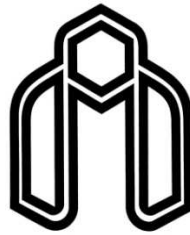


الحمد لله رب العالمين



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: فیزیک

گرایش: حالت جامد

عنوان:

مطالعه خواص فیزیکی نانوساختارهای اکسید مس و ساختارهای

پیوندگاهی وابسته

دانشجو:

مهدی ترابی گودرزی

استاد راهنما:

دکتر حسین عشقی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ماه ۱۳۹۲

پیوست شماره ۲

دانشگاه صنعتی شاهرود

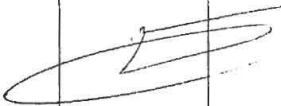
دانشکده : فیزیک

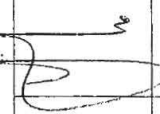
گروه : فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد آقا مهدی ترابی گودرزی

تحت عنوان: مطالعه خواص فیزیکی نانوساختارهای اکسید مس و ساختارهای پیوندگاهی وابسته

در تاریخ ۱۳۹/۱۱/۲۱ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد مورد ارزیابی و با درجه عالی.....
مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
			نام و نام خانوادگی : دکتر حسین عشقی

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
			نام و نام خانوادگی : محمد مهدی باقری محقق
			نام و نام خانوادگی : محمد باقر رحمانی
	نام و نام خانوادگی : دکتر سمیه مهربابیان		نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :

به پاس تمامی محبت ها و مهربانی ها

و جبران اندک ذره ای از زحمات و دلسوزی ها

تقدیم به:

پدر، مادر



و برادرم

شکر و قدردانی

خداوند بزرگ را شاکرم که در تمامی لحظات بیچ گاه خود را به دور از سایه لطف و رحمتش نیافتم؛ و اگر نبود سایه لطفش، هر لحظه در تاریکی غفلت خود سرگردان و گمراه بودم.

بر خود لازم می دانم قدردان تمامی زحمات و حمایت های استاد گرانقدرم دکتر حسین عشتی باشیم، چرا که در تمامی لحظات انجام این تحقیق بار اهنمایی و دلسواری پدران خویش، در جهت حرکت به مسیری صحیح، از هر گونه یاری خود دریغ ننمود. برای ایشان آرزوی سعادت و سلامت دارم تا به پنهان چراغ هدایت جویندگان دانش باشند.

مسلم است که فرزند بیچ گاه نمی تواند جبران کننده ی زحمات، مهربانی و دلسواری والدین خویش باشد. در تمامی لحظات عمرم حضور و دعای پدر و مادر را به عنوان تکیه گاهم در مقابل مشکلات و موانع حس نموده ام، واضح است بدون حضور و حمایتشان غلبه بر کوچکترین مشکلات نیز، بسیار دشوار می نمود. امیدوارم لیاقت جبران ذره ای از لطف و مهربانی بیکرانشان را داشته باشم.

از تمامی دوستانم و کسانی که حمایت کننده، مشوق و پشتیبانم در تمامی مراحل انجام این پایان نامه بوده اند کمال شکر و سپاسگزاری را دارم و برایشان آرزوی سلامت، سعادت و موفقیت در تمامی مراحل زندگی را دارم.

تعهد نامه

اینجانب مهدی ترابی گودرزی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه "مطالعه خواص فیزیکی نانوساختارهای اکسید مس و ساختارهای پیوندگاهی وابسته" تحت راهنمایی جناب آقای دکتر حسین عشقی متعهد می‌شوم:

- 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 .

تاریخ

امضای دانشجو

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 تحقیق تجربی ریخت شناسی، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک نانوساختار اکسید مس خالص (CuO) و ساختار پیوندگاهی ناهمگون CuO/ZnO:Al رشد داده شده به روش افشانه تجزیه حرارتی را مورد بررسی قرار داده ایم. برای مشخصه یابی فیزیکی نمونه ها از دستگاه های میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی UV-Vis و اندازه گیری جریان - ولتاژ و همچنین اثر سیبک استفاده کرده ایم.

در تهیه لایه های اکسید مس (CuO) با استفاده از محلول استات مس پارامتر های گوناگون از جمله دمای زیرلایه (۲۵۰، ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ °C)، آهنگ لایه نشانی (۱/۶، ۲/۳ و ۵ ml/min)، غلظت محلول (۰/۰۵، ۰/۱۰ و ۰/۱۵ M) مورد بررسی قرار گرفت. در بخش پایانی خواص الکتریکی و اپتوالکتریکی ساختار ناهمگون CuO/ZnO:Al که بر روی زیرلایه رسانای شفاف FTO رشد یافته است مطالعه شد.

کلید واژه ها: اکسید مس، نانوساختار، افشانه تجزیه حرارتی، پیوندگاه ناهمگون CuO/ZnO:Al.

یکسوکنندگی

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱- ترابی گودرزی، مهدی؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۲)، « بررسی دمای زیرلایه بر خواص ساختاری و اپتیکی در لایه های نانوساختار اکسید مس (CuO) تهیه شده به روش افشانه تجزیه حرارتی»، کنفرانس سالانه فیزیک ایران، دانشگاه بیرجند، ص ۶۰۵-۶۰۸.

2- **M. Torabi Goodarzi** and H. Eshghi, (1392), "An Investigation on the effect of molar concentration on structural and optical properties of CuO thin layers prepared by spray pyrolysis method", 16th Iranian Physical Chemistry Conference, University Of Mazandaran, p 487-489

۳- ترابی گودرزی، مهدی؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۲)، « مطالعه خواص الکتریکی و فوتو رسانی در پیوندگاه ناهمگون n-ZnO/p-CuO », بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران به همراه ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه صنعتی شیراز

فهرست مطالب

۱- فصل اول: مروری بر مقالات، مقدمه ای برویژگی های فیزیکی اکسید مس و ساختار پیوندگاهی

۱-۱- مقدمه	۲
۱-۲- اکسید مس	۲
۱-۲-۱- ساختار بلوری اکسید مس (CuO)	۳
۱-۲-۲- خواص اپتیکی CuO	۴
۱-۲-۳- کاربرد ها و روش های ساخت اکسید مس	۵
۱-۳- ساختارهای پیوندگاهی CuO ؛ روش های ساخت و کاربردها	۶
۱-۴- مروری بر خواص فیزیکی لایه های نازک و نانوساختار CuO تهیه شده به روش افشانه تجزیه حرارتی ..	۶
۱-۴-۱- بررسی اثر دمای زیرلایه	۷
۱-۴-۲- بررسی اثر غلظت محلول	۱۰
۱-۵- بررسی خواص فیزیکی ساختار پیوندگاهی ناهمگون CuO/ZnO	۱۶

۲- فصل دوم: معرفی برخی روش های مشخصه یابی لایه های نازک و نانوساختار

۲-۱- مقدمه	۲۲
۲-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)	۲۲
۲-۳- مشخصه یابی ساختاری توسط پراش پرتو ایکس (XRD)	۲۳
۲-۴- مشخصه یابی اپتیکی	۲۵
۲-۴-۱- تخمین ضخامت	۲۶
۲-۴-۲- ضریب جذب	۲۶
۲-۴-۳- ضریب شکست مختلط	۲۷
۲-۴-۴- گاف نواری اپتیکی	۲۸
۲-۵- مشخصه یابی الکتریکی	۲۸
۲-۶- مشخصه یابی ساختار پیوندگاهی تحت تابش نور مرئی	۲۹

۷-۲- مشخصه یابی ترموالکتریک و تعیین نوع حامل ها ۳۲

۳- فصل سوم: مراحل آزمایشگاهی تهیه لایه های نانوساختار اکسید مس و ساختار پیوندگاهی

۱-۳- مقدمه ۳۶

۲-۳- معرفی روش افشانه تجزیه حرارتی و دستگاه مورد استفاده ۳۷

۳-۳- مراحل آزمایشگاهی تهیه لایه های نانوساختار اکسید مس (CuO) ۳۹

۱-۳-۳- آماده سازی زیرلایه ۳۹

۲-۳-۳- تهیه محلول جهت ساخت لایه های اکسید مس ۳۹

۳-۳-۳- پارامترهای مورد بررسی در لایه نشانی ۴۰

۴-۳- مراحل آزمایشگاهی تهیه ساختار پیوندگاهی CuO/ZnO:Al ۴۱

۱-۴-۳- مراحل ساخت لایه رسانای شفاف اکسید قلع آلیایده شده با فلوراید (FTO)، $\text{SnO}_2\text{:F}$ ۴۱

۲-۴-۳- رونشانی لایه اکسید روی آلیایده شده توسط اتم Al بر روی لایه FTO ۴۲

۳-۴-۳- رونشانی لایه اکسید مس بر روی لایه ZnO:Al/FTO ۴۳

۴-۴-۳- ایجاد اتصال اهمی بر روی لایه CuO ۴۳

۴- فصل چهارم: نتایج و بحث

۱-۴- مقدمه ۴۶

۲-۴- بررسی اثر دمای زیرلایه بر روی خواص فیزیکی لایه های نانوساختار اکسید مس (CuO) ۴۶

۱-۲-۴- مطالعه ریخت شناسی سطح لایه ها ۴۶

۱-۲-۴- خواص ساختاری لایه ها ۴۸

۳-۲-۴- خواص اپتیکی لایه ها و تعیین ضخامت ۵۰

۴-۲-۴- خواص الکتریکی نمونه ها ۵۷

۳-۴- بررسی اثر آهنگ لایه نشانی بر روی خواص فیزیکی لایه های نانوساختار اکسید مس (CuO) ۵۸

۱-۳-۴- مطالعه ریخت شناسی سطح لایه ها ۵۹

۲-۳-۴- خواص ساختاری لایه ها ۶۰

۶۱	۳-۳-۴- خواص اپتیکی لایه ها و تعیین ضخامت
۶۶	۴-۳-۴- خواص الکتریکی نمونه ها
۶۷	۵-۳-۴- خواص ترموالکتریک لایه ها
۶۸	۴-۴- بررسی اثر غلظت محلول اولیه بر روی خواص فیزیکی لایه های نانوساختار اکسید مس (CuO)
۶۹	۱-۴-۴- مطالعه ریخت شناسی سطح لایه ها
۷۰	۲-۴-۴- خواص ساختاری لایه ها
۷۱	۳-۴-۴- خواص اپتیکی لایه ها و تعیین ضخامت
۷۶	۴-۴-۴- خواص الکتریکی نمونه ها
۷۸	۵-۴- ساخت و بررسی خواص پیوندگاهی ساختار CuO/ZnO:Al
۷۹	۱-۵-۴- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی
۷۹	۲-۵-۴- خواص ساختاری پیوندگاه
۸۰	۳-۵-۴- خواص اپتیکی پیوندگاه
۸۳	۴-۵-۴- خواص الکتریکی و فوتورسانایی پیوندگاه
۸۷	نتیجه گیری
۹۰	پیشنهادهای و کارهای آینده
۹۱	مراجع

فهرست شکل ها

- شکل ۱-۱- سلول واحد اکسید مس (CuO)..... ۳
- شکل ۲-۱- (الف) پودر خالص سیاه رنگ CuO و (ب) تصویر میکروگراف لایه نازک اکسید مس..... ۴
- شکل ۳-۱- نمودار ترسیم شده ضریب شکست اکسید مس ۵
- ۴-۱- الگوی XRD لایه های نانوساختار اکسید مس تهیه شده در دماهای متفاوت زیر لایه ۷
- ۵-۱- طیف جذب لایه های اکسید مس تهیه شده در دماهای مختلف زیر لایه ۸
- شکل ۶-۱- (الف) $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای لایه های تهیه شده در دماهای مختلف ، (ب) تغییرات اندازه ذرات و گاف نواری با تغییرات دما ۹
- شکل ۷-۱- تصاویر SEM لایه های نازک CuO در دماهای مختلف : (a) 250°C ، (b) 300°C ، (c) 350°C ، (d) 400°C ۱۰
- شکل ۸-۱- (a-e) الگوی XRD نمونه های لایه نازک اکسید مس تهیه شده در غلظت های مولی متفاوت ۱۱
- شکل ۹-۱- (a-e) تصاویر SEM لایه های نازک اکسید مس تهیه شده در غلظت های مولی متفاوت ۱۲
- شکل ۱۰-۱- نمودار پراش پرتو ایکس لایه های نازک CuO : (a) 0.05 M ، (b) 0.1 M و (c) 0.15 M ۱۳
- شکل ۱۱-۱- تغییرات ضخامت لایه بر حسب غلظت لایه های نازک اکسید مس ۱۴
- شکل ۱۲-۱- طیف عبور اپتیکی لایه ها نازک CuO..... ۱۴
- شکل ۱۳-۱- (a) ضریب خاموشی و (b) ضریب جذب لایه های نازک اکسید مس..... ۱۵
- شکل ۱۴-۱- تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ را بر حسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) برای لایه های CuO..... ۱۵
- ۱۵-۱- نمایی شماتیک از ساختار ناهمگون CuO/ZnO..... ۱۶
- ۱۶-۱- طیف XRD ساختار ناهمگون CuO/ZnO..... ۱۷
- ۱۷-۱- نمودار α^2 بر حسب انرژی فوتون ها مربوط به لایه ZnO (نمودار سمت راست) و CuO (نمودار سمت چپ)..... ۱۷
- ۱۸-۱- نمودار مشخصه I-V ساختار ناهمگون CuO/ZnO تحت دماهای مختلف..... ۱۸
- ۱۹-۱- نمودار تغییرات $\ln(I)$ بر حسب ولتاژ در بازه دمایی ۳۰۰-۳۶۰ K..... ۱۹
- شکل ۱-۲- (الف) میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی دانشگاه تهران و (ب) نمایی شماتیک از ساختار داخلی میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی ۲۳

- شکل ۲-۲- دستگاه پراش سنج مورد استفاده جهت مطالعه ساختاری لایه ها، واقع در دانشگاه دامغان..... ۲۴
- ۳-۲- نمایی شماتیک از پراش پرتو ایکس در یک بلور ۲۴
- شکل ۴-۲- دستگاه طیف سنج مدل (Shimadzu UV-Vis. 1800) واقع در دانشگاه شاهرود..... ۲۶
- شکل ۵-۲- دستگاه پتانسیومتر آنالیز الکتروشیمیایی Behpajoo-BHP2063t موجود در دانشگاه شاهرود..... ۲۹
- شکل ۶-۲- نمایی از سیستم نوردهی توسط لامپ هالوژن جهت بررسی رفتار پیوندگاه تحت تابش..... ۳۰
- شکل ۷-۲- در فوتودیود الکترون و حفره های آزاد شده در ناحیه تهی شتاب می گیرند. اما حامل هایی که در خارج این ناحیه هستند توسط فرآیند پخش منتقل شده یا بازترکیب می شوند..... ۳۱
- شکل ۸-۲- نمایی شماتیک از روش صفحه داغ جهت اندازه گیری اثر سبیک..... ۳۳
- شکل ۱-۳- نموداری از روش های در دسترس جهت ساخت لایه های نازک و نانوساختار ۳۷
- شکل ۲-۳- (الف) دستگاه افشانه تجزیه حرارتی مدل (Spray Coating System.S.C.S.86) و (ب) نمایی شماتیک از فرآیند افشانه تجزیه حرارتی ۳۸
- شکل ۳-۳- محلول استات مس ۰/۱M به دست آمده جهت لایه نشانی..... ۴۰
- شکل ۴-۳- تصویر ساختار CuO/ZnO:Al تهیه شده جهت مشخصه یابی فیزیکی..... ۴۴
- شکل ۱-۴- تصاویر FESEM لایه های تهیه شده در بازه دمای C ۲۵۰-۴۵۰..... ۴۷
- شکل ۲-۴- در نمونه T۴۵۰ تصویر FESEM (الف) نشان دهنده تو خالی بودن تخلخل ها و تصویر (ب) نشان دهنده برخی دیگر از ذرات ایجاد شده بر سطح می باشد..... ۴۸
- شکل ۳-۴- طیف XRD لایه های اکسید مس رشد یافته در دماهای زیرلایه ای مختلف در گستره C ۲۵۰-۴۵۰..... ۴۸
- شکل ۴-۴- نمودار تغییرات اندازه بلورک و میکروکرنش بر حسب تغییرات دما..... ۴۹
- شکل ۵-۴- طیف عبور اپتیکی لایه های اکسید مس برای نمونه های مورد مطالعه..... ۵۰
- شکل ۶-۴- طیف بازتاب اپتیکی لایه های اکسید مس برای نمونه های مورد مطالعه..... ۵۰
- ۷-۴- (الف) مقایسه طیف عبور و بازتاب حاصل از اندازه گیری و شبیه سازی برنامه پوما برای نمونه T۴۰۰ (ب) تصویر FESEM مقطعی همین نمونه با ضخامتی در حدود ۳۶۰nm ۵۲
- شکل ۸-۴- نمودار ضریب جذب لایه های اکسید مس تهیه شده در دمای مختلف زیر لایه ۵۳
- شکل ۹-۴- نمودار تغییرات ضریب خاموشی برای لایه های اکسید مس مورد مطالعه..... ۵۴
- شکل ۱۰-۴- نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج لایه های اکسید مس تهیه شده در دماهای

- زیرلایه ای مختلف..... ۵۵
- شکل ۴-۱۱- نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ جهت تعیین گاف نواری اپتیکی..... ۵۶
- شکل ۴-۱۲- نمودار تغییرات گاف نواری و اندازه بلورک وابسته به نمونه های مورد مطالعه..... ۵۶
- شکل ۴-۱۳- نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ لایه های اکسید مس تهیه شده در دماهای زیرلایه ای متفاوت..... ۵۷
- شکل ۴-۱۴- نمودار تغییرات مقاومت ورقه ای بر حسب دمای رشد..... ۵۷
- شکل ۴-۱۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی لایه های نازک برای نمونه های تهیه شده با آهنگ لایه نشانی $1/6$ ، $2/3$ و 5 ml/min ۵۹
- شکل ۴-۱۶- طیف XRD لایه های نازک اکسید مس رشد یافته با آهنگ لایه نشانی $1/6$ ، $2/3$ و 5 ml/min ۶۰
- شکل ۴-۱۷- نمودار تغییرات اندازه بلورک و میکروکرنش بر حسب تغییرات آهنگ لایه نشانی..... ۶۱
- شکل ۴-۱۸- طیف عبور اپتیکی لایه های اکسید مس مورد مطالعه..... ۶۲
- شکل ۴-۱۹- طیف بازتاب نمونه های مورد مطالعه..... ۶۲
- شکل ۴-۲۰- نمودار ضریب جذب بر حسب طول موج نمونه های مورد مطالعه..... ۶۳
- شکل ۴-۲۱- نمودار تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج نمونه های مورد مطالعه..... ۶۴
- شکل ۴-۲۲- نمودار تغییرات ضریب شکست نمونه های مورد مطالعه..... ۶۴
- شکل ۴-۲۳- نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ جهت تعیین گاف نواری اپتیکی..... ۶۵
- شکل ۴-۲۴- نمودار تغییرات گاف نواری و اندازه بلورک وابسته به نمونه های مورد مطالعه..... ۶۶
- شکل ۴-۲۵- نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ لایه های نازک اکسید مس..... ۶۶
- شکل ۴-۲۶- نمودار تغییرات مقاومت ورقه ای اندازه گیری شده..... ۶۷
- شکل ۴-۲۷- نمودار تغییرات ولتاژ بر حسب دما وابسته به آزمایش سبیک..... ۶۸
- شکل ۴-۲۸- تصاویر FESEM لایه های اکسید مس برای نمونه های تهیه شده با غلظت های مختلف..... ۶۹
- شکل ۴-۲۹- طیف XRD لایه های اکسید مس مورد مطالعه..... ۷۰
- شکل ۴-۳۰- نمودار تغییرات اندازه بلورک و میکروکرنش بر حسب تغییرات غلظت محلول اولیه..... ۷۱
- شکل ۴-۳۱- (الف) طیف عبور اپتیکی و (ب) طیف بازتاب اپتیکی لایه اکسید مس مورد مطالعه..... ۷۲
- شکل ۴-۳۲- نمودار تغییرات ضریب جذب وابسته به نمونه های مورد مطالعه..... ۷۳

- شکل ۴-۳۳- نمودار تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج وابسته به نمونه های مورد مطالعه ۷۴
- شکل ۴-۳۴- نمودار تغییرات ضریب شکست لایه های مورد مطالعه ۷۴
- شکل ۴-۳۵- نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ جهت تعیین گاف نواری اپتیکی ۷۵
- شکل ۴-۳۶- تغییرات گاف نواری و اندازه بلورک وابسته به نمونه های مورد مطالعه ۷۶
- شکل ۴-۳۷- نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ لایه های اکسید مس ۷۶
- شکل ۴-۳۸- نمودار تغییرات مقاومت ورقه ای برای نمونه های مورد مطالعه ۷۷
- شکل ۴-۳۹- نمودار تغییرات ولتاژ بر حسب دما وابسته به آزمایش سبیک ۷۸
- شکل ۴-۴۰- نمایی کلی از ساختار پیوندگاهی CuO/ZnO:Al تهیه شده ۷۹
- شکل ۴-۴۱- ضخامت تعیین شده توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ۷۹
- شکل ۴-۴۲- طیف XRD ساختار ناهمگون CuO/ZnO:Al ۸۰
- شکل ۴-۴۳- (الف) طیف عبور لایه FTO، (ب) طیف عبور لایه ZnO:Al و (ج) طیف عبور لایه های سازنده ی پیوندگاه ناهمگون ۸۱
- شکل ۴-۴۴- نمودار جذب کلی ساختار پیوندگاهی CuO/ZnO ۸۲
- شکل ۴-۴۵- نتایج عملیات جهت تعیین گاف نواری (الف) لایه ZnO:Al و (ب) لایه CuO ۸۳
- شکل ۴-۴۶- منحنی تغییرات I-V ساختار پیوندگاهی CuO/ZnO ۸۴
- شکل ۴-۴۷- منحنی تغییرات $\ln(I)$ بر حسب ولتاژ در بایاس مستقیم در شرایط تاریکی ۸۵
- شکل ۴-۴۸- مشخصه J-V در حالت بایاس معکوس وابسته به پیوندگاه p-CuO/n-ZnO در شرایط تاریکی و نورتابی ۸۶

فهرست جدول ها

- جدول ۱-۱- پارامتر های ساختاری برای صفحه (۰۰۲) لایه CuO برای چهار دمای مختلف زیر لایه ۸
- جدول ۲-۱- پارامترهای الکتریکی لایه های نازک CuO لایه نشانی شده در دماهای مختلف ۹
- جدول ۳-۱- شرایط لایه نشانی لایه های نازک CuO ۱۳
- جدول ۴-۱- پارامترهای اپتیکی لایه های نازک CuO ۱۶
- جدول ۵-۱- مقادیر I_0 , A و n وابسته به ساختار ناهمگون p-CuO/n-ZnO ۱۹
- جدول ۱-۴- مشخصات ساختاری محاسبه شده برای صفحه بلوری (۰۰۲) ۴۹
- جدول ۲-۴- ضخامت تخمین زده شده توسط نرم افزار پوما برای لایه های اکسید مس مورد مطالعه ۵۲
- جدول ۳-۴- مقادیر گاف نواری به دست آمده برای نمونه های مختلف ۵۵
- جدول ۴-۴- مقادیر مقاومت ویژه (p) محاسبه شده برای نمونه های مورد مطالعه ۵۸
- جدول ۵-۴- مشخصات ساختاری محاسبه شده برای صفحه بلوری (۰۰۲) ۶۰
- جدول ۶-۴- ضخامت تخمین زده شده توسط نرم افزار پوما ۶۳
- جدول ۷-۴- مقادیر گاف نواری اپتیکی به دست آمده برای نمونه های مورد مطالعه ۶۵
- جدول ۸-۴- مقادیر مقاومت ویژه (p) محاسبه شده برای نمونه های مورد مطالعه ۶۷
- جدول ۹-۴- مشخصات ساختاری محاسبه شده برای صفحه بلوری (۰۰۲) ۷۰
- جدول ۱۰-۴- ضخامت تخمین زده شده توسط نرم افزار پوما ۷۲
- جدول ۱۱-۴- مقادیر گاف نواری اپتیکی به دست آمده برای نمونه های مورد مطالعه ۷۵
- جدول ۱۲-۴- مقادیر مقاومت (p) محاسبه شده برای نمونه های مورد مطالعه ۷۷
- جدول ۱۳-۴- مقادیر وابسته به خواص یکسوسازی پیوندگاه ناهمگون ۸۵

۱ فصل اول

مروری بر مقالات، مقدمه ای بر ویژگی های فیزیکی اکسید مس و

ساختار پیوندگاہی

۱-۱- مقدمه

تحقیقات و کارهای تجربی انجام گرفته در زمینه ی لایه‌های نازک و نانوساختارها در جهت بهره برداری از خواص آن در مهندسی و سایر شاخه های علوم و تکنولوژی در قسمت های مختلف جهان با سرعت زیادی در حال افزایش است. در طی پنج دهه اخیر، شمار زیادی از تحقیقات بر روی لایه‌های نازک فلزی، نیمرسانا و عایق صورت پذیرفته است. همچنین تلاش زیادی برای جستجوی مواد جدید مرتبط با خواص الکترو-پتیک صرف شده است. این تحقیقات شامل پوشش های گزینشی، پوشش های رسانای شفاف، نمایشگرهای الکتروکرمیک و الکترولومینسانس، پوشش های پنجره هوشمند، لایه‌های جاذب خورشیدی و غیره می شود. با توجه به ساختار و طراحی قطعات، این پوشش ها ممکن است تک لایه یا چند لایه باشند. در بین انواع لایه‌ها، لایه‌های نازک اکسیدی، عمدتاً جهت بهره گیری در سلول های خورشیدی مد نظر قرار می گیرند.

جدیدترین پیشرفت‌ها در زمینه فیزیک لایه نازک مربوط به قطعات اپتوالکترونیک می باشد. هم اکنون قطعات فوتو ولتائیک، فوتورسانا و قطعات لایه‌های نازک حالت جامد در کانون توجه فیزیک تجربی قرار دارند. در ادامه به معرفی خواص فیزیکی اکسید مس و مروری بر مقالات منتشر شده در زمینه ساخت لایه های نازک نانوساختار اکسید مس و ساختار پیوندگاهی آن خواهیم پرداخت.

۱-۲- اکسید مس

اکسید مس ترکیبی دوتایی است که دارای دو فاز کوپریک اکساید^۱ (CuO ، تنتوریت^۲) و کوپروس اکساید^۳ (Cu_2O ، کوپریت^۴) می‌باشد [۱]. اکسید مس به دلایل متعددی همچون فراوانی ماده اولیه مس (Cu)، غیر سمی بودن، راحتی تولید و توانایی تغییر و بهینه سازی خواص آن‌ها با استفاده از

^۱ Cupric Oxide

^۲ Tentorite

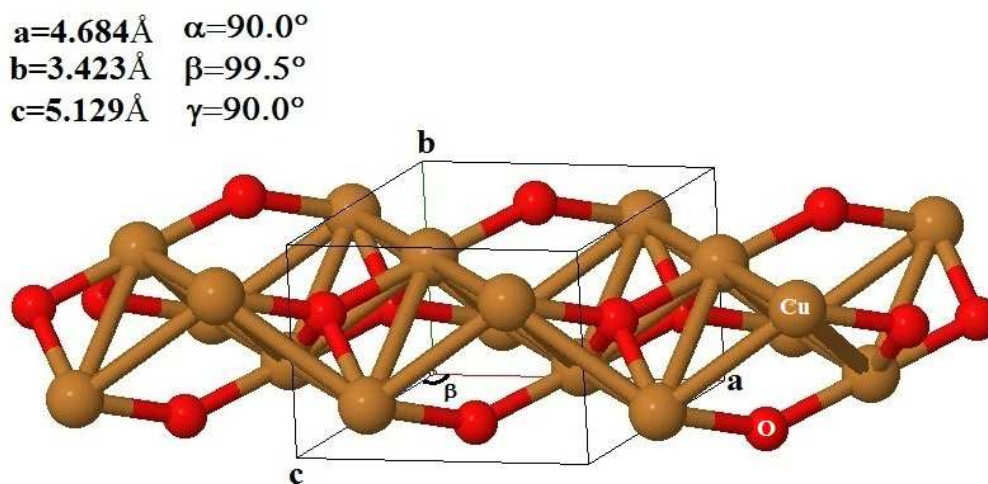
^۳ Cuprous Oxide

^۴ Cuprite

روش‌های مختلف مورد توجه بسیار قرار گرفته است. خواص الکتریکی لایه‌های نازک اکسید مس نشانگر رفتاری همچون نیمرسانای نوع p می باشد که بنابر گزارش محققین، منشأ این رسانندگی ناشی از تهی جاهای^۱ وابسته به اتم مس در ساختار بلوری اکسید مس است [۲]. در این رساله ساخت و بررسی خواص لایه های ترکیب کوپریک اکساید (CuO) وابسته به اکسید مس مد نظر قرار گرفته است در ادامه این فصل به معرفی خواص فیزیکی، کاربردها و روش های ساخت ساختارها و لایه‌های نازک اکسید مس (CuO) خواهیم پرداخت.

۱-۲-۱- ساختار بلوری اکسید مس

CuO دارای ساختاری مونوکلینیک می باشد که هریک از اتم‌های آن دارای چهار همسایه نزدیک از نوع دیگر می باشد. ثابت‌های شبکه آن به ترتیب عبارتند از $a=4.684\text{\AA}$ ، $b=3.423\text{\AA}$ ، $c=5.129\text{\AA}$ و زاویه بین بردارهای شبکه a و c برابر $\beta=99.5^\circ$ می باشد [۳]. در شکل ۱-۱ مجموعه‌ای از سلول‌های واحد ساختار مونوکلینیک CuO نمایش داده شده است.



شکل ۱-۱- سلول واحد اکسید مس (CuO) [۴]

¹ Vacancies

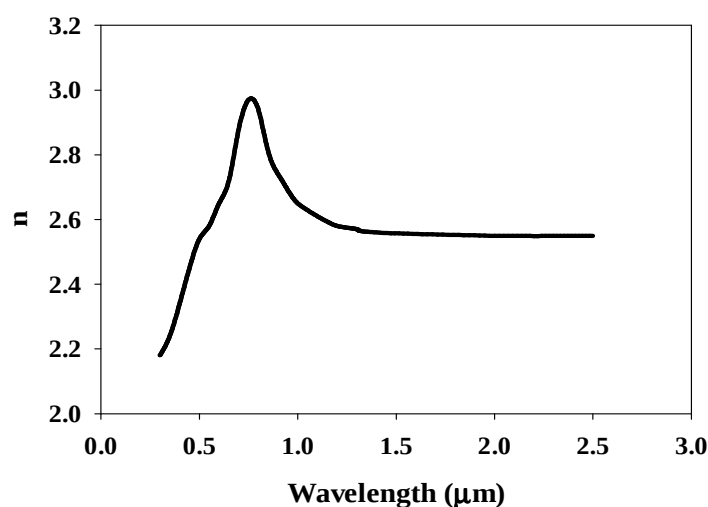
۱-۲-۲- خواص اپتیکی CuO

CuO خالص همان گونه که در شکل ۱-۲(الف) مشاهده می شود، دارای شفافیتی بسیار پایین در محدوده نور مرئی بوده و تصاویر میکروگراف لایه‌های نازک آن همانند شکل ۱-۲ (ب) به صورت قهوه‌ای تیره و متمایل به سیاه مشاهده می شود [۵].



شکل ۱-۲- (الف) پودر خالص سیاه رنگ CuO [۶] و (ب) تصویر میکروگراف لایه نازک اکسید مس [۵]

این تیرگی ناشی از باریکی گاف نواری CuO در گستره $1.3-2.1$ eV و گذارهای های مستقیم بین نواری می‌باشد [۱]. این امر باعث جذب بالای نور مرئی و مورد توجه قرار گرفتن این ماده برای استفاده در قطعات اپتیکی شده است. شکل ۱-۳ نمودار ترسیم شده با استفاده از داده‌های ضریب شکست (n) اکسید مس در حالت توده را نشان می‌دهد [۷]. با توجه به روند تغییرات ضریب شکست ماده مشاهده می شود که با افزایش طول موج تا $0.8 \mu\text{m}$ ضریب شکست افزایش یافته و پس از آن با افزایش طول موج، ضریب شکست کاهش یافته و در طول موج‌های بلند به مقدار ثابت 2.55 میل می‌کند.



شکل ۱-۳- نمودار ترسیم شده ضریب شکست اکسید مس [۷]

۱-۲-۳- کاربردها و روش‌های ساخت اکسید مس

ساخت لایه های نازک و نانوساختارهای اکسید مس توسط روش های مختلف فیزیکی و شیمیایی هم چون اسپاترینگ^۱ [۸]، سل-ژل^۲ [۹]، اکسایش حرارتی^۳ [۱۰]، رسوب بخار شیمیایی (CVD)^۴ [۱۱]، افشانه تجزیه حرارتی^۵ [۱۲]، ته نشست حمام شیمیایی^۶ (CBD) [۵] و غیره گزارش شده است. به دلیل جذب بالا، فراوانی و ارزانی تولید اکسید مس، این ماده مورد توجه بسیاری قرار گرفته است که می توان به کاربردهایی نظیر سلول های خورشیدی بر پایه CuO [۱۳] حسگری گازهایی همچون گاز CO، گاز اکسیژن [۱۴]، H₂O₂ [۱۵]، آمونیاک [۱۶] و الکتروود پیل های لیتیم [۱۷] اشاره نمود.

¹ Sputtering

² Sol-Gel

³ Thermal Oxidation

⁴ Chemical Vapor Deposition

⁵ Spray Pyrolysis

⁶ Chemical Bath Deposition

۳-۱ - ساختارهای پیوندگاهی CuO؛ روش‌های ساخت و کاربردها

CuO به عنوان لایه ای با رسانندگی نوع p در ساختارها و پیوندگاه های ناهمگون^۱ p-n مورد استفاده قرار گرفته است. ماده نوع n به کار رفته در پیوندگاه های بر پایه CuO، غالباً اکسید روی (ZnO) می باشد [۱۸، ۱۹، ۲۰ و ۲۱]، با این حال گزارشی نیز مبنی بر استفاده از اکسید تیتانیوم (TiO₂) به عنوان لایه نوع n در ساخت این نوع پیوندگاه‌ها ارائه شده است [۲۲]. اکسید روی (ZnO) نیمرسانای نوع n با گاف نواری مستقیم و پهن در حدود ۳/۲ eV می باشد. ZnO برای کاربردهای مختلفی همچون الکتروود رسانا در سلول های خورشیدی، حسگرهای گازی، نمایشگرهای صفحه تخت و قطعات پیزوالکتریک مورد استفاده قرار می گیرد [۱۸]. پیوندگاه های p-n ساختار CuO/ZnO توسط روش های مختلفی همچون اسپاترینگ^۲ [۱۹]، منگنه^۳ [۲۰]، الکتروانباشت^۴ [۲۱] و سل-ژل [۱۸] جهت استفاده در سلول های خورشیدی، حسگرهای گازی و یکسو کننده ها ساخته شده اند. تا کنون گزارشی مبنی بر ساخت پیوندگاه p-n این ساختار با استفاده از روش افشانه تجزیه حرارتی ارائه نشده است.

۴-۱ - مروری بر خواص فیزیکی لایه های نازک و نانوساختار CuO تهیه شده به

روش افشانه تجزیه حرارتی

لایه‌های نازک و نانوساختار اکسید مس توسط گروه‌های مختلف تحقیقاتی به وسیله‌ی روش افشانه تجزیه حرارتی مورد ساخت و مشخصه یابی قرار گرفته است. در این تحقیقات اثر پارامترهای مختلف همچون دمای زیر لایه [۲۳]، غلظت محلول اولیه و نوع پیش ماده [۲۴ و ۲۵] در فرایند رشد و خواص فیزیکی لایه نازک نانوساختار مورد بررسی قرار گرفته است.

¹ Hetero-Junction

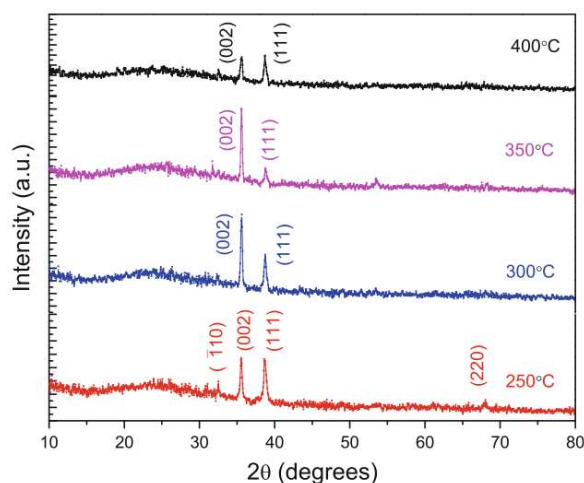
² Gas Discharge Sputtering

³ Pressing

⁴ Electrodeposition

۱-۴-۱- بررسی اثر دمای زیرلایه

گوپلاکریشنا و همکاران [۲۳] اثر دمای زیرلایه را بر خواص لایه‌های نانوساختار اکسید مس مورد بررسی قرار داده‌اند. در این تحقیق محلول پیش ماده ی اولیه ی $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ بر روی زیرلایه شیشه در بازه دمای $250-400^\circ\text{C}$ افشانده شده است. در این فرایند فاصله ی نازل از زیر لایه 30 cm و محلول با آهنگ 5 ml/min به مدت 120 دقیقه در دماهای 250 ، 300 ، 350 و 400°C افشانده شده است. شکل ۴-۱ نشان دهنده ی طیف پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های لایه نشانی شده در دماهای مختلف زیرلایه می‌باشد.



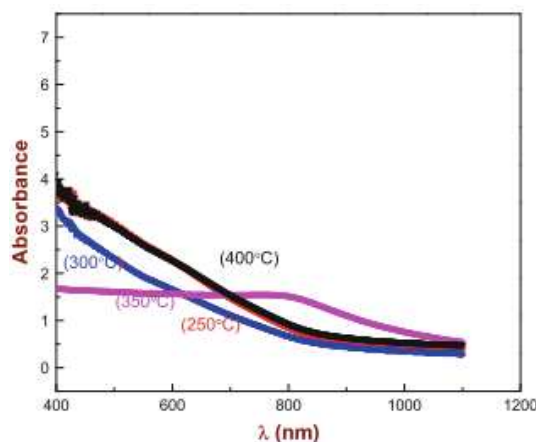
۴-۱- الگوی XRD لایه های نانوساختار اکسید مس تهیه شده در دماهای متفاوت زیر لایه [۲۳]

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها نشان دهنده ی ساختار بلوری با قله‌های مشخصه ی واضح فاز مونوکلینیک CuO می باشد. طیف پراش، حضور صفحات ترجیحی (002) و (111) را به ترتیب در مقادیر 2θ ، $35/5^\circ$ و $38/7^\circ$ برای لایه های مورد بررسی نشان می دهد. با توجه به این نتایج، نمونه رونشانی شده در دمای 350°C دارای بالاترین کیفیت بلورینگی در جهت ترجیحی (002) می باشد. برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری در جدول ۱-۱ نتایج حاصل از محاسبه اندازه بلورک (D)، چگالی در رفتگی (δ)، میکرو کرنش (ϵ) و تعداد بلورک ها بر واحد سطح (N) در جهت ترجیحی (002) ارائه شده است.

جدول ۱-۱- پارامتر های ساختاری برای صفحه (۰۰۲) لایه CuO برای چهار دمای مختلف زیر لایه [۲۳]

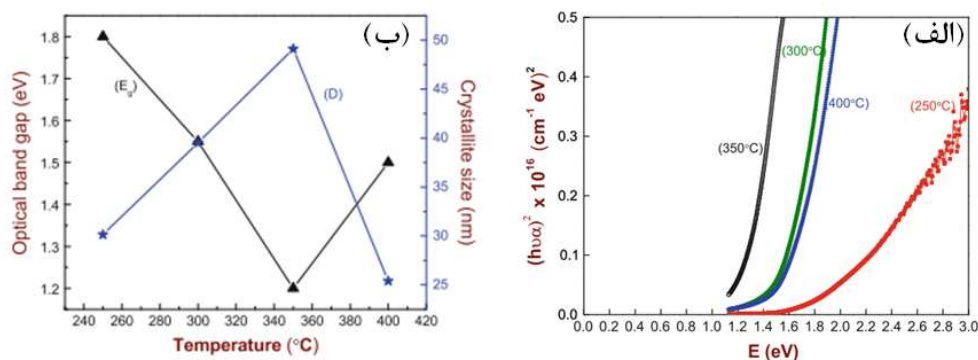
Substrate temperature (°C)	d_{hkl} (Å)	Crystallite size (nm)	Microstrain $\times 10^{-3}$	No. of crystallites $\times 10^{16}$
250	2.5250	30.13	1.01	3.0530
300	2.5219	39.53	0.77	0.6024
350	2.5215	49.11	0.62	0.1953
400	2.5227	25.40	1.19	2.5170

واضح است که با افزایش دما تا 350°C اندازه بلورکها افزایش و در نتیجه تراکم دررفتگی و میکرو کرنش در لایه‌های ساخته شده کاهش یافته است. طیف جذب ثبت شده برای لایه های CuO در دماهای مختلف در بازه‌ی طول موجی nm ۱۱۰۰-۳۰۰ در شکل ۱-۵ نمایش داده شده است. مشاهده می‌شود که لایه‌ها در بازه‌ی nm ۱۱۰۰-۸۵۰ موادی شفاف بوده و برای طول موج های زیر nm ۶۰۰ کدر و تیره می باشند.



۱-۵- طیف جذب لایه های اکسید مس تهیه شده در دماهای مختلف زیر لایه [۲۳]

CuO به عنوان نیمرسانایی با گذار مستقیم شناخته می‌شود، بنابراین در شکل ۱-۶ (الف) جهت تعیین گاف نواری نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ رسم شده است. مقایسه‌ای بین گاف نواری مستقیم محاسبه شده برای لایه‌ها و نیز اندازه بلورک های تشکیل شده در این نمونه ها در دماهای رشد مختلف در شکل ۱-۶ (ب) ارائه شده است.



شکل ۱-۶-الف) $(\alpha hv)^2$ بر حسب $h\nu$ برای لایه‌های تهیه شده در دماهای مختلف، (ب) تغییرات اندازه ذرات و گاف نواری با تغییرات دما [۲۳]

مشاهده می‌شود که با افزایش دمای زیر لایه، اندازه بلورک‌ها تا دمای 350°C افزایش و سپس کاهش می‌یابد، در حالی که گاف نواری اپتیکی رفتاری بر خلاف این حالت را با افزایش دما نشان می‌دهد. کاهش در گاف نواری انرژی ممکن است وابسته به افزایش اندازه ذرات باشد. علاوه بر این، این امر می‌تواند از طریق اثر محدودیت کوانتومی تفسیر شود.

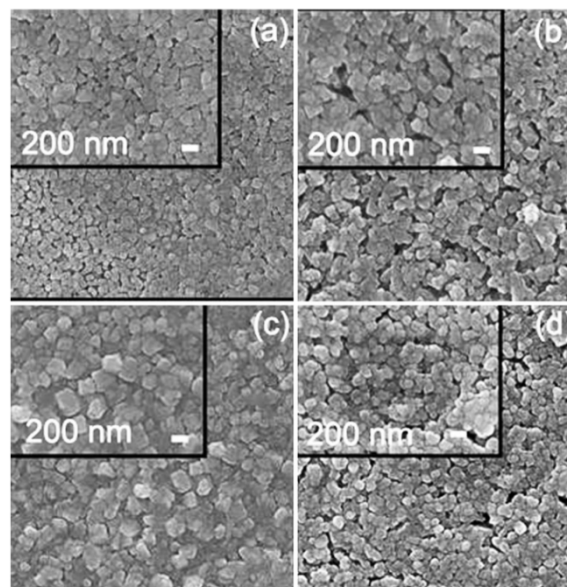
ضریب هال (R_H)، چگالی حامل‌ها، تحرک، مقاومت ویژه و انرژی فعالسازی حامل‌ها در نمونه‌های مختلف در جدول ۱-۲ ارائه شده است.

جدول ۱-۲- پارامترهای الکتریکی لایه‌های نازک CuO لایه نشانی شده در دماهای مختلف [۲۳]

Substrate temperature ($^\circ\text{C}$)	Thickness (μm)	Hall co-efficient (R_H) $\times 10^6 \text{ cm}^3/\text{C}$	Resistivity (ρ) $\times 10^2 \Omega \text{ cm}$	Activation energy (E_a) eV	Charge concentration $\times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$
250	1.3282	6.8590	101.5	0.173	0.9100
300	0.8854	4.8800	7.318	0.152	1.2790
350	0.2616	0.0015	0.535	0.065	3925.0
400	0.4226	0.0957	8.038	0.098	65.160

نوع رسانش با استفاده از علامت ضریب هال تعیین شده است که برای همه ی نمونه های تهیه شده در دماهای مختلف رسانندگی از نوع P می باشد. مقاومت ویژه فیلم ها تا دمای 350°C کاهش یافته و پس از آن به مقدار زیادی افزایش یافته است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه های تهیه شده در دماهای مختلف در تصویر ۱-۷ ارائه شده است. مشاهده می شود لایه های تهیه شده دارای قالب بندی جزیره ای نبوده و توزیع آن ها همگن می باشد. همگنی سطح با افزایش دما بهبود یافته است. لایه ها چسبندگی خوبی به سطح زیرلایه داشته و چگال و در هم فشرده می باشند. سطح لایه های رو نشانی شده غیریکنواخت بوده و دانه های شبه دوزنقه ای با اندازه های متغیر بین ۲۵ تا ۵۰ nm وجود دارد. اندازه دانه ها با افزایش دمای زیر لایه تا ۳۵۰ °C افزایش و در ۴۰۰ °C کاهش یافته است که تائیدی بر نتایج حاصل از مشخصه یابی XRD می باشد.



شکل ۱-۷- تصاویر SEM لایه های نازک CuO در دماهای مختلف : (a) ۲۵۰ °C، (b) ۳۰۰ °C، (c) ۳۵۰ °C،

(d) ۴۰۰ °C [۲۳]

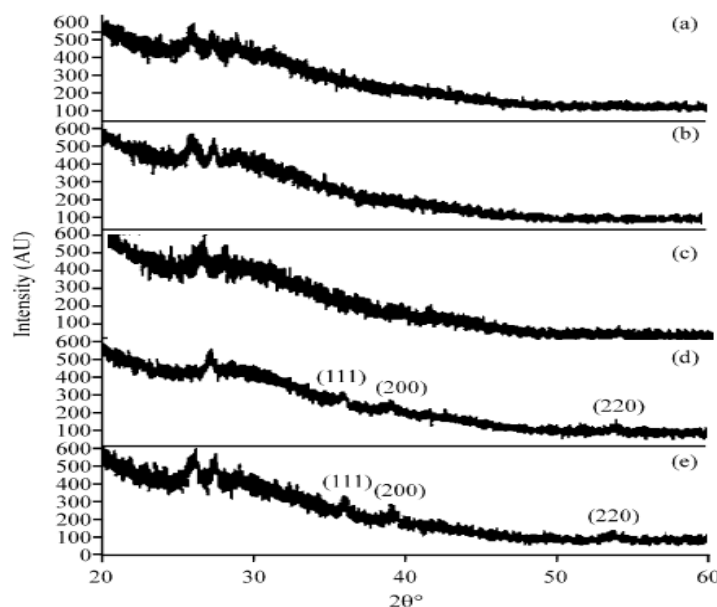
۱-۴-۲- بررسی اثر غلظت محلول

اثر غلظت محلول بر روی خواص لایه های نازک CuO تهیه شده به روش افشانه تجزیه حرارتی توسط سرینیواسا و همکاران [۲۴] مورد بررسی قرار گرفته است. در این فرآیند محلول اسپری با حل کردن استات مس یک آبه $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ در ۵۰ ml آب یون زدایی شده، تهیه گردیده است.

محلول‌ها با غلظت‌های معین ۰/۰۲، ۰/۰۴، ۰/۰۶، ۰/۰۸ و ۰/۱ M آماده شده و هرکدام به ترتیب C1، C2، C3، C4 و C5 نام‌گذاری شده‌اند. لایه‌های نازک در دمای بهینه ۴۹۳K (۲۲۰ °C) بر روی زیر لایه شیشه، رونشانی شده‌اند. مشخص شد که لایه‌های تهیه شده دارای چسبندگی خوبی بر روی شیشه هستند که در طی فرآیند تجزیه حرارتی، سازوکار واکنش احتمالی به صورت زیر رخ داده است:



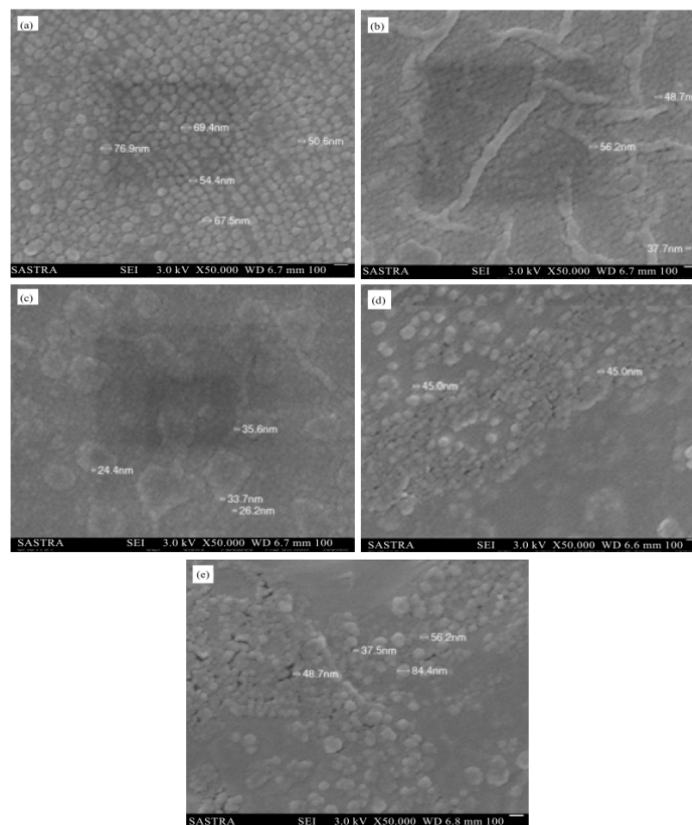
مشخصه یابی پراش پرتو ایکس (XRD) لایه‌های نازک در بازه 2θ بین 20° – 70° انجام گرفته است. با توجه به طیف‌های XRD در شکل ۸-۱ (a-c)، نمونه‌های C1، C2 و C3 دارای قله‌ی مشخصه‌ی قابل توجهی نبوده که نشان دهنده‌ی ماهیت آمورف در این نمونه‌هاست. در نمونه C4 و C5، شکل ۸-۱ (c,d)، مشخص شده است که لایه‌ها دارای ماهیتی بس بلوری با ساختار مونوکلینیک CuO می‌باشند. در شدت قله‌های پراش، با افزایش غلظت محلول پیش ماده از ۰/۰۸ به ۰/۱ M (نمونه‌های C4 و C5) افزایش مختصری مشاهده می‌شود.



شکل ۸-۱- (a-e) الگوی XRD نمونه‌های لایه نازک اکسید مس تهیه شده در غلظت‌های مولی متفاوت [۲۴]

تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های مورد بررسی در شکل ۹-۱ (a-e) نشان داده شده‌اند.

این تصاویر حاکی از آن است که لایه ها از نانوساختاری همگن با نانو دانه های کروی در اندازه های مختلف (۸۰-۲۰ nm) شکل یافته اند. چنانچه پیداست، با افزایش غلظت محلول، اندازه ی دانه ها نیز افزایش یافته است که بنابر گزارش نویسندگان در توافق با اندازه بلورک های محاسبه شده از XRD با استفاده از رابطه ی شِرر می باشد. رسانندگی نوع P لایه های نازک نانوساختار در نمونه های C4 و C5 با استفاده از روش سیبک مورد تأیید قرار گرفته است.



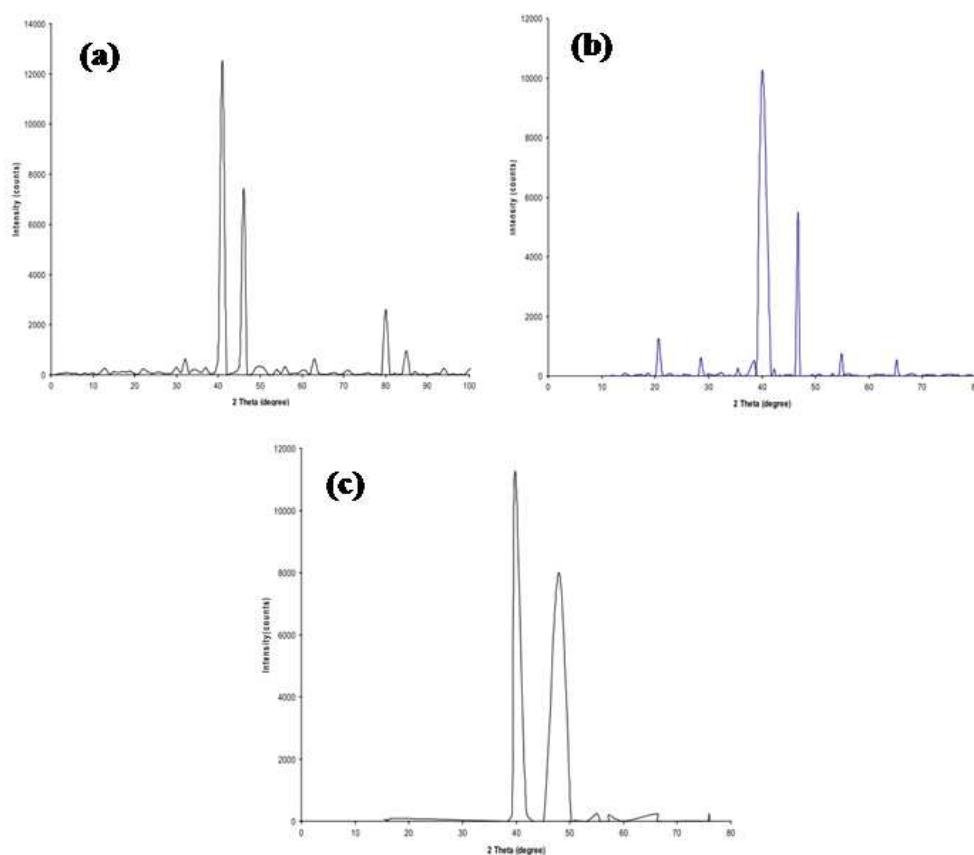
شکل ۹-۱- (a-e) تصاویر SEM لایه های نازک اکسید مس تهیه شده در غلظت های مولی متفاوت [۲۴]

کومار و همکاران [۲۵] نیز اثر غلظت محلول را بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک CuO تهیه شده به روش افشانه تجزیه حرارتی مورد مطالعه قرار داده اند. آنها در این تحقیق لایه های نازک اکسید مس را بر روی زیرلایه شیشه با افشاندن غلظت های متفاوت (۰/۰۵ M ، ۰/۱ M و ۰/۱۵M) پیش ماده اولیه $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ حل شده در آب دو باز یون زدایی شده، تهیه کرده اند. شرایط لایه نشانی لایه ها در جدول ۱-۳ خلاصه شده است.

جدول ۳-۱- شرایط لایه نشانی لایه های نازک CuO [۲۵]

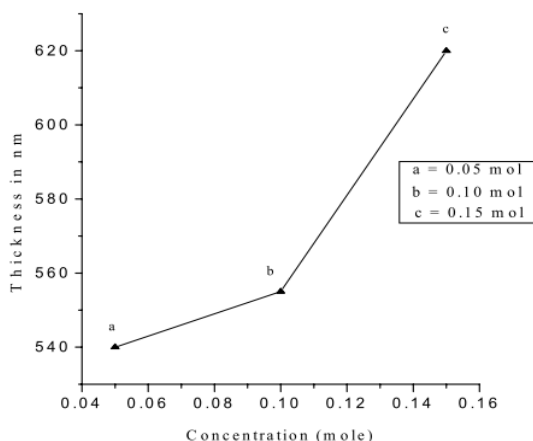
مقادیر	پارامترهای اسپری
۰/۱۵ M تا ۰/۰۵ M	CuCl ₂ ·2H ₂ O
آب دوبار تقطیر	حلال
۴۰۰ °C	دمای زیر لایه
هوای فشرده	گاز حامل
۴ ml / min	آهنگ اسپری
۲۵ cm	فاصله نازل

شکل ۱-۱۰ (a-c) نمایش دهنده ی نمودار پراش پرتو ایکس لایه های تهیه شده با غلظت های متفاوت می باشد که حضور قله هایی تیز، نشان دهنده ی ماهیت بس بلوری لایه های CuO می باشد. جهت گیری ترجیحی برای تمام نمونه ها، صفحه ی بلوری (۱۱۱) می باشد. مشخص شده است که لایه های نازک اکسید مس نمایش دهنده ی ساختاری مونوکلینیک می باشند.



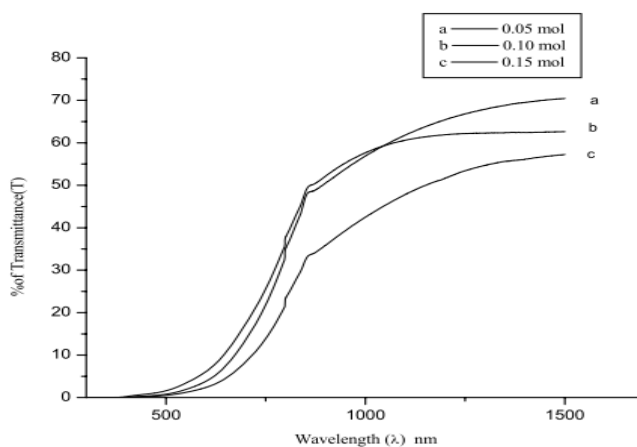
شکل ۱-۱۰- نمودار پراش پرتو ایکس لایه های نازک CuO : (a) ۰/۰۵ M ، (b) ۰/۱ M و (c) ۰/۱۵ M [۲۵]

شکل ۱۱-۱ نمایش دهنده ی تغییرات ضخامت لایه با توجه به غلظت مولی لایه های افشانده شده ی CuO می باشد که بیان کننده ی افزایش ضخامت لایه با توجه به افزایش غلظت مولی محلول پیش ماده ی مس کلراید می باشد.



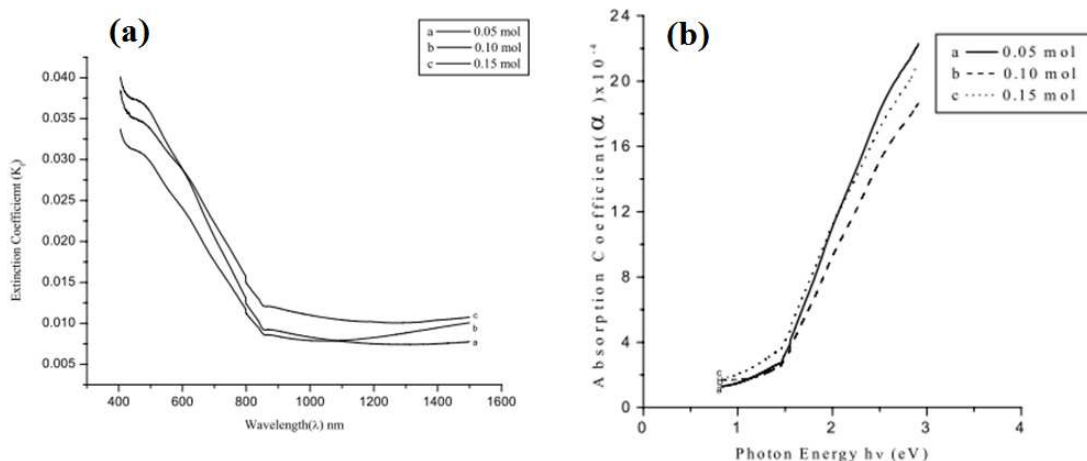
شکل ۱۱-۱- تغییرات ضخامت لایه بر حسب غلظت لایه های نازک اکسید مس [۲۵]

میزان عبور اپتیکی لایه های نازک CuO در دمای اتاق و در بازه ی طول موج نور فرودی ۳۰۰-۱۶۰۰ nm انجام گرفته است (شکل ۱۲-۱). مقدار عبور در ناحیه نور مرئی با افزایش غلظت مولی کاهش یافته است. این امر منسوب به افزایش ضخامت لایه در اثر افزایش غلظت لایه ها می باشد.



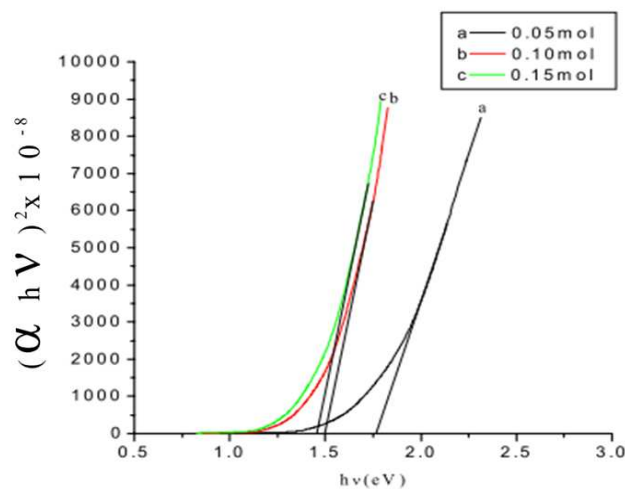
شکل ۱۲-۱- طیف عبور اپتیکی لایه ها نازک CuO [۲۵]

با استفاده از داده های اپتیکی ضریب خاموشی (K_f) و ضریب جذب (α) اندازه گیری شده اند. شکل ۱۳-۱ (a) نشان دهنده تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج است که نمایش دهنده کاهش مقدار آن با افزایش طول موج می باشد. ضریب جذب، شکل ۱۳-۱ (b)، در انرژی های پایین ناچیز بوده و با افزایش انرژی اپتیکی افزایش یافته است.



شکل ۱۳-۱- (a) ضریب خاموشی و (b) ضریب جذب لایه های نازک اکسید مس [۲۵]

شکل ۱۴-۱ تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ را بر حسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) برای لایه های CuO در غلظت های مولی متفاوت، نشان می دهد. این نتایج به منظور تعیین بزرگی گاف نواری مستقیم ماده حائز اهمیت است.



شکل ۱۴-۱- تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ را بر حسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) برای لایه های CuO [۲۵]

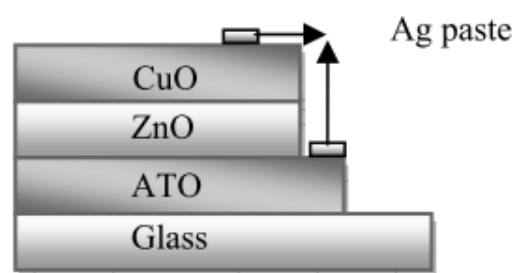
جدول ۴-۱ مقادیر گاف نواری متعلق به لایه های CuO با غلظت های متفاوت را نشان می دهد. مشاهده می گردد گاف نواری لایه های اکسید مس با افزایش غلظت محلول، کاهش می یابد. تغییرات گاف نواری لایه های CuO بین 1.45 eV تا 1.76 eV قرار دارد. این بازه مناسب برای استفاده ماده در زمینه کاربرد سلول های خورشیدی است.

جدول ۴-۱- پارامترهای اپتیکی لایه های نازک CuO [۲۵]

Concentration (mol)	Transmittance (% T)	Band gap energy (eV)
0.05	70.4661	1.76
0.10	62.6410	1.50
0.15	57.24448	1.45

۵-۱- بررسی خواص فیزیکی ساختار پیوندگامی ناهمگون CuO/ZnO

در گزارش ارائه شده توسط کوش و همکاران [۱۸] ساختار CuO/ZnO بر روی زیر لایه رسانای (ATO)^۱ با استفاده از روش سل-ژل غوطه وری و پیش ماده استات روی و استات مس با موفقیت ساخته شده است. شکل ۱-۱۵ نمایی شماتیک از ساختار CuO/ZnO را نشان می دهد. جهت اتصال سیم مسی به آن ها از چسب نقره استفاده شده است.

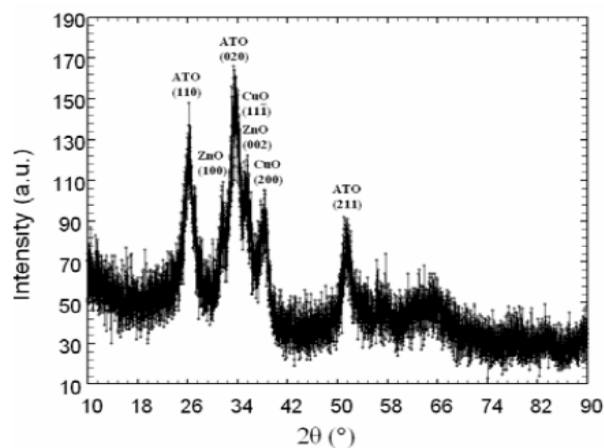


۱-۱۵- نمایی شماتیک از ساختار ناهمگون CuO/ZnO [۱۸]

شکل ۱-۱۶ طیف XRD ساختار ناهمگون CuO/ZnO را نشان می دهد. قله وابسته به صفحه

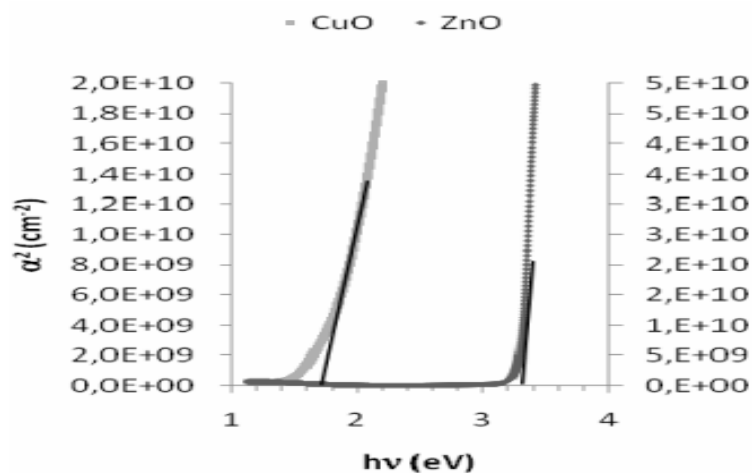
¹ Antimony Tin Oxide

ترجیحی (۰۰۲) مربوط به ZnO در زاویه 2θ برابر با $34/96^\circ$ و قله (111) مربوط به CuO در زاویه $35/41^\circ$ می باشد.



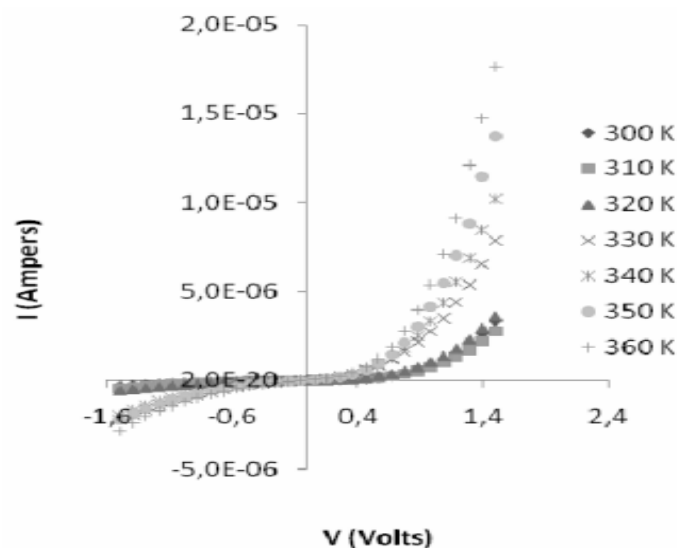
۱۶-۱- طیف XRD ساختار ناهمگون CuO/ZnO [۱۸]

گاف نواری لایه ها با استفاده از طیف عبور هر یک از لایه ها به تنهایی محاسبه شده است. طیف عبور از لایه‌هایی که به صورت جداگانه بر روی شیشه لایه نشانی شده‌اند به دست آمده است. گاف نواری مستقیم نمونه‌ها با ترسیم تغییرات α^2 بر حسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) و ترسیم مماس بر منحنی در ناحیه خطی انرژی بالا به ازای $\alpha=0$ تعیین شده است (شکل ۱-۱۷). نتایج به دست آمده حاکی از گاف نواری $3/3\text{ eV}$ برای ZnO و $1/8\text{ eV}$ برای CuO می باشد.



۱۷-۱- نمودار α^2 بر حسب انرژی فوتون ها مربوط به لایه ZnO (نمودار سمت راست) و CuO (نمودار سمت چپ) [۱۸]

شکل ۱-۱۸ نمودار مشخصه جریان-ولتاژ ساختار ناهمگون CuO/ZnO در شرایط تاریکی در بازه دمایی ۳۰۰-۳۶۰ K و ولتاژ تغذیه مستقیم و معکوس را نشان می دهد. مشاهده می شود که ساختار ناهمگون دارای ماهیت یکسوسازی بوده به طوری که در بایاس مستقیم دارای ولتاژ کار در حدود ۰/۵V و در بایاس معکوس دارای ولتاژ شکست حدود ۰/۶ V می باشد.



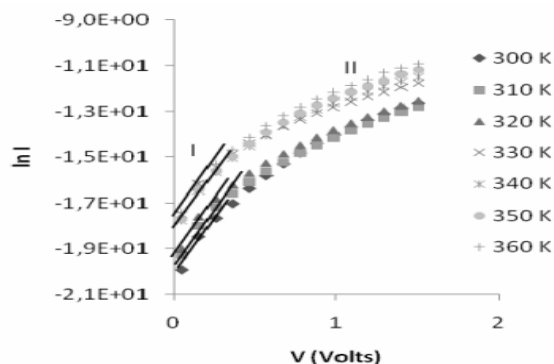
۱-۱۸- نمودار مشخصه I-V ساختار ناهمگون CuO/ZnO تحت دماهای مختلف [۱۸]

جریان در دیود واقعی توسط معادله ۱-۳ تعریف می شود:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right)\right] \quad (۱-۳)$$

که q بار الکتریکی، I_0 جریان اشباع معکوس، V ولتاژ اعمالی، n ضریب ایده آلی، k ثابت بولتزمن و T دما می باشد.

در شکل ۱-۱۹ نمودار تغییرات $\ln(I)$ بر حسب ولتاژ برای بازه دمایی ۳۰۰-۳۶۰ K در ناحیه بایاس مستقیم نمایش داده شده است. با استفاده از شیب $\ln(I)$ بر حسب V ، ضریب ایده آلی یکسوساز قابل محاسبه است.



۱۹-۱- نمودار تغییرات $\ln(I)$ بر حسب ولتاژ در بازه دمایی ۳۰۰-۳۶۰ K [۱۸]

نمودار تغییرات $\ln(I)$ بر حسب ولتاژ در ناحیه جریان مستقیم به دو ناحیه تقسیم می شود: ناحیه I و ناحیه II. ناحیه I وابسته به گستره ولتاژهای پایین و ناحیه II وابسته به ولتاژهای بالاست. انحراف ناحیه II در مقایسه با ناحیه I ناشی از تأثیر مقاومت سری^۱ در قطعه است. رفتار I-V قطعه در ناحیه I را می توان توسط معادله زیر توصیف کرد:

$$I = I_0 \exp(AV) \quad (۴-۱)$$

ضریب ایده آلی (n)، جریان اشباع معکوس (I_0) و A که شیب $\ln(I)$ بر حسب V می باشد، در جدول ۵-۱ ارائه شده است. مشاهده می شود ضریب ایده آلی برای همه حالتها بزرگتر از ۲ می باشد. وابستگی دمایی مشخصه I-V پیوندگاه نشان داد که ترابرد جریان مستقیم می تواند با مدل تونل زنی چند مرحله ای^۲ در بازه ی دمایی ۳۰۰-۳۶۰ K توصیف شود.

جدول ۵-۱- مقادیر I_0 ، A و n وابسته به ساختار ناهمگون p-CuO/n-ZnO [۱۸]

T (K)	I_0 (A)	A (V^{-1})	n
300	1.39×10^{-9}	11.0	3.5
310	2.80×10^{-9}	10.1	3.7
320	2.80×10^{-9}	10.6	3.4
330	1.75×10^{-9}	9.7	3.6
340	1.26×10^{-9}	10.1	3.4
350	1.37×10^{-9}	10.0	3.3
360	1.84×10^{-9}	10.1	3.2

¹ Serial Resistance Effect

² Multi Step Tunneling

معرفی برخی روش‌های مشخصه‌یابی لایه‌های نازک و

نانوساختار

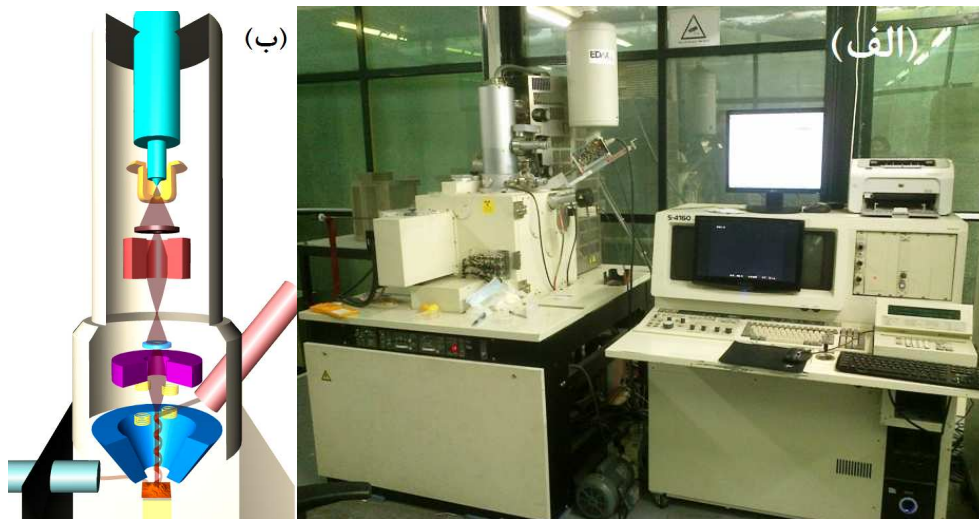
پس از مرحله ساخت لایه‌های نازک و نانوساختار مهمترین مرحله، مشخصه‌یابی و بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی این لایه‌ها جهت تعیین خواص بهینه برای بهره‌گیری در قطعات کاربردی می‌باشد. جهت مشخصه‌یابی هر چه دقیق‌تر این ساختارها، روش‌های دقیق و توسعه یافته مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این فصل به معرفی تعدادی از این روش‌ها که در مشخصه‌یابی لایه‌های نازک و نانوساختار مورد استفاده قرار گرفته‌اند پرداخته و به برخی از معادلات وابسته به تحلیل داده‌های مربوطه اشاره کرده ایم.

۲-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۱ (FESEM)

به دلیل تطبیق پذیری بالا، حالت‌های مختلف تصویربرداری، آماده‌سازی راحت نمونه و تفسیر آسان نتایج، روش SEM پرکاربردترین روش میکروسکوپی با بهره‌گیری از پرتوالکترونی است. به دلیل اهمیت اطلاع از ابعاد و اشکال ساختارهای ایجاد شده در ابعاد نانو، SEM تبدیل به یک ابزار ضروری در ساخت و تحلیل نانوساختارها گردیده است [۲۶]. در شکل ۲-۱(الف) نمایی از دستگاه FESEM مدل (FESEM Hitachi S.4160) واقع در دانشگاه تهران نشان داده شده که جهت بررسی ریخت شناسی سطح لایه‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. در شکل ۲-۱(ب) نمایی شماتیک از ساختار داخلی میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی ارائه شده است. در میکروسکوپ الکترونی روبشی، معمولاً، یک منبع الکترونی ترمیونیک نظیر فیلامان تنگستن مورد استفاده قرار می‌گیرد. اما FESEM از یک گسیل گر میدانی کاتد سرد تهیه شده از تک بلور تنگستن بهره می‌برد. در میکروسکوپ الکترونی روبشی، الکترون‌ها به دلیل دریافت انرژی گرمایی فراتر از سد پتانسیل از منبع می‌گریزند. در میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، میدانی الکتریکی به نوک منبع الکترون اعمال شده و باعث خارج شدن الکترون‌ها از گسیل گر از طریق فرایند تونل زنی می‌شود، سپس

¹ Field Emission Scanning Electron Microscopy

الکترون‌ها توسط دو آند شتابدهی می‌شوند. به دلیل اندازه میکروسکوپی منبع الکترون، پرتو تهیه شده توسط این گسیل‌گر، کوچک‌ترین پرتو در دسترس می‌باشد که منجر به دقت و کیفیت بالای دستگاه می‌شود [۲۷].



شکل ۲-۱- (الف) میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی دانشگاه تهران و (ب) نمایی شماتیک از ساختار داخلی میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی [۲۸]

۲-۳- مشخصه‌یابی ساختاری توسط پراش پرتو ایکس^۱ (XRD)

پراش پرتوایکس از امواج الکترومغناطیسی با طول موجی از مرتبه‌ی یک آنگستروم بهره می‌برد. از آنجا که طول موج پرتوهای X از مرتبه بزرگی فواصل اتمی در بلورهاست، وسیله‌ی مناسبی برای کاوش ساختار شبکه‌ای مواد به حساب می‌آید. پراش پرتو ایکس وابسته به نیم‌رسانا معمولاً در یک پراش سنج^۲ انجام می‌گیرد. شکل ۲-۲ پراش سنج (XRD; Bruker AXS) با گسیل خط طیفی $\text{CuK}\alpha$ ($1/5405 \text{ \AA}$) که جهت مشخصه‌یابی ساختارهای نمونه‌های مورد مطالعه استفاده کرده‌ایم را نشان می‌دهد.

¹ X-Ray Diffraction

² Diffractometer

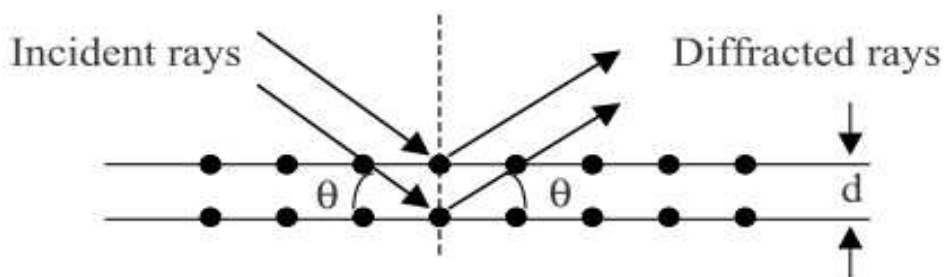


شکل ۲-۲- دستگاه پراش سنج مورد استفاده جهت مطالعه ساختاری لایه‌ها، واقع در دانشگاه دامغان

قله‌های موجود در الگوی پراش پرتو ایکس به صورت مستقیم وابسته به فواصل بین اتمی می‌باشند. برای مجموعه‌ای معین از صفحات شبکه همراه با فاصله بین صفحه‌ای d ، شرایطی که پراش رخ می‌دهد می‌تواند با استفاده از قانون براگ تعیین شود [۲۹]:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (۱-۲)$$

که در آن θ زاویه تابش، λ طول موج پرتو ایکس و n عددی است صحیح که مرتبه قله پراش را نشان می‌دهد. این فرآیند به صورت شماتیک در شکل ۲-۳ نشان داده شده است.



۲-۳- نمایش شماتیک از پراش پرتو ایکس در یک بلور [۲۹]

داده‌های وابسته به پراش پرتو ایکس در مواد بلورین می‌تواند اطلاعات مفیدی هم چون ثابت‌های شبکه‌ای و بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه^۱ (FWHM) را به دست می‌دهد. با داشتن زاویه پراش و میزان بزرگی (FWHM) می‌توان با اطلاعات بیشتری مرتبط با جزئیات خواص ساختاری، اندازه بندی بلورک‌ها (D)، چگالی دررفتگی‌ها (δ) و میکرو کرنش‌های بلوری (ε) از طریق روابط ذیل به طور کمی پی برد [۲۳]:

$$D = (0.94\lambda) / (\beta \cos \theta) \quad (2-2)$$

$$\delta = 1 / (D^2) \quad (3-2)$$

$$\varepsilon = (\lambda / D \sin \theta) - (\beta / \tan \theta) \quad (4-2)$$

در معادله (۳-۲) چگالی دررفتگی‌ها (δ) به عنوان تعداد خطوط در رفتگی بر واحد حجم بلور تعریف می‌شود و نشان دهنده‌ی مقدار نقص‌های موجود در ساختار است.

۴-۲- مشخصه یابی اپتیکی

طیف سنجی نوری^۲ روشی کمی جهت تعیین میزان عبور و بازتاب از یک ماده بر حسب تابعی از طول موج می‌باشد. با اطلاعات حاصل از طیف سنج، می‌توان برخی از پارامترهای اپتیکی هم چون ضریب جذب، ضریب خاموشی، ضریب شکست، گاف نواری اپتیکی و ضخامت لایه را تعیین نمود.

در شکل ۴-۲ تصویری از دستگاه طیف سنج مدل (Shimadzu UV-Vis. 1800) را که در بازه طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰nm جهت مشخصه یابی طیف عبور، بازتاب و مقدار جذب از آن استفاده نموده‌ایم، نشان می‌دهد.

^۱ Full Width at Half Maximum

^۲ Spectrophotometry



شکل ۲-۴- دستگاه طیف سنج مدل (Shimadzu UV-Vis. 1800) واقع در دانشگاه شاهرود.

۲-۴-۱- تخمین ضخامت

ضخامت لایه‌های نازک پارامتری مهم در بررسی خواص این لایه‌ها آنهاست. ما در این تحقیق جهت تخمین ضخامت از برنامه پوما [۳۰] و هم چنین برای بررسی درستی محدوده‌ی تخمین زده شده از تصاویر سطح مقطعی میکروسکوپ الکترونی تهیه شده از برخی نمونه‌ها استفاده کرده‌ایم. نرم‌افزار پوما با بهره‌گیری از طیف عبور و بازتاب ضخامت لایه مورد نظر را تخمین می‌زند. برای بررسی دقیقتر ضخامت تخمین زده شده، لازم است طیف عبور و بازتاب شبیه سازی شده توسط نرم‌افزار با مقادیر واقعی مقایسه شوند.

۲-۴-۲- ضریب جذب

میزان جذب یک لایه نازک، توسط ضریب جذب α آن تعیین می‌شود که معمولاً با یکای cm^{-1} بیان می‌گردد. با توجه به قانون بیر^۱ ضریب جذب با استفاده از مقادیر طیف عبور (T) و بازتاب (R) و معلوم بودن ضخامت (d) قابل محاسبه خواهد بود [۳۱]:

¹ Beer's Law

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1-R)^2}{T} \right) \quad (5-2)$$

مقدار جذب اندازه‌گیری شده توسط دستگاه طیف سنج توسط رابطه زیر به ضریب جذب و ضخامت نمونه وابسته می‌باشد [۳۱]:

$$Absorbance = 0.434 \alpha d \quad (6-2)$$

۲-۴-۳- ضریب شکست مختلط^۱

جذب و بازتاب یک محیط می‌توانند توسط یک رابطه منفرد توصیف شوند. این کمیت ضریب شکست مختلط نامیده می‌شود. این کمیت معمولاً با نماد $\tilde{n}$ نشان داده شده و توسط فرمول زیر تعریف می‌شود [۳۱].

$$\tilde{n} = n + ik \quad (7-2)$$

که n قسمت حقیقی ضریب شکست بوده و قسمت موهومی ضریب شکست (k) ، ضریب خاموشی^۲ خوانده می‌شود. ضریب شکست با استفاده از طیف بازتاب اندازه‌گیری شده و ضریب خاموشی به صورت زیر بیان می‌شود [۳۲]:

$$n = \left(\frac{1+R}{1-R} \right) + \sqrt{\left(\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2 \right)} \quad (8-2)$$

در بازه طول موج‌هایی که $n^2 - 1 \gg k^2$ و هنگامی که مقاومت لایه بسیار بزرگ می‌باشد، می‌توان از جمله ضریب خاموشی صرف نظر نمود و بنابراین ضریب شکست را با استفاده از طیف بازتاب اندازه‌گیری شده تعیین نمود:

¹ Complex Refractive Index

² Extinction Coefficient

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \Leftrightarrow n = \frac{1+R+2\sqrt{R}}{1-R} \quad (9-2)$$

ضریب خاموشی به صورت مستقیم به ضریب جذب بستگی داشته و توسط رابطه‌ی زیر با استفاده از مقدار ضریب جذب قابل محاسبه می باشد [۳۱]:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (10-2)$$

۲-۴-۴- گاف نواری اپتیکی

لبه جذب اپتیکی در ناحیه نور مرئی و فرابنفش توسط گاف نواری اپتیکی (E_g) نیمرسانا کنترل می‌شود که توسط رابطه زیر به ضریب جذب (α) و انرژی فوتون (E) فرودی وابسته است :

$$\alpha h\nu = A(E - E_g)^m \quad (11-2)$$

که در آن A مقداری وابسته به نوع ماده و m وابسته به نوع گذار اپتیکی غالب می‌باشد. بسته به این که گذار مستقیم و یا غیرمستقیم باشد مقدار m به ترتیب مقادیر 0.5 و 2 را اختیار می‌کند [۲۳]. در مواد با گذار اپتیکی مجاز مستقیم اگر $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) ترسیم شود، در ناحیه انرژی بالا، انتظار مشاهده رابطه‌ای خطی بین این دو مقدار وجود دارد. با ترسیم مماس ناحیه خطی این نمودار و برونمایی آن به ازای $\alpha=0$ می‌توان گاف نواری اپتیکی (E_g) را تعیین نمود.

۲-۵- مشخصه یابی الکتریکی

به منظور مشخصه یابی جریان- ولتاژ ($I-V$) نمونه‌ها از دستگاه پتانسیومتر آنالیز الکتروشیمیایی Behpajoo-BHP2063t موجود در دانشگاه شاهرود استفاده کرده‌ایم (شکل ۲-۵). این دستگاه قادر است با اعمال یک ولتاژ در بازه‌ای معین با سرعت روبش قابل تنظیم جریان عبوری از نمونه‌ها را ثبت نموده و برای مشاهده و ذخیره سازی به کامپیوتر متصل به آن ارسال نماید. می‌توان از عکس شیب

نمودار مشخصه جریان-ولتاژ در صورت رفتار اهمی لایه‌ها، مقاومت لایه را محاسبه نمود. در صورت مشخص بودن ضخامت لایه‌ها (d) می‌توان مقاومت ویژه^۱ (ρ) را توسط رابطه زیر محاسبه نمود:

$$\rho = R_{Sh} \times d \quad (۱۲-۲)$$



شکل ۲-۵- دستگاه پتانسیومتر آنالیز الکتروشیمیایی BehpajooH-BHP2063t موجود در دانشگاه شاهرود

۲-۶- مشخصه یابی ساختار پیوندگاهی تحت تابش نور مرئی

جهت بررسی خواص ساختار پیوندگاهی تحت تابش نور مرئی، از چهار لامپ هالوژن تجاری با قطر ۵۰ میلی‌متری به عنوان چشمه نور استفاده شده است. این لامپ‌ها به فاصله ۲۵cm از محل قرار گیری نمونه تعبیه گردیده و ساختار پیوندگاهی مورد نظر پس از اتصال به دستگاه مشخصه یاب جریان-ولتاژ، تحت تابش نور قرار می‌گیرد. در شکل ۲-۶ نمایی از سیستم تهیه شده جهت بررسی خواص ساختار پیوندگاهی تحت تابش ارائه شده است.

^۱ Resistivity



شکل ۶-۲- نمایش از سیستم نوردهی توسط لامپ هالوژن جهت بررسی رفتار پیوندگاه تحت تابش.

جریان در دیود واقعی توسط معادله زیر تعریف می‌شود [۱۸]:

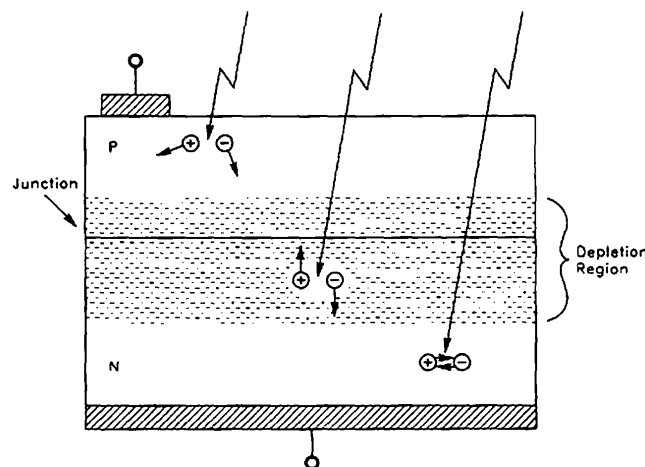
$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right)\right] \quad (۱۳-۲)$$

که q بار الکتریکی، I_0 جریان اشباع معکوس، V ولتاژ اعمالی، n ضریب ایده آلی، k ثابت بولتزمن و T دما می باشد. در شرایط $V > 3kT/q$ و اعمال بایاس مستقیم می توان معادله (۱۳-۲) را به صورت زیر نوشت [۱۸]:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \quad (۱۴-۲)$$

پیوندگاه های نیمرسانا انرژی فوتون های نور را با آزاد سازی و شتابدهی حامل های جریان رسانش به سیگنالی الکتریکی تبدیل می کنند. همه نیمرساناها این واکنش را بروز می دهند و این امر پایه عمل فوتودیودها می باشد. بنابراین ، یک فوتودیود رفتاری همچون دیود معمولی داشته با این تفاوت که درون آن یک جریان داخلی ناشی از تابش نور تولید می شود [۳۳]. هنگامی که پیوندگاه p-n تشکیل می شود، هرکدام از حامل های آزاد (حفره ها در نوع p و الکترون ها در نوع n) شروع به پخش شدن در ناحیه با چگالی کمتر می کنند. در نتیجه پذیرنده ها و بخشنده های یونیده شده میدان

الکتریکی بزرگی در ناحیه فصل مشترک خود ایجاد می کنند. میدان ایجاد شده باعث سوق الکترون ها و حفره ها در جهتی مخالف با جهت پخش آنها می شود. ناحیه ای که داخل آن میدان الکتریکی درونی شکل گرفته است ناحیه تهی^۱ و یا ناحیه بار فضایی خوانده می شود [۳۴]. نور وارد شده به مواد نیمرسانا، یک جریان الکتریکی با آزادسازی جفت الکترون-حفره ها، همان گونه که در شکل ۷-۲ نشان داده شده است ایجاد می کند. حامل های منفرد ممکن است در شارش جریان شرکت کنند یا نکنند. حامل های آزاد شده در ناحیه تهی پیوندگاه نیمرسانا به دلیل میدان الکتریکی در این ناحیه، قسمت اعظم جریان نوری را تولید می کند. میدان الکتریکی باعث شتابدهی حامل ها شده و باعث جداسازی آنها از یکدیگر و در نتیجه کاهش احتمال بازترکیب می شود. اعمال بایاس معکوس به پیوندگاه باعث بسط ناحیه تهی جهت گسترش بیشتر منطقه میدان شتابدهنده می شود [۳۳].



شکل ۷-۲ در فوتودیود الکترون و حفره های آزاد شده در ناحیه تهی شتاب می گیرند. اما حامل هایی که در

خارج این ناحیه هستند توسط فرآیند پخش منتقل شده یا بازترکیب می شوند [۳۳].

حامل های ایجاد شده توسط نور باعث تولید جریان نوری می شوند، با توجه به این که جریان نوری تولید شده وابسته به شدت نور تابشی است، دیود در حالت بایاس معکوس یا حتی ولتاژ بایاس صفر به عنوان یک آشکارساز نور عمل کند.

¹ Depletion Region

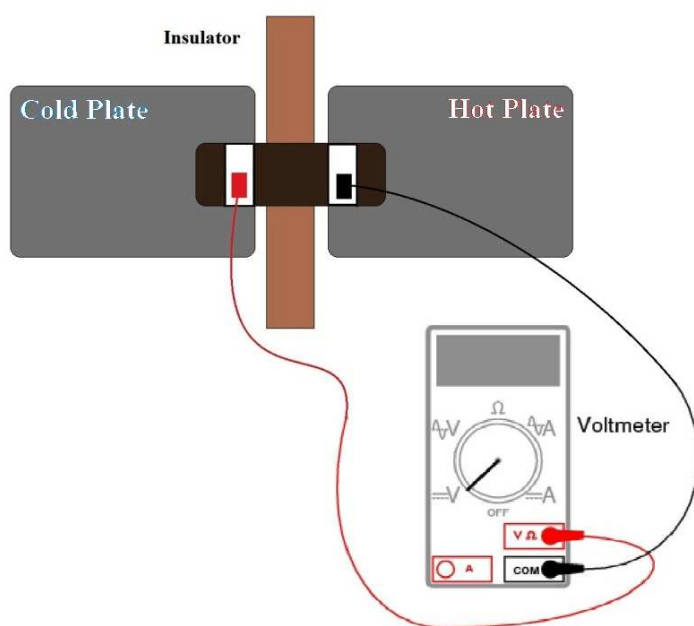
۷-۲- مشخصه یابی ترموالکتریک و تعیین نوع حامل ها

به منظور تعیین نوع حامل ها در نمونه های مورد بررسی از خاصیت ترموالکتریک لایه ها به روش سیبک استفاده کرده ایم. اثر سیبک، به ایجاد میدان الکتریکی ($\vec{E}$) در اثر گرادیان دمایی ($\vec{V}T$) بین دو پایانه رسانا گفته می شود. ضریب تناسب بین این میدان الکتریکی و گرادیان دمایی ضریب سیبک (S) نامیده می شود که به صورت رابطه زیر ارائه می شود [۳۵]:

$$\vec{E} = S\vec{V}T \quad (۱۵-۲)$$

در مواد نیمرسانا علامت ضریب سیبک می تواند تعیین کننده نوع حامل ها می باشد. علامت مثبت، نشان دهنده نوع p و علامت منفی نمایانگر نوع n بودن ماده نیمرسانا می باشد.

برای بررسی اثر سیبک از روش صفحه داغ استفاده نموده ایم. در این روش لایه نیمرسانا از یک سمت بر روی صفحه ای داغ با قابلیت تنظیم دما قرار گرفته و از سمت دیگر بر روی صفحه ای قرار می گیرد که دمای آن ثابت بوده و به عنوان صفحه سرد عمل می نماید. با استفاده از ولت سنج و قرار گرفتن پایانه مثبت ولت سنج بر روی قسمتی از لایه واقع بر صفحه سرد و پایانه منفی بر صفحه گرم، اختلاف پتانسیل به وجود آمده همراه با دمای آن خوانده می شود. در شکل ۲-۸ نمایی شماتیک از روش صفحه داغ ارائه شده است.



شکل ۸-۲- نمایشی شماتیک از روش صفحه داغ جهت اندازه گیری اثر سیهک

مراحل آزمایشگاهی تهیه لایه های نانو ساختار اکسید مس و

ساختار پیوندگامی

۳-۱- مقدمه

ساخت لایه‌های نازک و نانوساختارها توسط روش‌های گوناگون انجام می‌شود. این روش‌ها با وجود تفاوت‌های بسیار در مراحل اولیه رشد، چگالش و دانه بندی لایه‌ها باهم یکی هستند. در حالت کلی روش‌های لایه نشانی را می‌توان به دو گروه عمده تقسیم بندی نمود:

- روش فیزیکی: در این روش اتم‌ها به صورت مستقیم در یک فاز گازی از ماده‌ی مولد جابه جا شده و بر روی یک زیر لایه رونشانی می‌شوند.
- روش شیمیایی: این روش برای تهیه لایه‌های نازک خود به ۳ رده اصلی طبقه بندی می‌شود:

❖ رونشانی بخار شیمیایی^۱ (CVD)

❖ آبکاری^۲

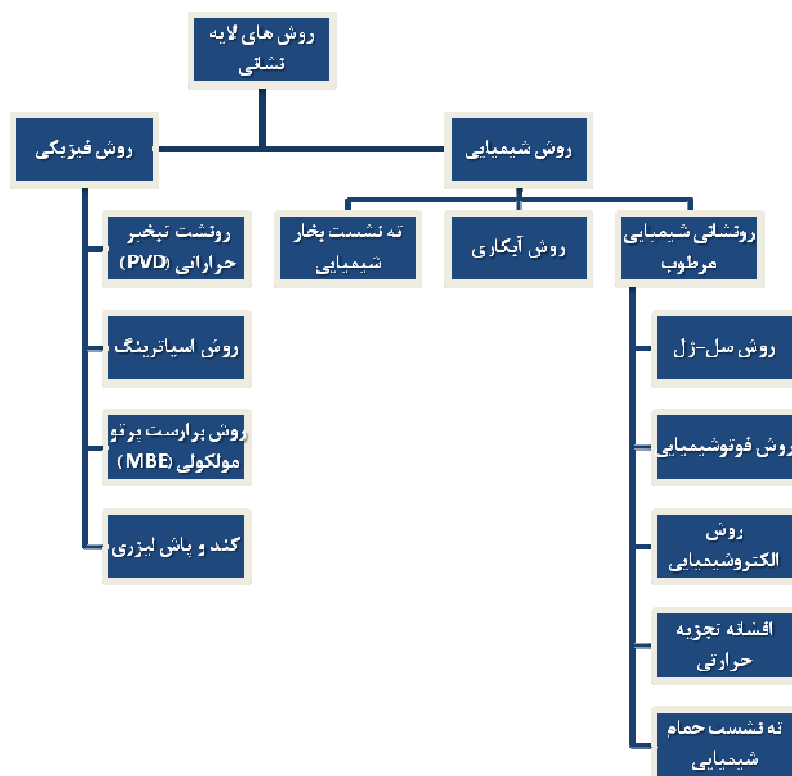
❖ لایه نشانی شیمیایی مرطوب^۳

همگی روش‌ها دارای کاربردهایی با ارزش بالای تکنیکی و اقتصادی می‌باشند. در شکل ۱-۳ روش‌های در دسترس جهت تولید لایه‌های نازک و نانوساختارها به صورت نمودار خلاصه شده است.

¹ Chemical Vapor Deposition

² Electroplating

³ Wet-Chemical Deposition



شکل ۳-۱- نموداری از روش های در دسترس جهت ساخت لایه های نازک و نانوساختار

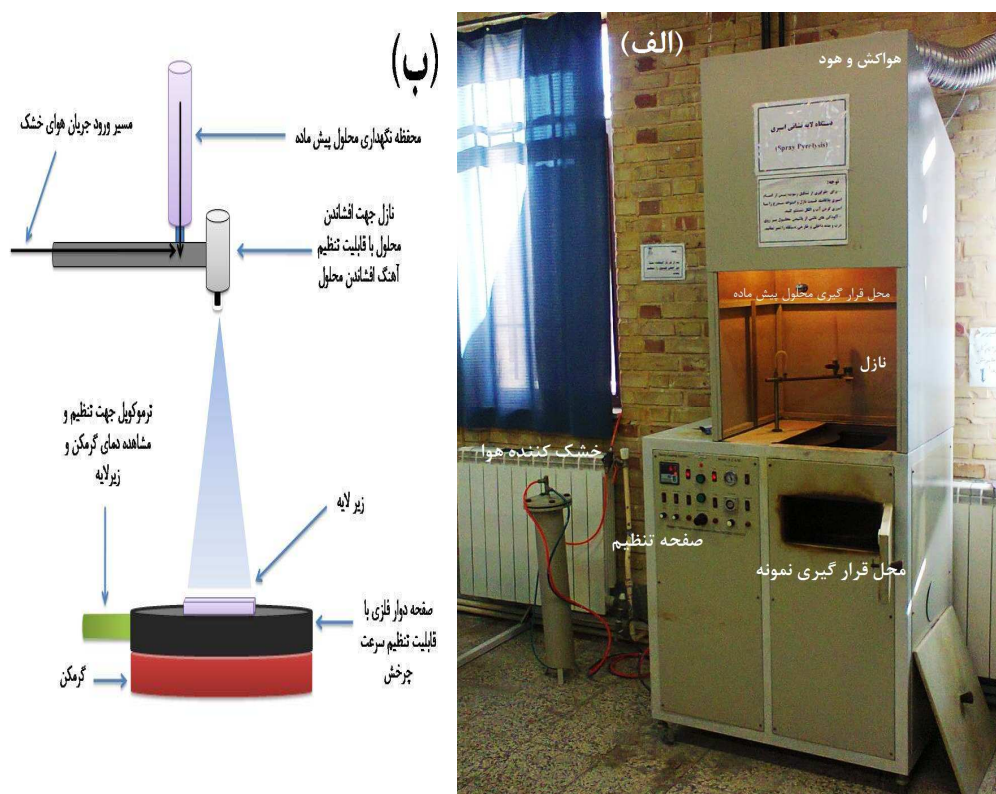
ما در این تحقیق از روش افشانه تجزیه حرارتی که یکی از روش های شیمیایی لایه نشانی است به دلیل عدم نیاز به شرایط خلاء و امکان لایه نشانی در فضای باز در تهیه نمونه های خود استفاده کرده ایم که در ادامه به شرح جزئیات آن می پردازیم.

۳-۲- معرفی روش افشانه تجزیه حرارتی و دستگاه مورد استفاده

تجزیه گرمایی یک ترکیب که منجر به رونشانی یک محصول پایدار می گردد تجزیه حرارتی^۱ نامیده می شود. افشانه تجزیه حرارتی به طور کلی با افشاندن محلولی همراه با نمک دربردارنده اتم های مورد نیاز ترکیب بر روی زیرلایه ای داغ سروکار دارد. فرآیند افشانه تجزیه حرارتی یکی از راحت ترین و ارزانه ترین روش های رونشانی لایه های نازک و نانوساختار می باشد. با وجود سادگی فرآیند، جهت بالا بردن کیفیت لایه های تهیه شده بایستی پارامترهای فراوانی تنظیم و بهینه گردند. این امر نیازمند

¹ pyrolysis

آشنایی به سازوکار حاکم بر واکنش شیمیایی می باشد. علاوه بر این آثار پارامترهای مختلف نظیر دمای زیرلایه، فشار گاز حامل، غلظت محلول اسپری، نرخ شارش محلول و غیره بایستی مورد مطالعه قرار گیرد. شکل ۲-۳ (الف) نمایی از دستگاه افشانه تجزیه حرارتی مدل (Spray Coating System.S.C.S.86) و در شکل ۲-۳ (ب) نمایی شماتیک از فرآیند افشانه تجزیه حرارتی را نشان می دهد.



شکل ۲-۳- (الف) دستگاه افشانه تجزیه حرارتی مدل (Spray Coating System.S.C.S.86) و (ب) نمایی شماتیک از فرآیند افشانه تجزیه حرارتی

در این دستگاه، محلول پیش ماده همراه با گاز حامل (در اینجا هوای خشک) با فشار معین از نازل خارج شده و به صورت پودر بر روی زیرلایه واقع در دمای معین افشانه می شود. پارامترهای قابل تنظیم عبارتند از دمای زیرلایه، فاصله نازل تا زیرلایه، آهنگ افشاندن محلول و فشار گاز حامل.

۳-۳- مراحل آزمایشگاهی تهیه لایه‌های نانوساختار اکسید مس (CuO)

۳-۳-۱- آماده سازی زیرلایه

برای تهیه نمونه‌های لایه نازک اکسید مس، شیشه به عنوان زیرلایه مورد استفاده قرار گرفته است. در فرآیند ساخت لایه های نازک عاری بودن زیرلایه از هر نوع ناخالصی امری ضروری می‌باشد. جهت تمیزکاری سطح زیر لایه شیشه مراحل زیر انجام گرفته است:

۱- شستشوی زیر لایه (شیشه) در محلول جوشان آب و صابون

۲- شستشوی زیر لایه در محلول جوشان آب مقطر و اتانول

۳- شستشوی زیر لایه با استفاده از دستگاه التراسونیک و محلول استون و اتانول به مدت حدود ۸ دقیقه

۴- خشک سازی زیرلایه شیشه با استفاده از گاز نیتروژن و هوا

۳-۳-۲- تهیه محلول جهت ساخت لایه های اکسید مس

برای تهیه لایه‌های نانوساختار اکسید مس از پودر یک آبه استات مس ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) به جرم مولی $199/65 \text{ g/mol}$ حل شده در آب سه بار تقطیر استفاده کرده‌ایم. انتظار می‌رود طی فرایند تجزیه حرارتی، ساز و کار واکنش شیمیایی به صورت زیر رخ دهد [۲۴]:



در فرآیند تهیه تمامی لایه‌های نانوساختار اکسید مس، حجم محلول 50 ml در نظر گرفته شده است. برای تهیه محلول با غلظت معین ابتدا مقدار جرم مورد نیاز برای تهیه این حجم از محلول با غلظت معین محاسبه شده است. به عنوان مثال برای تعیین مقدار پودر مورد نیاز جهت تهیه 50 ml

محلول ۰/۱M استات مس خواهیم داشت:

$$۵۰\text{ ml} \times (۰/۱ \text{ mol}/۱۰۰۰\text{ ml}) \times (۱۹۹/۶۵ \text{ g/mol}) = ۰/۹۹۸\text{g}$$

در شکل ۳-۳ تصویری از ۵۰ ml محلول ۰/۱M استات مس تهیه شده ارائه گردیده است. محلول به دست آمده، دارای رنگ آبی و شفاف می باشد.



شکل ۳-۳- محلول استات مس ۰/۱M به دست آمده جهت لایه نشانی

۳-۳-۳ پارامترهای مورد بررسی در لایه نشانی

ساخت لایه‌های اکسید مس توسط روش افشانه تجزیه حرارتی می تواند تحت تأثیر عوامل مختلفی باشد. پارامترهای مورد بررسی در این تحقیق عبارتند از:

۱- دمای زیر لایه (۲۵۰، ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ °C)، مرتبط با نمونه‌های بررسی شده در

بخش (۲-۴)

۲- آهنگ لایه نشانی (۱/۶، ۲/۳ و ۵ ml/min) در دمای ۴۰۰ °C، مرتبط با نمونه‌های بررسی

شده در بخش (۳-۴)

۳- غلظت محلول پیش ماده (۰/۰۵، ۰/۱۰ و ۰/۱۵M) در دمای °C ۴۰۰، مرتبط با نمونه‌های

بررسی شده در بخش (۴-۴)

سایر پارامترهای موثر در لایه نشانی که در تمام مراحل ساخت، به صورت ثابت در نظر گرفته شده‌اند عبارتند از:

۱- فاصله نازل تا زیر لایه ۳۵cm

۲- فشار گاز حامل (هوای خشک) ۱/۱ bar

۳- حجم محلول ۵۰ ml

۳-۴- مراحل آزمایشگاهی تهیه ساختار پیوندگای CuO/ZnO:Al

مراحل آزمایشگاهی ساخت پیوندگاه ناهمگون CuO/ZnO:Al در سه مرحله توسط روش افشانه تجزیه حرارتی صورت پذیرفت:

۱- ساخت لایه رسانای شفاف اکسید قلع آلائیده شده با فلوراید (FTO)، $\text{SnO}_2:\text{F}$

۲- لایه نشانی اکسید روی (ZnO) آلائیده شده توسط اتم Al (ZnO:Al) بر روی لایه FTO

۳- لایه نشانی اکسید مس (CuO) بر روی لایه ZnO:Al/FTO

در ادامه به شرح هر یک از مراحل انجام شده پرداخته‌ایم:

۳-۴-۱- مراحل ساخت لایه رسانای شفاف اکسید قلع آلائیده شده با فلوراید

$\text{SnO}_2:\text{F}$ ، (FTO)

جهت تهیه لایه رسانای شفاف FTO بر روی زیرلایه شیشه از پودر کلرید قلع (SnCl_2) با جرم مولی $225/63 \text{ g/mol}$ استفاده شد. به منظور آلائش اکسید قلع از پودر آمونیوم فلوراید (NH_4F) به عنوان تأمین کننده اتم‌های فلوراید استفاده گردید. به منظور تهیه ۲۰ml محلول ۰/۵ M کلرید قلع

ابتدا ۲/۲۵۶g پودر کلرید قلع در حلال اتانول حل گردید سپس پودر NH_4F به میزان ۵٪ وزنی کلرید قلع به محلول اضافه گردید. به هنگام همزدن محلول چند قطره اسید HCl به محلول اضافه شد. پس از حل شدن پودرها در حلال مورد نظر، محلولی شیری رنگ حاصل شد که جهت تهیه لایه FTO بر روی زیر لایه شیشه مورد استفاده قرار گرفت.

پارامترهای تنظیم شده جهت افشاندن محلول تهیه شده بدین قرار می باشد:

۱- دمای زیر لایه 500°C

۲- فشار گاز حامل (هوای خشک) ۱ bar

۳- فاصله نازل تا زیر لایه ۳۵cm

۴- آهنگ افشاندن محلول ۵ ml/min

۳-۴-۲- رونشانی لایه اکسید روی آلاییده شده توسط اتم Al بر روی لایه FTO

جهت تهیه لایه اکسید مس از پودر کلرید روی (ZnCl_2) با جرم مولی ۱۳۶/۲۸ g/mol استفاده گردید. به منظور بهبود خواص الکتریکی لایه اکسید روی این لایه با اتم آلومینیوم آرایش یافت. از پودر آلومینیوم کلراید شش آبه ($\text{AlCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$) به عنوان تأمین کننده اتم‌های آلومینیوم استفاده شده است. برای تهیه ۱۰۰ ml محلول ۰/۲M کلرید روی و آلاشی به نسبت $\text{Al/Zn} = ۲\%$ ابتدا ۲/۷۲۳g پودر کلرید روی در حلال آب ۳ بار تقطیر حل شد، سپس ۰/۲۳۴g پودر آلومینیوم کلراید شش آبه به محلول اضافه گردید. پس از حل شدن کامل پودرها در حلال، محلولی شفاف حاصل گردید که جهت افشاندن بر روی زیرلایه FTO مورد استفاده قرار گرفت.

پارامترهای تنظیم شده جهت افشاندن محلول تهیه شده بدین قرار می باشد:

۱- دمای زیر لایه 440°C

۲- فشار گاز حامل (هوای خشک) ۲/۵ bar

۳- فاصله نازل تا زیر لایه ۳۵cm

۴- آهنگ افشاندن محلول ۵ ml/min

۳-۴-۳- روش‌نشانی لایه اکسید مس بر روی ZnO:Al/FTO

به منظور روش‌نشانی لایه اکسید مس بر روی ساختار ZnO:Al/FTO از پودر یک آبه استات مس ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) به جرم مولی ۱۹۹/۶۵ g/mol حل شده در آب سه بار تقطیر استفاده کرده‌ایم. جهت تهیه ۱۰۰ ml محلول ۰/۱M استات مس، ۱/۹۹۶ g پودر استات مس در آب سه بار تقطیر حل گردید تا محلولی شفاف و آبی رنگ ایجاد شود. از این محلول جهت ایجاد لایه اکسید مس بر روی ساختار ZnO:Al/FTO بهره برده‌ایم.

پارامترهای تنظیم شده جهت افشاندن محلول تهیه شده بدین قرار می‌باشد:

۱- دمای زیر لایه ۳۵۰ °C

۲- فشار گاز حامل (هوای خشک) ۱ bar

۳- فاصله نازل تا زیر لایه ۳۵cm

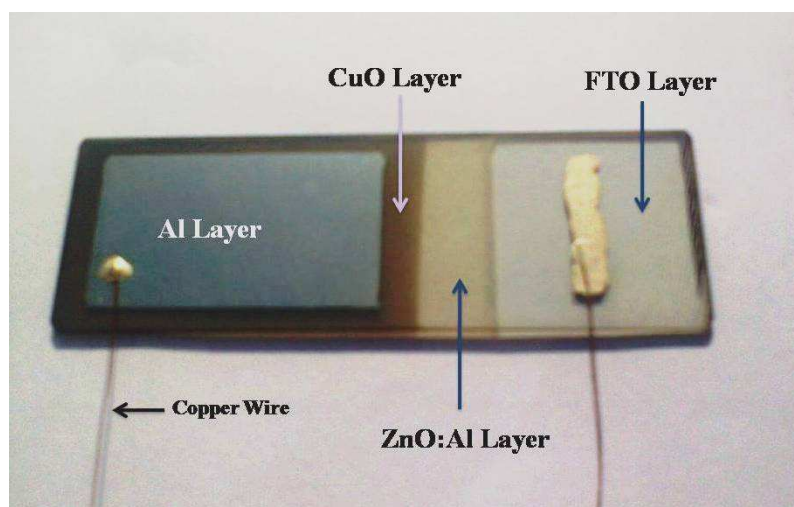
۴- آهنگ افشاندن محلول ۵ ml/min

۳-۴-۴- ایجاد اتصال اهمی بر روی لایه CuO

جهت متصل نمودن ساختار به دستگاه‌های اندازه‌گیری و به منظور ایجاد اتصال اهمی بر روی لایه اکسید مس، با استفاده از دستگاه روشت تبخیر فیزیکی^۱ (PVD) لایه‌ای از فلز رسانای آلومینیوم بر روی لایه اکسید مس ایجاد گردید، برای این منظور به میزان حدود ۰/۰۵g پودر آلومینیوم خالص در بوتله مخصوص قرار داده شده و فرآیند لایه نشانی انجام گرفت. در انتها با استفاده از چسب نقره و سیم مسی، اتصالاتی بر روی لایه آلومینیوم و لایه FTO ایجاد گردید. در شکل ۳-۴ ساختار کلی به

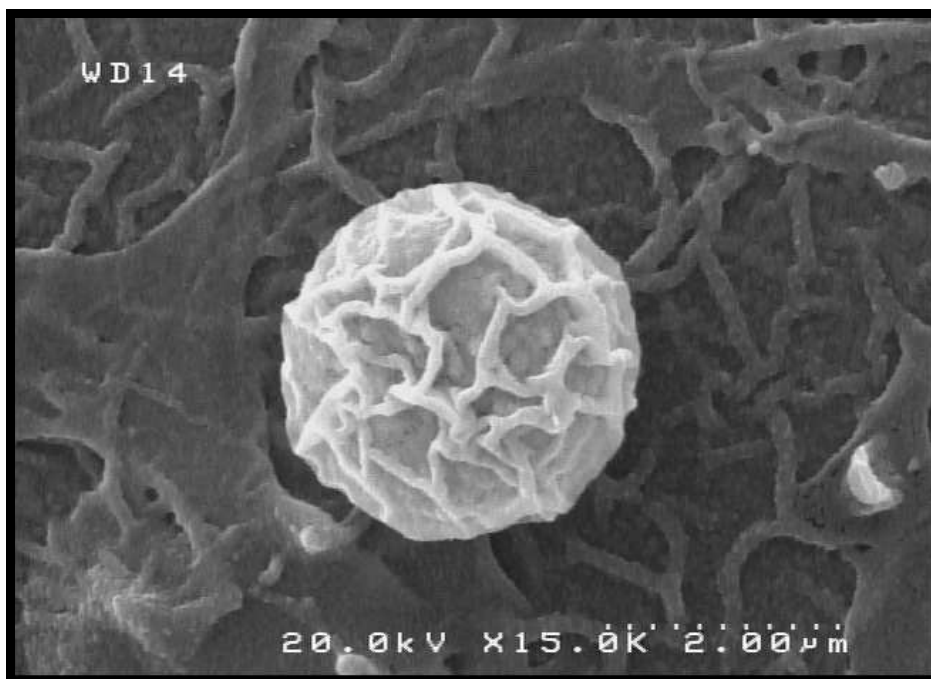
^۱ Physical Vapor Deposition

دست آمده جهت مشخصه یابی فیزیکی نشان داده شده است.



شکل ۳-۴- تصویر ساختار CuO/ZnO:Al تهیه شده جهت مشخصه یابی فیزیکی

نتایج و بحث



۴-۱- مقدمه

در این فصل خواص ریخت شناسی^۱، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نانوساختار CuO و همچنین پیوندگاه CuO/ZnO، تهیه شده به روش افشانه تجزیه حرارتی (اسپری پایرولیز) را مورد بررسی قرار می‌دهیم. پارامترهای مورد بررسی لایه‌های اکسید مس (CuO) شامل دمای زیر لایه (بخش ۴-۲)، آهنگ لایه نشانی (بخش ۴-۳) و غلظت محلول اسپری (بخش ۴-۴) می‌باشد. سرانجام در بخش ۴-۵ به مطالعه پیوندگاه ناهمگون CuO/ZnO پرداخته و خواص یکسوسازی و فوتورسانایی آن را مورد بررسی قرار خواهیم داد.

۴-۲- بررسی اثر دمای زیرلایه بر روی خواص فیزیکی لایه‌های نانوساختار اکسید مس (CuO)

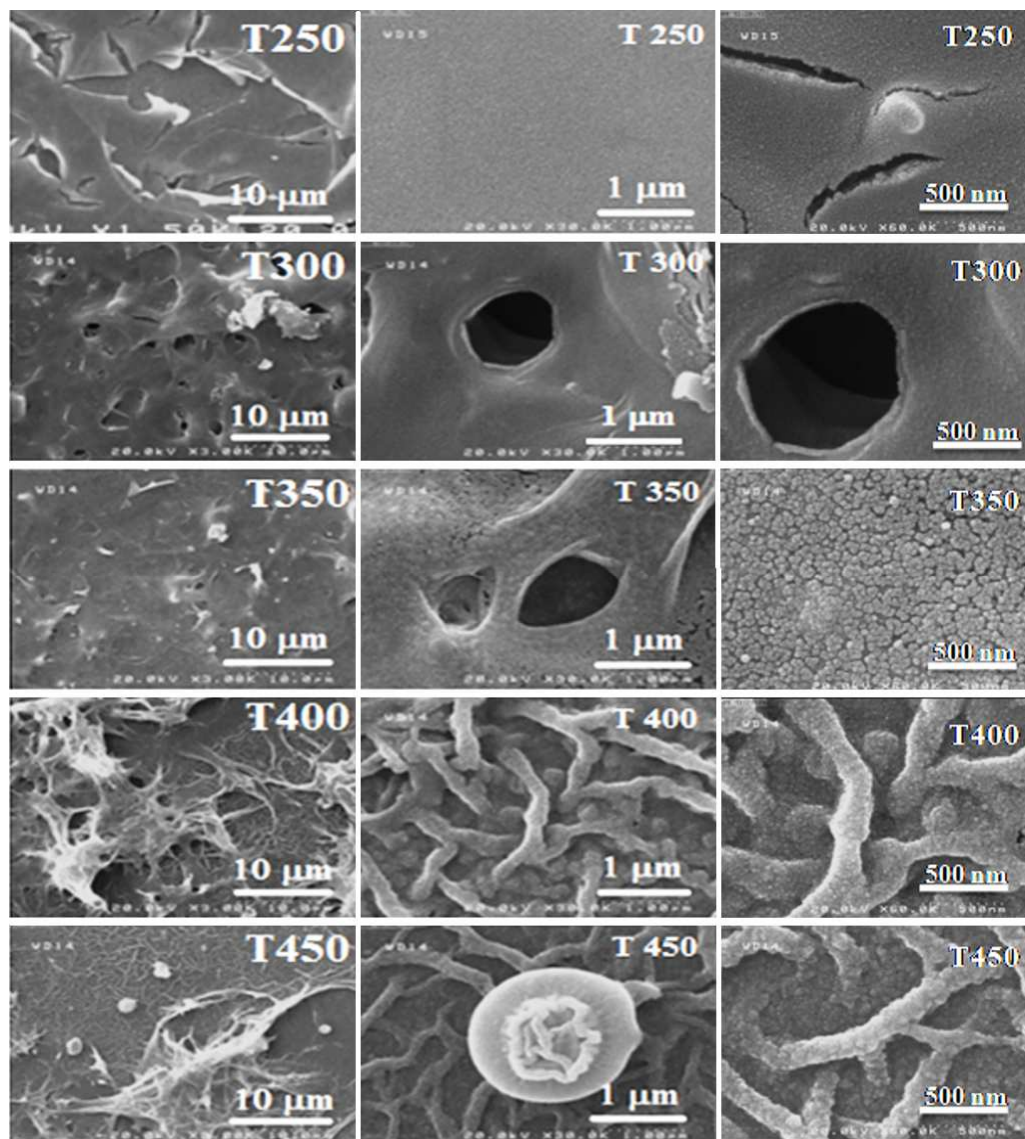
در این بخش به مطالعه خواص فیزیکی لایه‌های اکسید مس تهیه شده در دماهای مختلف ۲۵۰، ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ °C می‌پردازیم که با افشاندن ۵۰ ml محلول ۰/۱ M استات مس با آهنگ ۲/۳ ml/min بر روی زیرلایه شیشه تهیه گردیده‌اند. نمونه‌های تهیه شده با توجه به دمای لایه نشانی به ترتیب T۲۵۰، T۳۰۰، T۳۵۰، T۴۰۰ و T۴۵۰ نامگذاری شده‌اند.

۴-۲-۱- مطالعه ریخت شناسی سطح لایه‌ها

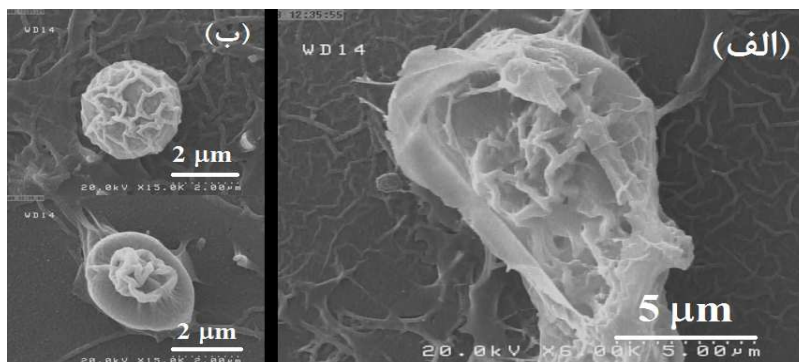
شکل ۴-۱ تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه‌ها را در مقیاس‌های ۱۰ و ۱ میکرون و ۵۰۰ nm نشان می‌دهد. تصویر نمونه T۲۵۰ نشان دهنده سطحی نسبتاً یکنواخت همراه با ترک‌هایی در مقیاس نانو و میکرو در سطح لایه است در حالی که نمونه T۳۰۰ دارای سطحی ناهموار با منافذی بر روی سطح می‌باشد که می‌تواند در کاهش میزان عبور نور از آن موثر باشد. نمونه T۳۵۰ از میزان حفره‌های سطحی کمتری برخوردار بوده لکن نمونه‌های T۴۰۰

¹ Morphology

و T۴۵۰ سطوحی متخلخل همراه با رشته‌هایی زنجیر مانند با قطر تقریبی ۲۰۰nm بوده به طوری که این رشته‌ها خود از دانه بندی‌هایی به قطر تقریبی ۲۵nm تشکیل یافته‌اند. در نمونه T۴۵۰ علاوه بر ساختارهای تشکیل دهنده سطح، شاهد شکل گیری ذراتی گل مانند با قطر تقریبی ۱-۲ میکرون هستیم که بر روی آنها شاخک‌هایی به قطر حدود ۱۰۰nm ایجاد شده‌اند. چنانچه در شکل ۲-۴ (الف) مشاهده می شود تصاویر میکروسکوپ الکترونی در نمونه T۴۵۰ حاکی از توخالی بودن این ذرات می‌باشد. شکل ۲-۴ (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی برخی دیگر از ذرات تشکیل شده بر سطح نمونه را نشان می دهد.



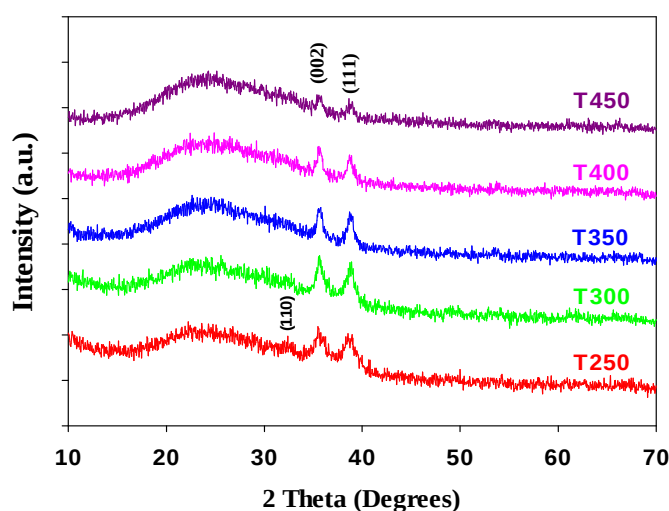
شکل ۴-۱- تصاویر FESEM لایه‌های تهیه شده در بازه دمای C ۲۵۰-۴۵۰.



شکل ۴-۲- در نمونه T۴۵۰ تصویر FESEM (الف) نشان دهنده تو خالی بودن تخلخل ها و تصویر (ب) نشان دهنده برخی دیگر از ذرات ایجاد شده بر سطح می باشد.

۴-۲-۲- خواص ساختاری لایه‌ها

طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در شکل ۴-۳ نشان داده شده است. نمودار پراش در این نمونه‌ها حاکی از ساختارهای بس بلوری با ساختار مونوکلینیک و صفحات ترجیحی (۰۰۲) و (۱۱۱)، با شدت‌های قابل مقایسه با یکدیگر، واقع در زوایای $35/6^\circ$ و $38/8^\circ$ به همراه قله ضعیف‌تر (۱۱۰) در زوایه $32/5^\circ$ است که با بالارفتن دمای زیرلایه این قله بمرور ناپدید شده است.



شکل ۴-۳- طیف XRD لایه های اکسید مس رشد یافته در دماهای زیرلایه ای مختلف در گستره $250-450^\circ\text{C}$.

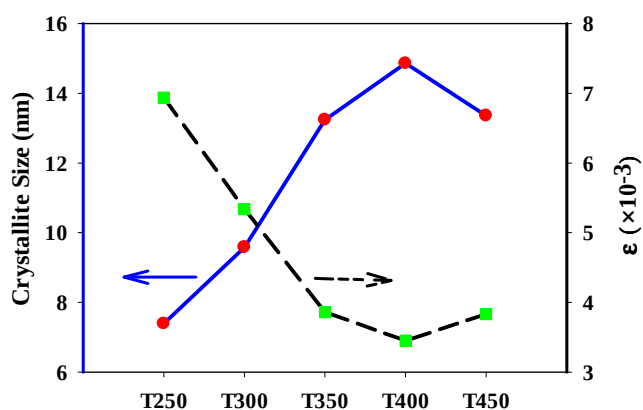
برای بررسی دقیق‌تر خواص از مقدار اندازه بلورک ها (D)، چگالی در رفتگی ها (δ) و کرنش های بلوری (ϵ) (معادلات ۲-۲، ۲-۳ و ۴-۲) وابسته به زاویه پراش صفحه ترجیحی (۰۰۲) استفاده

کرده‌ایم. نتایج حاصل از محاسبات در جدول ۴-۱ برای صفحه ی بلوری (۰۰۲) ارائه شده است. پارامتر β مربوط به نیم پهنا در شدت بیشینه (FWHM) وابسته به هریک از قله‌های مشاهده شده در طیف پراش پرتو ایکس می باشد.

جدول ۴-۱- مشخصات ساختاری محاسبه شده برای صفحه بلوری (۰۰۲).

نمونه	β (rad)	D (nm)	$\delta / \times 10^{-2} (\text{nm})^{-2}$	$\epsilon (\times 10^{-3})$	ضخامت (nm)
T۲۵۰	۰/۰۱۹۷	۷/۳۹	۱/۸۳	۶/۹۴	۶۵۲
T۳۰۰	۰/۰۱۵۲	۹/۵۸	۱/۰۹	۵/۳۴	۱۱۴۰
T۳۵۰	۰/۰۱۱۰	۱۳/۲۴	۰/۵۷	۳/۸۶	۵۹۸
T۴۰۰	۰/۰۰۹۸	۱۴/۸۶	۰/۴۵	۳/۴۵	۳۸۰
T۴۵۰	۰/۰۱۰۹	۱۳/۳۶	۰/۵۶	۳/۸۳	۳۰۰

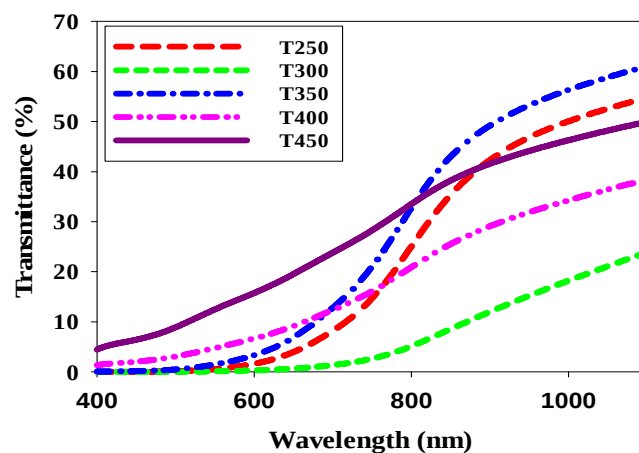
در شکل ۴-۴ نمودار تغییرات اندازه بلورک ها و میکرو کرنش ها نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده ملاحظه می شود که اندازه بلورک‌ها با افزایش دمای زیرلایه تا دمای 400°C افزایش یافته و با بیشتر شدن دمای رشد اندازه بلورک‌ها کاهش یافته است. چنانچه پیداست این روند در مورد ناراستی های بلوری (کرنش) به طور معکوس صورت گرفته است. این روند تغییرات با میزان پهن شدگی و نیز ارتفاع نسبی قله های پراش در نمونه ها سازگار است. این بررسی‌ها نشانگر آن است که نمونه T۴۰۰ در مقایسه با دیگر نمونه ها از کمترین مقدار کرنش و نیز دررفتگی بلوری برخوردار می باشد.



شکل ۴-۴- نمودار تغییرات اندازه بلورک و میکروکرنش بر حسب تغییرات دما

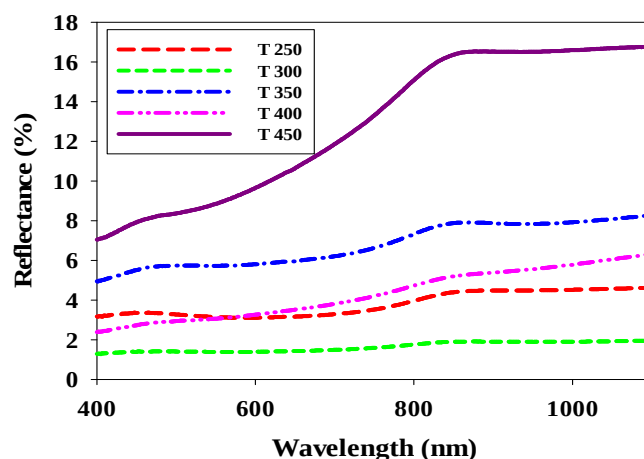
۴-۲-۳- خواص اپتیکی لایه ها و تعیین ضخامت

شکل ۴-۵ طیف عبور اپتیکی لایه های مورد مطالعه را نشان می دهد. با توجه به این طیف ها ملاحظه می شود که در ناحیه مرئی (۴۰۰ nm - ۷۰۰ nm) نمونه T۳۰۰ از کمترین عبور اپتیکی و نمونه T۴۵۰ از بیشترین عبور برخوردار می باشد. این تغییرات می تواند با ضخامت نمونه ها، بزرگی ابعاد بلورک ها و همچنین ناراستی های بلوری در نمونه، که در میزان پراکندگی نور موثرند مرتبط باشد.



شکل ۴-۵- طیف عبور اپتیکی لایه های اکسید مس برای نمونه های مورد مطالعه.

شکل ۴-۶ طیف بازتاب نمونه های مورد مطالعه را نشان می دهد. با توجه به این طیف ها ملاحظه می شود که نمونه T۴۵۰ دارای بالاترین میزان بازتاب و نمونه T۳۰۰ از کمترین میزان بازتاب نسبت به سایر نمونه ها برخوردار می باشد.

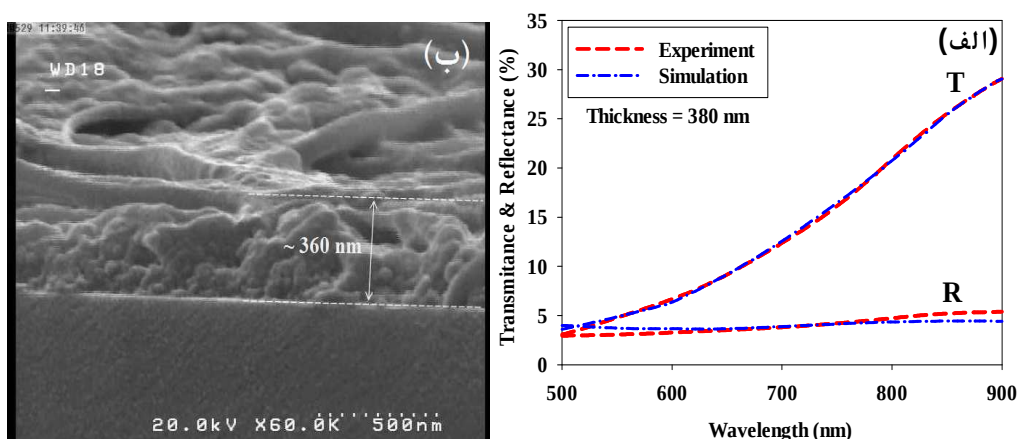


شکل ۴-۶- طیف بازتاب اپتیکی لایه های اکسید مس برای نمونه های مورد مطالعه

به منظور تعیین ضخامت نمونه‌ها که پارامتری مهم در بررسی خواص لایه های نازک و نانوساختار می باشد، با استفاده از طیف عبور و بازتاب و بهره‌گیری از نرم‌افزار پوما به شیوه‌ای که در ادامه خواهد آمد، عمل شد.

در ابتدا داده‌های عبور و بازتاب به دست آمده از دستگاه طیف سنج نوری در بازه‌ی طولی موجی معین به همراه نوع زیر لایه و محدوده تخمینی ضخامت، به نرم‌افزار معرفی شد. داده خروجی نرم افزار شامل ضخامت تخمینی، ضرایب جذب و خاموشی می باشد. یکی دیگر از داده‌های خروجی نرم‌افزار که جهت اطمینان از تخمین ضخامت از آن بهره برده‌ایم، داده‌های شبیه‌سازی طیف عبور و بازتاب با استفاده از ضخامت، ضریب جذب و ضریب خاموشی تخمین زده شده توسط نرم‌افزار است که در انتهای فایل خروجی نرم‌افزار وجود دارد. این طیف شبیه سازی شده تنها در محدوده‌ای خاص از تخمین ضخامت بر روی داده‌های حاصل از اندازه گیری تجربی برازش مناسبی دارد.

پس از یافتن محدوده‌ی ضخامتی مناسب که طیف حاصل از اندازه گیری و شبیه سازی بر روی یکدیگر انطباق مناسبی دارند، ضخامت به دست آمده از نرم‌افزار به عنوان ضخامت لایه مورد نظر پذیرفته می شود. جهت اطمینان از درستی محدوده‌ی ضخامت تعیین شده نتیجه به دست آمده از نرم افزار را با تصویر سطح مقطعی میکروسکوپ الکترونی لایه مورد نظر مقایسه کرده ایم. در شکل ۴-۷ (الف) نتایج حاصل از تخمین ضخامت در بازه طول موجی ۵۰۰-۹۰۰ nm برای نمونه T۴۰۰ آورده شده است که در ضخامت ۳۸۰ nm مناسب‌ترین تطابق بین طیف حاصل از اندازه گیری و شبیه سازی وجود دارد.



۷-۴- (الف) مقایسه طیف عبور و بازتاب حاصل از اندازه گیری و شبیه سازی برنامه پوما برای نمونه T۴۰۰

(ب) تصویر FESEM مقطعی همین نمونه با ضخامتی در حدود ۳۶۰nm

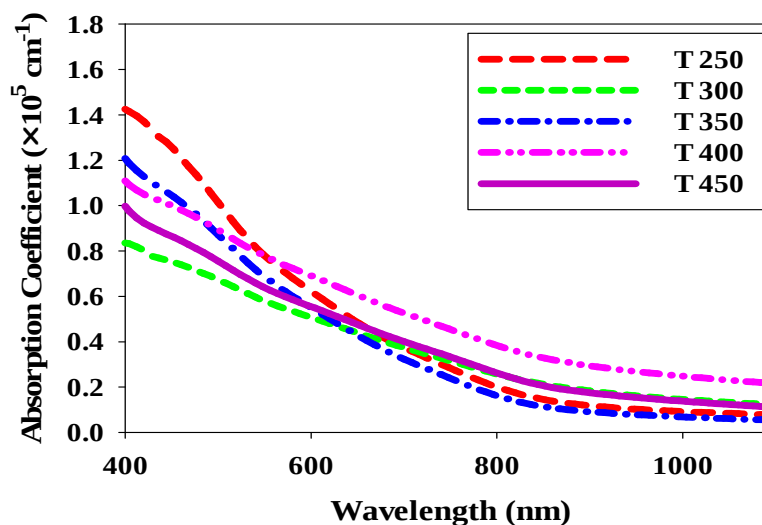
با توجه به شکل ۷-۴ (ب) که نشان دهنده‌ی تصویر سطح مقطعی میکروسکوپ الکترونی همین نمونه می باشد، ضخامت این نمونه در حدود ۳۶۰nm اندازه گیری شده است. این امر مبین تخمین مناسب محدوده‌ی ضخامت نمونه توسط نرم افزار پوما با استفاده از طیف عبور و بازتاب می باشد.

با توجه به بررسی محدوده‌ی مناسب تخمین ضخامت توسط نرم افزار، ضخامت سایر نمونه ها با استفاده از طیف عبور و بازتاب، تخمین زده شد. نتایج در جدول ۴-۲ ارائه شده است. نمونه T۳۰۰ با ضخامتی در حدود ۱۱۴۰nm دارای بالاترین ضخامت در بین دیگر نمونه ها می باشد که ممکن است وابسته به شرایط ساخت ضخامت این نمونه افزایش یافته باشد. این ضخامت می تواند توجیهی برای میزان عبور و نسبتاً پایین این نمونه در مقایسه با سایر نمونه ها باشد. به استثنای این نمونه در مورد سایر نمونه ها، شاهد کاهش ضخامت لایه ها با افزایش دمای زیر لایه هستیم.

جدول ۴-۲- ضخامت تخمین زده شده توسط نرم افزار پوما برای لایه های اکسید مس مورد مطالعه

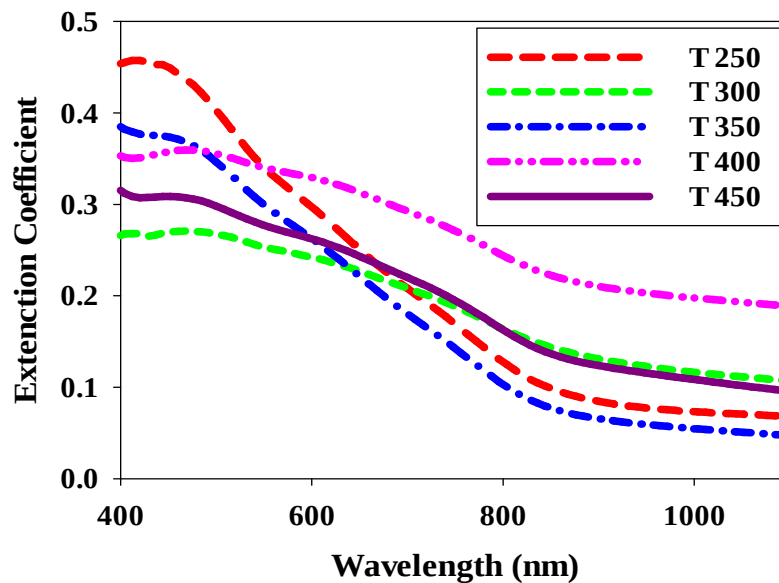
نمونه	T۲۵۰	T۳۰۰	T۳۵۰	T۴۰۰	T۴۵۰
ضخامت (nm)	۶۵۲	۱۱۴۰	۵۹۸	۳۸۰	۳۰۰

حال با بهره‌گیری از مقدار طیف عبور و بازتاب و معین بودن مقدار ضخامت نمونه‌ها می‌توان ضریب جذب، ضریب خاموشی، ضریب شکست و گاف نواری وابسته به هر یک از نمونه‌ها را با استفاده از روابط (۲-۵، ۲-۱۰، ۲-۹ و ۲-۱۱) تعیین و مورد بررسی قرار داد. نمودار مقادیر ضریب جذب به دست آمده برای نمونه‌های مورد مطالعه در شکل ۴-۸ نمایش داده شده است. مشاهد می‌شود نمونه T_{400} نسبت به سایر نمونه‌ها در گستره فروسرخ ($\lambda > 700 \text{ nm}$) دارای ضریب جذب بالاتری بوده و نمونه T_{350} دارای ضریب جذب پایین‌تری نسبت به سایر نمونه‌ها است. این تغییرات می‌تواند متأثر از میزان تخلخل سطحی این نمونه که در تصاویر FESEM آن‌ها ظاهر گردیده است، باشد. افزایش ضریب جذب تمامی نمونه‌ها در محدوده‌ی نور مرئی نشان دهنده‌ی جذب فوتون‌های در این محدوده طول موجی و مناسب بودن این لایه‌ها برای استفاده در لایه‌های جاذب نور مرئی می‌باشد.



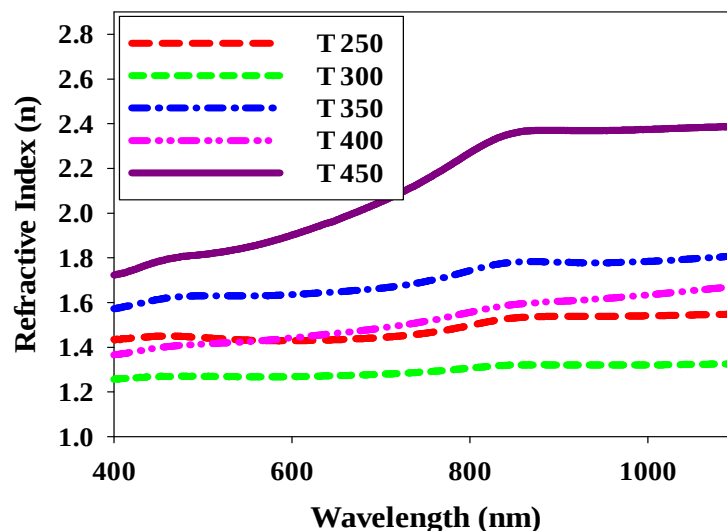
شکل ۴-۸- نمودار ضریب جذب لایه‌های اکسید مس تهیه شده در دمای مختلف زیر لایه

در شکل ۴-۹ نمودار تغییرات ضریب خاموشی (k) برحسب طول موج ارائه شده است. به دلیل وابستگی ضریب خاموشی به ضریب جذب توسط رابطه‌ی (۲-۱۰) می‌توان انتظار داشت نحوه‌ی تغییرات این ضریب همسو با تغییرات ضریب جذب باشد.



شکل ۴-۹- نمودار تغییرات ضریب خاموشی برای لایه های اکسید مس مورد مطالعه

با استفاده از طیف بازتاب و رابطه‌ی (۲-۹) ضریب شکست لایه‌های اکسید مس قابل محاسبه می‌باشد. نتایج حاصل از محاسبات در شکل ۴-۱۰ ارائه شده است. می‌توان مشاهده نمود که بیشترین و کمترین ضریب بازتاب به ترتیب وابسته به نمونه‌های T ۴۵۰ و T ۳۰۰ می‌باشد و به جز نمونه T ۴۰۰ با کاهش ضخامت شاهد افزایش ضریب شکست برای نمونه‌های مورد مطالعه هستیم. که این امر می‌تواند نشان‌دهنده‌ی وابستگی ضریب شکست به ضخامت نمونه‌ها باشد. نمونه T ۴۰۰ با توجه به تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی، به علت تخلخل بالای سطح نمونه ممکن است درصدی از فوتون‌های بازتابیده شده، دوباره جذب ساختار لایه مورد نظر شده باشند. به همین دلیل انتظار می‌رود شاهد کاهش ضریب شکست و عدم پیروی لایه تهیه شده در این دما نسبت به روند افزایش ضریب شکست با توجه به کاهش ضخامت نمونه‌ها باشیم. در حالت کلی مشاهده می‌شود ضریب شکست با افزایش طول موج افزایش می‌یابد.

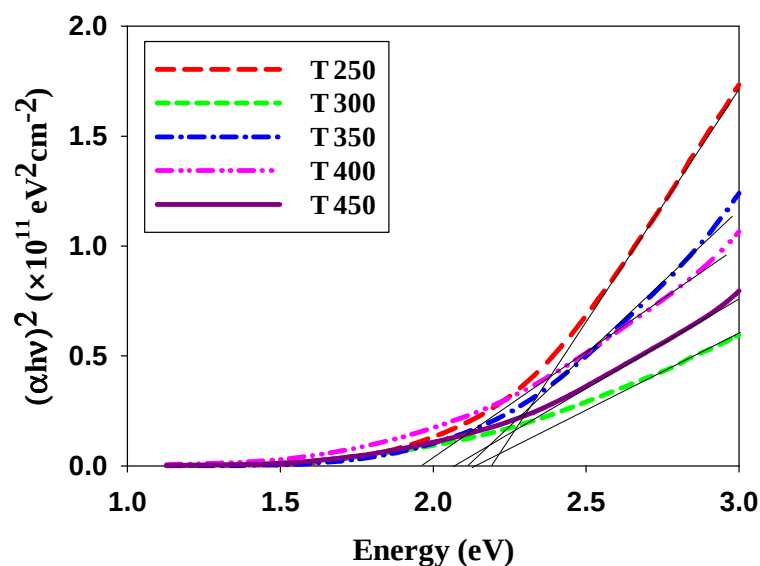


شکل ۴-۱۰- نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج لایه های اکسید مس تهیه شده در دماهای زیرلایه ای مختلف

بنا بر گزارشات منتشر شده لایه های CuO به عنوان یک نیمرسانای با گذار مجاز مستقیم بین نواری عمل می کند [۲۳]. بنابراین جهت تعیین گاف نواری اپتیکی نمونه ها، با ترسیم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و از طریق برون یابی داده ها در گستره خطی در ناحیه انرژی بالا با محور افقی $(\alpha=0)$ ، می توان بزرگی گاف نواری مستقیم اپتیکی نمونه را تعیین نمود. شکل ۴-۱۱ نمودار حاصل از انجام این عملیات جهت تعیین گاف نواری اپتیکی را نشان می دهد. در جدول ۴-۳ مقادیر گاف نواری اپتیکی (E_g) به دست آمده برای لایه ها و شکل ۴-۱۲ نحوه تغییرات آن ارائه شده است. همان گونه که مشاهده می شود نمونه T۲۵۰ دارای بزرگترین گاف نواری اپتیکی بوده و روند کاهشی گاف نواری تا نمونه T۴۰۰ ادامه یافته و سپس در نمونه T۴۵۰ شاهد افزایش گاف نواری اپتیکی نمونه هستیم.

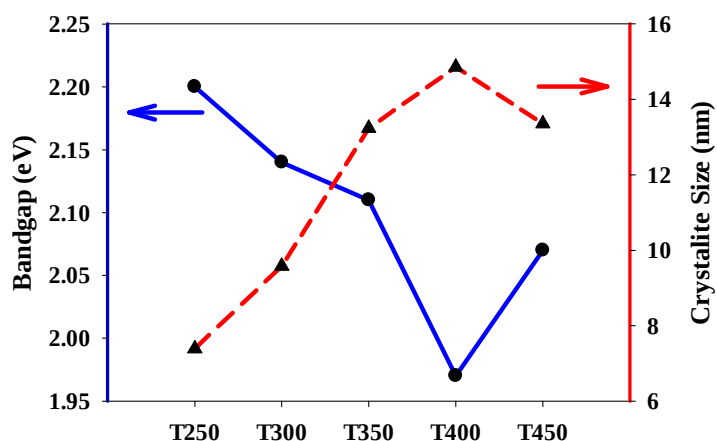
جدول ۴-۳- مقادیر گاف نواری به دست آمده برای نمونه های مختلف

نمونه	T۲۵۰	T۳۰۰	T۳۵۰	T۴۰۰	T۴۵۰
E_g (eV)	۲/۲۰	۲/۱۴	۲/۱۱	۱/۹۷	۲/۰۷



شکل ۴-۱۱- نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ جهت تعیین گاف نواری اپتیکی

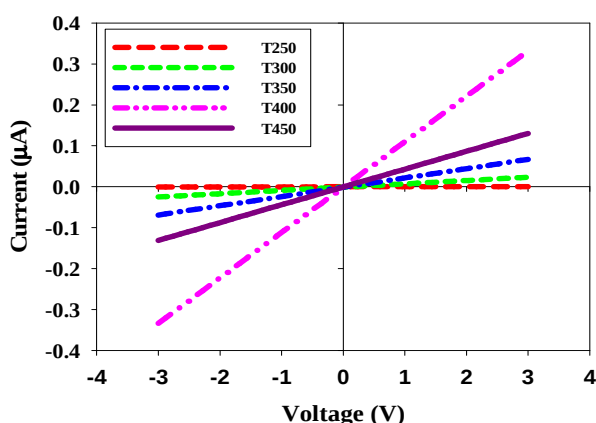
در شکل ۴-۱۲ نمودار تغییرات مربوط به گاف نواری به همراه تغییرات ابعاد بلورک ها برای هر کدام از نمونه ها نشان داده شده است. این نتایج حاکی از آن است که نمونه با بزرگترین ابعاد بلورک (نمونه T۴۰۰) دارای کوچکتری گاف نواری (۱/۹۷ eV)، و نمونه با کوچکترین ابعاد بلورک (نمونه T۲۵۰) دارای بزرگترین گاف نواری (۲/۲۰ eV) می باشد. این تغییرات گویای کنترل بزرگی گاف نواری توسط ابعاد بلورک ها بوده که با وقوع اثر محدودیت کوانتومی سازگار است [۲۳].



شکل ۴-۱۲- نمودار تغییرات گاف نواری و اندازه بلورک وابسته به نمونه‌های مورد مطالعه

۴-۲-۴- خواص الکتریکی نمونه‌ها

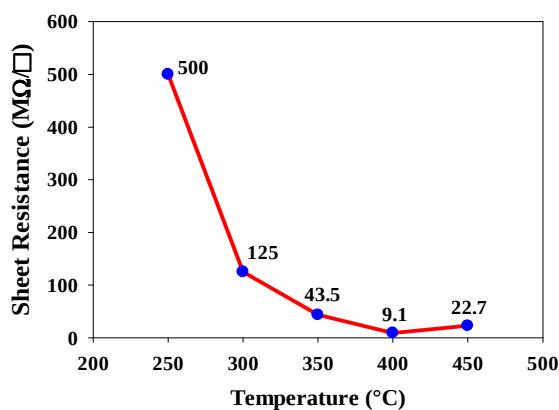
شکل ۴-۱۳ نتایج حاصل از اندازه گیری مشخصه ی جریان بر حسب ولتاژ (I-V) را در یک سامانه‌ی دو الکترودی در یک نمونه ی مربعی شکل با ابعاد ۱ cm نشان می دهد. نتایج حاکی از رفتار خطی و متقارن بین اتصال رسانای نقره و لایه های نازک اکسید مس در اثر اعمال ولتاژ منبع می باشد. با افزایش دمای زیر لایه تا 400°C شاهد افزایش جریان عبوری از لایه ها نسبت به ولتاژهای یکسان و پس از آن شاهد کاهش جریان در نمونه ی تهیه شده در دمای 450°C هستیم.



شکل ۴-۱۳- نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ لایه های اکسید مس تهیه شده در دماهای زیرلایه ای متفاوت

می توان با استفاده از عکس شیب مشخصه جریان-ولتاژ مقاومت ورقه‌ای نمونه‌ها را محاسبه نمود.

نتایج محاسبه مقاومت ورقه‌ای نمونه‌ها در شکل ۴-۱۴ ارائه شده است.



شکل ۴-۱۴- نمودار تغییرات مقاومت ورقه‌ای بر حسب دمای رشد

در حالت کلی نتایج حاصل از تحلیل اندازه‌گیری مقاومت ورقه‌ای نمونه‌ها حاکی از کاهش مقاومت ورقه‌ای (R_{Sh}) نمونه‌ها با افزایش دمای زیر لایه تا دمای 400°C بوده و پس از آن شاهد افزایش مقاومت ورقه‌ای در نمونه تهیه شده در دمای بالاتر هستیم کاهش مقاومت ورقه‌ای و همچنین افزایش جریان عبوری از لایه‌ها در اثر اعمال ولتاژ تا دمای 400°C را می‌توان با توجه به روند تغییرات اندازه بلورک و میکروکرنش لایه، به افزایش بزرگی دانه بندی و بهبود کیفیت بلورینگی لایه‌های تهیه شده هم بسته دانست. با توجه به رابطه (۲-۱۲) می‌توان مقاومت ویژه (ρ) هریک از نمونه‌ها را محاسبه نمود. در جدول ۴-۴ مقادیر مقاومت ویژه محاسبه شده برای نمونه‌های مورد مطالعه ارائه شده است. نتایج محاسبه حاکی از کاهش مقاومت ویژه نمونه‌های مورد مطالعه تا دمای 400°C بوده و با بالاتر رفتن دمای زیرلایه مقاومت افزایش می‌یابد. این نتایج در توافق با مقادیر گزارش شده برای لایه‌های اکسید مس تهیه شده به روش افشانه تجزیه حرارتی می‌باشد [۲۳].

جدول ۴-۴ - مقادیر مقاومت ویژه (ρ) محاسبه شده برای نمونه‌های مورد مطالعه

نمونه	T_{250}	T_{300}	T_{350}	T_{400}	T_{450}
$\rho (\Omega \text{ cm})(\times 10^{-3})$	۳۲/۶۰	۱۴/۲۵	۲/۶۰	۰/۳۵	۰/۶۸

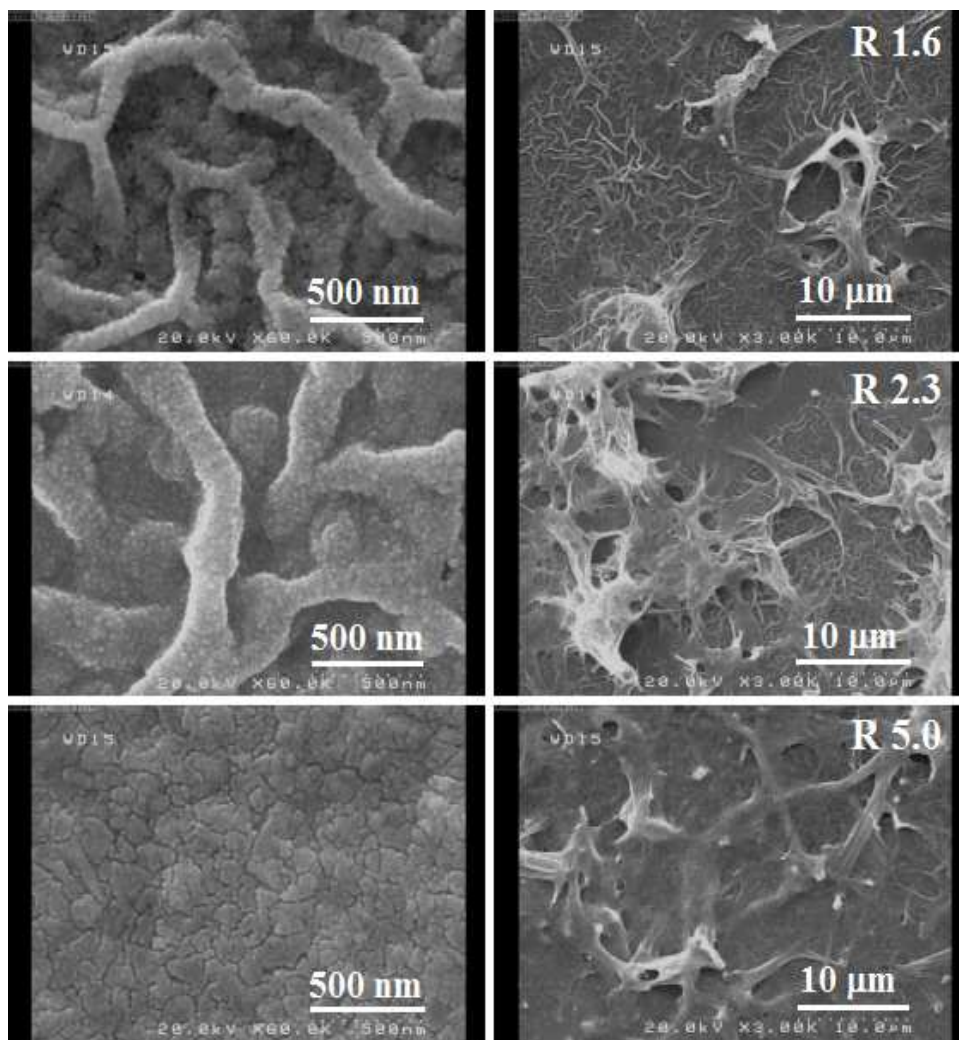
۳-۴- بررسی اثر آهنگ لایه نشانی بر روی خواص فیزیکی لایه‌های نانوساختار

اکسید مس (CuO)

در این بخش به مطالعه خواص فیزیکی لایه‌های اکسید مس تهیه شده به روش افشانه تجزیه حرارتی می‌پردازیم که با افشاندن ۵۰ ml محلول ۰/۱ M استات مس با آهنگ‌های مختلف لایه نشانی (۱/۶، ۲/۳ و ۵ ml/min) بر روی زیرلایه شیشه در دمای 400°C رسوب گذاری شده اند. نمونه‌های تهیه شده با توجه به آهنگ لایه نشانی به ترتیب $R_{1/6}$ ، $R_{2/3}$ و R_5 نام‌گذاری شده‌اند.

۴-۳-۱- مطالعه ریخت شناسی سطح لایه‌ها

شکل ۴-۱۵ تصاویر FESEM نمونه‌ها را در مقیاس‌های ۱۰ میکرون و ۵۰۰ نانومتر نشان می‌دهد. تصویر نمونه R۱/۶ سطحی متخلخل داشته و با رشته‌هایی زنجیر مانند به قطر تقریبی ۱۵۰ nm پوشیده شده است. نمونه R۲/۳ همچون نمونه R۱/۶ دارای سطحی متخلخل بوده با این تفاوت که با رشته‌هایی به قطر ۲۰۰ nm نانو متر و بزرگتر پوشیده شده است. با افزایش آهنگ لایه نشانی در نمونه R۵ میزان تخلخل کاهش یافته و سطح با ساختاری پوسته مانند پوشیده شده است.

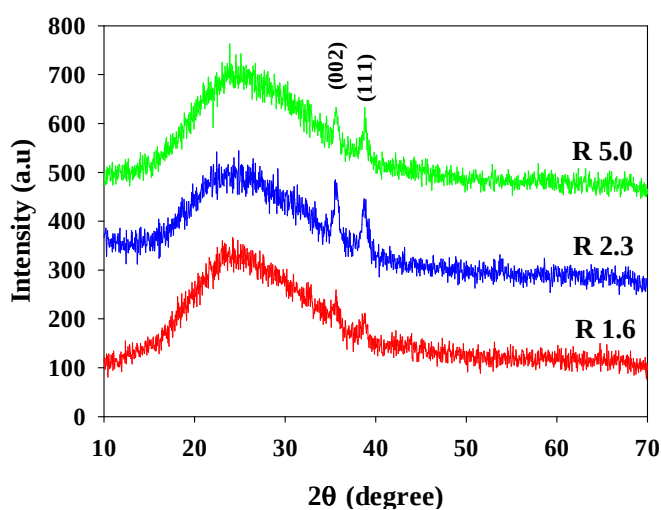


شکل ۴-۱۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی لایه‌های نازک برای نمونه‌های تهیه شده با

آهنگ لایه نشانی ۱/۶ ، ۲/۳ و ۵ ml/min

۴-۳-۲- خواص ساختاری لایه‌ها

طیف XRD نمونه‌ها در شکل ۴-۱۶ نشان داده شده است. نتایج به دست آمده حاکی از ساختارهای بس بلوری با ساختار مونوکلینیک و صفحات ترجیحی (۰۰۲) و (۱۱۱)، با شدت‌های قابل مقایسه با یکدیگر، واقع در زوایای $35/6^\circ$ و $38/8^\circ$ است. با افزایش آهنگ لایه نشانی شاهد تیزتر شدن قله‌های پراش وابسته به نمونه‌ها هستیم.



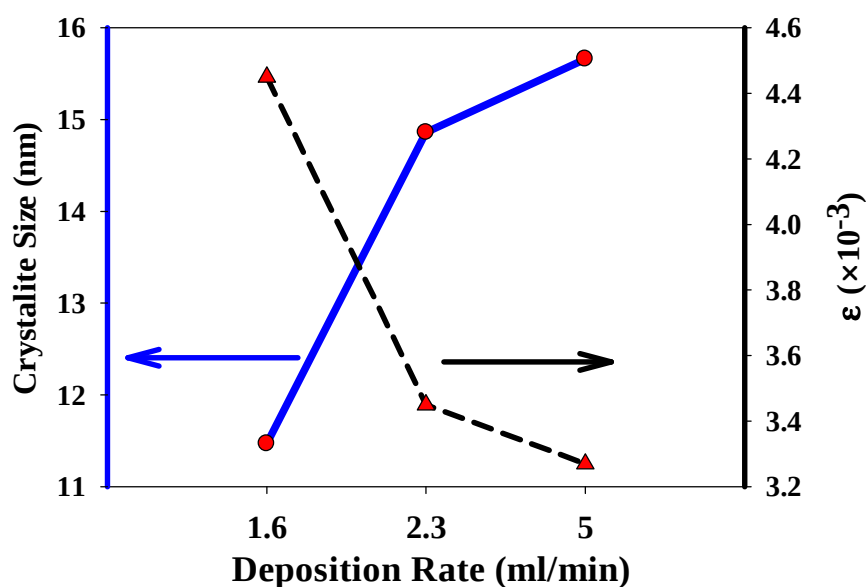
شکل ۴-۱۶- طیف XRD لایه‌های نازک اکسید مس رشد یافته با آهنگ لایه نشانی $1/6$ ، $2/3$ و 5 ml/min .

برای بررسی دقیق‌تر خواص ساختاری، از مقدار وابسته به اندازه بلورک ها (D)، چگالی در رفتگی‌ها (δ) و کرنش‌های بلوری (ϵ) وابسته به صفحه ترجیحی (۰۰۲) استفاده کرده ایم. نتایج حاصل از محاسبات در جدول ۴-۵ برای صفحه ی بلوری (۰۰۲) ارائه شده است.

جدول ۴-۵- مشخصات ساختاری محاسبه شده برای صفحه بلوری (۰۰۲).

نمونه	β (rad)	D (nm)	$\delta / \times 10^{-2} (\text{nm})^{-2}$	$\epsilon (\times 10^{-3})$
R $1/6$	۰/۰۱۲۷	۱۱/۴۷	۰/۷۴	۴/۴۵
R $2/3$	۰/۰۰۹۸	۱۴/۸۶	۰/۴۵	۳/۴۵
R 5	۰/۰۰۹۳	۱۵/۶۶	۰/۴۱	۳/۲۷

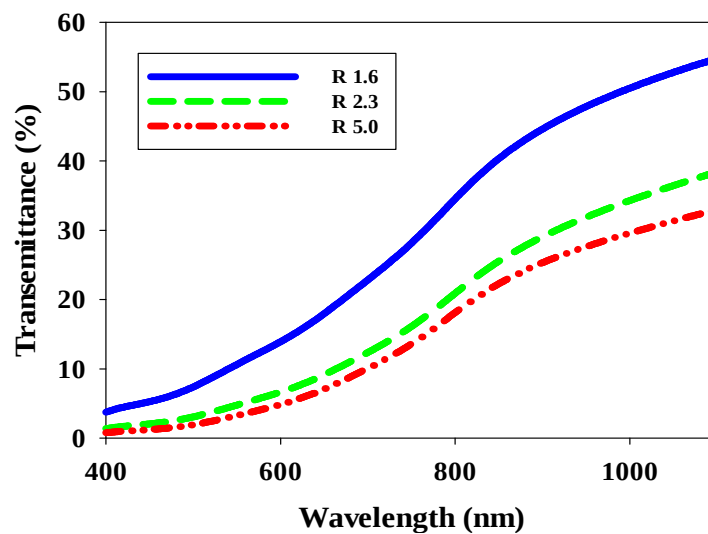
چنانچه در شکل ۴-۱۷ نشان داده شده است، ملاحظه می شود که اندازه بلورک ها با افزایش آهنگ لایه نشانی، افزایش یافته است، این روند در مورد ناراستی های بلوری (کرنش) به صورت معکوس صورت گرفته است. این روند تغییرات با میزان پهن شدگی و نیز ارتفاع نسبی قله های پراش در نمونه ها سازگار است. چنانچه تحلیل محاسبات نشان می دهد در مقایسه با دیگر نمونه ها، نمونه R۵ از بزرگترین ابعاد بلورکی و کوچکترین مقدار کرنش و نیز دررفتگی بلوری برخوردار می باشد.



شکل ۴-۱۷- نمودار تغییرات اندازه بلورک و میکروکرنش بر حسب تغییرات آهنگ لایه نشانی

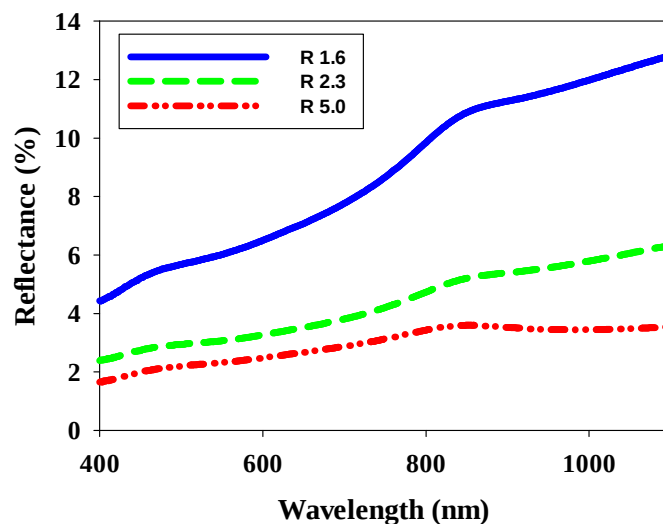
۴-۳-۳- خواص اپتیکی لایه ها و تعیین ضخامت

شکل ۴-۱۸ طیف عبور اپتیکی لایه های مورد مطالعه را نشان می دهد. با توجه به این طیف ها ملاحظه می شود که با افزایش آهنگ لایه نشانی شاهد کاهش درصد نور عبوری از لایه ها هستیم به گونه ای که نمونه ای R۱/۶ دارای بالاترین میزان عبور و نمونه R۵ دارای کمترین میزان عبور می باشد.



شکل ۱۸-۴- طیف عبور اپتیکی لایه های اکسید مس مورد مطالعه.

شکل ۱۹-۴ نشان دهنده ی طیف بازتابی لایه ها می باشد. ملاحظه می شود با افزایش آهنگ لایه نشانی شاهد کاهش درصد بازتاب از لایه ها می باشیم به گونه ای که نمونه ی تهیه شده با بالاترین آهنگ لایه نشانی دارای کمترین در صد بازتاب می باشد.



شکل ۱۹-۴- طیف بازتاب نمونه های مورد مطالعه

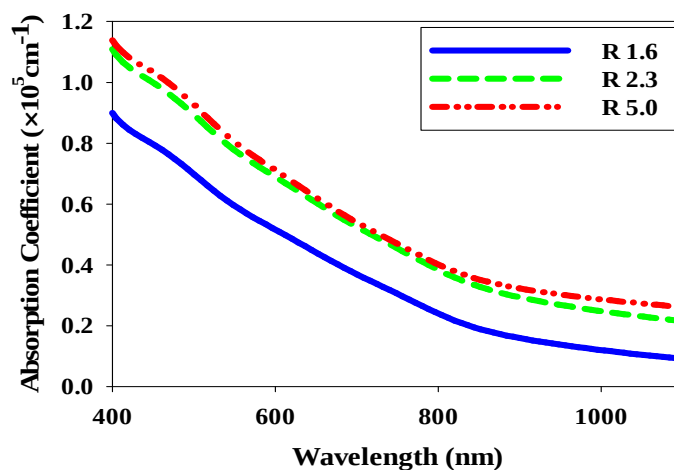
تعیین ضخامت نمونه ها که پارامتری مهم در بررسی خواص لایه های نازک و نانوساختار می باشد،

با استفاده از طیف عبور و بازتاب و بهره‌گیری از نرم‌افزار پوما انجام پذیرفت. نتایج حاصل از تخمین ضخامت نمونه‌ها در جدول ۴-۶ ارائه شده است. نتایج حاکی از افزایش ضخامت نمونه‌ها با بالا رفتن آهنگ لایه‌نشانی می‌باشد. این تغییرات به خوبی با میزان عبور اپتیکی لایه‌ها در شکل ۴-۱۸ سازگار است.

جدول ۴-۶- ضخامت تخمین زده شده توسط نرم افزار پوما

نمونه	R۱/۶	R۲/۳	R۵
ضخامت (nm)	۳۵۶	۳۸۰	۴۳۰

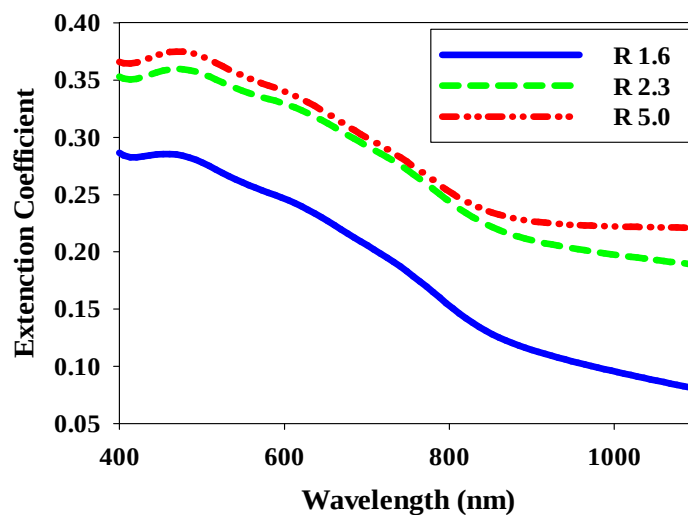
نمودار مقادیر ضریب جذب به دست آمده با توجه به معادله (۲-۵) برای نمونه‌های مورد مطالعه در شکل ۴-۲۰ نمایش داده شده است. مشاهد می‌شود که ضریب جذب نمونه R۱/۶ دارای کمترین مقدار بوده و مقادیر وابسته به دو نمونه‌ی دیگر دارای مقداری تقریباً یکسان می‌باشد.



شکل ۴-۲۰- نمودار ضریب جذب بر حسب طول موج نمونه‌های مورد مطالعه

در شکل ۴-۲۱ نمودار تغییرات ضریب خاموشی (k) بر حسب طول موج ارائه شده است. به دلیل وابستگی ضریب خاموشی به ضریب جذب توسط رابطه‌ی (۲-۱۰) می‌توان انتظار داشت نحوه‌ی تغییرات این ضریب همسو با تغییرات ضریب جذب باشد. با این حال در محدوده‌ی طول موج‌های

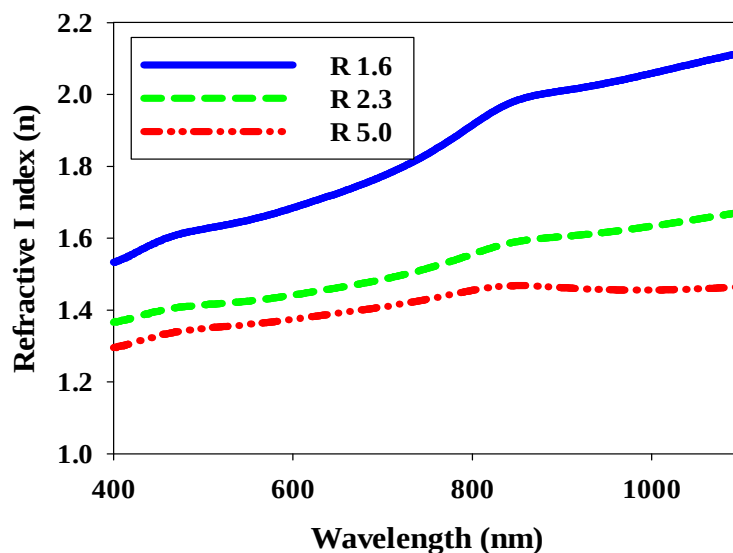
بالتر از ۹۰۰ nm شاهد کاهش ضریب خاموشی نمونه R۲/۳ نسبت به نمونه R۵ هستیم.



شکل ۴-۲۱- نمودار تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج نمونه‌های مورد مطالعه

نتایج وابسته به تعیین ضریب شکست نمونه‌ها به کمک معادله (۲-۹) در شکل ۴-۲۲ ارائه شده

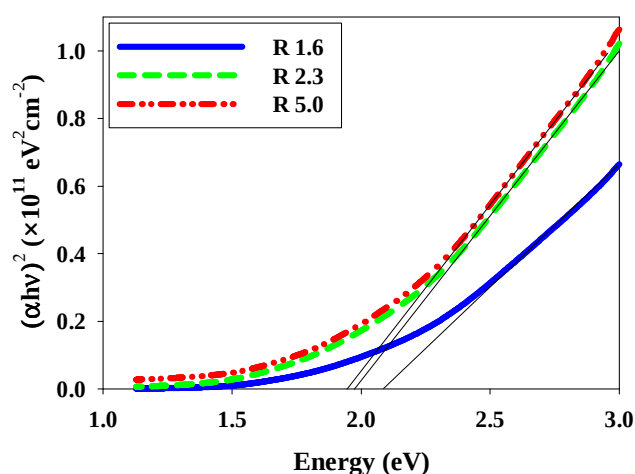
است. ملاحظه می‌شود که با افزایش آهنگ لایه نشانی ضریب شکست لایه‌ها کاهش یافته است



شکل ۴-۲۲- نمودار تغییرات ضریب شکست نمونه‌های مورد مطالعه

جهت تعیین گاف نواری اپتیکی نمونه‌ها، با ترسیم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و از طریق

برونمایی داده ها در گستره خطی در ناحیه انرژی بالا با محور افقی به ازای $\alpha=0$ ، بزرگی گاف نواری اپتیکی نمونه‌ها مشخص شده است. شکل ۴-۲۳ نمودار حاصل از انجام این عملیات جهت تعیین گاف نواری اپتیکی را نشان می‌دهد. در جدول ۴-۷ مقادیر گاف نواری اپتیکی به دست آمده برای لایه ها ارائه شده است. چنان چه مشاهده می شود با افزایش آهنگ لایه نشانی شاهد کاهش گاف نواری اپتیکی نمونه‌ها از ۲/۰۹ eV برای نمونه R۱/۶ به ۱/۹۵ eV متعلق به نمونه R۵ هستیم.

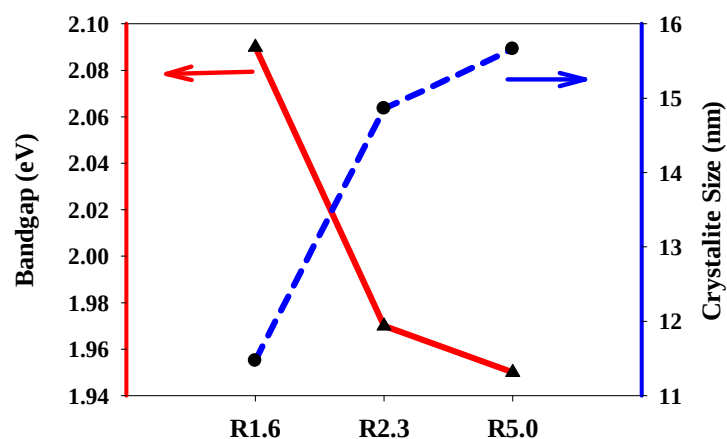


شکل ۴-۲۳- نمودار تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب $h\nu$ جهت تعیین گاف نواری اپتیکی

جدول ۴-۷- مقادیر گاف نواری اپتیکی به دست آمده برای نمونه های مورد مطالعه

نمونه	R۱/۶	R۲/۳	R۵
E_g (eV)	۲/۰۹	۱/۹۷	۱/۹۵

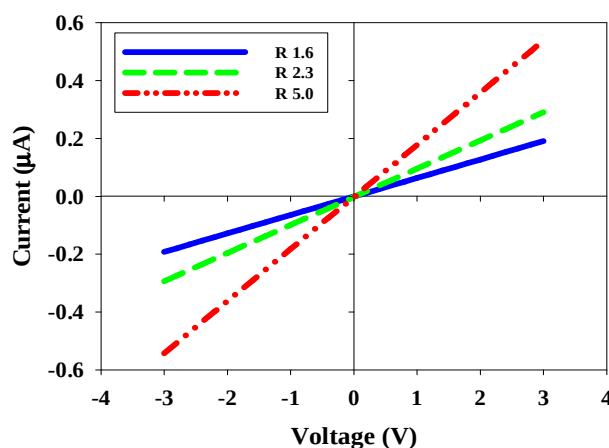
در شکل ۴-۲۴ نمودار تغییرات گاف نواری اپتیکی و اندازه بلورک وابسته به نمونه‌های تهیه شده با آهنگ‌های مختلف لایه نشانی ترسیم شده است. مشاهده می شود که با روند افزایش اندازه بلورک‌ها، گاف نواری اپتیکی نمونه‌ها کاهش یافته است. این امر می‌تواند گویای کنترل گاف نواری نمونه‌ها توسط اندازه بندی ذرات باشد که با اثر محدودیت کوانتومی سازگار است [۲۳].



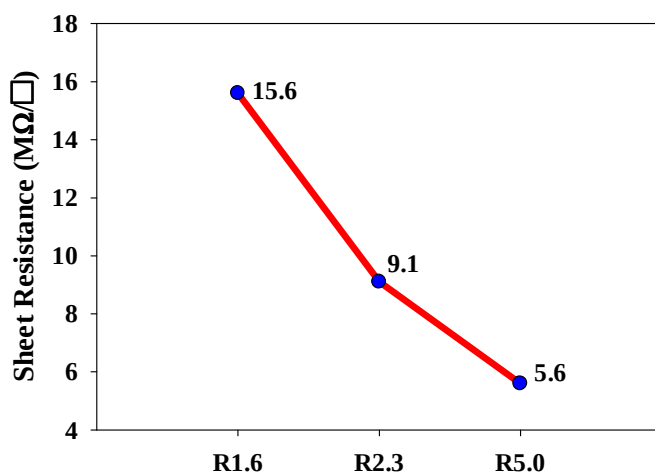
شکل ۴-۲۴- نمودار تغییرات گاف نواری و اندازه بلورک وابسته به نمونه‌های مورد مطالعه

۴-۳-۴- خواص الکتریکی نمونه‌ها

شکل ۴-۲۸ نتایج حاصل از اندازه گیری مشخصه ی جریان بر حسب ولتاژ (I-V) را در یک سامانه‌ی دو الکترودی در یک نمونه ی مربعی شکل با ابعاد ۱ cm نشان می دهد. نتایج حاکی از رفتار خطی و متقارن لایه های نازک اکسید مس در اثر اعمال ولتاژ مستقیم منبع می باشد. با افزایش آهنگ لایه نشانی شاهد کاهش مقاومت الکتریکی آن ها هستیم به گونه ای که بالاترین مقاومت الکتریکی متعلق به نمونه R۱/۶ بوده و برای نمونه های R۲/۳ و R۵ به ترتیب شاهد کاهش مقاومت الکتریکی نمونه ها می باشیم (۴-۲۶).



شکل ۴-۲۵- نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ لایه های نازک اکسید مس



شکل ۴-۲۶- نمودار تغییرات مقاومت ورقه‌ای اندازه گیری شده

با توجه به افزایش ابعاد دانه‌بندی و کاهش میزان کرنش لایه ها می توان کاهش میزان مقاومت ورقه‌ای را به بهبود کیفیت بلورینگی و کاهش میزان پراکندگی حامل‌ها دانست. با توجه به رابطه‌ی (۱۲-۲) مقاومت ویژه (ρ) هریک از نمونه‌ها محاسبه شده است. در جدول ۴-۸ مقادیر مقاومت ویژه محاسبه شده برای نمونه‌های مورد مطالعه ارائه شده است. نتایج به دست آمده حاکی از کاهش مقاومت ویژه نمونه‌های مورد مطالعه با افزایش آهنگ لایه نشانی می باشد.

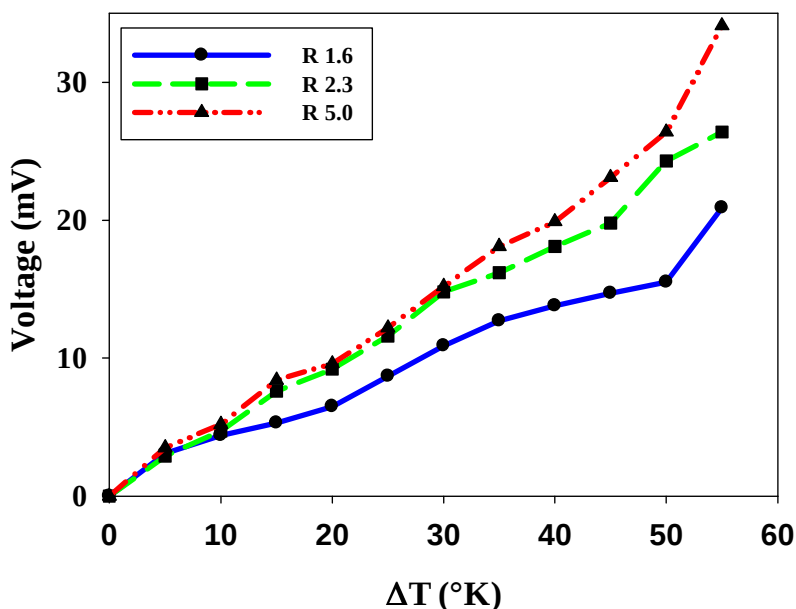
جدول ۴-۸- مقادیر مقاومت ویژه (ρ) محاسبه شده برای نمونه‌های مورد مطالعه

نمونه	R۱/۶	R۲/۳	R۵
$\rho (\Omega \text{ cm})(\times 10^3)$	۰/۵۵۵	۰/۳۴۶	۰/۲۴۱

۴-۳-۵- خواص ترموالکتریک لایه‌ها

به منظور تعیین نوع حامل‌های بار (نوع n یا p) و هم چنین ضریب سیبک (S) نمونه‌های مورد بررسی از خاصیت ترموالکتریک موسوم به اثر سیبک (ایجاد اختلاف پتانسیل در اثر گرادیان دمایی بین دو پایانه) استفاده گردید. شکل ۴-۳۰ نتایج حاصل از اندازه‌گیری ولتاژ ایجاد شده در اثر تغییرات

دمای اعمالی را نشان می‌دهد. علامت ولتاژهای به وجود آمده در اثر تغییرات دما مؤید این موضوع می‌باشد که هر سه نمونه، نیم‌رسانای نوع p می‌باشند.



شکل ۴-۲۷- نمودار تغییرات ولتاژ بر حسب دما وابسته به آزمایش سیبک

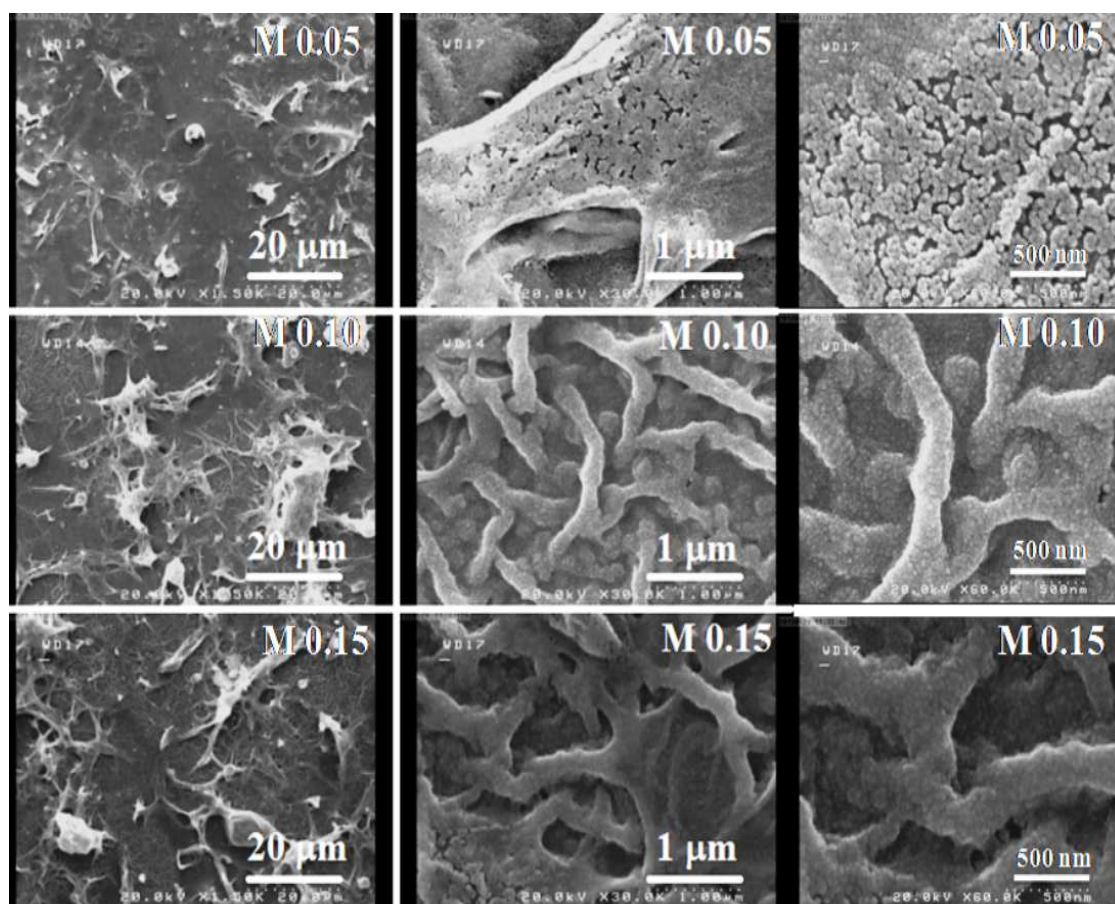
۴-۴- بررسی اثر غلظت محلول اولیه بر روی خواص فیزیکی لایه‌های

نانوساختار اکسید مس (CuO)

در این بخش به مطالعه خواص فیزیکی لایه‌های اکسید مس تهیه شده با غلظت‌های مختلف محلول اولیه می‌پردازیم. این لایه‌ها با افشاندن ۵۰ ml محلول‌های ۰/۰۵، ۰/۱۰ و ۰/۱۵ M استات مس در دمای ۴۰۰ °C با آهنگ افشاندن ۲/۳ ml/min بر روی زیرلایه شیشه تهیه گردیده‌اند. نمونه‌های تهیه شده با توجه به غلظت محلول پیش ماده (۰/۰۵، ۰/۱۰ و ۰/۱۵ M) به ترتیب M۰/۰۵، M۰/۱۰ و M۰/۱۵ نامگذاری شده‌اند.

۴-۴-۱- مطالعه ریخت شناسی سطح لایه‌ها

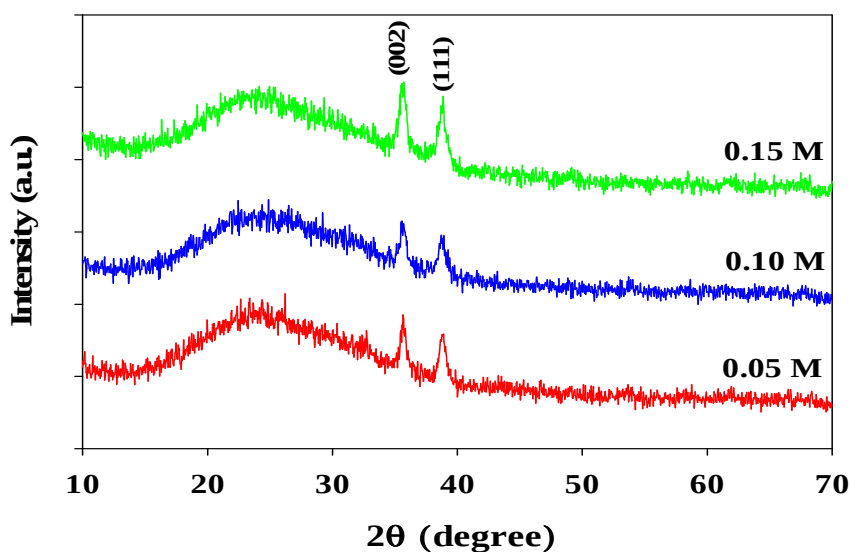
شکل ۴-۳۱ تصاویر FESEM نمونه‌ها را در مقیاس‌های ۵۰۰nm، ۱ و ۲۰ میکرون نشان می‌دهد. تصویر نمونه M ۰/۰۵ نشان دهنده ی سطحی غیر هموار همراه با تخلخل پایین می‌باشد. نمونه ۰/۱۰ M دارای سطحی متخلخل بوده و با رشته‌هایی زنجیر مانند به قطر ۲۰۰nm نانومتر و بزرگتر پوشیده شده است. در نمونه M ۰/۱۵ سطح با رشته‌هایی با قطر بزرگتر نسبت به M ۰/۱۰ پوشیده شده است و اندازه دانه‌های تشکیل دهنده رشته‌ها و سطح بزرگتر شده و این امر میزان تخلخل سطح نسبت به نمونه M ۰/۱۰ را مقداری کاهش داده است. این امر نشان دهنده ی وابستگی ریخت شناسی سطح به میزان غلظت محلول اولیه می‌باشد.



شکل ۴-۲۸- تصاویر FESEM لایه‌های اکسید مس برای نمونه‌های تهیه شده با غلظت‌های مختلف

۴-۴-۲- خواص ساختاری لایه ها

طیف XRD نمونه ها در شکل ۴-۳۲ نشان داده شده است. الگوی پراش در این نمونه ها حاکی از ساختار های بس بلوری با ساختار مونوکلینیک و صفحات ترجیحی (۰۰۲) و (۱۱۱)، با شدت های قابل مقایسه با یکدیگر، واقع در زوایای $35/6^\circ$ و $38/8^\circ$ است.



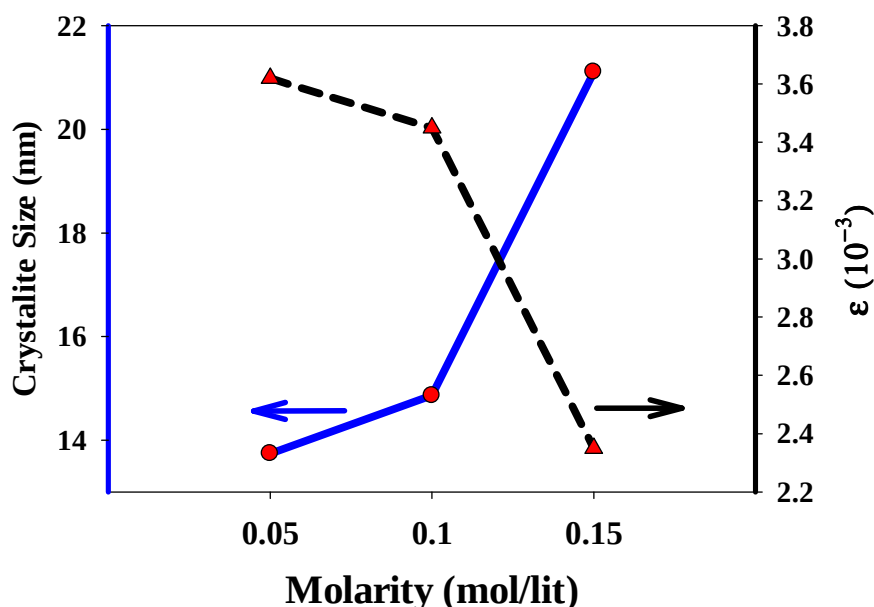
شکل ۴-۲۹- طیف XRD لایه های اکسید مس مورد مطالعه

برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری از مقدار وابسته به اندازه بلورک ها (D)، چگالی در رفتگی ها (δ) و کرنش های بلوری (ϵ) وابسته به زاویه پراش صفحه ترجیحی (۰۰۲) استفاده کرده ایم. نتایج حاصل از محاسبات در جدول ۴-۹ برای صفحه ی بلوری (۰۰۲) ارائه شده است.

جدول ۴-۹- مشخصات ساختاری محاسبه شده برای صفحه بلوری (۰۰۲).

نمونه	β (rad)	D (nm)	$\delta / \times 10^{-2} (\text{nm})^{-2}$	$\epsilon (\times 10^{-3})$
M۰/۰۵	۰/۰۱۰۶	۱۳/۷۴	۰/۵۳	۳/۶۲
M۰/۱۰	۰/۰۰۹۸	۱۴/۸۶	۰/۴۵	۳/۴۵
M۰/۱۵	۰/۰۰۶۹	۲۱/۱۱	۰/۲۲	۲/۳۵

چنانچه در شکل ۴-۳۰ نشان داده شده است، ملاحظه می شود که اندازه بلورک ها با افزایش غلظت محلول اولیه، افزایش یافته است، این روند در مورد ناراستی های بلوری (میزان کرنش و دررفتگی های بلوری) به طور معکوس صورت گرفته است. این روند تغییرات با میزان پهن شدگی و نیز ارتفاع نسبی قله های پراش در نمونه ها سازگار است. چنانچه تحلیل محاسبات نشان می دهد در مقایسه با دیگر نمونه ها، نمونه $M_{0.15}$ با داشتن بالاترین میزان اندازه بلورک از کمترین مقدار کرنش و نیز دررفتگی بلوری برخوردار می باشد.

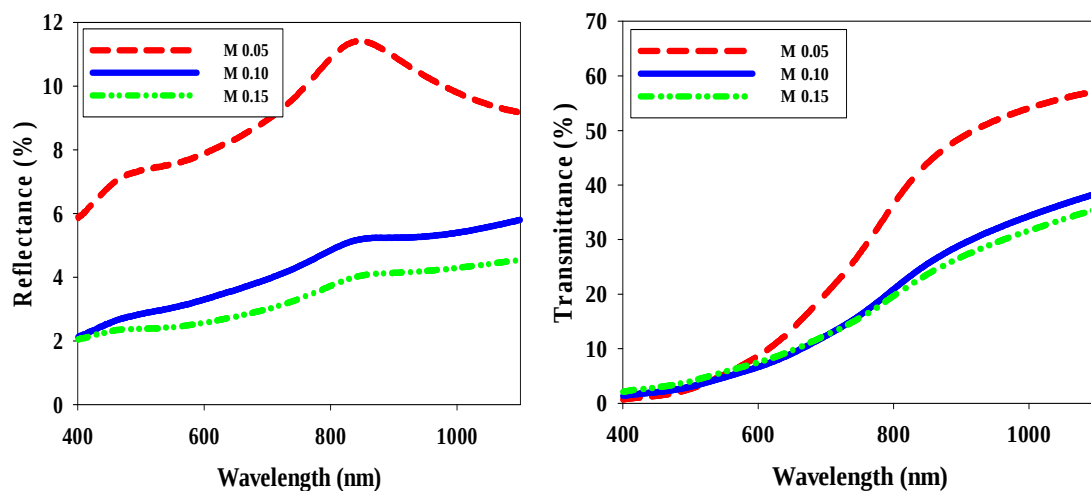


شکل ۴-۳۰- نمودار تغییرات اندازه بلورک و میکروکرنش بر حسب تغییرات غلظت محلول اولیه

۴-۳- خواص اپتیکی لایه ها و تعیین ضخامت

شکل ۴-۳۱ (الف) طیف عبور اپتیکی لایه های مورد مطالعه را نشان می دهد. با توجه به این طیف ها ملاحظه می شود که با افزایش غلظت محلول پیش ماده شاهد کاهش درصد نور عبوری از لایه ها هستیم به گونه ای که نمونه $M_{0.05}$ دارای بالاترین میزان عبور و نمونه $M_{0.15}$ دارای کمترین

میزان عبور می باشد. مشاهده می شود که درصد عبور نمونه های $M_{0.10}$ و $M_{0.15}$ به یکدیگر نزدیک بوده و در محدوده نور مرئی ($400 - 700 \text{ nm}$) میزان عبور دو نمونه تقریباً با یکدیگر برابر است. شکل ۴-۳۱ (ب) نشان دهنده ی طیف بازتابی لایه ها می باشد. ملاحظه می گردد که با افزایش غلظت محلول پیش ماده، شاهد کاهش درصد بازتاب از لایه ها می باشیم، به گونه ای که نمونه ی $M_{0.15}$ با بالاترین غلظت دارای کمترین درصد بازتاب می باشد.



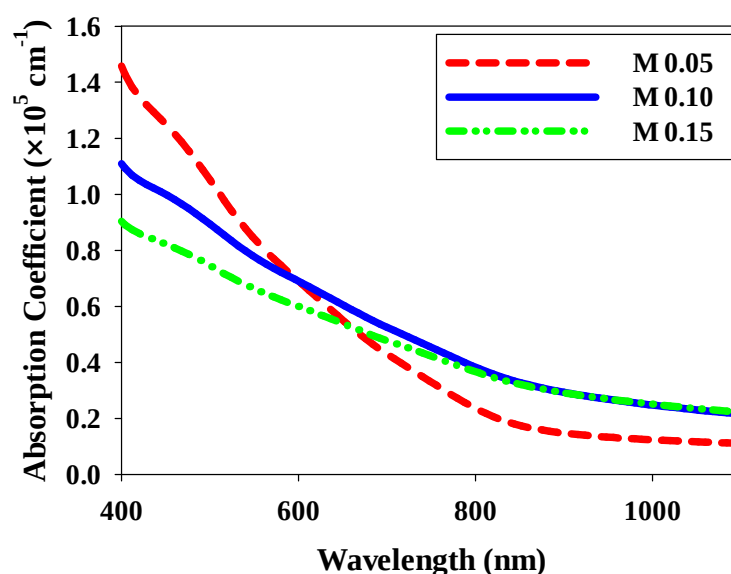
شکل ۴-۳۱- (الف) طیف عبور اپتیکی و (ب) طیف بازتاب اپتیکی لایه اکسید مس مورد مطالعه

در این مرحله، ضخامت نمونه های مورد مطالعه با استفاده از داده های طیف عبور و بازتاب و بهره گیری از نرم افزار پوما تخمین زده شد. ضخامت های تخمین زده شده توسط نرم افزار، در جدول ۴-۱۰ ارائه شده است. نتایج حاکی از افزایش ضخامت لایه ها در اثر افزایش غلظت محلول اولیه می باشد.

جدول ۴-۱۰- ضخامت تخمین زده شده توسط نرم افزار پوما

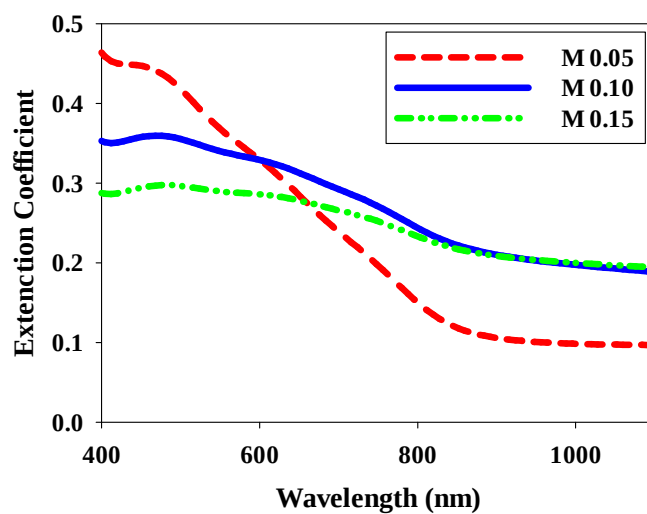
نمونه	$M_{0.05}$	$M_{0.10}$	$M_{0.15}$
ضخامت (nm)	۳۳۰	۳۸۰	۴۲۳

با تعیین ضخامت لایه‌ها ضریب جذب هریک قابل محاسبه می‌باشد. نمودار تغییرات ضریب جذب به دست آمده، در شکل ۴-۳۲ بر حسب طول موج ترسیم شده است. می‌توان تغییرات ضریب جذب را به دو محدوده تفکیک نمود، در بازه‌ی طول موج‌های بالاتر از ۷۰۰ nm، پایین‌ترین ضریب جذب وابسته به نمونه M۰/۰۵ بوده و دو نمونه‌ی دیگر دارای ضریب جذبی تقریباً برابر با یکدیگر می‌باشند. در محدوده‌ی طول موج‌های کوچک‌تر از ۷۰۰ nm با افزایش غلظت محلول اسپری شاهد کاهش ضریب جذب لایه‌های به دست آمده هستیم.



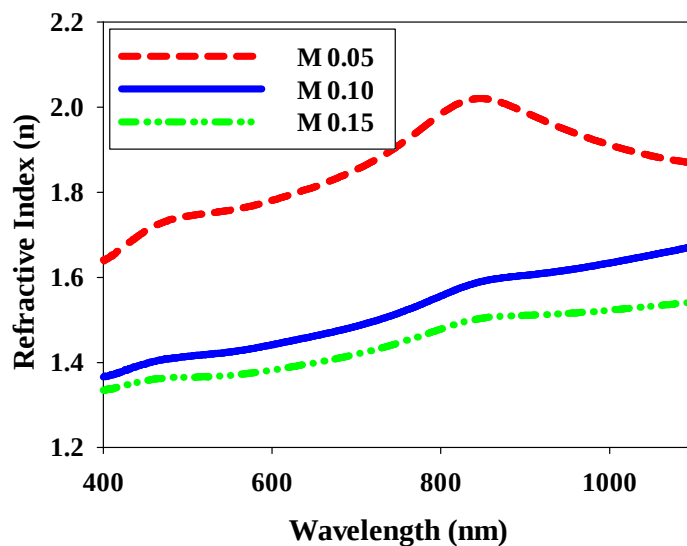
شکل ۴-۳۲- نمودار تغییرات ضریب جذب وابسته به نمونه‌های مورد مطالعه

تغییرات ضریب خاموشی به دست آمده برای نمونه‌های تهیه شده با غلظت‌های محلول اولیه متفاوت در شکل ۴-۳۳ ارائه شده است. با توجه به این که رفتار ضریب خاموشی وابسته به تغییرات ضریب جذب می‌باشد (معادله ۲-۱۰)، می‌توان نحوه تغییرات ضریب خاموشی را هم چون ضریب جذب در نظر گرفت. به گونه‌ای که نمونه M۰/۰۵ در طول محدوده‌ی طول موج بالاتر از ۷۰۰ nm دارای کمترین ضریب خاموشی و در طول موج‌های کوچک‌تر از ۵۰۰ nm دارای بالاترین مقدار می‌باشد.



شکل ۴-۳۳- نمودار تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج وابسته به نمونه های مورد مطالعه

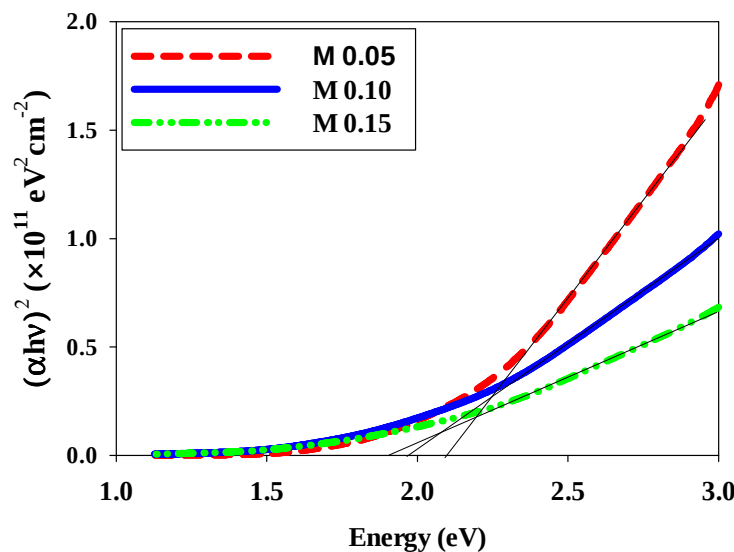
نتایج حاصل از محاسبات جهت تعیین ضریب شکست نمونه ها در شکل ۴-۳۴ ارائه شده است. ملاحظه می شود که با افزایش غلظت محلول اولیه، ضریب شکست لایه ها کاهش یافته است، در حالت کلی با افزایش طول موج شاهد افزایش ضریب شکست برای هریک از نمونه های مورد مطالعه هستیم.



شکل ۴-۳۴- نمودار تغییرات ضریب شکست لایه های مورد مطالعه

جهت تعیین گاف نواری اپتیکی نمونه ها، با ترسیم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و از طریق برونابی داده ها در گستره خطی در ناحیه انرژی بالا، بزرگی گاف نواری اپتیکی نمونه مشخص شده

است. شکل ۳۵-۴ نمودار حاصل از انجام این عملیات جهت تعیین گاف نواری اپتیکی را نشان می‌دهد. در جدول ۱۱-۴ مقادیر گاف نواری اپتیکی به دست آمده برای لایه‌ها ارائه شده است. چنان چه مشاهده می‌شود با افزایش غلظت محلول پیش ماده شاهد کاهش گاف نواری اپتیکی نمونه‌ها از 2.09 eV برای نمونه $M0.05$ به 1.91 eV متعلق به نمونه $M0.15$ هستیم.

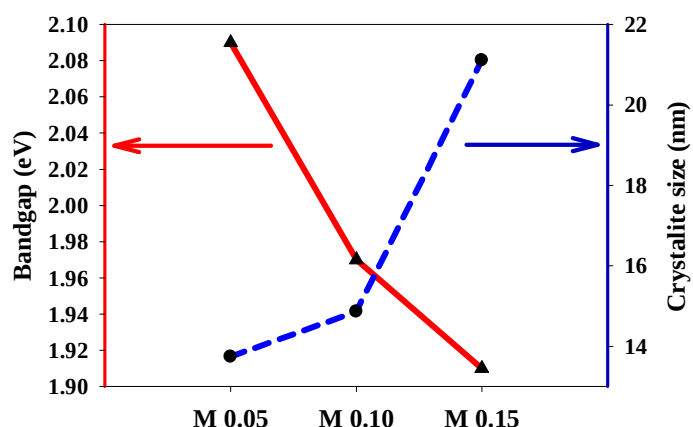


شکل ۳۵-۴- نمودار تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب $h\nu$ جهت تعیین گاف نواری اپتیکی

جدول ۱۱-۴- مقادیر گاف نواری اپتیکی به دست آمده برای نمونه‌های مورد مطالعه

نمونه	$M0.05$	$M0.10$	$M0.15$
$E_g\text{ (eV)}$	2.09	1.97	1.91

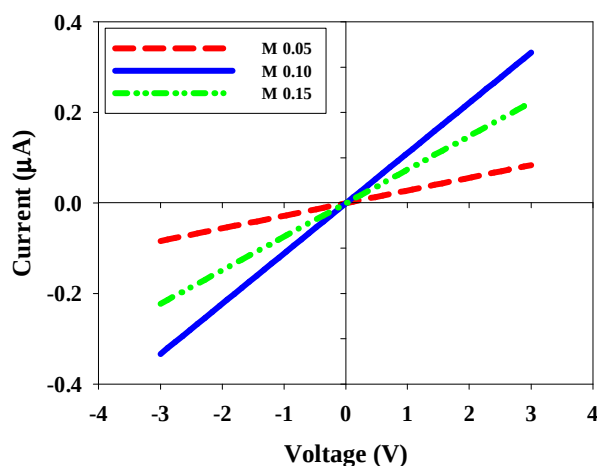
در شکل ۳۶-۴ نمودار تغییرات گاف نواری اپتیکی و اندازه بلورک وابسته به نمونه‌های تهیه شده با غلظت‌های متفاوت محلول پیش ماده ترسیم شده است. مشاهده می‌شود که با روند افزایش اندازه بلورک‌ها، گاف نواری اپتیکی نمونه‌ها کاهش یافته است. این امر می‌تواند گویای کنترل گاف نواری نمونه‌ها توسط اندازه بندی ذرات باشد که با اثر محدودیت کوانتومی سازگار است [۲۳].



شکل ۴-۳۶- تغییرات گاف نواری و اندازه بلورک وابسته به نمونه‌های مورد مطالعه

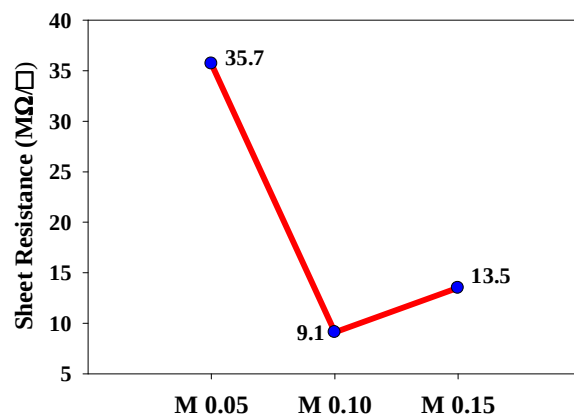
۴-۴-۴- خواص الکتریکی نمونه‌ها

شکل ۴-۳۷- نتایج حاصل از اندازه گیری مشخصه ی جریان بر حسب ولتاژ (I-V) را در یک سامانه‌ی دو الکترودی در یک نمونه ی مربعی شکل با ابعاد ۱ cm نشان می دهد. نتایج حاکی از رفتار خطی و متقارن لایه های نازک اکسید مس در اثر اعمال ولتاژ مستقیم منبع می باشد. با افزایش غلظت محلول پیش ماده از ۰/۰۵M به ۰/۱۰M ، شاهد افزایش جریان عبوری از لایه ها به ازای ولتاژ های یکسان هستیم اما با افزایش غلظت محلول اسپری به ۰/۱۵M جریان عبوری نسبت به نمونه تهیه شده با غلظت محلول ۰/۱ M پایین تر کاهش یافته است.



شکل ۴-۳۷- نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ لایه های اکسید مس

نتایج حاصل از محاسبه مقاومت ورقه‌ای نمونه‌ها در شکل ۴-۳۸ و مقاومت ویژه در جدول ۴-۱۲ ارائه شده است.



شکل ۴-۳۸- نمودار تغییرات مقاومت ورقه‌ای برای نمونه‌های مورد مطالعه

جدول ۴-۱۲- مقادیر مقاومت (ρ) محاسبه شده برای نمونه‌های مورد مطالعه

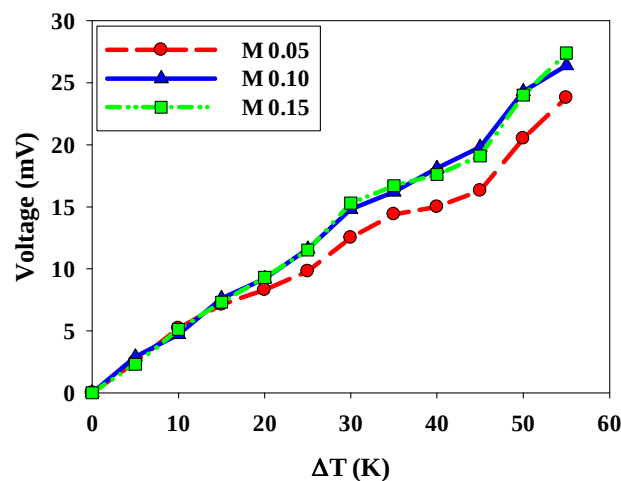
نمونه	M ۰/۰۵	M ۰/۱۰	M ۰/۱۵
$\rho (\Omega \text{ cm})(\times 10^3)$	۱/۱۸	۰/۳۵	۰/۵۷

با توجه به مقادیر اندازه‌گیری شده شاهد کاهش مقاومت ورقه‌ای نمونه‌ها نسبت به افزایش غلظت محلول اولیه از $0.05M$ به $0.10M$ هستیم. این کاهش مقاومت را با توجه به افزایش ابعاد بلورک‌ها و کاهش میزان کرنش لایه‌ها، هم‌چنین تغییر ریخت شناسی سطح لایه، می‌توان به بهبود کیفیت بلورینگی و تغییر ماهیت سطح وابسته دانست. با افزایش غلظت محلول به $0.15M$ مقاومت ورقه‌ای افزایش یافته است. با توجه به رابطه‌ی (۲-۱۲) مقاومت (ρ) هریک از نمونه‌ها محاسبه شده است.

با توجه به افزایش کیفیت بلورینگی لایه اکسید مس با افزایش غلظت محلول، انتظار بر این است که مقاومت لایه نیز کاهش یافته باشد. اما در نمونه $0.15M$ شاهد افزایش مقدار مقاومت و در نتیجه کاهش میزان رسانندگی لایه هستیم. با توجه به این موضوع که عامل ایجاد رسانش در لایه‌های اکسید مس، حفره‌های وابسته به تهیج‌های اتم مس می‌باشد، ممکن است این افزایش کیفیت

بلورینگی در اثر افزایش غلظت محلول منجر به جای گیری بیشتر اتم های مس در ساختار بلوری اکسید مس شده باشد. این امر باعث کاهش تهیج‌های اتم مس گردیده در نتیجه افت میزان حامل‌های بار باعث کاهش رسانندگی و در نتیجه افزایش میزان مقاومت لایه شده است.

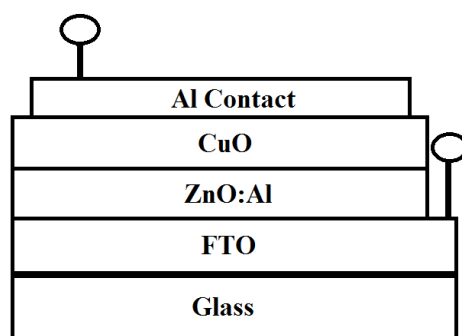
به منظور تعیین نوع رسانندگی الکتریکی (نوع n یا p) نمونه‌ها از خاصیت ترموالکتریک موسوم به اثر سیبک (ایجاد اختلاف پتانسیل در اثر گرادیان دمایی بین دو پایانه) استفاده گردید. شکل ۴-۳۹ نتایج حاصل از اندازه گیری ولتاژ ایجاد شده در اثر تغییرات دمای اعمالی را نشان می‌دهد. علامت ولتاژهای به وجود آمده در اثر تغییرات دما مؤید این موضوع می‌باشد که هر سه نمونه، نیمرسانای نوع p می‌باشند.



شکل ۴-۳۹- نمودار تغییرات ولتاژ بر حسب دما وابسته به آزمایش سیبک

۴-۵- ساخت و بررسی خواص پیوندگاهی ساختار CuO/ZnO:Al

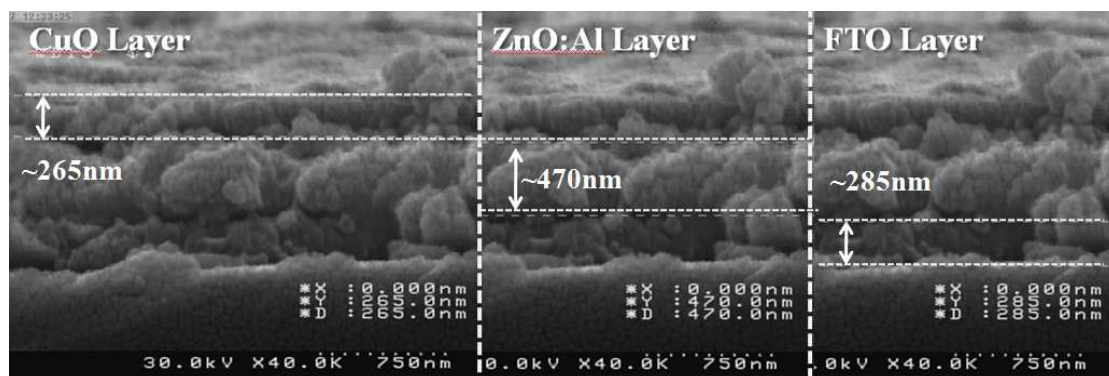
در این بخش ساختار ناهمگون CuO/ZnO:Al بر روی زیرلایه رسانای شفاف FTO به روش افشانه تجزیه حرارتی تهیه شده و خواص پیوندگاهی آن در شرایط تاریکی و تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفته است. جزئیات مربوط به لایه‌نشانی لایه‌ها و نورتابی در بخش‌های (۳-۴) و (۲-۶) آمده است. شکل ۴-۴۰ نمایی کلی از ساختار ساخته شده را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۴۰- نمای کلی از ساختار پیوندگاهی CuO/ZnO:Al تهیه شده

۴-۵-۱- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل ۴-۴۱ تصاویری از برش سطح مقطعی ساختار تهیه شده را نشان می‌دهد. تصویر حاکی از تشکیل ساختاری سه لایه بر روی زیرلایه شیشه می‌باشد. با توجه به تصاویر سطح مقطعی FESEM ضخامت هر یک از لایه‌های FTO، ZnO:Al و CuO به ترتیب عبارت از ۲۸۵nm، ۴۷۰nm و ۲۶۵nm می‌باشد.

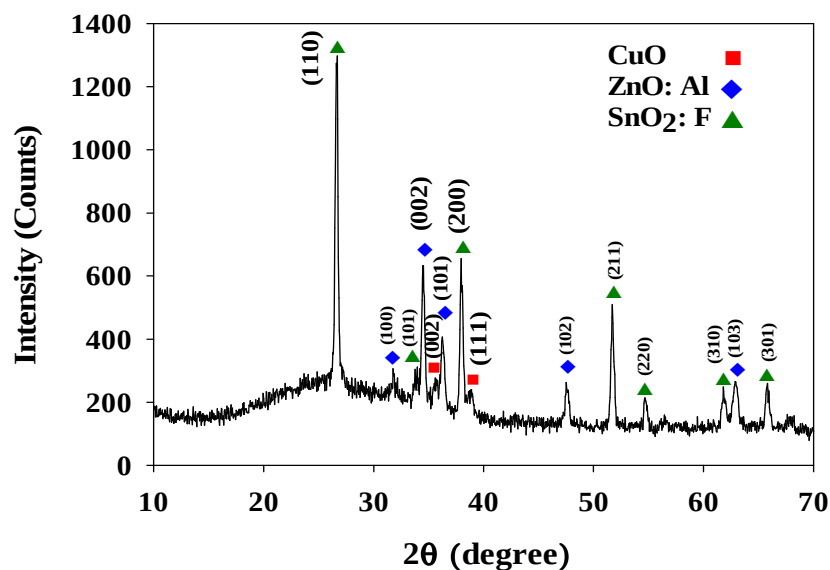


شکل ۴-۴۱- ضخامت تعیین شده توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

۴-۵-۲- خواص ساختاری پیوندگاه

شکل ۴-۴۲ طیف پراش پرتو ایکس نمونه پیوندگاهی CuO/ZnO:Al ما را نشان می‌دهد. این الگو حاکی از رشد لایه FTO با ساختار بسبیلوری تتراگونال، لایه ZnO:Al با ساختار

بسیلوری ششگوشی و لایه CuO با ساختار بسیلوری مونوکلینیک است. اندازه بلورک های محاسبه شده با استفاده از رابطه (۲-۲) وابسته به صفحات ترجیحی با شدت بیشینه، برای لایه (FTO) $\text{SnO}_2:\text{F}$ و $\text{ZnO}:\text{Al}$ به ترتیب $27/78\text{nm}$ و $27/49\text{nm}$ می باشد. قله های پراش با شدت بیشینه نسبی مربوط به صفحات اتمی (۰۰۲) و (۱۰۱) وابسته به لایه $\text{ZnO}:\text{Al}$ به ترتیب در زوایای $34/5^\circ$ و $36/3^\circ$ مشاهده می شود. عدم مشاهده قله پراش وابسته به اتم Al نمایانگر جایگیری مناسب اتم های آلومینیوم در ساختار بلوری ZnO می باشد. همچنین دو قله ی پراش وابسته به لایه CuO مربوط به صفحات اتمی (۰۰۲) و (۱۱۱) با شدت های قابل مقایسه با یکدیگر، واقع در زوایای $35/6^\circ$ و $38/8^\circ$ مشاهده می گردد. این طیف نشانگر شکل گیری لایه های ناهمگون CuO/ZnO و در نتیجه امکان تشکیل پیوندگاه در محل اتصال آنها می باشد.

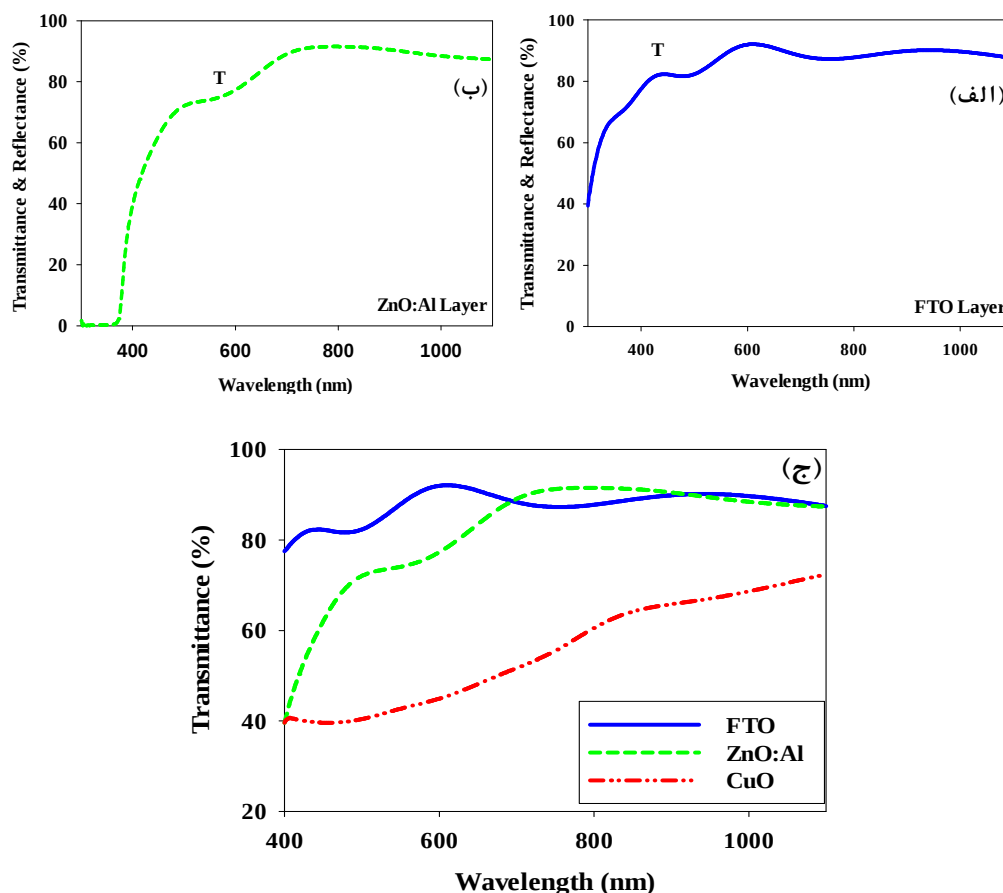


شکل ۴-۴- طیف XRD ساختار ناهمگون $\text{CuO}/\text{ZnO}:\text{Al}$

۴-۵-۳- خواص اپتیکی پیوندگاه

شکل ۴-۴ (الف) طیف عبور اپتیکی لایه FTO، شکل ۴-۴ (ب) طیف عبور اپتیکی لایه $\text{ZnO}:\text{Al}$ و شکل ۴-۴ (ج) طیف عبور اپتیکی هر یک از لایه های ساختار را به صورت جداگانه نشان

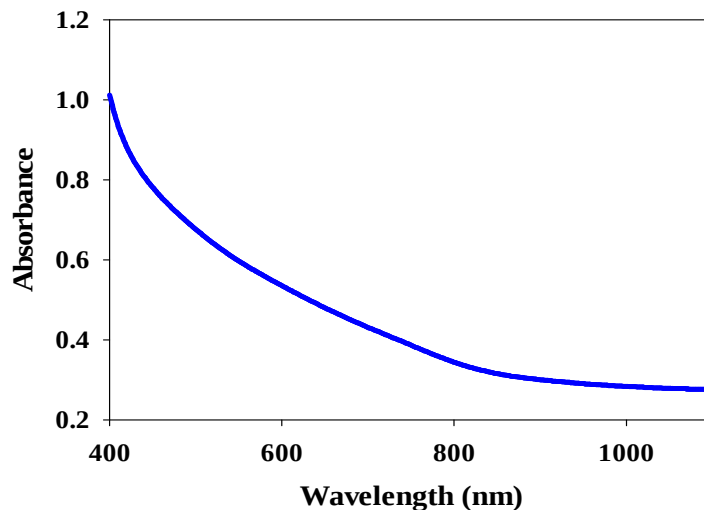
می دهد. لازم به ذکر آنکه برای این منظور، پس از اندازه گیری طیف عبور لایه FTO دستگاه نسبت به لایه FTO کالیبره شده و میزان عبور لایه ZnO:Al اندازه گیری شده است. در مرحله آخر دستگاه طیف سنج نوری نسبت به لایه ZnO:Al کالیبره شده و طیف عبور لایه CuO اندازه گیری شده است. لایه FTO با میانگین عبور ۸۰٪ در محدوده نور مرئی (شکل ۴-۴۳ (الف)) به عنوان لایه رسانای شفاف و به منظور جمع آوری بارهای انتقالی از لایه ZnO عمل می کند. همچنین لایه ZnO:Al با میانگین عبوری در حدود ۷۵٪ در ناحیه مرئی (شکل ۴-۴۳ (ب)) به عنوان لایه نوع n در این پیوندگاه نقش دارد. سرانجام لایه CuO با پایین ترین میزان عبور در ناحیه مرئی (در حدود ۴۰ درصد) (شکل ۴-۴۳ (ج)) می تواند به عنوان لایه جاذب فوتون های نوری عمل نماید.



شکل ۴-۴۳- (الف) طیف عبور لایه FTO، (ب) طیف عبور لایه ZnO:Al و (ج) طیف عبور لایه های سازنده ی

پیوندگاه ناهمگون

در شکل ۴-۴ نمودار مقدار جذب کلی مجموعه لایه‌ها در بازه طول موجی Vis-IR نمایش داده شده است. مشاهده می‌شود که مقدار جذب لایه در طول موج‌های کوچک‌تر از ۸۰۰ nm رو به فزونی گذارده و با کاهش طول موج این روند ادامه یافته است. این امر نشان دهنده‌ی جذب مناسب ساختار در محدوده‌ی نور مرئی (۴۰۰-۷۰۰ nm) بوده و با توجه به شفاف بودن لایه FTO و ZnO، لایه CuO می‌تواند به عنوان لایه جاذب نور مرئی به خوبی عمل نماید. در نتیجه می‌توان از ساختار ایجاد شده جهت استفاده در محدوده‌ی تابش نور مرئی بهره‌برداری نمود.



شکل ۴-۴- نمودار جذب کلی ساختار پیوندگای CuO/ZnO

بنا بر گزارشات منتشر شده لایه های ZnO و CuO به عنوان نیمرساناهایی با گذار مجاز مستقیم بین نواری عمل می‌کنند [۱ و ۱۸]. در طی این گذارها، ضریب جذب α به عنوان تابعی از انرژی فوتون فرودی عمل می‌کند [۳۶]:

$$\alpha h\nu = [C(E - E_g)]^{1/2} \Leftrightarrow (\alpha h\nu)^2 = C(E - E_g) \quad (1-4)$$

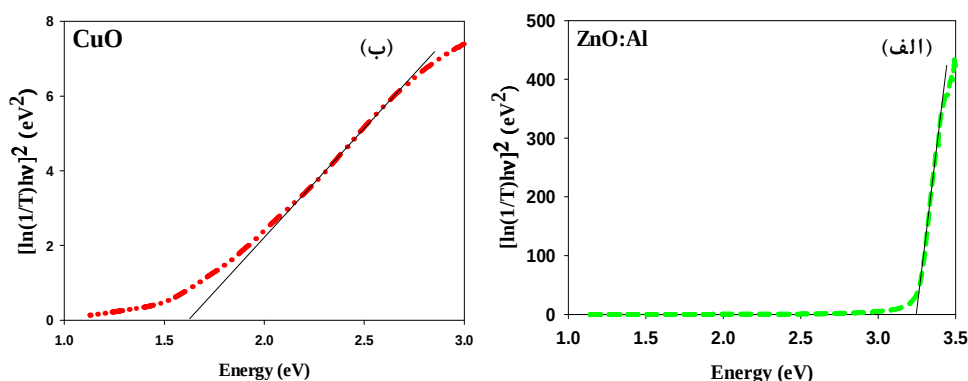
که در آن E_g گاف نواری اپتیکی و C یک ثابت است. از طرفی با توجه به قاعده لمبرت این کمیت را می‌توان از عبارت زیر بدست آورد:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (۲-۴)$$

که در آن d ضخامت لایه است. با توجه به معادله (۱-۴) می توان نوشت:

$$\left[\ln \left(\frac{1}{T} \right) \times h\nu \right]^2 = d^2 C (E - E_g) \quad (۳-۴)$$

که نشانگر یک وابستگی خطی بین انرژی فوتون فرودی (E) و مربع $\ln \left(\frac{1}{T} \right) \times h\nu$ است. با استفاده از این عبارت می توان از طریق برون یابی داده ها در گستره خطی در ناحیه انرژی بالا بزرگی گاف نواری اپتیکی نمونه را تعیین نمود. در شکل ۴-۴۵ حاصل انجام این عملیات برای لایه های ZnO:Al و CuO نشان داده شده است. نتایج حاکی از گاف نواری اپتیکی ۳/۲۵ eV برای لایه ZnO و ۱/۶۳ eV برای لایه CuO می باشد که در توافق با مقادیر گزارش شده برای گاف نواری این لایه ها می باشد [۱ و ۱۸].

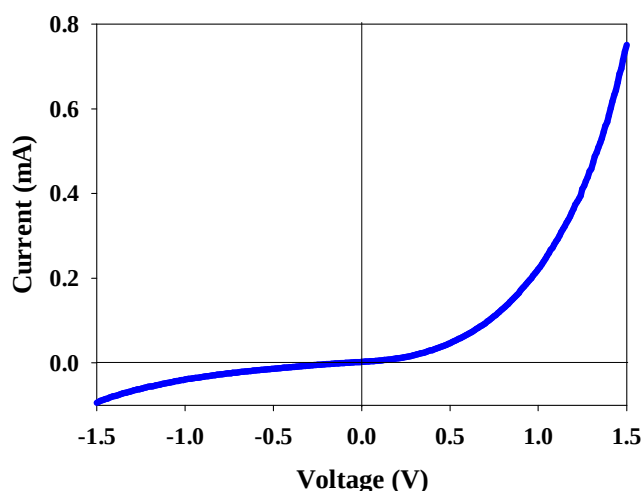


شکل ۴-۴۵- نتایج عملیات جهت تعیین گاف نواری (الف) لایه ZnO:Al و (ب) لایه CuO

۴-۵-۴- خواص الکتریکی و فوتورسانایی پیوندگاه

به منظور بررسی خواص الکتریکی پیوندگاه ناهمگون، مشخصه یابی جریان - ولتاژ در بازه ی ولتاژ اعمالی مستقیم ۱/۵V تا -۱/۵V، در دمای اتاق و در شرایط تاریکی انجام پذیرفت. نمودار حاصل از

مشخصه یابی در شکل ۴-۴۶ نمایش داده شده است. منحنی I - V نمونه به وضوح نشان دهنده ی رفتار غیر خطی و نامتقارن پیوند گاه نسبت به ولتاژ اعمالی می باشد. این رفتار پیوندگاه ناهمگون نمایانگر خصوصیت یکسوسازی پیوندگاه در اثر بایاس مستقیم و معکوس آن می باشد. با توجه به مقادیر اندازه گیری شده، ولتاژ یکسوساز (V_{TO}) در حدود 0.25 V می باشد.



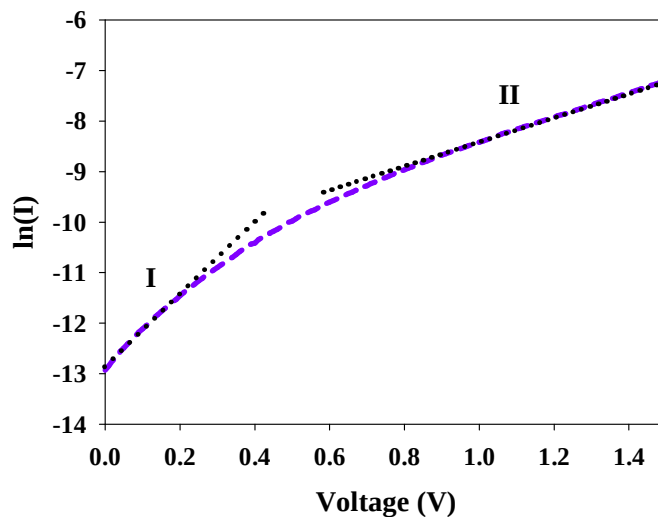
شکل ۴-۴۶- منحنی تغییرات I - V ساختار پیوندگاهی CuO/ZnO

چنانچه در بخش (۲-۶) آمده است معادله کلی جریان برای دیود واقعی در شرایط $V > 3kT/q$ به صورت زیر است [۱۸]:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \quad (4-4)$$

که در آن q بار، I_0 جریان معکوس اشباع، V ولتاژ اعمالی، n ضریب ایده آلی، k ثابت بولتزمن و T دما می باشد. با ترسیم نمودار $\ln(I)$ بر حسب ولتاژ برای ناحیه بایاس مستقیم پیوندگاه، می توان ضریب ایده آلی دیود (n) و با امتداد ناحیه خطی به $V=0$ ، جریان اشباع معکوس (I_0) را تعیین نمود. منحنی تغییرات $\ln(I)$ بر حسب ولتاژ مثبت اعمالی در شکل ۴-۴۷ ارائه شده است. جریان مستقیم می تواند به دو ناحیه طبقه بندی شود. رفتار ناحیه ولتاژهای بالا تحت تأثیر مقاومت سری در قطعه بوده [۱۸]

و ناحیه ولتاژهای پایین بازه ای است که رفتار آن توسط معادله ی (۴-۴) توصیف می‌شود.



شکل ۴-۴۷- منحنی تغییرات $\ln(I)$ بر حسب ولتاژ در بایاس مستقیم در شرایط تاریکی.

در جدول ۴-۱۳ نتایج حاصل از مقادیر وابسته به خواص یکسوسازی پیوندگاه ارائه شده است. با توجه به بزرگتر بودن ضریب ایده آلی n این دیود نسبت به حالت ایده آل ($n=1$) انتظار می‌رود که سازوکار ترابرد جریان مستقیم در این قطعه از مدل تونل زنی چند مرحله ای تبعیت نماید [۱۸].

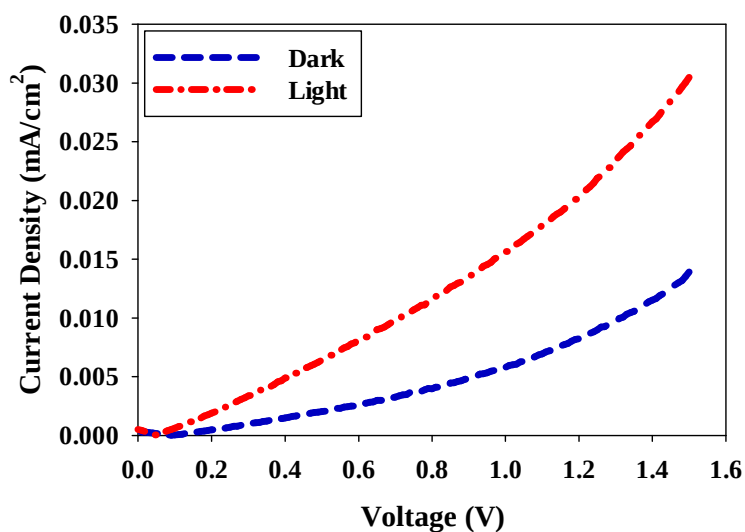
جدول ۴-۱۳- مقادیر وابسته به خواص یکسوسازی پیوندگاه ناهمگون

n	$I_0 (\mu A)$	$V_{TO} (V)$
۵/۷۸	۲/۶۹	۰/۲۵

شکل ۴-۴۸ مشخصه چگالی جریان بر حسب ولتاژ ($J-V$) نمونه را با اعمال بایاس معکوس در دمای اتاق و در شرایط تاریکی و همچنین تحت تابش منبع نور استاندارد، از سمت شیشه، نشان می‌دهد. این داده‌ها نشانگر تاثیر پذیری پیوندگاه نسبت به نورفروشی است که بیانگر تولید جریان نوری^۱ ناشی از تولید جفت الکترون - حفره‌ها در پیوندگاه و نیز در محدوده طول پخش حامل‌های اقلیت در دو سوی آن می‌باشد، به طوری که الکترون‌ها به سمت لایه $n-ZnO$ و حفره‌ها به سمت لایه

^۱ Photo current

p-CuO حرکت کرده و باعث افزایش جریان عبوری در ولتاژهای اعمالی می شوند.



شکل ۴-۴- مشخصه J-V در حالت بایاس معکوس وابسته به پیوندگاه p-CuO/n-ZnO در شرایط تاریکی و نورتایی.

علت گزینش بایاس معکوس برای حسگری نوری قطعه آن است که در این شرایط انتظار می رود با اعمال بایاس اعمال شده پهنای ناحیه تهی در محل پیوندگاه که در آن میدان الکتریکی درونی وجود دارد افزایش یابد. این افزایش پهنای می تواند به افزایش حجم ناحیه فعال جذب فوتونها و در نتیجه به فراهم شدن فوتو حامل های بیشتر بر اثر جذب نور در محل پیوندگاه منجر شود. چنانچه پیداست در ولتاژ معکوس ۱/۵V جریان نوری در حدود ۲ برابر جریان تاریکی است.

نتیجه گیری:

در این فصل به بررسی ریخت شناسی، خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه نانوساختار اکسید مس (CuO) و پیوندگاه ناهمگون CuO/ZnO:Al تهیه شده به روش افشانه تجزیه حرارتی پرداخته شده است.

الف- بررسی اثر دمای زیر لایه بر روی خواص فیزیکی لایه های نانوساختار اکسید

مس (CuO)

لایه های نانوساختار با فاز خالص اکسید مس (CuO) توسط پیش ماده اولیه استات مس در بازه دمایی 250°C - 450°C تهیه گردید. تصاویر FESEM نشان دهنده وابستگی مورفولوژی سطح نمونه ها به تغییرات دمای زیرلایه بوده و طیف XRD لایه ها حاکی از رشد بسببوری در راستا های (۰۰۲) و (۱۱۱) می باشد. تحلیل داده ها بیانگر بهینگی ابعاد بلورک ها و نیز تراکم نقایص بلوری در دمای زیرلایه به ازای 400°C می باشد. لایه ها همگی در ناحیه نور مرئی از عبور اپتیکی پایینی برخوردار بوده و دارای گاف نواری اپتیکی در بازه $1/97-2/20\text{ eV}$ هستند به طوری که نمونه تهیه شده در دمای 400°C دارای کمترین گاف نواری نسبت با سایر نمونه هاست. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که تغییرات گاف نواری در این نمونه ها توسط ابعاد بلورک ها تحت تاثیر وقوع اثر محدودیت کوانتومی کنترل می شود. میزان مقاومت ورقه ای و مقاومت ویژه نمونه ها با افزایش دمای زیر لایه تا 400°C کاهش یافته و با بالارفتن دمای زیر لایه افزایش یافته است. این روند تغییرات با توجه به نحوه تغییرات اندازه بلورک و کاهش میکرو کرنش لایه ها می تواند در نتیجه ی بهینگی ساختار بلوری و افزایش بزرگی دانه بندی ساختار باشد.

ب- بررسی اثر آهنگ لایه نشانی بر روی خواص فیزیکی لایه های نانوساختار اکسید

مس (CuO)

لایه های نانوساختار اکسید مس (CuO) با آهنگ های مختلف لایه نشانی ($1/6$ ، $2/3$ و 5ml/min) توسط محلول پیش ماده استات مس در دمای بهینه 400°C تهیه گردید. تصاویر FESEM نشان دهنده وابستگی ریخت شناسی سطح به آهنگ لایه نشانی بوده و با بالا رفتن آهنگ لایه نشانی تخلخل سطح کاهش می یابد. طیف XRD لایه ها حاکی از رشد بسلوری در راستا های (002) و (111) می باشد. تحلیل داده ها بیانگر بهینگی ابعاد بلورک ها و نیز تراکم نقایص بلوری با بالا رفتن آهنگ لایه نشانی می باشد. لایه ها همگی در ناحیه نور مرئی از عبور اپتیکی پایینی برخوردار بوده و دارای گاف نواری اپتیکی در بازه $1/95-2/09\text{ eV}$ هستند به طوری که نمونه تهیه شده با آهنگ بالاتر (5 ml/min) دارای گاف نواری کوچکتری نسبت با سایر نمونه هاست. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که تغییرات گاف نواری در این نمونه ها توسط ابعاد بلورک ها تحت تاثیر وقوع اثر محدودیت کوانتومی کنترل می شود. میزان مقاومت ورقه ای و مقاومت ویژه نمونه ها با افزایش آهنگ لایه نشانی کاهش یافته است. این روند تغییرات با توجه به نحوه تغییرات اندازه بلورک و کاهش میکرو کرنش لایه ها می تواند در نتیجه ی بهینگی ساختار بلوری، افزایش بزرگی دانه بندی و تغییر ریخت شناسی سطح ساختار باشد. با توجه به نتایج حاصل از بررسی اثر ترموالکتریک مشخص شد که لایه ها دارای رسانندگی نوع P می باشند.

ج- بررسی اثر غلظت محلول پیش ماده بر روی خواص فیزیکی لایه های نانوساختار

اکسید مس (CuO)

لایه های نانوساختار اکسید مس (CuO) با غلظت های متفاوت ($0/05$ ، $0/10$ و $0/15\text{M}$) توسط محلول پیش ماده استات مس در دمای بهینه 400°C با آهنگ لایه نشانی $2/3\text{ ml/min}$ تهیه گردید.

تصاویر FESEM نشان دهنده وابستگی ریخت شناسی سطح به غلظت محلول پیش ماده بوده و با بالا رفتن غلظت ساختار سطح تغییر می یابد. طیف XRD لایه ها حاکی از رشد بسبلوری در راستا های (۰۰۲) و (۱۱۱) می باشد. تحلیل داده ها بیانگر بهینگی ابعاد بلورک ها و نیز تراکم نقایص بلوری با بالا رفتن غلظت محلول پیش ماده می باشد. لایه ها همگی در ناحیه نور مرئی از عبور اپتیکی پایینی برخوردار بوده و دارای گاف نواری اپتیکی در بازه $1.91 - 2.09 \text{ eV}$ هستند به طوری که نمونه لایه نشانی شده با بالاترین غلظت محلول دارای کمترین گاف نواری نسبت با سایر نمونه هاست. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که تغییرات گاف نواری در این نمونه ها توسط ابعاد بلورک ها تحت تاثیر وقوع اثر محدودیت کوانتومی کنترل می شود. میزان مقاومت ورقه ای و مقاومت ویژه نمونه ها با افزایش غلظت ابتدا کاهش یافته و برای نمونه با بالاترین غلظت محلول (0.15 M) دچار افزایش شده است. می توان این افزایش مقاومت را با پر شدن تهیجاهای وابسته به اتم مس در اثر افزایش غلظت محلول همبسته دانست. با توجه به نتایج حاصل از بررسی اثر ترموالکتریک مشخص شد که لایه ها نیمرسانایی از نوع P می باشند.

د- ساختار پیوندگاهی CuO/ZnO:Al

پیوندگاه ناهمگون CuO/ZnO:Al بر روی زیر لایه رسانای شفاف FTO به روش افشانه تجزیه حرارتی تهیه گردید. طیف XRD نمونه حاکی از رشد لایه ساختار بسبلوری ششگوشی ZnO و مونوکلینیک CuO می باشد. تحلیل طیف عبور اپتیکی لایه های تشکیل دهنده پیوندگاه حاکی از گاف نواری 3.25 eV برای لایه ZnO و 1.63 eV برای لایه CuO است. بررسی خواص الکتریکی نمونه حاکی از خاصیت یکسوسازی پیوندگاه نسبت به ولتاژ اعمالی است. مشخصه چگالی جریان بر حسب ولتاژ معکوس (J-V) قطعه تحت تابش نور نشان دهنده واکنش پیوندگاه به تابش و تولید جریان نوری است. در این قطعه در ولتاژ معکوس 1.5 V جریان نوری در حدود ۲ برابر جریان تاریکی است.

پیشنهادهای و کارهای آینده:

- ۱- تحقیق بر روی سایر عوامل تاثیر گذار بر روی ساخت و خواص فیزیکی لایه های نانوساختار اکسید مس از قبیل دماهای بالاتر، حجم های محلول اسپری مختلف، انواع زیرلایه، بازپخت و غیره
- ۲- بررسی امکان آرایش لایه های اکسید مس و تأثیر آن بر روی بهبود خواص فیزیکی لایه ها به خصوص خواص الکتریکی
- ۳- تحقیق در جهت به کارگیری لایه ها نانوساختار به عنوان حسگر گازهای مختلف با توجه به مناسب بودن ساختارهای متخلخل ایجاد شده
- ۴- بررسی بیشتر در زمینه خواص پیوندگاهی فلز- نیم رسانای لایه های تهیه شده
- ۵- تحقیق در جهت بهبود کیفیت ساختار پیوندگاهی CuO/ZnO و استفاده از آن در سلول های خورشیدی
- ۶- بررسی امکان استفاده از ساختار پیوندگاهی CuO/ZnO در زمینه حسگرهای گازی
- ۷- ساخت ساختار پیوندگاهی CuO با دیگر لایه های نوع n

مراجع:

- [1] J. Y. Park, T. H. Kwon, S. W. Koh and Y. C. Kang , (2011), “Annealing Temperature Dependence on the Physicochemical Properties of Copper Oxide Thin Films”, *Bull. Korean Chem. Soc*, 32, 1331-1335
- [2] Yong Kwon Jeong, Gyeong Man Choi, (1996), “Nonstoichiometry and electrical conduction of CuO”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57, 81-84
- [3] DIWAKAR CHAUHAN, V R SATSANGI, SAHAB DASS and ROHIT SHRIVASTAV, (2006), “Preparation and characterization of nanostructured CuO thin films for photoelectrochemical splitting of water”, *Bull. Mater. Sci.*, 29, 709-716
- [4] <http://mysam.net/wiki/index.php/>
- [5] Ezenwa I.A., (2012), “Optical Analysis of Chemical bath Fabricated CuO Thin Films”, *Research Journal of Recent Sciences*, 1, 46-50
- [6] [file:///de.wikipedia.org/wiki/Kupfer\(II\)-oxid](file:///de.wikipedia.org/wiki/Kupfer(II)-oxid)
- [7] Edward D.Palik, (1991), “Handbook of Optical Constants of Solids II”, Academic Press, pp. 875-878
- [8] A.A. Ogwu, T.H. Darma, E. Bouquerel, (2007), “Electrical resistivity of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering”, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 24, 172-177.
- [9] Lidia Armelao, Davide Barreca, Manuel Bertapelle, Gregorio Bottaro, Cinzia Sada, Eugenio Tondello, (2003), “A sol–gel approach to nanophasic copper oxide thin films”, *Thin Solid Films*, 442, 48–52
- [10] Nguyen Duc Hoa, Sea Yong An, Nguyen Quoc Dung, Nguyen Van Quy, Dojin Kim, (2010), “Synthesis of p-type semiconducting cupric oxide thin films and their application to hydrogen detection”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 146, 239–244
- [11] David Arana-Chavez, Edward Toumayan, Federico Lora, Christopher McCaslin, and Raymond A. Adomaitis, (2010) “Modeling the Transport and Reaction Mechanisms of Copper Oxide CVD”, *Chem. Vap. Deposition*, 16, 336–345
- [12] Tsuyoshi Kosugi, and Shoji Kaneko, (1998), "Novel Spray-Pyrolysis Deposition of Cuprous Oxide Thin Films", *J. Am. Ceram. Soc.* 81, 3117–3124
- [13] Hiroki Kidowaki, Takeo Oku, Tsuyoshi Akiyama, Atsushi Suzuki Balachandran Jeyadevan & Jhon Cuya, (2012), “Fabrication and Characterization of CuO-based Solar

Cells”, *Journal of Materials Science Research*, 1, 138-143

[14] S. Steinhauer, E. Brunet, T. Maier, G. C. Mutinati, A. Köck, O. Freudenberg, (2012) “Gas Sensing Properties of Novel CuO Nanowire Devices”, The 14th International Meeting on Chemical Sensors, 713-716

[15] AIXIA GU, GUANGFENG WANG, XIAOJUN ZHANG and BIN FANG, (2010), “Synthesis of CuO nanoflower and its application as a H₂O₂ sensor”, *Bull. Mater. Sci.*, 33, 17-20

[16] Iqbal Singh, R.K. Bedi, (2011), “Studies and correlation among the structural, electrical and gas response properties of aerosol spray deposited self assembled nanocrystalline CuO”, *Applied Surface Science*, 257, 7592–7599

[17] Julian Morales, Luis Sanchez, Francisco Martin, Jose R. Ramos-Barrado, Miguel Sanchez, (2004), “Nanostructured CuO thin film electrodes prepared by spray pyrolysis: a simple method for enhancing the electrochemical performance of CuO in lithium cells”, *Electrochimica Acta*, 49, 4589–4597

[18] F. Özyurt Kus, T. Serin, N. Serin, (2009), “Current transport mechanisms of n-ZnO/p-CuO heterojunctions”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 11, 1855-1859

[19] B.M. Vermenichev, O.L. Lisitskii, M.E. Kumekov, S.E. Kumekov, E.I. Terukov, and S.Zh. Tokmoldin, (2007), “Electrical Properties of n-ZnO/P-CuO Heterostructures”, *Semiconductors*, 41, 298-302

[20] Y. Nakamura, H. Yoshioka, M. Miyayama, H. Yanagida, T. Tsurutani, Y. Nakamura, (1990), “Selective CO Gas Sensing Mechanism with CuO/ZnO Heterocontact”, *Journal of The Electrochemical Society*, 137, 940-943

[21] H. Kidowaki, T. Oku, T. Akiyama, (2012), “FABRICATION AND EVALUATION OF CuO/ZnO HETEROSTRUCTURES FOR PHOTOELECTRIC CONVERSION”, *IJRRAS*, 13, 67-72

[22] N. YILDIRIM, T. SERIN, N. SERIN, (2010), “Investigation of a p-CuO/n-TiO₂ thin film heterojunction fabricated by the sol-gel process”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 12, 1153 - 1156

[23] 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, 1004-1011

- [24] Varadharaja Perumal Srinivasa, Durgajananji Sivalingam, Jeyaprakash Beri Gopalakrishnan and John Bosco Balaguru Rayappan, (2012) “Nanostructured Copper Oxide Thin Film for Ethanol Vapor Sensing”, *Journal of Applied Sciences*, 12, 1656-1660.
- [25] A. SENTHIL KUMAR, K. PERUMAL, P. THIRUNAVUKKARASU, (2010), “Structural and optical properties of chemically sprayed CuO thin films”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications*, 4, 831 - 833
- [26] T. P RADEEP, (2007), “*NANO: The Essentials*”, Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, pp.31
- [27] http://electronmicroscopy.org/FE_Form_Function.htm
- [28] http://electronmicroscopy.org/images/FE_3D_Front.png
- [29] Manijeh Razeghi, (2009), “*Fundamentals of Solid State Engineering, 3rd Edition*”, Springer Science + Business Media, pp.644-646
- [30] E. G. Birgin, I. Chambouleyron, and J. M. Martínez, (1999) “Estimation of optical constants of thin films using unconstrained optimization”, *Journal of Computational Physics*, 151, 862-880
- [31] Mark Fox, (2001), “*Optical Properties of Solids*”, Oxford University Press, pp.1-22
- [32] N.F. Habubi, S.F. Oboudi, S.S. Chiad, (2012), “Study of Some Optical Properties of Mixed SnO₂ - CuO Thin Films”, *Journal of Nano And Electronic Physics*, 4, 04008-1-4
- [33] Jerald G. Graeme, (1996), “*Photodiode Amplifiers*”, McGraw-Hill, pp.1-3
- [34] Gian-Franco Dalla Betta, (2011), “*Advances in Photodiodes*”, InTech, 4-6
- [35] N. F. Mott and H. Jones, (1958), “*The Theory of the Properties of Metals and Alloys*”, Dover Publications
- [36] Yu Wang, Idalia Ramos, Jorge J. Santiago-Avilés, (2007), “Optical bandgap and photoconductance of electrospun tin oxide nanofibers”, *Journal of Applied Phys.*, 102, 093517-1 - 093517-5.

Abstract:

In this experimental research work we have studied morphological, structural, optical and electrical properties of nanostructured thin layers of pure copper oxide (CuO) and CuO/ZnO:Al heterojunction structure grown by spray pyrolysis method. For physical characterization of samples we have used field emission scanning electron microscope (FESEM), X-ray Diffraction (XRD), UV-Vis spectroscopy, current-voltage measurement and Seebeck effect experiment.

In fabrication of nanostructured CuO layers produced by copper acetate mono hydrate precursor various parameters were investigated. These parameters are including: the substrate temperatures (250, 300, 350, 400 and 450 °C), spray rate (1.6, 2.3 and 5 ml/min) and precursor concentration (0.05, 0.10 and 0.15 M). In the last section we studied the electrical and optoelectrical properties of CuO/ZnO:Al heterostructure fabricated on transparent conductive layer of FTO.

Keywords: Copper Oxide, nanostructure, spray pyrolysis, CuO/ZnO:Al heterostructure, rectification, light detection.



Shahrood University of Technology

Faculty of physics

**An investigation on physical properties of CuO
nanostructures and their corresponding hetero - junction**

Mehdi Torabi Goodarzi

Supervisor:

Dr. Hosein Eshghi

February-2014