکسید سریم تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه ای توسط الیدریسی و همکارانش در توافق می باشد [۱۵]. همچنین نتیجه افزایش گاف نواری لایه های نازک اکسید سریم با اعمال ناخالصی کلسیم با نتایج گروه ترافولد و همکارانش در مورد نانوساختار اکسید سریم آلاینده شده با کلسیم در توافق می باشد [۲۰].



شکل ۴-۴: نمودار تغییرات  $(ahv)^2$  بر حسب انرژی فوتون فرودی برای لایه های نازک  $CeO_2$  خالص و آلاینش یافته با درصد های وزنی مختلف.

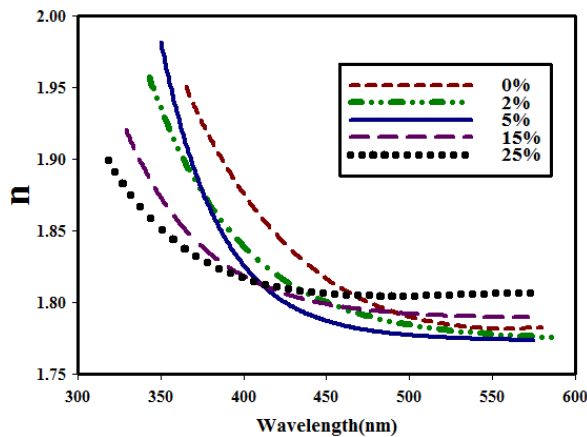
جدول ۴-۱۲: مقادیر گاف نواری به دست آمده برای لایه های نازک اکسید سریم خالص و آلاینش یافته با غلظت های مختلف کلسیم بازیخت شده در دمای  $500^\circ C$ .

نمونه	$CeO_2$ -%.۰Ca	$CeO_2$ -%.۲Ca	$CeO_2$ -%.۵Ca	$CeO_2$ -%.۱۵Ca	$CeO_2$ -%.۲۵Ca
گاف نواری (eV)	۳/۶۰	۳/۶۲	۳/۶۴	۳/۶۷	۳/۶۷

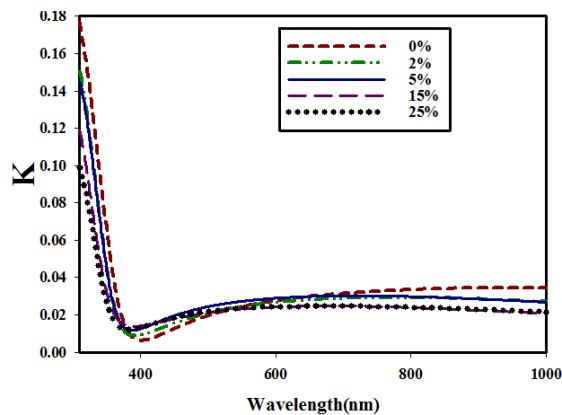
#### ۴-۲-۷-۴ ضریب شکست و ضریب خاموشی

ضریب شکست نمونه ها با استفاده از نرم افزار پوما تخمین زده شد، همچنین با استفاده از طیف مربوط به ضریب جذب و به کمک رابطه (۳-۶) نمودارهای ضریب خاموشی بر حسب تغییرات طول موج برای نمونه ها رسم شدند. طیف های مربوط به ضریب شکست و ضریب خاموشی به ترتیب در شکل های (۴-۴۷) و (۴-۴۸) نشان داده شده اند. همانگونه که در شکل (۴-۴۷) مشاهده می شود

نمونه آلاینده شده با ۰.۲۵٪ وزنی کلسیم دارای بیشترین مقدار ضریب شکست (۱/۸۲) می باشد و در سایر نمونه ها مقدار ضریب شکست تقریباً یکسان (حدود ۱/۷۸) می باشد. بیشتر شدن مقدار ضریب شکست در نمونه آلاینده با ۰.۲۵٪ کلسیم ممکن است به دلیل کوچکتر بودن ابعاد بلورک ها و نیز مورفولوژی سطح آن باشد. بررسی شکل (۴-۴۸) نیز نشان می دهد که با افزایش طول موج در محدوده لبه جذب ضریب خاموشی لایه ها خیلی سریع به مقدار کوچکی کاهش می یابد. در طول موج های بزرگتر از ۶۰۰nm ضریب خاموشی نمونه خالص اندکی بیشتر از نمونه های آلاینده است که نشان دهنده افزایش مقاومت الکتریکی در نمونه های آلاینده می باشد.



شکل ۴-۴۷: تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج فوتون فرودی برای لایه های نازک  $\text{CeO}_2$  خالص و آلاینده با کلسیم، بازپخت شده در دمای  $500^\circ\text{C}$ .



شکل ۴-۴۸: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج فوتون فرودی برای نمونه های مورد بررسی.

## نتیجه گیری

در این پایان نامه خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک اکسید سریم خالص و آلاینده شده با کلسیم تهیه شده به روش سل-ژل مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا تأثیر برخی پارامترهای لایه نشانی از قبیل روش انباشت، فرآیند خشک سازی، نوع زیرلایه و عملیات بازپخت بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک اکسید سریم خالص مورد مطالعه قرار گرفت و سپس خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک اکسید سریم آلاینده شده با کلسیم بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  بررسی شدند.

ابتدا به منظور بررسی تأثیر روش انباشت دو نمونه به روش های لایه نشانی چرخشی و غوطه وری بر روی زیرلایه های شیشه ای رشد داده شدند و به مدت ۱ ساعت در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند. طیف های XRD نمونه ها نشان دادند که هر دو نمونه دارای قله ضعیفی مربوط به پراش از صفحات بلوری ساختار فلوئوریتی  $\text{CeO}_2$  می باشند. تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه ها نشان دادند که نمونه رشد یافته به روش سل ژل چرخشی از ساختار دانه ای یکنواخت تری در مقایسه با نمونه رشد داده شده به روش سل-ژل غوطه وری برخوردار است. بررسی خواص اپتیکی نمونه ها نشان داد که هر دو نمونه دارای شفافیت بالایی در ناحیه نور مرئی هستند (بیش از ۰.۸۰) اما نمونه رشد داده شده به روش سل ژل چرخشی از شفافیت بیشتری برخوردار است. مقدار گاف نواری نمونه های تهیه شده به روش سل ژل غوطه وری و سل ژل چرخشی به ترتیب برابر  $3/62\text{eV}$  و  $3/66\text{eV}$  به دست آمد. مقایسه مقادیر ضریب شکست نمونه ها نیز نشان داد مقدار ضریب شکست در نمونه رشد یافته به روش سل ژل غوطه وری ( $1/93$ ) بیشتر از مقدار ضریب شکست در نمونه تهیه شده به روش سل ژل چرخشی ( $1/81$ ) می باشد. هر دو نمونه دارای ضریب خاموشی بسیار کوچکی بودند که حاکی از رفتار عایق گونه نمونه ها بود.

در ادامه تأثیر دمای خشک سازی روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک اکسید سریم بررسی شد. برای این کار نمونه هایی از اکسید سریم خالص به روش لایه نشانی چرخشی رشد

داده شدند و در دماهای متفاوت  $80^{\circ}\text{C}$ ،  $100^{\circ}\text{C}$  و  $150^{\circ}\text{C}$  خشک سازی شدند. اندازه گیری های XRD نشان دادند که تغییر دمای خشک سازی در بازه دمایی انتخاب شده تغییری در بلورینگی نمونه ها ایجاد نمی کند و هر سه نمونه دارای ساختار آمورف هستند. بررسی خواص اپتیکی نمونه ها نشان داد که رفتار طیف عبور در هر سه نمونه تقریباً نوسانی بوده و لایه ها دارای شفافیت بالایی در ناحیه نور مرئی (بیش از ۹۰٪) هستند اما نمونه خشک سازی شده در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  بیشترین میزان عبور و بزرگترین گاف نواری ( $3/97\text{eV}$ ) را در بین نمونه ها داشت. مقدار ضریب شکست در هر سه نمونه برابر  $1/56$  به دست آمد.

در این کار به منظور بهبود خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک اکسید سریم تأثیر نحوه خشک سازی بر روی خواص ساختاری و اپتیکی نمونه ها مورد بررسی قرار گرفت دو نمونه لایه نازک اکسید سریم خالص تهیه شده به روش لایه نشانی چرخشی در فرآیندهای خشک سازی یک مرحله ای (۱۰ دقیقه در دمای  $100$ ) و دو مرحله ای (۱۰ دقیقه در دمای  $100$  و سپس ۱۰ دقیقه در دمای  $250^{\circ}\text{C}$ ) قرار گرفتند. طیف های XRD ثبت شده برای نمونه ها نشان دادند ساختار نمونه خشک سازی شده در یک مرحله آمورف بوده در حالی که طیف XRD مربوط به نمونه خشک سازی شده در دو مرحله شامل یک قله ضعیف ناشی از پراش از صفحات بلوری ( $220$ ) مربوط به تشکیل ساختار بلوری فلئوریتی  $\text{CeO}_2$  بود. اندازه متوسط بلورک ها برای این نمونه حدود  $10$  نانومتر تخمین زده شد. تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه ها نشان دادند که نمونه خشک سازی شده در یک مرحله دارای سطحی کاملاً صاف و یکنواخت است در حالی که سطح نمونه خشک سازی شده در دو مرحله شامل دانه های بزرگتر و مکعبی شکلی با ابعاد قابل توجه می باشد. در بررسی خواص اپتیکی نمونه ها مشخص شد نمونه خشک سازی شده در دو مرحله دارای میزان عبور کمتر، جذب بیشتر و گاف نواری کوچکتری نسبت به نمونه خشک سازی شده در یک مرحله است.

تأثیر زیرلایه نیز روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک اکسید سریم خالص بررسی شد و به منظور انتخاب زیرلایه مناسب تر، لایه نشانی بر روی زیرلایه هایی از جنس شیشه و کوارتز

انجام شد. اندازه گیری های XRD نشان داد تغییر نوع زیرلایه تغییری در ساختار نمونه ها ایجاد نکرده و هر دو نمونه دارای ساختار آمورف هستند. بررسی خواص اپتیکی نمونه ها نشان داد که نمونه انباشت شده بر روی شیشه از شفافیت بیشتر و ضریب شکست کمتری (۱/۵۶) نسبت به نمونه انباشت شده بر روی کوارتز (۱/۶) برخوردار است.

در این پایان نامه همچنین تأثیر عملیات بازپخت بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک اکسید سریم مورد بررسی قرار گرفت. در این مرحله عملیات بازپخت در سه دمای مختلف  $300^{\circ}\text{C}$ ،  $400^{\circ}\text{C}$  و  $500^{\circ}\text{C}$  برای نمونه ها انجام شد. در بررسی خواص ساختاری طیف های پراش پرتو X نمونه ها نشان دادند که انجام عملیات بازپخت باعث ظهور قله های ناشی از پراش از صفحات بلوری مربوط به تشکیل ساختار بلوری فلئوریتی  $\text{CeO}_2$  می شود. و پراش از صفحات بلوری برای نمونه بازپخت شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  قوی تر می باشد. همچنین تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه ها نشان دادند که نمونه های بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  دارای سطحی کاملاً صاف بوده در حالی که سطح نمونه بازپخت شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  شامل کلوخه های سفید رنگی با ابعاد مختلف بوده و در مورد نمونه بازپخت شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  الگوی تشکیل سطح متفاوت با نمونه های دیگر است. در بررسی خواص اپتیکی مشخص شد انجام عملیات بازپخت بازتاب از سطح نمونه ها را افزایش داده و باعث کاهش گاف نواری از مقدار  $3/97\text{meV}$  برای نمونه بدون بازپخت به مقدار  $3/60\text{meV}$  برای نمونه بازپخت شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  می شود. همچنین انجام عملیات بازپخت ضریب شکست را از مقدار  $1/56$  برای نمونه بدون بازپخت به مقدار  $1/90$  برای نمونه بازپخت شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  افزایش داد.

به منظور بررسی اثر آرایش روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک اکسید سریم، لایه های نازک اکسید سریم آلاینده شده با کلسیم (۲ و ۵ و ۱۵ و ۲۵ درصد وزنی) به روش سل ژل چرخشی بدون بازپخت و بازپخت شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  تهیه شدند. اندازه گیری های XRD برای



نمونه های بدون بازپخت نشان دادند که ساختار کلیه نمونه ها آمورف بوده و آلایش کلسیم و میزان آن تأثیری بر بلورینگی نمونه ها نداشته است. بررسی خواص اپتیکی نمونه ها نشان داد نمونه های آلاییده با کلسیم اندکی شفاف تر از نمونه های اکسید سریم خالص هستند و لبه جذب در نمونه های آلاییده نسبت به نمونه خالص یک جابجایی قرمز کوچک از خود نشان می دهد. همچنین آلایش کلسیم گاف نواری لایه های نازک اکسید سریم را حدود  $50\text{ meV}$  افزایش داد. در مرحله پایانی این کار، نمونه های خالص و آلاییده شده با کلسیم در دمای  $500^\circ\text{C}$  تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند. طیف های XRD ثبت شده برای نمونه ها نشان دادند که نمونه اکسید سریم خالص دارای دو قله ناشی از پراش از صفحات بلوری (111) و (220) مربوط به تشکیل ساختار بلوری فلئوریتی  $\text{CeO}_2$  می باشد و با آلایش کلسیم و افزایش میزان غلظت آن از شدت این قله ها کاسته می شود به طوری که در طیف XRD نمونه آلاییده شده با ۲۵٪ وزنی هیچ قله ای مشاهده نمی شود. همچنین در هیچکدام از نمونه ها قله ای که مربوط به فاز ناخالصی کلسیم باشد مشاهده نشد تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه ها نشان دادند که الگوی تشکیل سطح لایه در نمونه بدون آلایش متفاوت از نمونه های آلاییده است و حضور ناخالصی کلسیم باعث تغییر مورفولوژی سطح نمونه ها می شود. بررسی خواص اپتیکی نمونه ها نشان داد که گاف نواری نمونه ها در بازه ( $3/60\text{ eV}$ – $3/67\text{ eV}$ ) می باشد که کمترین گاف نواری مربوط به نمونه اکسید سریم خالص و بیشترین گاف نواری مربوط به نمونه های آلاییده شده با ۱۵ و ۲۵ درصد وزنی کلسیم می باشد.

## پیشنهادات جهت مطالعه و تحقیقات تکمیلی

با توجه به مطالعات و کارهای آزمایشگاهی در این پایان نامه، جهت ادامه تحقیقات و مطالعات تکمیلی در این زمینه که در این پایان نامه میسر نشد، در این بخش به عنوان پیشنهادات ارائه می شود.

- ۱- انجام عملیات بازپخت در حضور انواع گازهای بی اثر از جمله نیتروژن و آرگون.
- ۲- رشد لایه های نازک اکسید سریم با سایر روش های لایه نشانی دیگر نظیر تجزیه گرمایی افشانه ای و بررسی خواص فیزیکی آنها.
- ۳- بررسی سایر خواص لایه های نازک  $CeO_2$  از جمله خواص الکتروکرومیک.
- ۴- بررسی آرایش  $CeO_2$  با عناصر واسطه نظیر نیکل و کبالت به منظور بررسی خواص مغناطیسی آنها.

## منابع

- [۱] رازقی زاده ع، (۱۳۸۹) " فیزیک لایه های نازک " انتشارات دانشگاه پیام نور تهران.
- [2] [http://edu.nano.ir/index.php?actn=papers\\_view&id=231](http://edu.nano.ir/index.php?actn=papers_view&id=231).
- [3] A. Wagendristel, Y. Wang, (1994), "An introduction of physics and technology of thin films". World Scientific Pub Co Inc .
- [4] Dainius Peredins, Ludwig J. Gauckler, (2005) , *journal of Electroceramics 14, 103, pp 111*.
- [5] [http:// en.Wikipedia.org/?title, Cerium](http://en.Wikipedia.org/?title,Cerium).
- [6] [http:// en.Wikipedia.org/Wiki/Cerium \(IV\)\\_Oxide](http://en.Wikipedia.org/Wiki/Cerium_(IV)_Oxide).
- [7] G. Chourashiy,(2009) ," Studies on synthesis and characterizations of Gadolinium doped Ceria solid electrolyte", PhD. thesis, Shivaji university Kolhapur.
- [8] Catalina Mansilla, (2009) " Structure, microstructure and optical properties of cerium oxide thin films prepared by electron beam evaporation assisted with ion beams" *Solid State Sciences 11 ,pp1456*.
- [9] S Debnath, R Islam and M Khan , (2007) " Optical properties of CeO<sub>2</sub> thin films " *Bull. Mater. Sci., Vol. 30, No. 4, pp 315*.
- [10] Paula C. A. Brito, Daniel A. A. Santos, José Gerivaldo, S. Duque, Marcelo A. Macedo (2010) " Structural and magnetic study of Fe-dopedCeO<sub>2</sub>" , *Physica B, 405 (2010) pp1821*.
- [11] R. Suresh, V. Ponnuswamy, R. Mariappan , N. Senthil Kumar (2013), " Influence of substrate temperature on the properties of CeO<sub>2</sub> thin films by simple nebulizer spray pyrolysis technique " , *Ceramics International*.
- [12] Nilgun Ozer, (2001) " Optical properties and electrochromic characterization of sol-gel deposited ceria films " *Solar Energy Materials & Solar Cells 68 (2001) pp 391*.
- [13] Enrique Ruiz-Trejo, (2013), "The optical band gap of Gd-doped CeO<sub>2</sub> thin films as function of temperature" *Journal of Physics and Chemistry of Solids 74 , pp 605*.
- [14] Anees A. Ansari, (2010), "Optical and structural properties of sol-gel derived nanostructured CeO<sub>2</sub> film" , *Journal of Semiconductors Vol. 31, No. 5*.
- [15] B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, C. Monty, A. Bougrine, A. Kachouane, (2000), "Structural and optical properties of CeO<sub>2</sub> thin films prepared by spray pyrolysis" *Thin Solid Films 379, pp 23*.
- [16] J. de Souza A. G. P. da Silva, H. R. Paes Jr, (2007) " Synthesis and characterization

of CeO<sub>2</sub> thin films deposited by spray pyrolysis" *Mater Electron* 18, pp 951.

[17] R. M. BUENO, J. M. MARTINEZ-DUART, (1997) "Optical and structural characterization of r.f. sputtered CeO<sub>2</sub> thin films" *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 32,pp 1861.

[18] P. Patsalas, S. Logothetidis, C. Metaxa, *Appl*, (2002)," Optical performance of nanocrystalline transparent ceria films" *Phys. Lett.* 81 ,pp 466.

[19] Naveen C S, Raghu P, Mahesh H M, (2013) "Antireflective Properties of Nano-Structured CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>- SiO<sub>2</sub> Composite Thin Films" *Certified Journal, Volume 3, Issue 7, July*.

[20] Laurianne Truffault, Minh-Tri Ta, Thierry Devers, Konstantin Konstantinov, (2010), "Application of nanostructured Ca doped CeO<sub>2</sub> for ultraviolet filtration" *Materials Research Bulletin* 45, pp 527.

[21] T.Yoneda, T. Morimoto, (1999) " Mechanical durability of water repellent glass" *Thin solid films* 351, PP 279.

[22] Larry L, Hench, Jon K.West, (1990), " The sol-Gel Process" *Chem. Rev* 90, 33-72

[23] [http:// edu.nano.ir/ index.php?actn=papers\\_ view&id=82](http://edu.nano.ir/index.php?actn=papers_view&id=82).

[24] I.M.Thom, (2004), " multicomponent glass from the sol-gel process" Springer Netherlands.

[25] Y. Dimitriev, Y. Ivanova, R. Iordanova, (2008), "History of sol-gel science and technology", *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 43, 2, pp 181.

[26] N. Bradley, D.Camana, (2001), " Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals", *SanDiego, CA: Academic press Inc, PP 105*.

[27] L. Landau, B. Levich, (1942), *Acta Phiso Chem* 17, PP42.

[28] A. Emslic, F. Bonner, L. Peck, (1958), " Flow of a viscous fluid on a rotating disk" , *J.Appl. Pys*, 29, PP 858.

[۲۹] لودمیلا اكراتوا، (۱۳۸۳)، " فیزیک لایه های نازک و سطح"، جلد اول، ترجمه دکتر هادی

سوالانی، مرکز نشر دانشگاهی.

[30] Brent Fultz and James Howe, (2007), *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Springer.

[31] A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, (2006) *Applied Surface Science*. 252.

- [32] D.Gopalakrishna, K.Vijayalakshmi, C.Ravidhas, (2013) " Effect of pyrolytic temperature on the properties of nano- Structured CuO optimized for ethanol sensing applications", *J Mater Sci: Mater Electron* 24,pp 1004.
- [33] B. D. Cullity, (1979), "Elements of X-ray Diffraction", Addison- Wesley, Reading, Massachusetts PP35.
- [34] Elton N. Kaufmann, (2003), *Characterization of Materials*, John Wiley & Sons, Inc.
- [35] U. Alver, T. Kılınc , E. Bacaksız, T. Küçükömeroğlu, S. Nezir, İ.H. Mutlu, F. Aslan, (2007) *Thin Solid Films*. 515 ,pp 3448.
- [36] T. Prasada Rao, M.C. Santhoshkumar, (2009), *Applied Surface Science*. 255, 4579–4584.
- [37] A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, (2006), *Applied Surface Science*. 252, 7844–7848.
- [38] N. Pimpabute, T. Burinprakhon, W. Somkhunthot, (2011), "Determination of optical constants and thickness of amorphous GaP thin film", *Optical Applicata*, XLI, L.
- [39] E.G. Birgin, I. Chamboulyron, (1999), *Journal of Computational Physics*, 151-862.
- [40] M. R. Islm, J. Podder, (2009), "Optical properties of ZnO nano fiber thin films grown by spray pyrolysis of zinc acetate precursor", *Crystal Research and Technology*, 44,3, 286-292.
- [41] A. Goktas, F. Aslsn, E.Yasar, I.Halil Mutlu, (2012)" *Preparation and characterisation of thickness dependent nano-structured ZnS thin films by sol–gel technique*" , *J Mater Sci: Mater Electron*, 23:1361-1366.
- [42] H. Rezagholipour Dizaji, A. Jamshidi Zavaraki, M.H. Ehsani, (2011), *Chalcogenide Letters*, 8, 4, PP 231-237.
- [43] Pavan Kumar, R. Pandeewari, B.G. Jeyaprakash, (2014)," Structural, morphological and optical properties of spray deposited Mn-doped CeO<sub>2</sub> thin films" *Journal of Alloys and Compounds* 602 (2014) 180–186.
- [44] Saliha Ilican, Yasemin Caglar, Mugdat Caglar, Mutla Kandakci, Aytnc Ates, (2008), "Photovoltaic solar cell properties of Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O films prepared by sol-gel method, *International Journal of hydrogen energy*, PP 1-7.
- [45] Naji Al. Dahoudi , (2003), " Wet chemical deposition of transparent conducting coating made of redispersable crystalline ITO nanoparicles on glass and polymeric substrate", unterstutzung des Deutschen Akademischen Austauschdienstes.

[46] S. A. Yousaf, S. Ali, (2008), *PKISSON*, 48, PP 43-50.

[47] S. Sammasivam, B. C. Choi, (2011), *Journal of solid state chemistry*, 184, PP 199-203.

[48] S. Ebrahimnasab Naviri; R. S. Dariani, (2011), " Morphology of porous silicon nanostructures by reflection spectrum" , *17th Iranian Conference on Optics and Photonics International Center for Science, High Technology & Environmental Sciences*, 8-10 February.

[49] L. Ling, F. Lai, Y. Qu, R. Gai, Z. Huang, (2007), *Materials Science and Engineering B*, 138, 166-171.

## **Abstract**

In this work pure and Ca doped CeO<sub>2</sub> thin films were prepared by sol-gel method. The effects of deposition technique, drying treatment, substrate type, annealing treatment and Ca doping on the structural and optical properties of CeO<sub>2</sub> thin films were investigated. For characterization of the samples, different measurements have been employed. X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) respectively were used to identify the structural of the samples; transmittance and reflectance measurements were used to determine the variation optical parameters. Our results showed that the samples were deposited by spin coating technique are smoother and thinner compared to dip coated samples. The films dried at temperature 100°C have higher optical transmittance. The samples which deposited on glass substrate were thinner than the samples deposited on quartz substrate. XRD patterns showed that the crystallinity of the samples was improved by annealing treatment in the selected temperature range (300°C, 400°C, 500°C). Annealing treatment eliminated oscillatory nature of the transmission and reflectance spectra and decreased the band gap energy; and also absorption edge significantly shifted to larger energy (red shift). The XRD spectra of the films with 2, 5, 15, 20 (%Wt) of Ca indicated that these films have Fluorite cubice structure and grain size of the samples decreased with increasing of Ca doping. The results also showed that the bandgap energy increased with increasing of Ca doping.

Key word: CeO<sub>2</sub>, thin film, sol - gel, Ca doping.



**University of Shahrood**

**Faculty of Physics**

**Growth and investigation on properties of Ca doped- Cerium oxide  
nanostructure**

**Maryam Mohammadi**

Supervisors:

**Dr. Morteza Izadifard**

**Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi**

**June 2015**