

به نام خداوند بخشنده مهربان



دانشکده فیزیک

گرایش فیزیک حالت جامد
پایان نامه کارشناسی ارشد

سنتز و بررسی خواص اپتیکی نانوساختارهای اکسید قلع و اکسید روی

دانشجو:

زهرا محمدیان رسنانی

استاد راهنما:

دکتر حمید هراتی زاده

پایان نامه جهت اخذ درجه‌ی کارشناسی ارشد

بهمن ۹۳

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم؛ به شکرانه‌ی گرمای وجودشان

و به پاس زحمات بی دریغشان

و همسر مهربانم

که صبوری و مهرش تکیه‌گاه من است

تشکر و قدردانی

نخست، حمد و سپاس خدای را که به من سعادت گذر از مرحله ای دیگر از دوران آموختن و توفیق کسب دانش و معرفت عطا فرمود. پروردگارا؛ آنچه داده ای بیش از شایستگی من است گرچه در خور بخشندگی توست؛

تشکر و سپاس از پدر و مادر عزیزم که هر چه هستم از آن هاست؛ بردستان مهر با نشان بوسه زده و قدردان حضور و حمایت خانواده ام در تمامی مراحل زندگانی ام هستم. از همدلی و همراهی صمیمانه همسر م که پیمودن این راه را بر من آسان نمود نیز سپاسگزارم.

از استاد گرانقدرم، جناب آقای دکتر حمید هراتی زاده به پاس راهنمایی ها، حمایت ها و محبت های بی دریغشان کمال تشکر را دارم، بی شک بدون حضور و حمایت ایشان گذر از این راه ممکن نبود.

از تمامی دوستان مهریام به ویژه فاطمه و ملیحه عزیز که در این مدت هریک به نوعی من را همراهی کرده و همچون خواهران و برادرانم، دست مهریانی و یاری را از من دریغ نکردند سپاسگزارم و از خداوند متعال خوشبختی و موفقیت را در تمامی مراحل زندگی برایشان خواستارم.

و در پایان، از همه عزیزانی که به نحوی در انجام و پیشرفت این تحقیق نقش بسزایی داشته و ذکر نام آن هادر اینجا مقدور نبوده، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

چکیده

امروزه نانوساختارهای نیمرسانا به دلیل خواص منحصر به فردی که از خود نشان می‌دهند موضوع بسیاری از تحقیقات هستند. در این میان نانوساختارهای اکسید قلع و اکسید روی به دلیل پتانسیل کاربردی بالا و خواص منحصر به فردی که از خود نشان می‌دهند در زمینه‌های مختلفی از جمله قطعات اپتو الکترونیکی کاربرد فراوان دارند. در این پایان نامه سنتز نانوساختارهای اکسید روی و اکسید قلع به روش چگالش از فاز بخار شیمیایی و توسط یک کوره الکتریکی تیوبی با موفقیت انجام شد. با تغییر در عوامل موثر بر رشد مانند دمای چشمه، دمای زیرلایه، مکانیسم رشد و شار اکسیژن ساختارهایی با مورفولوژی‌های گوناگون و خواص ساختاری متفاوت رشد داده شد و تاثیر این عوامل بر فرآیند رشد نانوساختارها بررسی شد. نتایج سنتز نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش پرتو X (XRD) مطالعه شد. این نتایج نشان داد که با تغییر در شرایط رشد نمونه‌ها نانوساختارهای متفاوتی رشد می‌یابند. تاثیر شرایط رشد بر خواص نورگسیلی نمونه‌ها توسط طیف‌سنجی فوتولومینسانس (PL) در دمای اتاق و با استفاده از طول موج تحریکی ۳۲۵ nm برای نمونه‌های اکسید روی و ۲۷۰ nm برای نمونه‌های اکسید قلع مطالعه شد. نتایج، یک گسیل UV و گسیلی پهن در ناحیه مرئی را برای نمونه‌های اکسید روی و اکسید قلع نشان می‌دهد. گسیل UV به گذار لبه نواری و گسیل مرئی به ناکاملی‌های شبکه بلوری، از جمله تهی‌جاها، اکسیژن، روی و قلع نسبت داده شد. مشاهده شد که با کاهش قطر نانوساختارها و افزایش نسبت سطح به حجم، ناکاملی‌های بلوری در سطح افزایش یافته و به مراتب شدت گسیل مرئی نیز افزایش می‌یابد. به منظور بررسی بیشتر خواص نورگسیلی و بهینه سازی گسیل اپتیکی نمونه‌ها، نمونه‌ها در شرایط متفاوتی بازپخت داده شدند. حذف گسیل مرئی برای نانوساختارهای اکسید روی بعد از بازپخت در اتمسفر بخار روی مشاهده شد.

کلمات کلیدی: اکسید روی، اکسید قلع، نانوساختار، چگالش از فاز بخار، فوتولومینسانس

مقالات مستخرج از پایان نامه

1. Z. Mohammadiana Rasnani, H. Haratizadeha, M. Najafia, "Investigation of Structural and Optical Properties of Zinc Oxide Nanostructure Grown by Chemical Vapor Deposition", 5th International Congress on Nanoscience & Nanotechnology, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, October 22-24, 2014
2. Z. Mohammadiana Rasnani, H. Haratizadeha, "Structural and Photoluminescence Study of SnO₂ Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis", 17th Iranian Physical Chemistry conference, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran, October 21-23, 2014

فهرست مطالب

عنوان.....صفحه

فصل اول: مقدمه‌ای بر نیمرساناها و فرآیندهای اپتیکی

۱-۱ مقدمه.....	۲
۲-۱ نیمرساناها.....	۲
۳-۱ فرآیندهای بازترکیب در نیمرسانا.....	۵
۴-۱ انواع بازترکیب‌های نوری در نیمرسانا.....	۶
۴-۱-۱ گذار نوار به نوار.....	۶
۴-۱-۲ بازترکیب اکسیتون آزاد.....	۶
۴-۱-۳ بازترکیب اکسیتون‌های جایگزیده.....	۷
۴-۱-۴ بازترکیب اکسیتون‌های مقید.....	۷
۴-۱-۵ بازترکیب الکترون (حفره) آزاد با حفره (الکترون) مقید شده.....	۸
۴-۱-۶ بازترکیب الکترون‌های مقید به اتم‌های دهنده با حفره‌های مقید به اتم‌های پذیرنده.....	۸
۵-۱ نقص‌های نقطه‌ای ذاتی.....	۹
۵-۱-۱ تهی‌جای.....	۹
۵-۱-۲ میان شبکه‌ای.....	۹
۵-۱-۳ نابجایی.....	۱۰
۶-۱ نانوساختارهای نیمرسانا.....	۱۰
۶-۱-۱ نانوساختارهای صفر بعدی.....	۱۲
۶-۱-۲ نانوساختارهای یک بعدی.....	۱۲
۶-۱-۳ نانوساختارهای دو بعدی.....	۱۳

فصل دوم: آشنایی با نانوساختارهای اکسید قلع و اکسید روی (روش‌های رشد و مشخصه‌یابی)

۱-۲	مقدمه	۱۶
۲-۲	آشنایی با اکسید روی و نانوساختارهای آن	۱۶
۱-۲-۲	نانوساختارهای اکسید روی	۱۸
۳-۲	آشنایی با اکسید قلع و نانوساختارهای آن	۱۸
۱-۳-۲	نانوساختارهای اکسید قلع	۱۹
۴-۲	رشد نانوساختارها از فاز بخار	۲۰
۱-۴-۲	رشد از فاز بخار فیزیکی	۲۱
۲-۴-۲	رشد از فاز بخار شیمیایی	۲۳
۱-۲-۴-۲	رسوب‌دهی از فاز بخار شیمیایی حرارتی (Thermal CVD)	۲۳
۲-۲-۴-۲	رسوب‌دهی شیمیایی بخار آلی فلزی (MOCVD)	۲۴
۳-۲-۴-۲	رسوب‌دهی شیمیایی بخار پلاسما (PECVD)	۲۵
۵-۲	روش‌های مشخصه‌یابی نانوساختارها	۲۶
۱-۵-۲	میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)	۲۶
۲-۵-۲	پراش پرتو ایکس (XRD)	۲۸
۳-۵-۲	طیف سنجی فوتولومینسانس (PL)	۳۰

فصل سوم: نتایج حاصل از رشد نانوساختارهای اکسید روی و اکسید قلع به روش چگالش از فاز بخار شیمیایی

۱-۳	مقدمه	۳۶
۲-۳	سنتز نانوساختارها به کمک کوره الکتریکی تیوبی	۳۶
۳-۳	رشد توسط فرآیند جامد-مایع-بخار (VLS) و جامد-بخار (VS)	۳۹

۴-۳ پارامترهای موثر بر مورفولوژی نانوساختارهای تهیه شده به روش چگالش بخار شیمیایی.....	۴۱
۴-۳-۱ اثر دمای رشد.....	۴۱
۴-۳-۲ اثر دما و مکان زیرلایه.....	۴۳
۴-۳-۳ بررسی اثر تغییر نسبت گاز واکنش گر به گاز حامل.....	۴۵
۴-۳-۵ روش آماده سازی نمونه‌ها.....	۴۷
۴-۳-۶ بررسی اثر شرایط رشد بر روی مورفولوژی و خواص ساختاری نمونه‌های اکسید روی سنتز شده در این پروژه.....	۴۸
۴-۳-۶-۱ اثر دمای چشمه بر روی نمونه‌های اکسید روی.....	۴۹
۴-۳-۶-۲ اثر دما و مکان زیرلایه بر روی نمونه‌های اکسید روی.....	۵۴
۴-۳-۶-۳ بررسی فرآیند رشد و اثر تغییر شار اکسیژن.....	۵۹
۴-۳-۷ بررسی اثر شرایط رشد بر روی مورفولوژی و خواص ساختاری نمونه‌های اکسید قلع.....	۶۳

فصل چهارم: نتایج حاصل از مطالعه‌ی خواص اپتیکی نانوساختارهای اکسیدروی و اکسیدقلع

۴-۱ مقدمه.....	۷۲
۴-۲ خواص نورگسیلی اکسید روی.....	۷۲
۴-۲-۱ گسیل لبه‌نواری (NBE).....	۷۴
۴-۲-۲ گسیل از مراکز نقص‌ها.....	۷۶
۴-۳ خواص نورگسیلی اکسید قلع.....	۸۱
۴-۴ نتایج به دست آمده از طیف فوتولومینسانس نمونه‌های اکسید روی.....	۸۵
۴-۴-۱ تاثیر عملیات حرارتی بر نمونه‌های اکسید روی.....	۹۶
۴-۵ نتایج حاصل از طیف فوتولومینسانس اکسید قلع.....	۹۹

۴-۵-۱ اثر عملیات حرارتی بر طیف فوتولومینسانس اکسید قلع.....۱۰۲

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: ساختار نواری نیمرسانا در صفر مطلق..... ۳
- شکل ۲-۱: ساختار نواری انرژی در نیمرسانا، (الف) گاف نواری مستقیم و (ب) گاف نواری غیرمستقیم..... ۴
- شکل ۳-۱: فرآیندهای بازترکیب، (الف) نوری، با گسیل فوتون همراه است (ب) غیر نوری، ارتعاشات شبکه را به همراه دارد..... ۵
- شکل ۴-۱: تصویر شماتیک از انواع بازترکیب‌ها، (a) گذار نوار به نوار، (b) اکسیتون آزاد، (c) اکسیتونهای مقید، (d) الکترون (حفره) آزاد با حفره (الکترون) مقید، (e) الکترون و حفره مقید به اتم‌های ناخالصی با یکدیگر..... ۶
- شکل ۵-۱: جایگزیدگی اکسیتون‌ها در افت و خیزهای پتانسیل..... ۷
- شکل ۶-۱: انواع گوناگون نقص‌های نقطه‌ای. (الف) تهی‌جای، (ب) میان‌شبکه‌ای، (ج) نابجایی..... ۱۰
- شکل ۷-۱: نمودار چگالی حالت‌های نیمرساناها در چهار وضعیت حجیم، دو بعدی، یک بعدی و صفر بعدی ۱۱
- شکل ۸-۱: تصاویر SEM از نانوساختار یک بعدی گوناگون که توسط گروه‌های تحقیقاتی مختلف رشد داده شده‌اند. (الف) نانوسیم‌ها، (ب) نانومیل‌ها، (ج) نانولوله‌ها، (د) نانوتسمه‌ها، (و) نانوربان‌ها، (ی) نانوساختارهای مرتبه‌ای..... ۱۲
- شکل ۹-۱: تصویر SEM نانوسیم‌های اکسید قلع در دو بزرگنمایی متفاوت ۱۳
- شکل ۱-۲: شکل نمایشی از ساختار ورتزایت اکسید روی ۱۷
- شکل ۲-۲: تصویر SEM نانو میل‌های کروی شکل اکسید روی، رشد داده شده به روش هیدروترمال..... ۱۸
- شکل ۳-۲: ساختار بلوری تتراگونال اکسید قلع، اتم‌های کوچک‌تر اتم قلع و اتم‌های بزرگ‌تر اکسیژن هستند..... ۱۹
- شکل ۴-۲: تصاویر SEM نانوساختارهای اکسید قلع، (a) نانو سیم‌های مربعی، (b) نانوگل‌ها و نانوتوپ‌ها، (c) نانوسیم‌ها بر روی زیرلایه TCO و (d) توپی از نانوسیم‌ها..... ۲۰

- شکل ۲-۵: شماتیکی از مکانیسم کندوپاش..... ۲۲
- شکل ۲-۶: (الف) تصویر SEM نانومیله‌های اکسیدروی، رشد داده شده توسط روش کندوپاش (RF) و (ب) لایه نازک اکسید قلع توسط روش کندوپاش (DC)..... ۲۲
- شکل ۲-۷: تصویر شماتیک از یک فرآیند چگالش از فاز بخار فیزیکی..... ۲۴
- شکل ۲-۸: نانوساختارهای اکسید قلع رشد یافته در دماهای مختلف زیرلایه، (الف) ۶۰۰ (ب) ۷۰۰ (ج) ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد..... ۲۶
- شکل ۲-۹: مکانیسم‌های مختلف در اثر برخورد باریکه الکترونی به سطح نمونه در مشخصه‌یابی SEM..... ۲۸
- شکل ۲-۱۰: طرح شماتیک از شبکه بلوری و پرتوهای بازتاب شده از صفحات متوالی..... ۲۹
- شکل ۲-۱۱: تصویر شماتیک از سیستم اندازه‌گیری PL..... ۳۲
- شکل ۳-۱: تصاویر کوره الکتریکی و اجزای آن، (الف) کوره، (ب) سیستم خلا، (ج) کپسول‌ها، (د) گازشوی، (و) شار سنج‌ها..... ۳۷
- شکل ۳-۲: (الف) تصویری شماتیک از رشد نانوساختارها در روش VLS، (ب) تصاویر TEM از رشد نانوسیم‌های ژرمانیوم توسط کاتالیزور فلزی طلا..... ۳۹
- شکل ۳-۳: تصویر سمت راست، تصاویر SEM نانو ساختارهای اکسید روی سنتز شده توسط تپو و همکارانش [۲۹] در دماهای مختلف چشمه، (الف) ۹۱۰، (ب) ۸۵۰، (ج) ۷۶۵، (د) ۷۱۵ و (و) ۶۶۵ درجه سانتی‌گراد و تصویر سمت چپ، تصاویر SEM نانوساختارهای یک بعدی اکسید قلع سنتز شده به روش CVD در دماهای رشد متفاوت: (الف) ۹۰۰، (ب) ۹۷۵ و (ج) دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد..... ۴۲
- شکل ۳-۴: تصاویر SEM نانوسیم‌های اکسید روی که در دمای ۸۵۰ و در دمای زیرلایه متفاوت رشد داده شده‌اند، (a) دمای زیرلایه بالاتر و (b) دمای زیرلایه کمتر ۴۳
- شکل ۳-۵: تصاویر SEM نانوساختارهای اکسید روی رشد داده شده در دمای ۸۵۰، در فاصله (الف) ۲۰ mm، (ب) ۱۰ mm و (ج) ۵ mm از ماده منبع ۴۴
- شکل ۳-۶: تصاویر SEM نانومیله‌های اکسید روی رشد داده شده با شارهای متفاوتی از گاز اکسیژن، (الف) شار ۵۰ و (ب) شار ۱۰۰ sccm ۴۵

- شکل ۳-۷: مورفولوژی‌های گوناگون از نانوشانه‌های اکسید روی که به دلیل تغییر شار اکسیژن به دست آمده‌اند..... ۴۶
- شکل ۳-۸: تصاویر SEM نانومیله‌های اکسید روی، (الف) در انتهای فرآیند رشد فشار جزئی اکسیژن افزایش یافته و (ب) در طول فرآیند رشد، فشار جزئی اکسیژن در بازه‌های مساوی کاهش یافته است..... ۴۷
- شکل ۳-۹: تصاویر SEM نمونه‌های اکسید روی سنتز شده در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد در دو بزرگ‌نمایی متفاوت، نمونه شماره (۱)..... ۵۰
- شکل ۳-۱۰: تصاویر SEM نمونه‌های اکسید روی سنتز شده در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد در دو بزرگ‌نمایی متفاوت، نمونه شماره (۲)..... ۵۰
- شکل ۳-۱۱: تصاویر SEM نانوساختارهای اکسید روی سنتز شده در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد در دو بزرگ‌نمایی متفاوت، نمونه شماره (۳)..... ۵۱
- شکل ۳-۱۲: تصاویر SEM نانوساختارهای اکسید روی سنتز شده در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد در دو بزرگ‌نمایی متفاوت، نمونه شماره (۴)..... ۵۱
- شکل ۳-۱۳: آنالیز EDS نانوساختارهای اکسید روی، (الف) نمونه ۳ و (ب) نمونه ۴..... ۵۲
- شکل ۳-۱۴: تصویر آنالیز XRD نمونه‌های اکسید روی، (الف) نمونه ۱ و (ب) نمونه ۳..... ۵۴
- شکل ۳-۱۵: تصاویر SEM نانوساختارهای اکسید روی رشد یافته در فواصل متفاوت نسبت به چشمه، (الف) و (ب) نمونه ۵ در فاصله ۲ cm، (ج) و (د) نمونه ۶ در فاصله ۸ cm، (و) و (ی) نمونه ۷ در فاصله ۱۲ cm..... ۵۶
- شکل ۳-۱۶: تصویر آنالیز XRD نمونه ۵..... ۵۷
- شکل ۳-۱۷: آنالیز EDS نانوساختارهای اکسید روی، (الف) نمونه ۵ و (ب) نمونه ۷..... ۵۸
- شکل ۳-۱۸: تصاویر SEM نانو میله‌های اکسید روی در شرایط رشد متفاوت توسط مکانیسم VS، (الف) و (ب) نمونه ۸ در دو بزرگ‌نمایی متفاوت و (ج) نمونه ۹..... ۶۰
- شکل ۳-۱۹: تصاویر SEM نانوساختارهای اکسید روی توسط مکانیسم VLS در شرایط رشد متفاوت، (الف) نمونه ۱۰، (ب) نمونه ۱۱، (ج) و (د) نمونه ۱۲ در دو بزرگ‌نمایی متفاوت..... ۶۱
- شکل ۳-۲۰: طیف پراش پرتو X نمونه‌های اکسید روی، (الف) نمونه ۱۰ و (ب) نمونه ۱۲..... ۶۳

شکل ۳-۲۱: تصاویر SEM نانوساختارهای اکسید قلع رشد داده شده در فواصل مختلف از چشمه، (الف) نمونه ۱۳، (ب) نمونه ۱۴، (ج) و (د) نمونه ۱۵ در دو بزرگنمایی متفاوت، (و) و (ی) نمونه ۱۶ در دو بزرگنمایی متفاوت..... ۶۵

شکل ۳-۲۲: شکل تصاویر SEM نانو ساختارهای اکسید قلع، نمونه ۱۷..... ۶۶

شکل ۳-۲۳: طیف XRD نمونه ۱۶..... ۶۷

شکل ۳-۲۴: تصاویر SEM نانوساختارهای اکسید قلع، (الف) و (ب) نمونه ۱۸ و (ج) و (د) نمونه ۱۹ در دو بزرگنمایی متفاوت..... ۶۷

شکل ۳-۲۵: تصاویر SEM نانوساختارهای اکسید قلع، (الف) نمونه ۱۹ و (ب) نمونه ۲۰ و (ج) و (د) نمونه (۲۱)..... ۶۹

شکل ۳-۲۶: آنالیز XRD مربوط به نمونه (۲۱)..... ۷۰

شکل ۳-۲۷: آنالیز EDS نمونه ۲۱..... ۷۰

شکل ۴-۱: طیف فوتولومینسانس نانومیله‌های اکسید روی در دمای اتاق..... ۷۲

شکل ۴-۲: نقص‌های موجود در ساختار بلوری اکسید روی، علامت A بر پذیرنده بودن نقص و D بر دهنده بودن نقص مورد نظر دلالت دارد..... ۷۳

شکل ۴-۳: طیف PL نانوساختارهای مختلف اکسید روی در محدوده گسیل UV، (۱) نانوساختارهای پروانه‌ای، (۲) نانوسوزن‌ها، (۳) نانومیله‌ها، (۴) نانوپوسته‌ها، (۵) نانومیله‌های تراش‌دار، (۶) نانوربان‌ها/شانه‌ها..... ۷۵

شکل ۴-۴: گسیل UV برای نانوسیم‌ها با قطرهای متفاوت، یک جابه‌جایی آبی در پیک‌ها از ۳۸۱ به ۳۷۵ نانومتر با کاهش قطر نانوسیم‌ها مشاهده می‌شود..... ۷۶

شکل ۴-۵: طیف فوتولومینسانس نانوساختارهای اکسید روی در دمای اتاق، (۱) نانوساختارهای پروانه‌ای، (۲) نانوسوزن‌ها، (۳) نانومیله‌ها، (۴) نانوپوسته‌ها، (۵) نانومیله‌های تراش‌دار، (۶) نانوربان‌ها/شانه‌ها..... ۷۷

شکل ۴-۶: طیف فوتولومینسانس نانومیله‌های اکسید روی با ابعاد متفاوت..... ۷۸

شکل ۴-۷: انرژی ترازهای نقص‌های مختلف داخل گاف نواری اکسید روی..... ۸۱

شکل ۴-۸: شماتیکی از فرآیندهای تحریک و بازترکیب در اکسید قلع، دایره‌های توپر الکترون‌ها و دایره‌های توخالی حفره‌ها و فلش‌ها بازترکیب‌های نوری و غیر نوری را نمایش می‌دهند..... ۸۲

- شکل ۴-۹: طیف فوتولومینسانس نانوساختارهای اکسید روی در دمای اتاق، نمونه ۱، ۳ و ۴..... ۸۶
- شکل ۴-۱۰: نمودار فیت گوسی طیف فوتولومینسانس دو نمونه (۳) و (۴)..... ۸۸
- شکل ۴-۱۱: نمایشی از مکانیسم بازترکیب نوری در نمونه‌های ۳ و ۴..... ۸۹
- شکل ۴-۱۲: طیف فوتولومینسانس نانوساختارهای اکسید روی در دمای اتاق، نمونه ۵، ۶ و ۷..... ۹۱
- شکل ۴-۱۳: فیت گوسی طیف فوتولومینسانس نمونه (۷)..... ۹۲
- شکل ۴-۱۴: شماتیکی از مکانیسم بازترکیب در نمونه (۷)..... ۹۳
- شکل ۴-۱۵: طیف فوتولومینسانس نمونه‌های اکسید روی، نمونه‌های ۹، ۱۰ و ۱۱..... ۹۵
- شکل ۴-۱۶: طیف فوتولومینسانس نمونه (۷)، بازپخت شده در اکسیژن و بخار روی..... ۹۶
- شکل ۴-۱۷: آنالیز : آنالیز EDS نمونه ۷، (الف) بعد از بازپخت در اکسیژن و (ب) بعد از بازپخت در روی..... ۹۷
- شکل ۴-۱۸: فیت گوسی طیف فوتولومینسانس نمونه (۷)، بازپخت شده در اکسیژن..... ۹۸
- شکل ۴-۱۹: طیف فوتولومینسانس اکسید قلع در دمای اتاق، نمونه (۱۷)، (۲۰) و (۲۱)..... ۱۰۰
- شکل ۴-۲۰: نمودار فیت گوسی طیف فوتولومینسانس نمونه (۲۱)..... ۱۰۰
- شکل ۴-۲۱: شماتیکی از مکانیسم بازترکیب و گسیل نور در نمونه‌های اکسید قلع..... ۱۰۱
- شکل ۴-۲۲: طیف فوتولومینسانس نمونه (۲۰) اکسید قلع، بازپخت شده در اکسیژن..... ۱۰۲
- شکل ۴-۲۳: آنالیز EDS نمونه (۲۱) بعد از بازپخت در اکسیژن..... ۱۰۳

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۳: شرایط رشد نمونه‌های اکسید روی به منظور بررسی اثر دمای رشد..... ۴۹
- جدول ۲-۳: شرایط رشد نمونه‌های اکسید روی به منظور بررسی اثر مکان زیرلایه‌ها..... ۵۵
- جدول ۳-۳: شرایط رشد نمونه‌های اکسید روی برای بررسی اثر مکانیسم رشد و شار اکسیژن..... ۵۹
- جدول ۴-۳: شرایط رشد نمونه‌های اکسید قلع به منظور بررسی اثر مکان زیرلایه..... ۶۴
- جدول ۱-۴: انرژی محاسبه شده برای ترازهای حاصل نقص‌های ذاتی مختلف اکسید روی در مقالات مختلف..... ۸۰
- جدول ۲-۴: مشخصات و شرایط رشد نمونه‌های اکسید روی، سری A..... ۸۵
- جدول ۳-۴: مشخصات و شرایط رشد نمونه‌های اکسید روی، سری B..... ۹۰
- جدول ۴-۴: مشخصات و شرایط رشد نمونه‌های اکسید روی، سری C..... ۹۴
- جدول ۵-۴: مشخصات و شرایط رشد نمونه‌های اکسید قلع سری E..... ۹۹

فصل اول

مقدمه‌ای بر نیمرساناها و فرآیندهای اپتیکی

۱-۱ مقدمه

امروزه قطعات نیمرسانا به بخشی ضروری و جدایی ناپذیر از زندگی ما تبدیل شده‌اند. پیشرفت‌های فعلی فناوری قطعات نیمرسانا بر پایه مواد مختلف، مهره‌ی اصلی صنعت الکترونیک مدرن است. در واقع روند صنعت مدرن به گونه‌ای است که هدف آن کوچک‌تر کردن قطعات الکترونیکی به منظور بهره‌وری بیشتر از آن‌ها بوده و به همین منظور فناوری نانو به کار گرفته می‌شود. نانوساختارها به علت ابعاد کوچک دارای خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی هستند و به همین دلیل پایه‌ی فناوری مدرن در دنیای امروز قرار گرفته‌اند. در واقع زمانی که مواد از لحاظ ابعاد کوچک‌تر می‌شوند، خواص الکترونیکی، اپتیکی، مکانیکی و غیره متفاوتی از آنچه در حالت حجیم^۱ دارند بروز می‌دهند که علت آن ظاهر شدن پدیده‌های کوانتومی است که در دنیای ماکروسکوپیک دیده نمی‌شود، در واقع هدف از سنتز نانوساختارها، چیزی جز بهره‌بری از پدیده محدودیت کوانتومی^۲ نمی‌باشد.

۲-۱ نیمرساناها

نیمرساناها گروهی از مواد هستند که رسانایی الکتریکی آن‌ها بین یک ماده رسانا مانند مس و یک ماده عایق مانند شیشه قرار دارد. مواد نیمرسانا در ستون چهارم و ستون‌های مجاور آن در جدول تناوبی قرار دارند. سیلیسیم و ژرمانیوم نیمرساناهای گروه چهارم و نیمرساناهای تک عنصری نامیده می‌شوند. علاوه بر مواد تک عنصری، ترکیب اتم‌های گروه سوم و پنجم و نیز ترکیب‌های خاصی از گروه‌های دوم و ششم، نیمرساناهای مرکب را به وجود می‌آورند. نیمرساناها پایه‌ی الکترونیک مدرن از جمله ترانزیستورها، سلول‌های خورشیدی^۳، دیودهای نور گسیل^۴ (LEDs)، نقاط کوانتومی^۵ و مدارهای مجتمع دیجیتال و آنالوگ است [۱]. درک مدرن از خواص یک نیمرسانا، متکی بر فیزیک کوانتومی به

^۱ Bulk

^۲ Quantum confinement

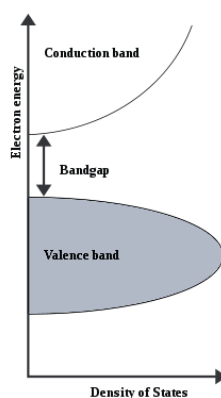
^۳ solar cells

^۴ Light-emitting Diodes

^۵ quantum dots

منظور توضیح حرکت اکترون‌ها و حفره‌ها در داخل شبکه بلوری است.

گاف نواری^۱ اختلاف انرژی بین پایین‌ترین نقطه نوار رسانش و بالاترین نقطه نوار ظرفیت در ساختار نواری نیمرسانا است. یک ماده نیمرسانا دارای یک گاف نواری کوچک اما غیر صفر است که در صفر مطلق به عنوان یک عایق رفتار می‌کند. همان‌طور که در شکل (۱-۱) مشاهده می‌شود، در صفر مطلق نوار رسانش نیمرسانا خالی است و به اندازه گاف انرژی (E_g) از نوار ظرفیت فاصله دارد، الکترون‌ها با جذب فوتون یا فرآیندهای دیگر نظیر تحریک گرمایی، برخورد و غیره می‌توانند از نوار ظرفیت به نوار رسانش انتقال یابند. نیمرساناها دارای دو نوع گاف نواری هستند، گاف نواری مستقیم^۲ و گاف نواری غیرمستقیم^۳. هنگامی که در فضای اندازه حرکت ($\vec{k}$) کمینه نوار رسانش منطبق بر بیشینه نوار ظرفیت باشد، نیمرسانا را نیمرسانای گاف مستقیم و اگر در فضای ($\vec{k}$) کمینه نوار رسانش منطبق بر بیشینه نوار ظرفیت نباشد، نیمرسانا را نیمرسانای گاف غیرمستقیم گویند. در واقع اگر اندازه حرکت الکترون و حفره در نوار رسانش و ظرفیت یکسان باشد، گاف نواری مستقیم نامیده می‌شود. زمانی که یک الکترون در نوار رسانش با یک حفره در نوار ظرفیت باز ترکیب می‌شود یک فوتون آزاد می‌کند.

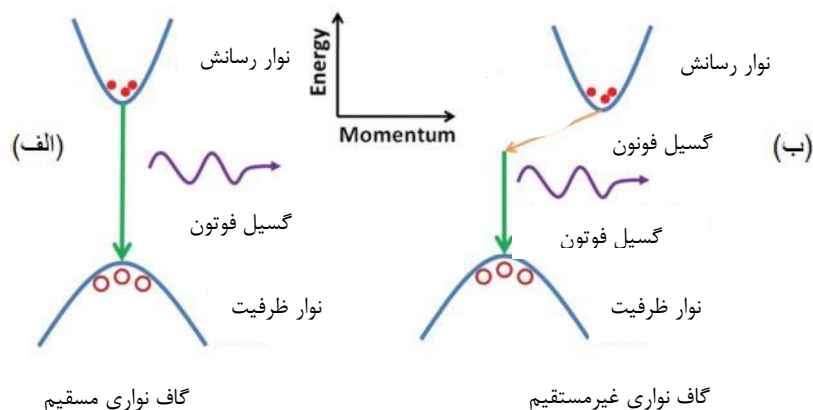


شکل ۱-۱: ساختار نواری نیمرسانا در صفر مطلق

^۱ Band Gap

^۲ Direct Band Gap

^۳ Indirect Band Gap



شکل ۲-۱: ساختار نواری انرژی در نیمرسانا، الف) گاف نواری مستقیم و ب) گاف نواری غیرمستقیم

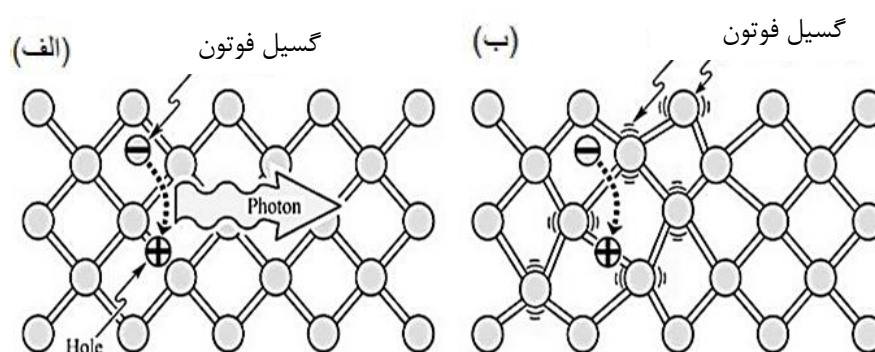
در برهم‌کنش میان الکترون‌ها و حفره‌ها حفظ بقای اندازه حرکت و انرژی لازم است، در نیمرساناها با گاف نواری مستقیم به دلیل اینکه الکترون و حفره اندازه حرکت یکسان دارند، فرآیند بازترکیب تنها شامل گسیل یک فوتون است، اما در نیمرساناها با گاف نواری غیرمستقیم برای حفظ بقای اندازه حرکت، بازترکیب بین الکترون‌ها و حفره‌ها با جذب یا گسیل یک فونون همراه است. اندازه حرکت فونون گسیلی برابر اختلاف اندازه حرکت بین الکترون و حفره بازترکیب شده می‌باشد، شکل (۲-۱).

به علت حضور فونون در بازترکیب‌های نوری نیمرسانا با گاف نواری غیرمستقیم، این فرآیند کمی بیشتر از زمان معمول طول می‌کشد، بنابراین بازترکیب‌های نوری در مواد با گاف نواری غیرمستقیم به مراتب کندتر از مواد با گاف نواری مستقیم است و به همین علت دیودها و لیزرهای نورگسیل تقریباً همیشه از مواد با گاف نواری مستقیم ساخته می‌شوند نه موادی با گاف نواری غیرمستقیم مانند سیلیکون. نیمرساناهایی مانند گالیوم نیترات (GaN)، ایندیوم فسفات (InP)، اکسید روی (ZnO) و اکسید قلع (SnO₂) از نوع گاف مستقیم و نیمرساناهایی مانند سیلیسیوم (Si)، ژرمانیوم (Ge) از نوع گاف غیرمستقیم هستند.

۳-۱ فرآیندهای بازترکیب در نیمرساناها

جذب انرژی توسط نیمرسانا باعث تحریک الکترون‌های نوار ظرفیت و انتقال آن‌ها به نوار رسانش و تولید زوج الکترون-حفره می‌شود. هر الکترون در نوار رسانش یک حالت شبه پایدار دارد و در نهایت در یک حالت پایدار در نوار ظرفیت ثابت پیدا می‌کند. طول عمر این زوج الکترون-حفره به وجود آمده کوتاه است و از طریق بازترکیب، انرژی از دست می‌دهد، انرژی حاصل می‌تواند به شکل گسیل فوتون یا فونون (ارتعاش‌های شبکه) در طول گاف نواری نیمرسانا ظاهر شود.

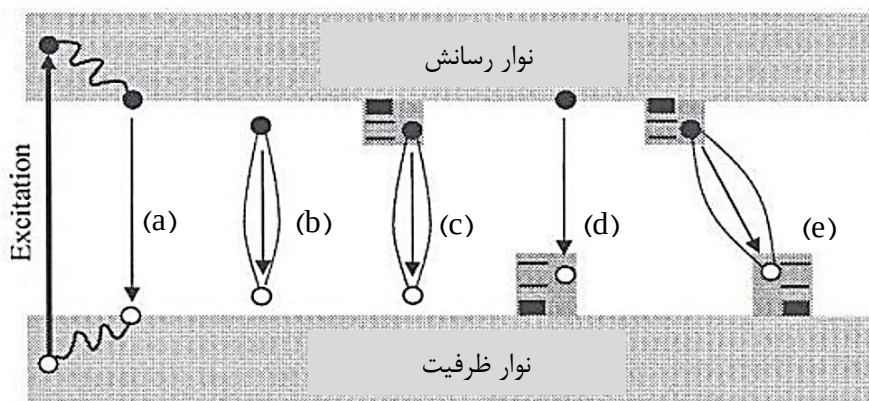
در نیمرساناها دو مکانیسم پایه برای بازترکیب وجود دارد، بازترکیب‌های نوری^۱ و غیرنوری^۲. در بازترکیب‌های نوری یک فوتون با انرژی معادل انرژی گاف نواری یا نزدیک به آن گسیل می‌شود. همان‌طور که در شکل (۳-۱) نشان داده شده است، در بازترکیب‌های غیرنوری انرژی الکترون به انرژی ارتعاش اتم‌های شبکه یعنی فونون‌ها تبدیل می‌شود [۲].



شکل ۳-۱: فرآیندهای بازترکیب، (الف) نوری، با گسیل فوتون همراه است (ب) غیر نوری، ارتعاشات شبکه را به همراه دارد [۲].

^۱ Radiative

^۲ Non-Radiative



شکل ۴-۱: تصویر شماتیک از انواع بازترکیب‌های نور، (a) گذار نور به نور، (b) اکسیتون آزاد، (c) اکسیتون‌های مقید، (d) الکترون (حفره) آزاد با حفره (الکترون) مقید، (e) الکترون و حفره مقید به اتم‌های ناخالصی با یکدیگر [۳]

۴-۱ انواع بازترکیب‌های نوری در نیمرساناها

در بازترکیب‌های نوری یک الکترون در حالت برانگیخته با یک حفره بازترکیب می‌کند و مقدار اختلاف انرژی بین دو حالت برانگیخته و پایه به صورت فوتون آزاد می‌شود. نور گسیلی از دیودهای نور گسیل، بارزترین مثال از کاربردهای بازترکیب‌های نوری در یک قطعه نیمرسانا است. این بازترکیب‌ها در شکل (۴-۱) نشان داده شده است [۳].

۴-۱-۱ گذار نور به نور^۱

بازترکیب یک الکترون آزاد نور رسانش با یک حفره آزاد در نور ظرفیت را گذار نور به نور می‌نامند.

۴-۱-۲ بازترکیب اکسیتون آزاد^۲

گاهی در یک نیمرسانا زوج الکترون و حفره قبل از اینکه بازترکیب انجام دهند به علت برهم‌کنش کولنی‌شان به یکدیگر مقید می‌شوند و اصطلاحاً تشکیل یک اکسیتون می‌دهند. اگر

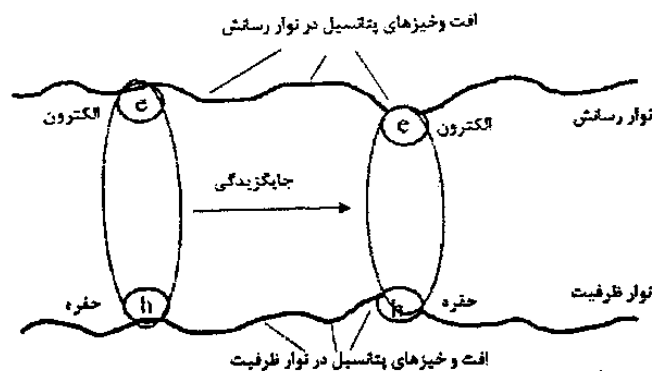
^۱ Band to Band

^۲ Free Exciton

اکسیتون‌ها بتوانند آزادانه در شبکه بلوری نیمرسانا حرکت کنند به آن‌ها اکسیتون آزاد گفته می‌شود. انرژی گسیل شده (E_g) در اثر واهلش یک اکسیتون، به اندازه انرژی بستگی کولنی (E_b) به وجود آمده در اکسیتون، کمتر از انرژی گاف نواری نیمرسانا است. (یعنی $h\nu = E_g - E_b$)

۳-۴-۱ باز ترکیب اکسیتون‌های جایگزیده^۱

ممکن است در اثر عوامل مختلفی، پتانسیل شبکه نیمرسانا دچار اغتشاش شده و لبه‌های نوار رسانش و ظرفیت دچار افت و خیز شوند. وجود این افت و خیزهای پتانسیل بلوری می‌تواند منجر به جایگزیده شدن اکسیتون‌ها شود. در این صورت انرژی آزاد شده پس از واهلش اکسیتون‌ها به میزان انرژی جایگزیدگی اکسیتون (E_{loc}) کمتر از انرژی اکسیتون آزاد است، شکل (۵-۱).



شکل ۵-۱: جایگزیدگی اکسیتون‌ها در افت و خیزهای پتانسیل [۲۰]

۴-۴-۱ باز ترکیب اکسیتون‌های مقید^۲

در اثر حضور آرایش نوع n یا p و یا هر دو، امکان اینکه الکترون یک اکسیتون به اتم‌های ناخالصی دهنده نوع n، یا حفره‌ی یک اکسیتون به اتم‌های ناخالصی پذیرنده نوع p مقید شود وجود دارد. در این صورت اکسیتون، مقید می‌شود و بدیهی است که انرژی حاصل از باز ترکیب آن نسبت به

^۱ Localized Exciton

^۲ Bound Exciton

انرژی بازترکیب اکسیتون آزاد به میزان انرژی قید آرایش‌ها کمتر خواهد بود. (یعنی

$$(h\nu = E_g - E_b - E_{bound})$$

۱-۴-۵ بازترکیب الکترون (حفره) آزاد با حفره (الکترون) مقید شده^۱

یکی دیگر از بازترکیب‌ها عبارت است از بازترکیب الکترون‌های مقید به اتم‌های پذیرنده با حفره‌های آزاد و یا برعکس، بازترکیب الکترون‌های آزاد با حفره‌های مقید به اتم‌های پذیرنده. در این مورد نیز انرژی حاصل از بازترکیب به اندازه انرژی قید اتم‌های دهنده و یا پذیرنده (E_D و E_A) از حالت بازترکیب الکترون آزاد با حفره آزاد کمتر است. ($h\nu = E_g - E_A$ یا E_D)

۱-۴-۶ بازترکیب الکترون‌های مقید به اتم‌های دهنده با حفره‌های مقید به

اتم‌های پذیرنده^۲

اگر در یک نیم‌رسانا هر دو نوع آرایش دهنده^۳ و پذیرنده^۴ وجود داشته باشد، آنگاه احتمال بازترکیب‌های الکترون‌های مقید به اتم‌های دهنده با حفره‌های مقید به اتم‌های پذیرنده وجود دارد. این بازترکیب، تنها بازترکیبی است که مکان هندسی اتم‌هایی که الکترون و حفره را برای بازترکیب فراهم می‌کنند در انرژی آزاد شده تاثیر می‌گذارد. انرژی آزاد شده طبق معادله (۱-۱) محاسبه می‌شود.

$$h\nu = E_g - (E_A + E_D) + e^2 / \epsilon R_m \quad (1-1)$$

در این رابطه e بار الکتریکی الکترون، R فاصله جدایی اتم‌های دهنده و پذیرنده الکترون و ϵ ثابت دی الکتریک نمونه‌ها است.

^۱ Free-to-Bound

^۲ Donor Acceptor Pair Transition

^۳ Donor

^۴ Acceptor

۵-۱ نقص‌های نقطه‌ای ذاتی

هر ماده‌ای به طور طبیعی در ساختار کریستالی خود دارای تعدادی نقص است. در حقیقت طبیعت هیچ ماده‌ای بدون نقص نیست و به‌طور ذاتی به‌صورت یک ماده ناقص و ناکامل ظاهر می‌شود. نقص‌ها به علت ناپدید شدن یک اتم از محل اصلی آن در شبکه به وجود می‌آیند، اگر نقص‌های موجود در شبکه بلوری توسط ورود ناخالصی به نیمرسانا وارد شوند، نقص‌های غیرذاتی^۱ نامیده می‌شوند و اگر نقص‌ها مربوط به ناکاملی‌های ذاتی ساختار بلوری نیمرسانا باشند نقص‌های ذاتی^۲ نامیده می‌شوند. نقص‌های ذاتی، ناکاملی‌هایی هستند که در شبکه‌ی بلوری شامل اتم‌های تشکیل دهنده‌ی نیمرسانا وجود دارند. علاقه‌ی فراوان در زمینه نیمرساناها به علت اصلاح خواص الکتریکی و اپتیکی آن‌ها توسط ترکیب مقدار کمی ناخالصی یا نقص در آن‌ها است. می‌توان در حین فرآیند رشد و هم‌چنین بازپخت، نقص‌ها را داخل شبکه بلوری نیمرسانا وارد کرد، این نقص‌ها می‌توانند نقطه‌ای، خطی و حجمی باشند [۴].

۱-۵-۱ تهی‌جای^۳

ناپدید شدن اتم از موقعیت منظمش در شبکه، تهی‌جای نامیده می‌شود و برای اتم X نماد آن V_X می‌باشد. این نقص‌ها همیشه ذاتی‌اند.

۲-۵-۱ میان شبکه‌ای^۴

میان شبکه‌ای (بینابینی) به اتم‌های اضافی که در جایی میان نقاط شبکه (جایی بین موقعیت منظم اتم‌های شبکه) و جایی خارج از ساختار بلوری قرار می‌گیرند گفته می‌شود و برای اتم X نماد آن X_i است.

^۱ Extrinsic Defects

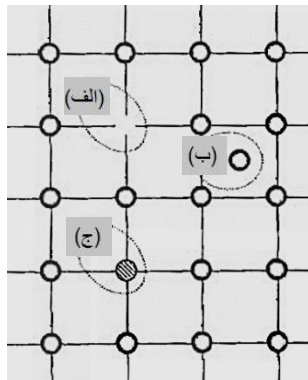
^۲ Intrinsic Defects

^۳ Vacan

^۴ Interstitial

۱-۵-۳ نابجایی^۱

در حالت نابجایی، اتم در سر جای خود در شبکه قرار نمی‌گیرد و جای اتم دیگری را اشغال می‌کند. مثلاً در اکسید روی، اتم روی (Zn) در جای اتم اکسیژن (O) در ساختار بلوری قرار می‌گیرد و هم‌چنین بالعکس. شکل (۱-۶) به صورت نمادین این نقص‌ها را در داخل شبکه بلوری نمایش می‌دهد.

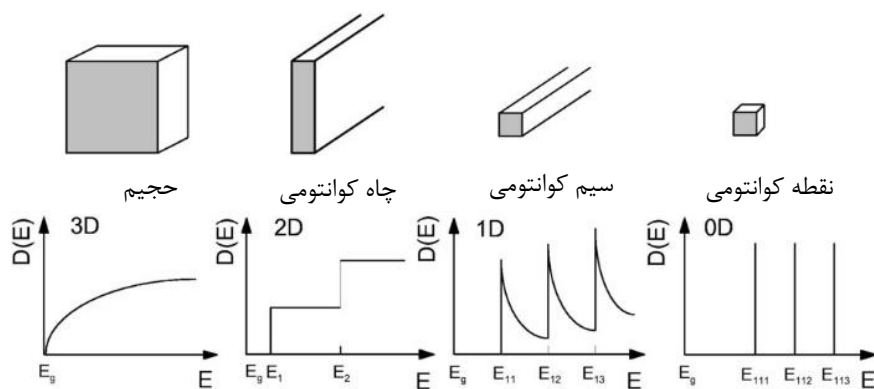


شکل ۱-۶: انواع گوناگون نقص‌های نقطه‌ای. (الف) تهی‌جای، (ب) میان‌شبه‌جای، (ج) نابجایی [۴]

۱-۶-۱ نانو ساختارهای نیمرسانا

از نگاه لغوی کلمه نانو به معنای یک میلیاردم است و در اصل از یک واژه یونانی به معنای کوتوله گرفته شده است. نانو ساختارها به طور کلی به حالت‌هایی از مواد گفته می‌شود که در محدوده بین مولکولی و حجم از ماده قرار گرفته و اندازه‌ای بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر دارند. خواص مواد در نانو ساختارها عمدتاً توسط دو عامل افزایش نسبت سطح به حجم و تغییر ساختار الکترونی مواد، ناشی از اثرات مکانیک کوانتومی، تغییر می‌کند. زمانی که ابعاد ماده به اندازه نانومتری کاهش می‌یابد، درجه آزادی در حرکت الکترون‌ها کاهش یافته و ترازهای انرژی به حالت منفصل و کوانتیده درمی‌آیند، در نتیجه اولین تراز انرژی از لبه‌های نوار رسانش و ظرفیت فاصله می‌گیرد و گاف انرژی افزایش می‌یابد. چنین پدیده‌ای محدودیت کوانتومی نامیده می‌شود [۵].

^۱ Antisite



شکل ۷-۱: نمودار چگالی حالت های نیمرسانا ها در چهار وضعیت حجیم، دو بعدی، یک بعدی و صفر بعدی [۶]

اولین و شاید مهم ترین تغییری که در نانوساختارها به دلیل محدودیت کوانتومی به وجود می آید، تغییر در چگالی حالت های^۱ نیمرسانا است. شکل (۷-۱) نمودارهای چهار ساختار حجیم^۲، چاه کوانتومی^۳، سیم کوانتومی^۴ و نقطه کوانتومی^۵ را به نمایش می گذارد. همان طور که از نمودارها پیداست، هر چه محدودیت بیشتر باشد، حامل های بار فقط در سطوح انرژی محدودتری حضور خواهند داشت. این مسئله باعث تجمع هرچه بیشتر بارها در مکان های مشخص می شود و در نتیجه آهنگ بازترکیب الکترون حفره بیشتری خواهیم داشت. نتیجه نهایی اثبات نظری، بیشتر بودن بازدهی اپتیکی نانوساختارهای نیمرسانا نسبت به حالت حجیم است. این مسئله در تجربه نیز اثبات شده است، به طوری که بالاترین بازدهی نوری ممکن از لیزرهایی موسوم به لیزرهای نقطه کوانتومی به دست می آید [۶].

نانوساختارها را بر حسب نوع محدودیت کوانتومی، معمولاً به سه دسته تقسیم بندی می کنند.

^۱ Density of States

^۲ Bulk

^۳ Quantum Well

^۴ Quantum Wire

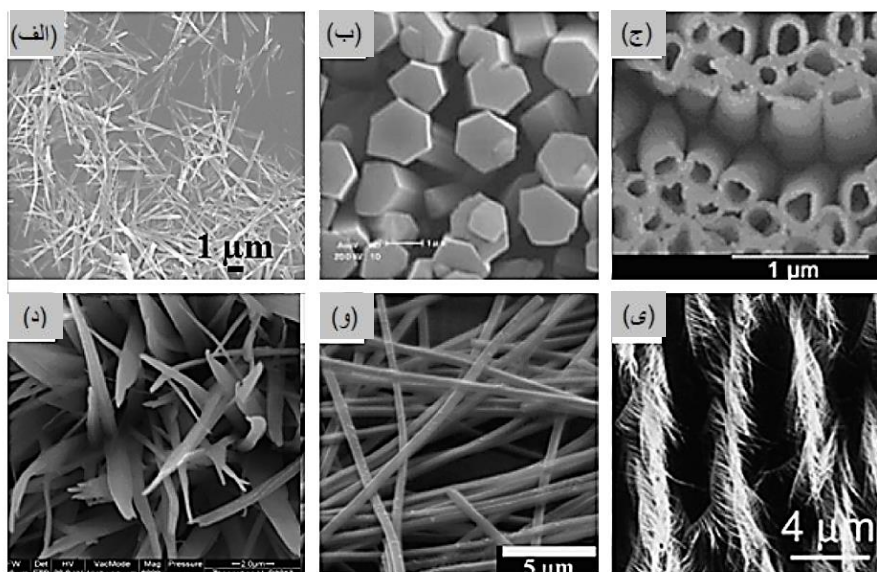
^۵ Quantum Dot

۱-۶-۱ نانوساختارهای صفر بعدی

در نانوساختارهای صفر بعدی محدودیت کوانتومی در هر سه بعد اعمال شده و نانو ذره به دام انداخته شده و محبوس می‌شود. نانو ساختارهای صفر بعدی مانند نقاط کوانتومی به طور گسترده‌ای در دیودهای نور گسیل، سلول‌های خورشیدی و لیزرها مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۷].

۱-۶-۲ نانوساختارهای یک بعدی

این ساختارها در دو بعد دارای ابعاد کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشند که باعث شده در دو بعد این نانوساختارها محدودیت کوانتومی اعمال شود. ساختارهایی چون نانوسیم‌ها^۱، نانومیله‌ها^۲، نانولوله‌ها^۳، نانوسوزن‌ها^۴، و غیره از جمله نانوساختارهای یک بعدی هستند، شکل (۸-۱).



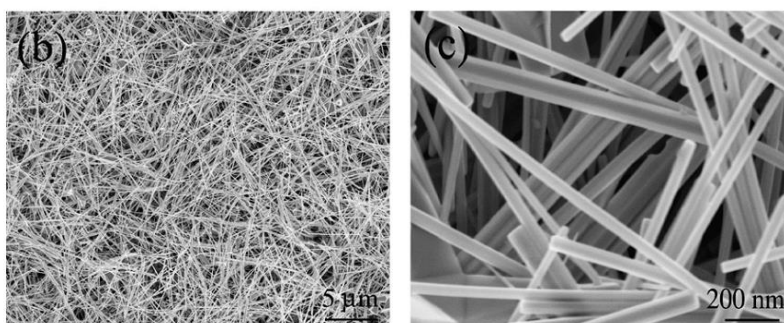
شکل ۸-۱: تصاویر SEM از نانوساختار یک بعدی گوناگون که توسط گروه‌های تحقیقاتی مختلف رشد داده شده‌اند. (الف) نانوسیم‌ها، (ب) نانومیله‌ها، (ج) نانولوله‌ها، (د) نانوتسمه‌ها، (و) نانوریان‌ها، (ی) نانوساختارهای مرتبه‌ای [۸].

^۱ Wires

^۲ Rods

^۳ Tubes

^۴ Needles



شکل ۹-۱: تصویر SEM نانوسیم‌های اکسید قلع در دو بزرگ‌نمایی متفاوت [۱۳]

نانوسیم‌ها از جمله نانوساختارهای یک بعدی هستند که قطر آن‌ها از مرتبه‌ی نانومتر است. به عبارت دیگر نانوسیم‌ها را می‌توان ساختارهایی تعریف نمود که قطر یا ضخامت آن‌ها کمتر از ۱۰۰ نانومتر و طول آن‌ها نامحدود است. نانومیل‌ها نیز نوع خاصی از نانوسیم‌ها هستند، با این تفاوت که نسبت قطر به طول در آن‌ها بیشتر از نانوسیم‌ها است ولی ابعاد آن‌ها در مقیاس نانومتر می‌باشد.

نانو ساختارهای یک بعدی برای توسعه و گسترش ادوات اپتوالکترونیکی (گسیلنده‌های نور آبی و ماوراء بنفش و ردیاب‌ها)، ادوات اپتوالکترونیکی و ادوات الکترونیکی انتقال اسپین حائز اهمیت بوده و می‌توانند منبع نور قرن بیست و یکم را تشکیل دهند و یا با تبدیل به صورت یک فیلم نازک و شفاف نیمرسانا برای استفاده در سلول‌های خورشیدی، سنسورهای گازی، صفحه نمایش‌ها و غیره مورد استفاده قرار گیرند [۸].

۳-۶-۱ نانوساختارهای دو بعدی

در این گونه ساختارها محدودیت کوانتومی تنها در یک بعد از ساختار اعمال می‌شود. ساختارهای دو بعدی لایه‌های نازک با ضخامت کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشند. مثال بارز این گونه ساختارها چاه کوانتومی است. چاه کوانتومی از قرارگیری یک نیمرسانا با گاف نواری کوچک‌تر میان دو نیمرسانای دیگر با گاف نواری بزرگ‌تر (به عنوان سد) ایجاد می‌شود.

فصل دوم

آشنایی با نانوساختارهای اکسید قلع و اکسید روی

(روش‌های رشد و مشخصه‌یابی)

۱-۲ مقدمه

اکسید روی^۱ (ZnO) و اکسید قلع^۲ (SnO₂) دو نیمرسانای اکسید فلزی بوده که نانوساختارهای این مواد به علت خواص فیزیکی و شیمیایی جالب و پتانسیل کاربردی بالا در اپتوالکترونیک، الکترونیک و پیزوالکتریسته مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند. رشد این نانوساختارها توسط روش‌های گوناگون و متنوعی صورت می‌گیرد و می‌توان با کنترل روش و فرآیند رشد نانوساختارهایی با مورفولوژی و خواص گوناگون به دست آورد. پس از رشد نانوساختارها، بررسی خواص ساختاری، الکتریکی، اپتیکی و غیره به منظور کاربردی‌تر شدن این ساختارها مفید است. در این بخش به معرفی تعدادی از روش‌های رشد این نانوساختارها پرداخته و سپس روش‌های مشخصه‌یابی که در این پروژه برای بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نمونه‌ها استفاده شده معرفی می‌شود.

۲-۲ آشنایی با اکسید روی و نانوساختارهای آن

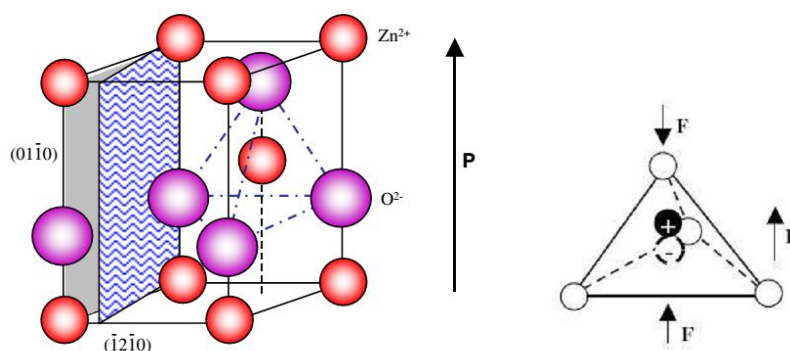
اکسید روی (ZnO) یکی از نیمرساناهای گروه II-VI با گاف انرژی مستقیم است. اکسید روی در دمای اتاق دارای گاف انرژی مستقیم به اندازه‌ی ۳/۳۷ eV است و جزو نیمرساناها با گاف نواری پهن محسوب می‌شود. عموماً گاف نواری بیشتر از یک یا دو الکترون ولت، معیاری برای یک نیمرسانا با گاف نواری پهن است. مهم‌ترین خاصیت اکسید روی، انرژی اکسیتونی بالا به اندازه‌ی ۶۰ meV است. با توجه به اینکه انرژی گرمایی موثر در دمای اتاق ۲۵ meV ($E = k_B T = 25 \text{ meV}$) است و انرژی قید اکسیتونی اکسید روی ۲/۴ برابر این مقدار بوده، در دمای اتاق زوج الکترون-حفره در اکسید روی به حالت پایدار باقی مانده و به موجب آن در دماهای بالاتر و یا پایین‌تر از دمای اتاق نیز فرآیندهای گسیل اکسیتونی داریم. ساختارهای بلوری اکسید روی رشد داده شده اکثراً نیمرسانای نوع n می‌باشند. اکسید روی یک ماده ارزان با فراوانی زیاد در طبیعت است که روند آسان ساخت و خواص

^۱ Zinc Oxide

^۲ Tin Oxide

اپتیکی فریبنده و جالب آن باعث شده این ماده از جاذبه‌های بزرگ تجاری محسوب شود. نانوساختارها و فیلم‌های اکسید روی به آسانی تهیه شده و کاربردهای زیادی در ساخت صفحه نمایش‌های مسطح، حسگرهای شیمیایی گازی، گسیلنده‌های نور UV^۱، الکترودهای سلول خورشیدی و غیره دارند [۹].

اکسید روی در ساختارهای ورتزایت^۲، زینک بلند^۳ و سنگ نمک^۴ بلوری می‌شود، در این میان پایدارترین ساختار مشاهده شده برای اکسید روی ساختار ورتزایت است. در ساختار شش‌گوشی ورتزایت اکسید روی، هر یون Zn^{2+} توسط یک چهارضلعی از یون‌های O^{2-} احاطه شده و برعکس، شکل (۲-۲). ساختار متقارن غیرمرکزی اکسید روی سبب بروز خواص پیزوالکتریکی می‌شود که علت اصلی آن قرارگیری سطوح بار (۰۰۰۱) و منفی (۰۰۰۱) است و باعث ایجاد یک مومنتوم دوقطبی و قطبیدگی در راستای محور c می‌شود. این موضوع در شکل (۱-۲) به وضوح قابل مشاهده است [۱۰]. اکسید روی در ساختار ورتزایت دارای پارامترهای شبکه‌ای a و c به ترتیب برابر ۰/۳۲۹۶ و ۰/۵۲۰۶۵ نانومتر است. تهیه اکسید روی نوع p بسیار مشکل بوده اما تهیه اکسید روی نوع n به علت وجود تعداد زیادی از نقص‌های ذاتی دهنده در آن آسان است.



شکل ۱-۲: شکل نمایشی از ساختار ورتزایت اکسید روی [۱۰]

^۱ Ultraviolet

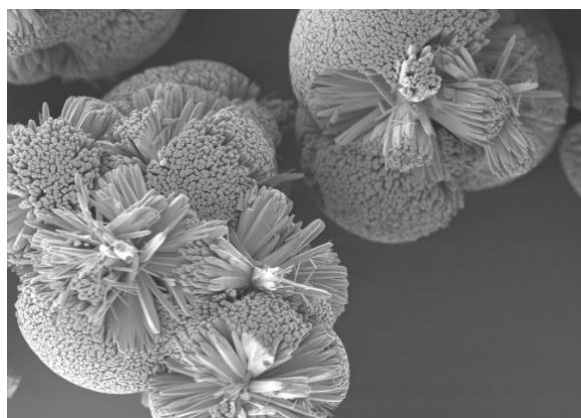
^۲ Wurtzite

^۳ Zinc bland

^۴ Rock salt

۲-۲-۱ نانوساختارهای اکسید روی

اکسید روی دارای طیف گسترده‌ای از نانوساختارها مانند نانوسیم‌ها، نانومیله‌ها، نانوشانه‌ها، نانولوله‌ها، و غیره است که به علت پتانسیل بالقوه خود برای استفاده در فناوری اپتوالکترونیک به‌طور گسترده‌ای مورد توجه قرار گرفته‌اند. ساخت دیودهای نورگسیل^۱ (LEDs)، ترانزیستورهای اثر میدان (FET)، سنسورهای گوناگون و بسیاری از قطعات دیگر بر پایه نانوساختارهای اکسید روی بیانگر این موضوع است. به دلیل وجود نقص‌های ذاتی در شبکه بلوری، اکسید روی دارای قابلیت انتشار نور سفید است و دیودهای نورگسیل نانوساختارهای اکسید روی به علت گسیل نور سفید توجه زیادی را به خود جلب نموده‌اند [۱۱].

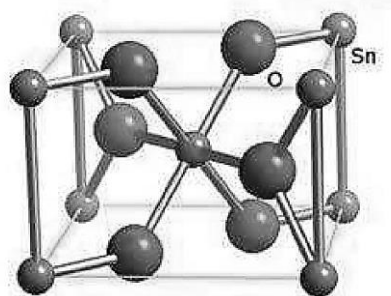


شکل ۲-۲: تصویر SEM نانو میله‌های کروی شکل اکسید روی رشد داده شده به روش هیدروترمال [۹]

۲-۳ آشنایی با اکسید قلع و نانوساختارهای آن

اکسید قلع (SnO_2)، یک نیمرسانای نوع n با گاف نواری پهن و مستقیم به اندازه‌ی ۳/۶۲ eV (در دمای اتاق) است و انرژی بستگی اکسیتونی بالا به اندازه‌ی ۱۳۰ meV دارد. این مقدار انرژی بستگی اکسیتونی حتی بزرگ‌تر از مقدار انرژی بستگی اکسیتونی اکسید روی است. ساختار پایدار اکسید قلع از نوع تتراگونال با ثابت‌های شبکه $a = 4.74 \text{ \AA}$ و $c = 3.19 \text{ \AA}$ است، شکل (۲-۳).

^۱ Light-emitting Diodes

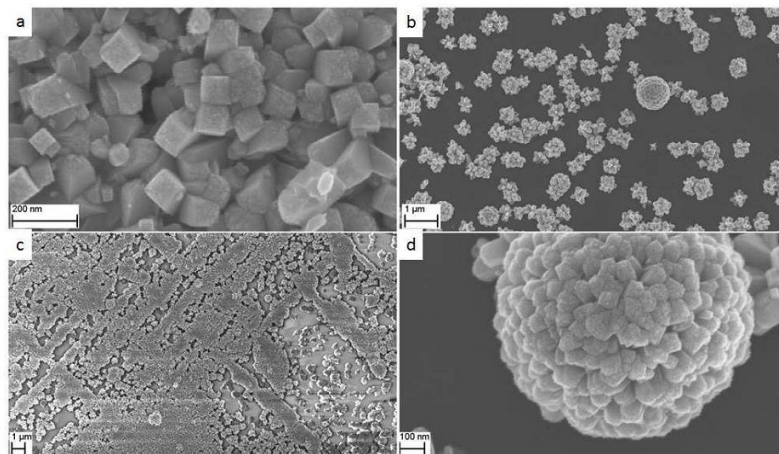


شکل ۳-۲: ساختار بلوری تتراگونال اکسید قلع، اتم‌های کوچک‌تر اتم قلع و اتم‌های بزرگ‌تر اکسیژن هستند

۳-۲-۱ نانو ساختارهای اکسید قلع

در مقایسه با اکسید روی، اکسید قلع از مزایایی همچون پایداری شیمیایی بالا، گاف انرژی بزرگ‌تر و همچنین انرژی قید اکسیتونی بیشتر برخوردار است که آن را برای کاربردهای اپتوالکترونیکی با طول موج کوتاه مناسب کرده است. اکسید قلع به دلیل شفافیت اپتیکی بالا در ناحیه مرئی، رسانندگی شبه‌فلزی و ثابت شیمیایی بزرگ دارای کاربردهای متنوع و فراوانی است. نانو ساختارهای اکسید قلع با توجه به پتانسیل بالقوه خود در زمینه‌های سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای، ترانزیستورهای اثرمیدان و سنسورهای گازی و نوری کاربرد فراوان دارند [۱۲].

تابه‌حال اکثر تحقیقات در مورد اکسید قلع بر روی خاصیت حسگری گازی و رسانندگی شفاف آن صورت گرفته است و عمدتاً به عنوان ماده‌ای فعال در سنسورهای گازی و اکسید رسانای شفاف در قطعات اپتیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در گذشته اعتقاد بر این بوده که اکسید قلع به علت ماهیت گذار دوقطبی ممنوعه گاف انرژی خود، ماده‌ی مناسبی برای استفاده در گسیلنده‌های نور UV نیست [۱۵-۱۳]. گذار مستقیم در گاف نواری اکسید قلع در حالت حجیم، مربوط به یک گذار دوقطبی بوده که این گذار دوقطبی طبق قوانین گزینش مکانیک کوانتومی ممنوعه می‌باشد و محدودیت کوانتومی اجازه‌ی باز ترکیب مستقیم در گاف نواری و در نتیجه گسیل نور را نمی‌دهد [۱۴]. از لحاظ نظری این نتایج اثبات شده است و آزمایشات عملی نیز با این نتایج موافق بوده است.



شکل ۲-۴: تصاویر SEM نانوساختارهای اکسید قلع، (a) نانو سیم‌های مربعی، (b) نانویگل‌ها و نانوتوپ‌ها، (c) نانوسیم‌ها بر روی زیرلایه TCO و (d) توپی از نانوسیم‌ها [۱۲]

تا به حال تلاش‌های زیادی برای تغییر ساختار اکسید قلع برای رفع این مشکل به منظور بدست آوردن لومینسانس^۱ موثر صورت گرفته است. خوشبختانه نانوساختارهای یک بعدی اکسید قلع مانند نانوسیم‌ها، نانومیل‌ها، نانوتسمه‌ها، نانوربان‌ها و غیره با نسبت سطح به حجم بالا یافت شده‌اند که برای کاربردهای اپتوالکترونیکی بسیار مناسب می‌باشند، چراکه به علت کاهش ابعاد در نانوساختارها، اعمال پدیده‌ی محدودیت کوانتومی در آن‌ها می‌تواند تقارن تابع موج را از بین برده و با دوری از گذار دوقطبی ممنوع توسط گذارهای مجاز دیگر، امکان گذار گاف نواری مستقیم را فراهم سازد [۱۴ و ۱۵]. علاوه بر این اندازه و شکل نانوساختارها به شدت، خواص اپتوالکترونیکی آن‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد.

۲-۴ رشد نانوساختارها از فاز بخار

یکی از روش‌های شیمیایی رشد نانوساختارها رشد از فاز بخار است. به طور کلی می‌توان این فرآیند را به دو گروه رشد از فاز بخار فیزیکی^۲ و رشد از فاز بخار شیمیایی^۳ دسته‌بندی نمود. در

^۱ Luminescence

^۲ Physical Vapor Synthesis

^۳ Chemical Vapor Synthesis

فرآیندهای شیمیایی رشد از فاز بخار، ترکیبات اکسیژن‌دار، نیتروژن‌دار یا هالیدهای نیمرسانا تبخیر شده و در اثر واکنش شیمیایی در محیط گازی منجر به تولید نانوساختارها با مورفولوژی گوناگون می‌شوند، اما در رشد از فاز بخار فیزیکی، اساس فرآیند رشد نانوساختارها از روش‌های فیزیکی می‌باشد و واکنش شیمیایی صورت نمی‌گیرد.

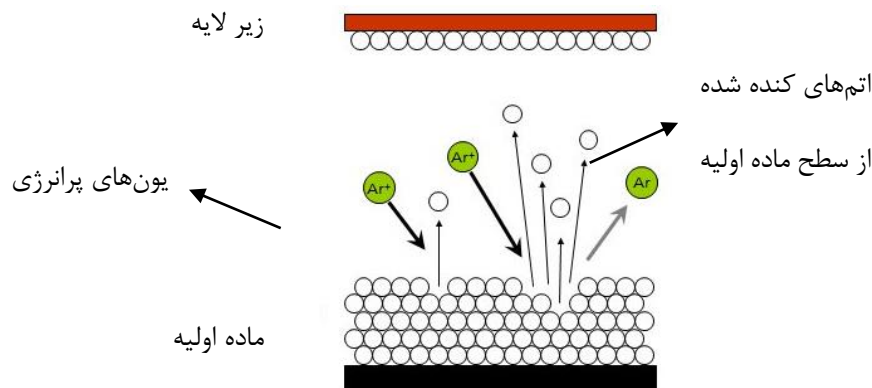
۲-۴-۱ رشد از فاز بخار فیزیکی

فرآیند رشد از فاز بخار فیزیکی (چگالش بخار فیزیکی)^۱، یکی از متداول‌ترین و کاربردی‌ترین روش‌های تولید نانوذرات است. در این فرآیند ابتدا با تحریک ماده توسط یک منبع انرژی، فلز یا ترکیبات آن به فاز بخار تبدیل شده، سپس از طریق چگالش و جوانه‌زنی همگن، خوشه‌های اتمی تشکیل می‌شود. در نهایت با رشد این خوشه‌ها نانو ذرات فرآوری می‌گردند. در واقع این روش چیزی جز جابه‌جایی مکانیکی اتم‌ها از ماده هدف به زیرلایه نیست. غالباً فرآیندهای چگالش از فاز بخار فیزیکی در یک محفظه خلا و در فشار پایین انجام می‌شوند و به این ترتیب میزان ناخالصی‌های ذرات تولیدی به حداقل رسیده و محصولی با کیفیت بالا تولید می‌شود.

در فرآیند رشد از فاز بخار فیزیکی، ایجاد فاز بخار به دو صورت فرآیندهای تبخیری یا جداسازی اتم‌ها از سطح ماده اولیه انجام می‌پذیرد. در روش تبخیری توسط انرژی حرارتی، ماده اولیه تبخیر شده و اتم‌ها از منبع به صورت بخار وارد راکتور فرآیند می‌شوند، در روش تبخیری عامل تحریک برای تبخیر ماده اولیه می‌تواند متفاوت باشد، مثلاً می‌توان از حرارت‌دهی مستقیم، انرژی الکتریکی، باریکه الکترونی و یا لیزر برای تحریک استفاده نمود. اما در روش جداسازی، اتم‌های ماده اولیه به وسیله‌ی بمباران توسط ذرات یا یون‌های پر انرژی، از سطح کنده شده و به فاز بخار منتقل می‌شوند، در این فرآیند تبخیر مستقیم ماده‌ی منبع انجام نمی‌شود و این فرآیند کندوپاش^۲ نامیده می‌شود.

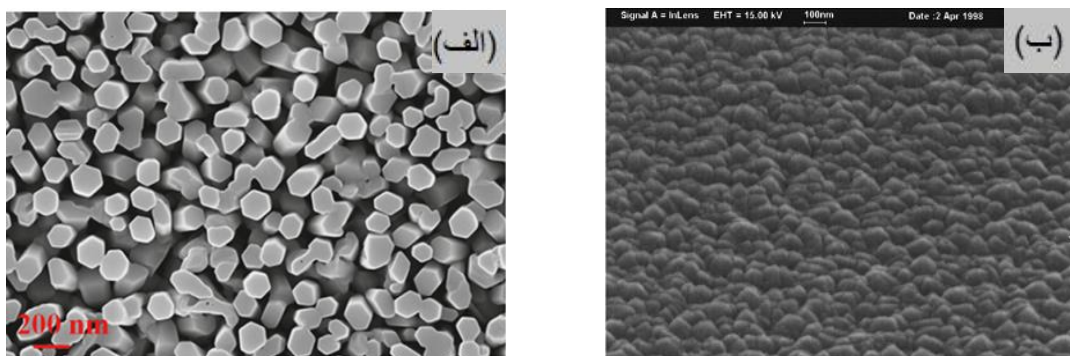
^۱ Physical Vapor Deposition

^۲ Sputtering



شکل ۲-۵: شماتیکی از مکانیسم کندوپاش

پس از تشکیل فاز بخار، اتم‌های ماده که تحریک شده و انرژی بالایی دارند، در اثر برخورد با یکدیگر یا اتم‌های گاز موجود در راکتور انرژی خود را از دست داده و به این ترتیب بر روی زیرلایه جوانه‌زنی می‌کنند. اکثر گزارشات مربوط به رشد ساختارهای اکسید روی و اکسید قلع به روش کندوپاش مربوط به تهیه فیلم‌های نازک این دو ماده بوده است. ونکاتاش^۱ و همکارانش [۱۶] با استفاده از روش کندوپاش (RF) و در دمای زیرلایه 550°C و فشار آرگون 0.1 mbar در زمان ۶۰ دقیقه، نانومیله‌های اکسید روی را با جهت‌گیری عمودی بر روی زیرلایه رشد دادند. تصاویر این نانومیله‌ها در شکل (۲-۶) نمایش داده شده است.



شکل ۲-۶: (الف) تصویر SEM نانومیله‌های اکسیدروی، رشد داده شده توسط روش کندوپاش (RF) و (ب) لایه نازک اکسید قلع توسط روش کندوپاش (DC) [۱۶ و ۱۷]

^۱ Venkatesh

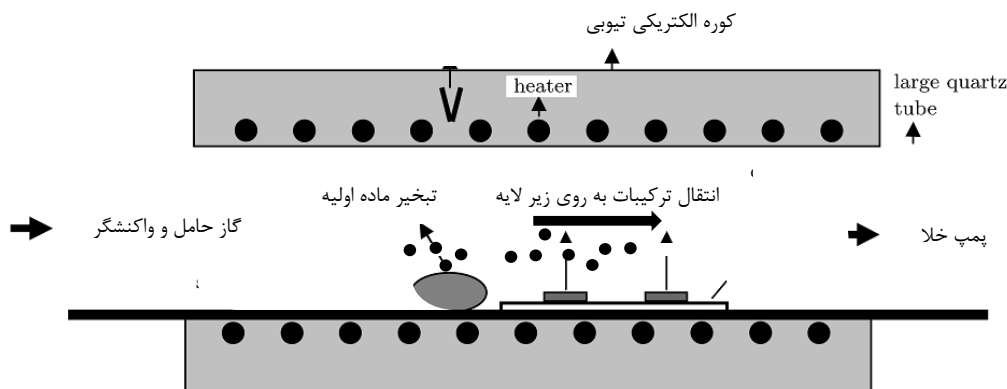
این نانومیله‌ها به خوبی در جهت عمود بر زیرلایه رشد نموده‌اند و ساختار بلوری با کیفیت بالا دارند. شکل (۲-۶) قسمت (b) فیلم نازک اکسید قلع را نشان می‌دهد که توسط روش کندوپاش (DC) بر روی زیرلایه سیلیکون در فشار ۱ Pa رشد داده شده‌اند.

۲-۴-۲ رشد از فاز بخار شیمیایی

رشد از فاز بخار شیمیایی یکی از روش‌های پرکاربرد برای رشد نانوساختارها مخصوصاً نانوساختارهای یک بعدی محسوب می‌شود. در طی این فرآیند مواد در حالت بخار از طریق تراکم و واکنش شیمیایی در محیط گاز، به حالت جامد بازگشته و روی یک زیرلایه، لایه نشانی می‌شوند. به طور کلی فرآیند رشد از فاز بخار شیمیایی در غالب‌های گوناگون انجام می‌شود که این فرآیندها عموماً در تهیه بخار ماده اولیه و روش‌هایی که باعث می‌شود واکنش شیمیایی آغاز شوند متفاوت می‌باشند. در این قسمت به توضیح مختصری در مورد انواع روش‌های رسوب‌دهی از فاز بخار می‌پردازیم.

۲-۴-۲-۱ رسوب‌دهی از فاز بخار شیمیایی حرارتی (Thermal CVD)

در این روش رشد، انتقال ماده اولیه به فاز گازی از طریق حرارت‌دهی مستقیم آن صورت می‌پذیرد، سپس این گاز با گاز فعال مورد نیاز واکنش داده تا محصول مورد نظر به دست آید. انتقال بخار ترکیبات به وجود آمده، توسط گازهای خنثی مانند آرگون و یا هلیوم انجام می‌شود. بخار ترکیبات اولیه در دمای کوره تجزیه شده و توسط واکنش با گاز فعال جوانه‌زنی شروع می‌شود، هدایت جوانه‌ها توسط گاز حامل به سمت زیرلایه در قسمت سرد کوره باعث به وجود آمدن رسوب نانوساختار مورد نظر بر روی زیرلایه می‌شود، (شکل ۲-۷). در این روش عوامل مختلفی نظیر نوع ماده اولیه، نرخ تبخیر، نوع و شار گاز فعال، دمای کوره، نسبت حجمی گاز واکنشگر به گاز خنثی، فشار درون کوره، نوع و دمای زیرلایه و غیره بر مشخصات و نوع ساختارهای ایجاد شده موثر می‌باشند.



شکل ۷-۲: تصویر شماتیک از یک فرآیند چگالش از فاز بخار فیزیکی

با توجه به شکل (۷-۲) مراحل فرآیند رشد نانوساختارهای یک بعدی در این روش را به صورت زیر می‌توان در نظر گرفت:

الف) تبخیر ترکیبات شیمیایی مناسب از ماده مورد نظر به روش حرارت‌دهی مستقیم

ب) ورود یک گاز فعال مانند اکسیژن برای انجام واکنش شیمیایی در فاز گازی

پ) انتقال بخار ترکیبات توسط گازهای خنثی مانند آرگون یا هلیوم. گاز حامل خوشه‌های تشکیل شده را به قسمت سرد کوره منقل نموده و جوانه‌زنی بر روی یک سطح آغاز می‌شود.

۲-۲-۴-۲ رسوب‌دهی شیمیایی بخار آلی فلزی^۱ (MOCVD)

در فرآیند رسوب‌دهی بخار در صورتی که علاقه‌مند به کنترل دقیق فرآیند رشد باشیم می‌توان از مواد آلی به عنوان ماده اولیه استفاده نمود و از واکنش میان گازهای آلی دارای یون فلزی بهره برد. به طور مثال برای رشد نانوساختارهای اکسید روی با استفاده از روش MOCVD از ماده اولیه دی اتیل روی (DEZn) یا دی متیل روی (DMZn) و اکسیژن استفاده می‌شود. در روش MOCVD کنترل فشار بخار ماده آلی فلزی منبع، یک پارامتر مهم در لایه‌نشانی به حساب می‌آید،

^۱ Metal Organic CVD

چرا که غلظت ماده اولیه شرکت کننده در واکنش و نرخ رسوب را تعیین می‌کند.

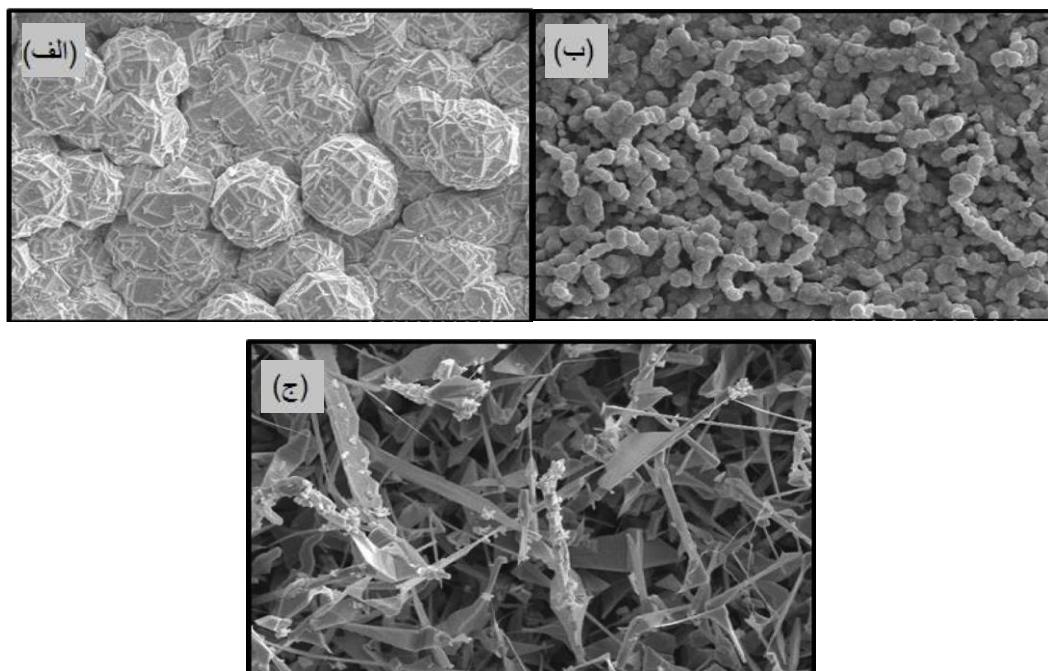
۲-۴-۲ رسوب‌دهی شیمیایی بخار پلاسما^۱ (PECVD)

در این فرآیند از پلاسما برای افزایش سرعت واکنش شیمیایی استفاده می‌شود. در روش PECVD، عامل ایجاد واکنش میان واکنش‌گرها یک ابر پلاسمایی کم‌فشار است. معمولاً برای پلاسما از گاز یونیزه شده آرگون استفاده می‌کنند چراکه خنثی است و در واکنش شیمیایی شرکت نمی‌کند و هزینه‌بر هم نیست. پلاسما این قابلیت را دارد موادی را که در حرارت‌های عادی تجزیه نمی‌شوند تجزیه کند. از دیگر برتری‌های این روش، لایه‌نشانی در دماهای پایین است تا از ایجاد تنش‌های مضاعف بین ماده لایه نشانی شده و زیرلایه در حین سرد شدن جلوگیری شود. از دیگر نکات مثبت این روش، لایه‌نشانی بر روی پلیمرهای آلی است، چرا که معمولاً مواد آلی تحمل دمایی بالایی ندارند و در اثر گرما تخریب می‌شوند.

گزارش‌های زیادی در مورد رشد نانوساختارهای اکسید روی و اکسید قلع از طریق مکانیسم‌های متفاوت CVD وجود دارد. استفاده از روش MOCVD در تهیه نانوساختارها به دلیل دمای پایین کار این روش، معمول‌تر از روش‌های دیگر است. کانگ^۲ و همکارانش [۱۸] نانوساختارهای اکسید قلع را به روش MOCVD بر روی زیرلایه سیلیکون سنتز نموده و ساختار و خواص اپتیکی این نانوساختارها را بررسی کردند. از $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ و O_2 به عنوان ماده‌ی منبع برای قلع و اکسیژن استفاده شد و تاثیر دمای زیرلایه بر روی مورفولوژی این ساختارها مطالعه شد، شکل (۲-۸) تصاویر SEM این نانوساختارها را نمایش می‌دهد که در دماهای متفاوتی از زیرلایه شکل گرفته‌اند، با توجه به شکل با افزایش دمای زیرلایه ساختارها تمایل به کاهش ابعاد پیدا می‌کنند و در دمای زیرلایه 800°C نانوساختارهای یک بعدی نیز شکل گرفته‌اند.

^۱ Plasma Evaporate CVD

^۲ Kong



شکل ۲-۸: نانوساختارهای اکسید قلع رشد یافته در دماهای مختلف زیرلایه، (الف) ۶۰۰ (ب) ۷۰۰ (ج) ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد [۱۸]

۲-۵ روش‌های مشخصه‌یابی نانوساختارها

پس از مرحله رشد نانوساختارها مهمترین مرحله، مشخصه‌یابی ساختارهای رشد داده شده و بررسی خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی ساختارها به منظور تعیین خواص بهینه برای به کارگیری در قطعات کاربردی است. در این بخش به بررسی چند نمونه از روش‌های مشخصه‌یابی که در این پایان‌نامه نیز مورد استفاده قرار گرفته می‌پردازیم.

۲-۵-۱ میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM)

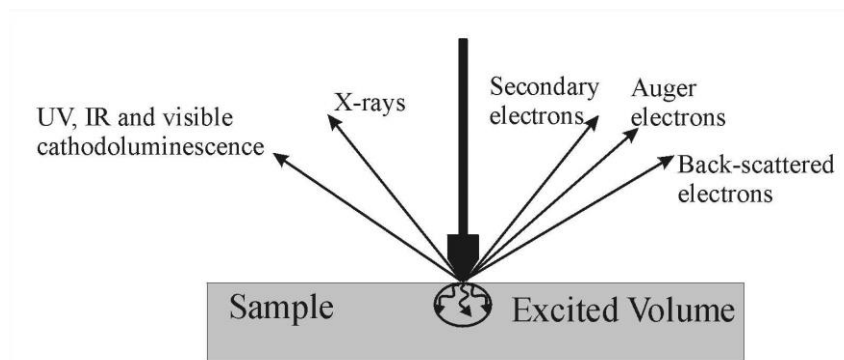
اساس کار میکروسکوپ‌های الکترونی بسیار شبیه به میکروسکوپ‌های نوری است، با این تفاوت که در میکروسکوپ‌های الکترونی از اشعه الکترون به جای نور استفاده می‌شود و علاوه بر شکل نمونه، می‌توان ساختار و ترکیب آن را نیز به دست آورد. مراحل آن که در تمام انواع میکروسکوپ‌های الکترونی

^۱ Scanning Electron Microscope

انجام می‌شود به شرح زیر است:

با کمک یک منبع الکترون، شاری از الکترون تولید شده و سپس با شتاب دادن در میدان الکتریکی، به سمت نمونه گسیل می‌شوند. با باریک و متمرکز کردن اشعه به کمک روزنه فلزی و عدسی‌های الکترومغناطیسی، آن را به باریکه‌ای همگون تبدیل می‌کنند. با کمک عدسی الکترومغناطیسی، باریکه تولید شده بر روی نمونه تابیده می‌شود. با برهم‌کنش الکترون‌های تابیده شده و اتم‌های سطح نمونه، باریکه الکترونی دچار تغییر می‌شود. این برهم‌کنش و تغییرات شناسایی می‌شوند و به صورت تصویر نمایش داده می‌شوند. بر اساس نحوه شناسایی برهم‌کنش‌ها و تغییرات، انواع میکروسکوپ‌های الکترونی از یکدیگر متمایز می‌شوند. به منظور جلوگیری از پراکندگی الکترون‌ها و هم‌چنین بروز واکنش‌های شیمیایی، بررسی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی باید در محیط خلا انجام شود. الکترون‌های اولیه‌ی با انرژی، وارد سطح می‌شوند و موجب پدید آمدن الکترون‌های ثانویه (باز تابیده از پایین‌ترین سطح انرژی در اتم تحت تابش) می‌گردند، (شکل ۲-۹).

شدت تابش این الکترون‌های ثانویه بسیار تحت تاثیر شکل سطح تحت تابش است. به این ترتیب می‌توان با اندازه‌گیری شدت بازتابش الکترون‌های ثانویه به وسیله آشکارسازی که در بالای نمونه نصب شده است بر پایه تابعی از موقعیت تابش الکترون‌های اولیه، تصویری از سطح مورد تابش را به‌دست آورد از آنجا که می‌توان الکترون‌های اولیه را بسیار متمرکز کرد می‌توان قدرت تفکیک بالایی به‌دست آورد. علاوه بر الکترون‌های ثانویه الکترون‌های پس‌خورده، اشعه ایکس نیز بر اثر برخورد الکترون‌های اولیه با اتم‌های سطح نمونه تولید می‌شوند. شدت بازتابش الکترون‌های پس‌خورده می‌تواند اطلاعاتی را درباره جرم اتمی عنصر مورد تابش مشخص کند. هم‌چنین با تحلیل اشعه ایکس حاصل می‌توان به اطلاعات نسبتاً کاملی درباره‌ی نوع عنصر تحت تابش دست یافت.



شکل ۹-۲: مکانیسم‌های مختلف در اثر برخورد باریکه الکترونی به سطح نمونه در مشخصه‌یابی SEM

اگر ماده تحت تابش نارسانا و یا نیم‌رسانا باشد، بار الکترون‌های تابنده شده بر روی سطح باقی می‌ماند و رفته رفته تصویر به دست آمده همراه با نویز می‌شود. بنابراین برای برخی لایه‌ها لازم است که لایه نازکی از ماده‌ای رسانا (اغلب طلا) روی سطح نشانند که این مساله سبب تخریب نمونه برای انجام مشخصه‌یابی‌های بعدی می‌شود. تصاویر SEM نمونه‌ها در این پروژه توسط دستگاه SEM مدل (TESCAN) در دانشگاه علم و صنعت گرفته شده است.

علاوه بر شکل نمونه، امکان بررسی ساختار و ترکیبات نمونه نیز توسط SEM ممکن می‌باشد. طیف‌سنجی پراکندگی انرژی (EDS^۱) مقایسه ترکیبات عناصر در مواد را نشان می‌دهد که ناشی از عدد اتمی و توزیع متفاوت اتم‌ها است. EDS نیز یکی از قابلیت‌های SEM است که عناصر مختلف و نسبت اتمی آن‌ها در نمونه را می‌توان با استفاده از این طیف‌سنجی مطالعه نمود.

۲-۵-۲ پراش پرتو ایکس^۲ (XRD)

طیف پراش پرتو ایکس روش مرسوم است که برای شناسایی ساختار بلوری نانوساختارها استفاده می‌شود. پراش پرتو ایکس از امواج الکترومغناطیسی با طول موجی از مرتبه آنگستروم بهره می‌برد. از آن‌جا که طول موج پرتوهای ایکس از مرتبه بزرگی فواصل اتمی در بلورها است، وسیله‌ی

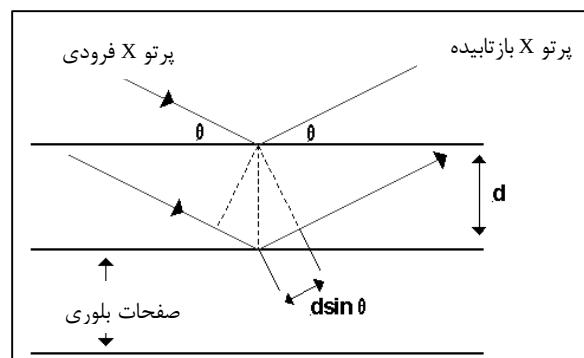
^۱ Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

^۲ X-Ray Diffraction

مناسبی برای کاوش ساختار شبکه‌ای مواد به حساب می‌آید. اساس کار این روش قانون تفرق براگ است، به این ترتیب که پرتوهای پراثری اشعه ایکس پس از برخورد با نمونه دچار تفرق می‌شوند. با تغییر زاویه تابش، میزان اشعه تفرق یافته تغییر می‌کند، به این ترتیب می‌توان با انحراف دادن نمونه، به طیفی از اشعه‌های تفرق یافته بر حسب زاویه تابش دست یافت. بر اساس میزان اشعه تفرق یافته، جابه‌جایی‌هایی در طیف حاصل مشاهده می‌شود. به این ترتیب که هر جهت کریستالی در یک ماده مشخص، دارای قله‌ای در زاویه‌ای مشخص در طیف حاصل است. با روش XRD می‌توان علاوه بر جهت‌های کریستالی موجود در نمونه، به نوع ماده کریستالی نیز پی برد. در طیف حاصل، ارتفاع قله‌ها نشان دهنده فراوانی ماده با جهت کریستالی خاص آن می‌باشد، در حالیکه تیزی این قله‌ها، نشان دهنده بزرگی دانه‌های کریستالی است. با توجه به شکل (۲-۱۰)، برای مجموعه‌ای معین از صفحات شبکه همراه با فاصله بین صفحه‌ای d شرایطی که پراش رخ خواهد داد با استفاده از قوانین براگ تعیین می‌شود:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (۲-۱)$$

در فرمول (۲-۱)، d_{hkl} فاصله بین صفحات موازی متوالی در راستای hkl ، λ طول موج پرتو ایکس، n مرتبه پراش و θ زاویه براگ است.



شکل ۲-۱۰: طرح شماتیک از شبکه بلوری و پرتوهای بازتاب شده از صفحات متوالی

اکنون با معلوم شدن d و با استفاده از رابطه‌ی (۲-۲) که برای ساختارهای شش‌گوشی است، می‌توان a و c ثابت‌های شبکه مورد نظر را یافت.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (۲-۲)$$

علاوه بر این اگر اندازه نانو ذرات در محدوده دانه‌های کریستالی باشد می‌توان از رابطه شرر اندازه متوسط ذرات را نیز تخمین زد.

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (۳-۲)$$

که در رابطه فوق λ طول موج پرتو ایکس و β بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه^۱ (FWHM) و θ زاویه پراش براگ است. در این پروژه آنالیز XRD نمونه‌ها توسط دستگاه پراش پرتو X ، مدل (Bruker-AXS) در دانشگاه دامغان اندازه‌گیری شد.

۳-۵-۲ طیف سنجی فوتولومینسانس^۲ (PL)

تحریک یک ماده و انتشار خود به خودی نور از آن را لومینسانس می‌نامند. بسته به عامل تحریک انواع مختلفی از لومینسانس وجود دارد. به‌طور مثال اگر عامل تحریک نور باشد آن را فوتولومینسانس و اگر میدان الکتریکی باشد الکترولومینسانس می‌نامند [۱۹]. فوتولومینسانس یک روش غیرمخرب برای بررسی خواص نوری ذاتی و غیرذاتی مواد است. در نیمرساناها لومینسانس می‌تواند به وسیله‌ی گذارهای نوری بین نوار ظرفیت و نوار رسانش، بازترکیب اکسیتون‌ها و ترازهای دهنده و پذیرنده به دست بیاید. در فصل قبل این گذارهای نوری به طور کامل شرح داده شد. در واقع در اندازه‌گیری طیف فوتولومینسانس، نمونه‌ی نیمرسانا به صورت اپتیکی توسط یک چشمه نوری مانند لیزر که فوتون‌هایی با انرژی بیشتر از گاف نواری نیمرسانا تولید می‌کند تحریک می‌شود، در اثر

^۱ Full Width at Half Maximum

^۲ Photoluminescence Spectroscopy

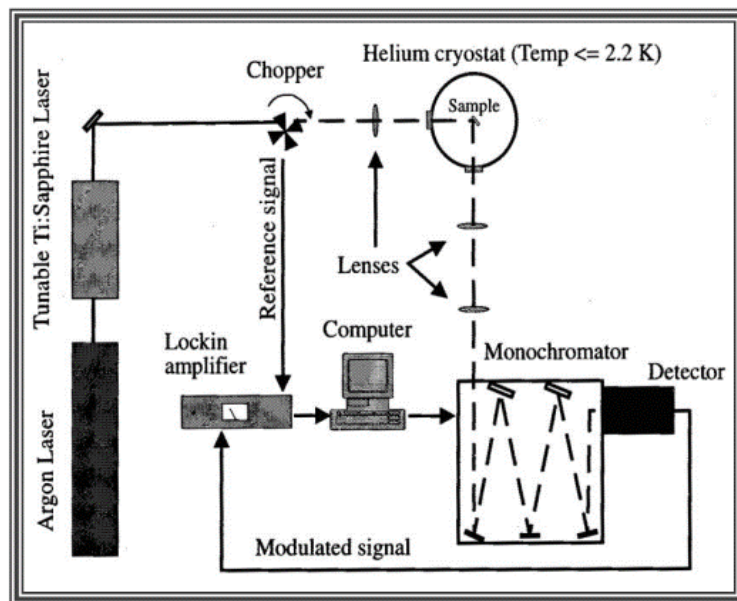
این تحریک الکترون‌ها برانگیخته شده و در نهایت با حفره‌ها بازترکیب می‌کنند و فوتون گسیل می‌شود و به این ترتیب نور یا لومینسانس از نمونه پدیدار می‌شود. انرژی فوتون گسیل شده، منعکس کننده انرژی حامل‌ها در نمونه است. برای تولید طیف فوتولومینسانس نور ساطع شده از نمونه جمع‌آوری شده و شدت نور بر حسب تابعی از انرژی فوتون ساطع شده ثبت می‌شود.

در این قسمت برخی از اطلاعات مهمی که می‌توان از آنالیز طیف PL به دست آورد را بیان می‌شود.

الف) اندازه‌گیری گاف نواری: بازترکیب نور به نور الکترون‌های نور ظرفیت با حفره‌های نور رسانش، مهم‌ترین بازترکیب به منظور به دست آوردن گاف نواری است. اطلاعات صحیح در مورد گاف نواری به منظور شناخت خواص اپتیکی و رفتار ماده مهم است. گاهی اوقات گاف نواری مواد در اثر آلودگی یا عوامل دیگر تغییر می‌کند، PL ابزار مناسبی برای به‌دست‌آوردن اطلاعات دقیق در مورد تغییر رخ داده می‌باشد.

ب) مشاهده ترازهای ناخالصی و نقص‌ها: برخی از ناخالصی‌ها، حتی در نیمرساناها با خلوص بالا نیز حضور دارند و سطوح انرژی در آن‌ها متفاوت از سطوح انرژی ماده اصلی است. طیف PL، الگوی شدت مرتبط با ترازهای ناخالصی و یا نقص‌ها و اطلاعات مرتبط با نوع ناخالصی‌ای را که در نیمرسانا حضور دارد می‌دهد. همچنین شدت پیک مربوط به ترازهای نقص‌ها در طیف PL، بیانگر نسبت متوسط ناخالصی‌هایی که در نیمرسانا ساکن‌اند است.

پ) مکانیسم‌های بازترکیب: در داخل گاف نواری نه تنها ترازهای مرتبط با نقص‌ها بلکه ترازهای سطحی نیز حضور دارند، بنابراین بازترکیب‌هایی که اتفاق می‌افتد ممکن است نوری و یا غیر نوری باشد. شدت پیک‌های مرتبط به این بازترکیب‌ها به دما و قدرت تحریک وابسته است. با تجزیه و تحلیل رفتار وابسته به قدرت، دما و زمان طیف گسیلی، امکان بررسی مکانیسم بازترکیب‌ها میسر است.



شکل ۲-۱۱: تصویر شماتیک از سیستم اندازه گیری PL

ت) کیفیت مواد: یک باز ترکیب غیر نوری معرف حضور نقص ها در ساختار شبکه می باشد که برای عملکرد دستگاه هایی که بر پایه طیف نوری نمونه ها کار می کند مضر می باشد. بنابر این اندازه گیری PL می تواند یک چشم انداز خوب از کیفیت و ویژگی های نوری یک ماده فراهم کند. همانطور که در شکل (۲-۱۱) دیده می شود هر سیستم اندازه گیری PL از چهار قسمت اصلی تشکیل شده است:

- ۱- منبع تحریک نوری نمونه که می تواند لیزر یا یک لامپ باشد.
- ۲- محفظه سرماسنج^۱ که نمونه مورد آزمایش در آن قرار می گیرد تا بتوان اندازه گیری را در دماهای مختلف از حدود دمای هلیوم مایع تا دمای اتاق انجام داد.
- ۳- تک فام ساز^۲ که از یک مجموعه آینه و توری پراش تشکیل می شود که طیف حاصل از نمونه پس از عبور از چند عدسی وارد آن شده و پس از پاشیده شدن به طور مناسب وارد آشکارساز می شود.

^۱ Cryostat

^۲ Monochromator

۴- آشکارساز^۱ که طیف رسیده از تک فام ساز را جمع‌آوری و تغییرات شدت آن بر حسب طول موج را آشکار می‌کند.

ضعف اساسی در روش فوتولومینسانس اتکا بر فرآیندهای تابشی نوری می‌باشد. موادی با خاصیت تابش نوری ضعیف مانند نیمرساناهایی با گاف انرژی غیرمستقیم به راحتی توسط این روش مورد مطالعه قرار نمی‌گیرند، چرا که اکثر فرآیندهای بازترکیب در آن‌ها غیرنوری است و شدت PL کمی دارند. معایب دیگری نیز به این صورت وجود دارد که با توجه به طیف PL می‌توان درصد حضور ناخالصی‌ها را تعیین نمود اما تعیین چگالی دقیق آن‌ها امکان پذیر نمی‌باشد. هم‌چنین تعیین ترازهای انرژی عمیق درون گاف نواری به راحتی امکان پذیر نیست، زیرا این ترازها غالباً بازترکیب‌های غیرنوری انجام می‌دهند.

^۱ Detector

فصل سوم

نتایج حاصل از رشد نانوساختارهای اکسید قلع و
اکسید روی به روش چگالش از فاز بخار شیمیایی

۳-۱ مقدمه

روش‌های متنوعی برای رشد نانوساختارها وجود دارد و در این میان روش چگالش بخار شیمیایی حرارتی^۱ (Thermal CVD) به علت سادگی و کم‌هزینه بودن علاقه زیادی را به خود جلب کرده است. روش CVD یکی از روش‌های معمول به منظور رشد نانوساختارهای اکسید روی و اکسید قلع است و تاکنون نانوساختارهای زیادی از این مواد با مورفولوژی‌های گوناگون توسط این روش تولید شده است [۲۱-۳۵]. در این روش برای رشد نانوساختارها می‌توان از دو مکانیسم بخار-جامد^۲ (VS) یا بخار-مایع-جامد^۳ (VLS) استفاده نمود. در این فصل به معرفی سیستم CVD مورد استفاده در این پایان‌نامه و بررسی مکانیسم و عوامل موثر بر فرآیند رشد نانوساختارها می‌پردازیم.

۳-۲ سنتز نانوساختارها به کمک کوره الکتریکی تیوبی

در این پروژه رشد نانوساختارهای اکسید قلع و اکسید روی به روش CVD حرارتی و با استفاده از یک کوره الکتریکی تیوبی انجام شد. در فرآیند CVD حرارتی رشد نانوساختارها بر اساس واکنش شیمیایی گاز واکنشگر با بخار حاصل از مواد اولیه انجام می‌شود. در فرآیند CVD به منظور تهیه بخار ماده منبع، می‌توان از مواد اولیه متفاوتی استفاده نمود، برای سنتز نانوساختارهای اکسید روی و اکسید قلع متداول‌ترین مواد اولیه پودر روی یا قلع و یا مخلوط پودر اکسید روی و یا اکسید قلع با کربن (به عنوان کاتالیزور) است. همان‌طور که در شکل (۳-۱) مشاهده می‌شود کوره الکتریکی تیوبی مورد استفاده در این پروژه از چندین بخش به شرح زیر تشکیل شده است:

۱- المنت‌های حرارتی: وظیفه گرم کردن و تبخیر مواد، بر عهده این قسمت از کوره است. کوره

مورد استفاده توانایی گرم کردن تا دمای 1100°C را دارد.

^۱ Thermal Chemical Vapor Deposition

^۲ Vapor-Solid

^۳ Vapor-Liquid-Solid



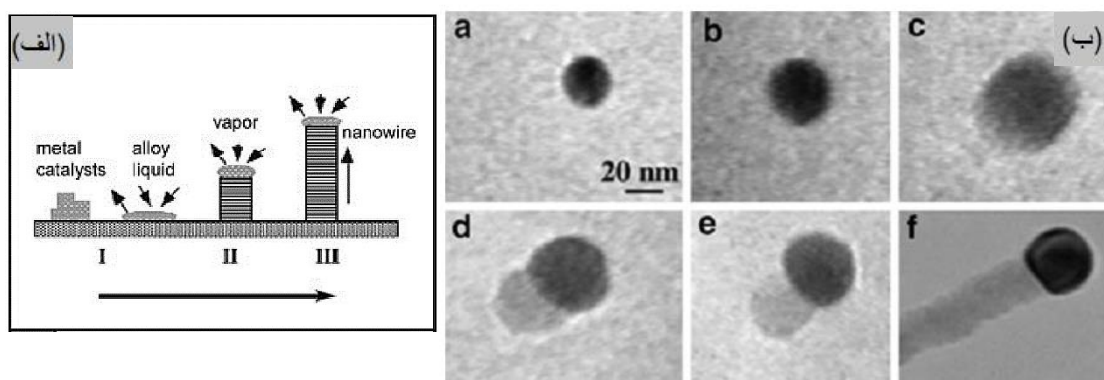
شکل ۳-۱: تصاویر کوره الکتریکی و اجزای آن، (الف) کوره، (ب) سیستم خلا، (ج) کپسول‌ها، (د) گازشوی، (و) شار سنج‌ها

- ۲- کنترل‌های دمایی و زمانی: دمای کوره توسط دو کنترل‌گر دما تنظیم می‌شود، این کنترل‌گرها قابلیت تنظیم شیب‌های مختلف برای گرم شدن المنت‌ها را دارند. با استفاده از این کنترل‌گرها امکان رسیدن به دمای مورد نظر توسط شیب دمایی دلخواه میسر می‌باشد.
- ۳- لوله کوارتز: با توجه به استقامت دمایی و شوک حرارتی پایین کوارتز نسبت به بقیه مواد، لوله از جنس کوارتز انتخاب شده است. لوله کوارتز در شیب‌های دمایی مختلف استقامت زیادی از خود نشان می‌دهد.
- ۴- سیستم خلا: از آن‌جا که برای رشد برخی نانوساختارها ایجاد محیط خلا ضروری است، قسمتی از تجهیزات کوره را سیستم خلا تشکیل می‌دهد که این سیستم متشکل از یک پمپ چرخشی با توانایی ایجاد خلا تا فشار یک میلی‌تور می‌باشد. به منظور اندازه‌گیری خلا ایجاد شده از یک خلاسنج دیجیتال که به طور سری به پمپ بسته می‌شود استفاده شده است.
- ۵- سیستم گاز رسانی: سیستم گاز رسانی از کپسول‌های گاز (گاز حامل و گاز واکنشگر) با خلوص بالا ساخت شرکت Air Product و شار سنج‌های^۱ استیل به منظور تنظیم شار گاز تشکیل شده است.
- ۶- سیستم گازشوی: گاز و بخار حاصل از تبخیر مواد اولیه در برخی موارد سمی و یا حساسیت‌زا است، پمپ خلا با مکش این گازها از داخل لوله آن‌ها را وارد محیط می‌کند. به منظور جلوگیری از ورود این گونه گازها به داخل آزمایشگاه از ظروف گازشو حاوی آب و روغن به منظور تصفیه گازها استفاده می‌شود.

^۱ Folometer

۳-۳ رشد توسط فرآیند جامد-مایع-بخار^۱ (VLS) و جامد-بخار^۲ (VS)

رشد نانوساختارها توسط فرآیند جامد-مایع-بخار (VLS) برای اولین بار توسط واگنر و الیس^۳ در سال ۱۹۶۴ معرفی شد [۲۰]. VLS یکی از روش‌های تولید نانوساختارهای یک بعدی است که معمولاً به رشد به روش CVD مربوط می‌شود. در این روش از یک کاتالیزور فلزی (مانند طلا، پلاتین و یا نقره) برای رشد نانوساختارهای نیم‌رسانای مورد نظر استفاده می‌شود. در این روش در حین فرآیند رشد، یک قطره مایع آلیاژ با ابعاد نانومتری متشکل از کاتالیزور فلزی و ترکیب نیم‌رسانای مورد نظر تشکیل می‌شود. این قطره انرژی فصل مشترک، جهت رشد و قطر نانوساختارهای یک بعدی را کنترل می‌کند و به دلیل دارا بودن ضریب چسبندگی بالا، بیشتر ذرات معلق گازی را به خود جذب می‌کند به گونه‌ای که قطره آلیاژی تشکیل شده نقش محل‌های جوانه‌زنی^۴ برای رشد نانوساختارهای مورد نظر را دارد. زمانی که قطره آلیاژی این ذرات را جذب کرده، کم‌کم از وجود واکنش‌گرهای گازی اشباع خواهد شد، بدین ترتیب قطره شروع به دفع نیم‌رسانا می‌کند و در نتیجه رشد سیم نیم‌رسانا از یک انتهای قطره شروع می‌شود، به همین دلیل قطره آلیاژی تعیین‌کننده ضخامت سیم می‌شود.



شکل ۳-۲: (الف) تصویری شماتیک از رشد نانوساختارها در روش VLS، (ب) تصاویر TEM از رشد نانوسیم‌های ژرمانیوم توسط کاتالیزور فلزی طلا [۲۰]

^۱ Vapor-Liquid-Solid

^۲ Vapor-Solid

^۳ Wagner and Ellis

^۴ Nucleation Sites

وئو و همکارانش [۲۱]، رشد نانوسیم‌های ژرمانیوم در فرآیند VLS را به صورت مرحله به مرحله توسط تصاویر TEM مشاهده کردند. شکل (۳-۲) این فرآیند را نشان می‌دهد، همان‌طور که در شکل پیداست ابتدا ذرات کاتالیزور فلزی طلا در حالت جامد قرار دارند (a)، با افزایش دما، ذرات کاتالیزور به صورت مایع درمی‌آیند (b)، سپس آلیاژ مایع Au-Ge تشکیل می‌شود (c)، نانو بلورهای ژرمانیوم بر روی سطح جوانه می‌زنند و مکان‌های جوانه‌زنی پدید می‌آید (d)، با افزایش غلظت ژرمانیوم طول سیم‌ها افزایش می‌یابد و در نهایت یک نانوسیم شکل می‌گیرد. در این بررسی مشاهده شد که قطر نانوسیم‌های تشکیل شده متناسب با اندازه قطره‌ی مایع آلیاژی Au-Ge است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ذرات طلا در نوک سیم‌ها قابل مشاهده است، این خصوصیت رشد توسط فرآیند VLS را نشان می‌دهد (e).

عدم وجود قطره کاتالیستی بر نوک نانوساختارهای رشد داده شده به روش VLS دلیلی قطعی مبنی بر اینکه فرآیند رشد به روش VS صورت گرفته نیست. پارک^۱ و همکارانش [۲۲]، عدم وجود قطره آلیاژی بر سر نانوساختارهای اکسیدی که در رشد آن‌ها از کاتالیزور فلزی استفاده شده بود را دلیل محکمی بر این که رشد این ساختارها به صورت VS صورت گرفته ندانسته و فرض شد که کاتالیزور فلزی ممکن است در طی زمانی که کوره در حال سرد شدن است به همان شکل نانوساختار در نوک آن اکسید شود. توجه دیگری نیز وجود دارد مبنی بر اینکه در برخی موارد قطره آلیاژی محکم به زیرلایه چسبیده و به جای اینکه در نوک نانوساختارها باشد در زیر آن‌ها قرار دارد [۲۳].

مکانیسم VS به واکنش میان فاز بخار و جامد گفته می‌شود. این مکانیسم برای توصیف ساختارهایی به کار می‌رود که در سنتز آن‌ها از کاتالیست فلزی استفاده نشده باشد. در مکانیسم VS نانوساختارها توسط تراکم مستقیم فاز بخار بر روی زیرلایه بدون حضور قطره آلیاژی حاصل می‌شوند. در این روش کنترل جهت‌گیری، محل رشد و هندسه نانو ساختارها امکان‌پذیر نیست اما تا به حال

^۱ Park

نانوساختارهای گوناگونی به این روش تولید شده است.

۳-۴ پارامترهای موثر بر مورفولوژی نانوساختارهای تهیه شده به روش چگالش

بخار شیمایی

در فرآیند CVD پارامترهای زیادی مانند دمای چشمه، دمای زیرلایه، شار گاز، نرخ گرم شدن کوره، جنس زیر لایه و غیره بر مورفولوژی و خواص نانوساختارهای رشد داده شده تاثیر گذار است، با کنترل شرایط رشد می توان ساختارهایی با مورفولوژی و خواص گوناگون به دست آورد. در این قسمت به بررسی برخی از عوامل موثر در رشد نانوساختارها به روش CVD گرمایی می پردازیم.

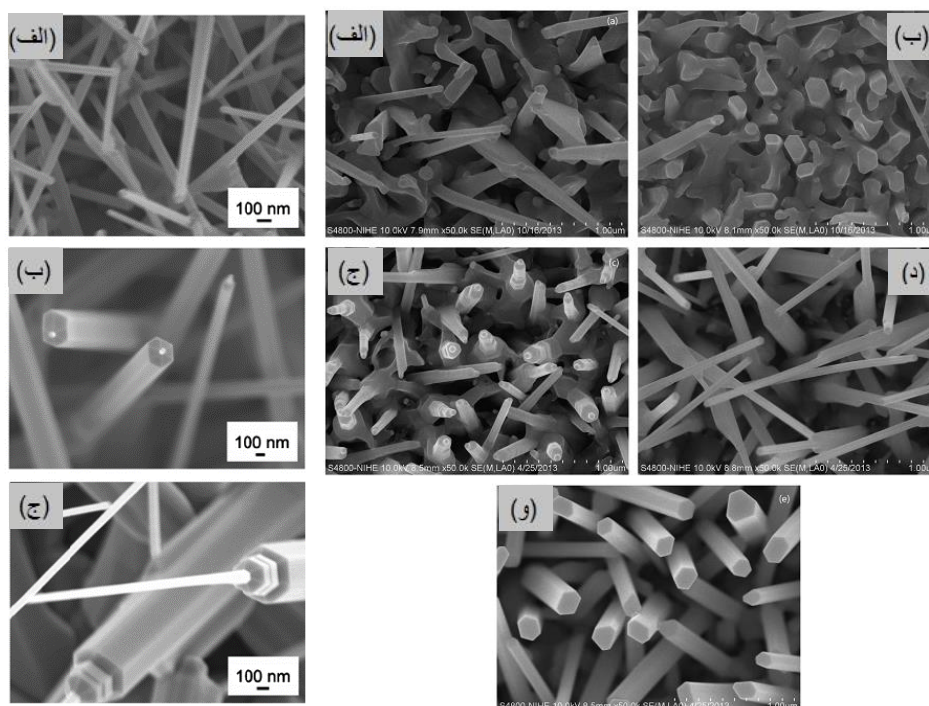
۳-۴-۱ اثر دمای رشد

دمای رشد از پارامترهای مهم در فرآیند CVD است، چرا که دما سینتیک و ترمودینامیک فرآیند را تغییر می دهد. در گزارش های زیادی اثر دمای رشد بر مورفولوژی نانوساختارها بررسی شده و به خوبی مشاهده شده است که دما نقشی مهم و کلیدی بر خواص و مورفولوژی ساختارهای رشد داده شده به روش CVD دارد. آزمایش ها نشان می دهد که افزایش دمای رشد به وسیله تغییر در فشار جزئی ماده اولیه، شکل و اندازه ذرات را تغییر داده و باعث رشد نانوساختارها در جهات جانبی و کاهش رشد محوری شده و به مراتب افزایش ابعاد ساختارها را به همراه دارد. در شرایطی که شار گازها ثابت است و دمای رشد افزایش می یابد، دندانه ها و ستون نانوساختارها ضخیم تر و کوتاه تر می شوند [۲۷-۲۴]. چنگ^۱ و همکارانش [۲۴]، گزارش کردند که با افزایش دما، آهنگ واکنش افزایش یافته و در نتیجه تراکم بخار ماده اولیه افزایش می یابد و منجر به افزایش ابعاد و متراکم تر شدن ساختارها می شود. در فرآیند تبخیر حرارتی در کوره زمانی که درجه حرارت خیلی بالا می رود به تناسب درجه حرارت زیرلایه برای رسوب دهی محصولات بالا است و اندازه جوانه زنی ها بزرگ تر می شود. تیو^۲ و

^۱ Cheng

^۲ Nguyen Tu

همکارانش [۲۵]، نانومیل‌های اکسید روی را بر روی زیرلایه سیلیکون در روش VLS با استفاده از کاتالیزو ۱۰ نانومتری طلا در دماهای مختلف چشمه‌ی ۹۱۰، ۸۵۰، ۷۶۵، ۷۱۵ و ۶۶۵ °C سنتز کردند، در شکل (۳-۳) تغییر مورفولوژی این ساختارها در دماهای مختلف چشمه مشاهده می‌شود. در گزارشی دیگری نیز ماندل^۱ و همکارانش [۲۶]، نانوساختارهای اکسید قلع را توسط روش تبخیر حرارتی بر روی زیرلایه سیلیکون در دماهای مختلف چشمه رشد دادند. در این گزارش، تغییر مورفولوژی نانوسیم‌های اکسید قلع به نانورب‌ها با افزایش دمای رشد از ۷۵۰ °C به ۱۰۰۰ °C مشاهده شد.

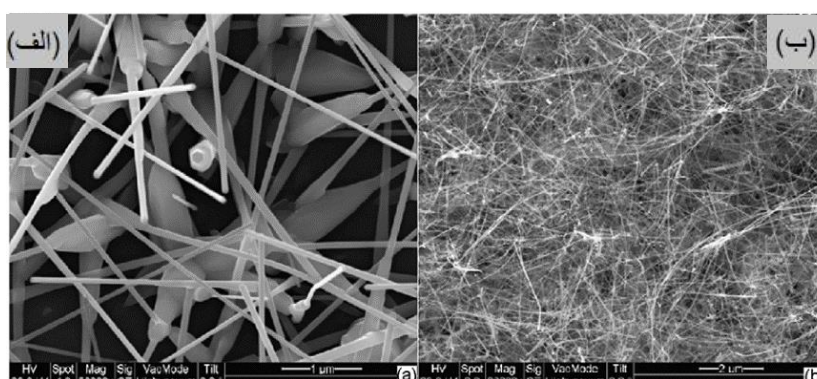


شکل ۳-۳: تصویر سمت راست، تصاویر SEM نانو ساختارهای اکسید روی سنتز شده توسط تیو و همکارانش [۲۵] در دماهای مختلف چشمه، (الف) ۹۱۰، (ب) ۸۵۰، (ج) ۷۶۵، (د) ۷۱۵ و (و) ۶۶۵ درجه سانتی‌گراد و تصویر سمت چپ، تصاویر SEM نانوساختارهای یک بعدی اکسید قلع سنتز شده به روش CVD در دماهای رشد متفاوت: (الف) ۹۰۰، (ب) ۹۷۵ و (ج) دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد [۲۷]

^۱ Mondul

۳-۵ اثر دما و مکان زیرلایه

یکی دیگر از پارامترهای مهم کنترل مورفولوژی نانوساختارها در روش تبخیر حرارتی کنترل دمای زیرلایه است. به منظور بررسی اثر دمای زیرلایه، نانوسیم‌های اکسید روی در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد بر روی زیرلایه سیلیکون در دماهای زیرلایه متفاوت توسط یوسفی و همکارانش [۲۸]، رشد داده شدند. با بررسی تصاویر SEM مشاهده شد که نانوسیم‌های رشد یافته در دماهای پایین‌تر زیرلایه، متراکم‌تر از نانوسیم‌های رشد داده شده در دماهای بالاتر است، شکل (۳-۴). تغییر قطر نانوساختارها در ناحیه سرد و گرم به این دلیل می‌باشد که میزان بخار فوق اشباع^۱ اکسید روی در این مناطق متفاوت است. در ناحیه‌ای با دمای پایین‌تر، بخار فوق اشباع کمتر بوده و بنابراین نانوسیم‌های این ناحیه متراکم‌تر از ناحیه گرم‌تر هستند [۲۹].



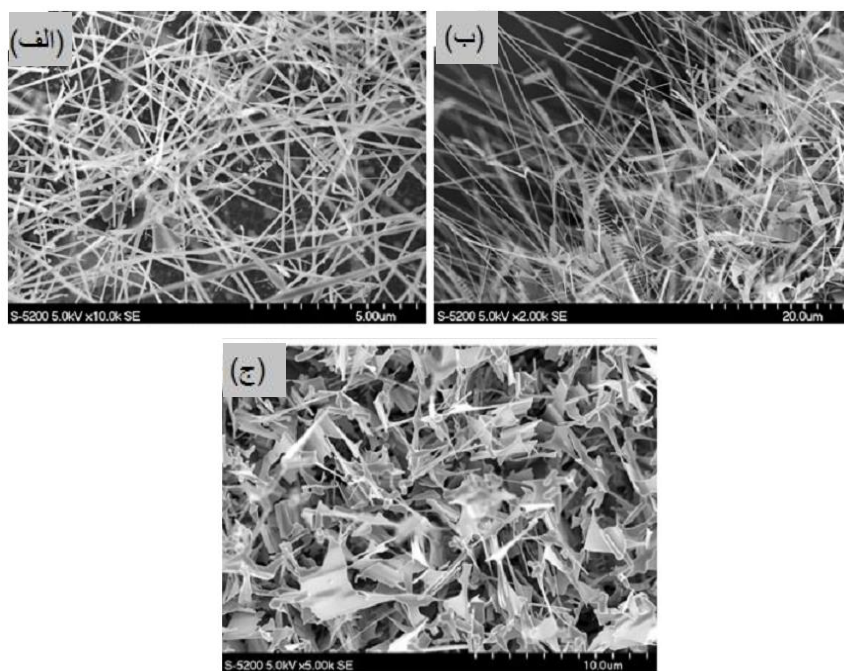
شکل ۳-۴: تصاویر SEM نانوسیم‌های اکسید روی که در دمای ۸۵۰ و در دمای زیرلایه متفاوت رشد داده شده‌اند، (a) دمای زیرلایه بالاتر و (b) دمای زیرلایه کمتر [۲۸]

در مطالعه دیگری که توسط ون^۲ و همکارانش [۳۰]، در بررسی فرآیند رشد نانوسیم‌های اکسید روی به روش CVD انجام شد، تغییر مورفولوژی نانوساختارهای اکسید روی با تغییر فاصله آن‌ها از ماده منبع مشاهده شد، شکل (۳-۵). این در حالی است که تغییر دمای زیرلایه برای آن‌ها کمتر از °C

^۱ Supersaturation

^۲ Wan

۱۰ بوده است. شکل (۳-۵) تصاویر SEM این نانوساختارها را نمایش می‌دهد، با توجه به شکل، نزدیک‌تر شدن زیرلایه به ماده منبع موجب تغییر مورفولوژی نانوسیم‌ها به نانوشانه‌ها همراه با نانوپولک‌ها شده و در فواصل نزدیک‌تر تنها نانوپولک‌ها مشاهده می‌شود. فشار جزئی بخار روی در بالای زیر لایه‌ها با تغییر موقعیت آن‌ها نسبت به منبع تغییر می‌کند. در یک شار گاز ثابت، فشار جزئی روی با افزایش فاصله از منبع کاهش یافته و با افزایش دمای تصعید روی افزایش می‌یابد. پس در فواصل دورتر از منبع، فشار جزئی روی کمتر است و بررسی‌ها نشان می‌دهد که نانوساختارهای دو بعدی تمایل به رشد در محیطی با فشار بخار بیشتر و در نتیجه فاصله کمتری از منبع دارند.



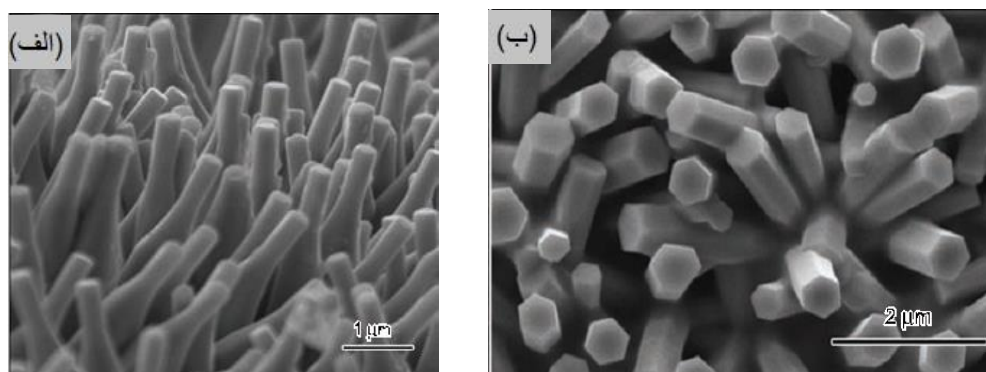
شکل ۳-۵: تصاویر SEM نانوساختارهای اکسید روی رشد داده شده در دمای ۸۵۰، در فاصله (الف) ۲۰ mm، (ب) ۱۰ mm و (ج) ۵ mm از ماده منبع [۳۰]

در بررسی دیگری رجبی و همکارانش [۳۱]، نانوسیم‌های اکسید روی را بر روی زیرلایه سیلیکون در دماهای مختلف به روش تبخیر حرارتی رشد دادند. مشاهده شد با افزایش دمای زیر لایه از ۶۰۰ °C تا ۱۰۰۰ °C ساختارهای مختلفی به دست می‌آید، مشاهده شد که در دماهای بالاتر

ساختارهایی با چگالی کمتر و طول نسبتاً طولانی‌تر به دست می‌آید که ابعاد بزرگ‌تری نیز دارند، در حالی که با کاهش دمای زیرلایه چگالی نانوسیم‌ها افزایش یافته و منجر به تشکیل ساختارهایی با چگالی بیشتر و قطر میانگین کمتر می‌شود.

۳-۵-۱ بررسی اثر تغییر نسبت گاز واکنشگر به گاز حامل

سریواستا^۱ و همکارانش [۳۲]، نانومیل‌های اکسید روی را به روش تبخیر حرارتی بر روی زیرلایه یاقوت و سیلیکون در دمای رشد 700°C رشد داده و اثر تغییر شار گاز اکسیژن را بر مورفولوژی ساختارها بررسی کردند، مشاهده شد زمانی که شار اکسیژن افزایش می‌یابد قطر نانومیل‌ها به تدریج در نوک آن‌ها کاهش می‌یابد، شکل (۳-۶). در واقع در روش تبخیر حرارتی، اکسیژن نه تنها با بخار روی در ناحیه رشد واکنش می‌دهد، بلکه با سطح ماده منبع داخل قایقک نیز واکنش داده و سطح آن را اکسید می‌کند. در شار اکسیژن بالاتر این احتمال وجود دارد که اکسیژن فراوان موجود در محیط واکنش، به سرعت سطح ماده منبع داخل قایقک را اکسید کرده و مانع تبخیر آن با توجه به محدودیت زمانی شود. از این رو شار بخار روی به تدریج کاهش یافته و موجب کاهش قطر نانومیل‌ها در نوک آن‌ها می‌شود.



شکل ۳-۶: تصاویر SEM نانومیل‌های اکسید روی رشد داده شده با شارهای متفاوتی از گاز اکسیژن، (الف) شار

۵۰ و (ب) شار ۱۰۰ sccm [۳۲]

^۱ Srivatsa

هونگ^۱ و همکارانش [۳۳]، مورفولوژی‌های گوناگونی از نانوشانه‌های اکسید روی را با کنترل فشار جزئی روی و اکسیژن در طی فرآیند رشد به دست آوردند، شکل (۳-۷). هم‌چنین کلاستی^۲ و همکارانش [۳۴]، در بررسی رشد نانومیله‌های اکسید قلع به روش تبخیر حرارتی تغییر مورفولوژی نانومیله‌ها به نانوتسمه‌های سه‌گوش و میکروسوزن‌ها را با افزایش تراکم اکسیژن محیط رشد در فرآیند تبخیر حرارتی مشاهده کردند. این نتایج بر این پایه شرح داده شد که اکسیژن بیشتر فرآیند اکسیداسیون بخار روی را تسریع می‌بخشد و درجه بالایی از حالت گازی فوق اشباع اکسید روی را پدید می‌آورد که موجب جوانه‌زنی‌های فرعی و مورفولوژی‌های گوناگون می‌شود.



شکل ۳-۷: مورفولوژی‌های گوناگون از نانوشانه‌های اکسید روی که به دلیل تغییر شار اکسیژن به دست آمده‌اند [۳۳]

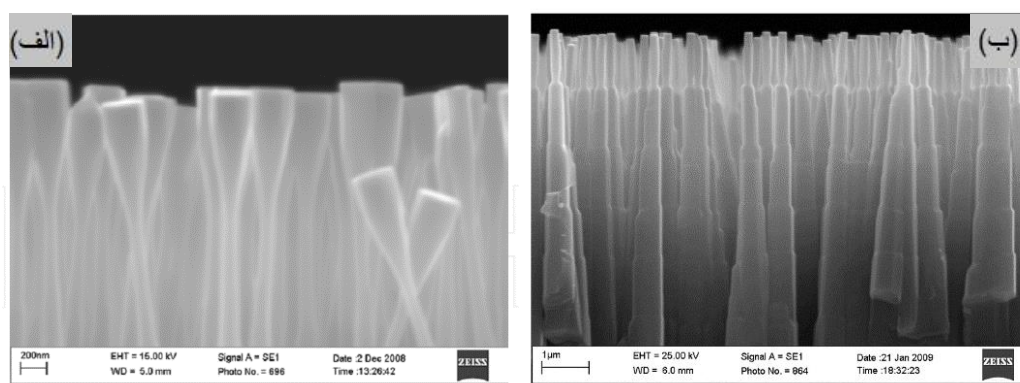
کیم^۳ و همکارانش [۳۵]، نانوساختارهای اکسید قلع را توسط تبخیر حرارتی پودر قلع، با استفاده از مکانیسم VLS بر روی زیرلایه سیلیکون و با استفاده از کاتالیزور طلا در دمای 900°C رشد دادند. مشاهده شد که با افزایش فشار جزئی اکسیژن قطر نانوساختارها افزایش می‌یابد. در واقع فشار جزئی بالای اکسیژن مقدار اکسیژن اضافی را در محیط فراهم می‌کند که منجر به افزایش تراکم بخار SnO در محیط شده و تراکم سریع آن بر روی زیر لایه را منجر می‌شود، بنابراین افزایش فشار جزئی اکسیژن می‌تواند رشد ثانویه و جوانه‌زنی‌های ناهمگن را در کنار تشکیل ساختارهای یک بعدی فراهم کند و در نتیجه رشد ساختارهای ضخیم‌تر را نتیجه دهد.

^۱ Huang

^۲ Calestani

^۳ kim

کانونکو^۱ و همکارانش [۳۶]، نانوساختارهای یک بعدی اکسید روی را بر روی زیرلایه سیلیکون در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد رشد داده، در این بررسی اثر تغییر فشار جزئی بخار روی و اکسیژن بر روی مورفولوژی نانوساختارها مطالعه شد. مشاهده شد که با تغییر فشار جزئی اکسیژن و بخار روی نانوساختارهایی با مورفولوژی گوناگون به دست می آید. همان طور که در شکل (۳-۸) مشاهده می شود با افزایش فشار جزئی اکسیژن در انتهای فرآیند رشد، قطر نانومیلها افزایش یافته و قسمت انتهایی آنها ضخیم تر شده است. در واقع با کاهش فشار جزئی اکسیژن در فرآیند رشد، فشار جزئی روی و نرخ واکنش و جوانه زنی افزایش می یابد، به همین دلیل ساختارهایی ضخیم تر در نوک نانومیلها شکل می گیرد.



شکل ۳-۸: تصاویر SEM نانومیل‌های اکسید روی، (الف) در انتهای فرآیند رشد فشار جزئی اکسیژن افزایش یافته و (ب) در طول فرآیند رشد، فشار جزئی اکسیژن در بازه‌های مساوی کاهش یافته است

۳-۶ روش آماده سازی نمونه‌ها

به منظور رشد نانوساختارهای اکسید روی و اکسید قلع به ترتیب از پودر روی با خلوص ۹۵ درصد و پودر قلع با خلوص ۹۹ درصد به عنوان ماده اولیه و از گاز اکسیژن و گاز آرگون به ترتیب به عنوان گاز واکنش گر و گاز حامل استفاده شد، هر دو کپسول محصولی از شرکت Air Product با خلوص ۹۹,۹۹۹۹ درصد می باشند.

^۱ Kononenko

روش کار به این صورت است که مقدار ۱ گرم از ماده اولیه را در قایقکی از جنس کوارتز یا آلومینا ریخته و آن را داخل کوره، دقیقا در مرکز ناحیه گرم قرار می‌دهیم. سپس زیرلایه‌ها را به خوبی شسته و آن‌ها را در محلول آب دو بار یونیزه شده و اتانول گذاشته و به مدت ۲۰ دقیقه در حمام فراصوت^۱ قرار می‌دهیم. پس از اطمینان از پاکیزه بودن سطح زیرلایه‌های مورد استفاده، آن‌ها را نیز روی قایقک دیگری قرار داده و با تنظیم فاصله‌ی مناسب، بعد از قایقک ماده اولیه در ناحیه سرد کوره قرار می‌دهیم. بعد از قرارگیری قایقک ماده اولیه و زیرلایه‌ها در محل مناسب در پوش‌های کوره را به گونه‌ای بسته که خلا مورد نیاز تامین و از نشت آن جلوگیری شود سپس پمپ را روشن کرده تا گازهای اضافی از داخل کوره خارج شوند.

پس از تنظیم دما و شیب دمایی توسط کنترل‌گرها، کوره را روشن کرده و هنگامی که دمای کوره بالا رفت، به آرامی شیر آرگون و اکسیژن را باز کرده و توسط شارسنج‌ها مقدار گازی که به لوله وارد می‌شود را تنظیم می‌کنیم. پس از پایان فرآیند رشد و پایین آمدن دمای کوره نمونه‌های رشد داده شده را از داخل کوره جمع‌آوری می‌کنیم.

۷-۳ بررسی اثر شرایط رشد بر روی مورفولوژی و خواص ساختاری نمونه‌های

اکسید روی سنتز شده در این پروژه

در این قسمت به معرفی نمونه‌های رشد داده شده در این پروژه به روش چگالش از فاز بخار شیمیایی در شرایط مختلف آزمایش می‌پردازیم. برای سنتز نانوساختارها از زیرلایه کوارتز (SiO_2) و سیلیکون (100°) استفاده شد و نمونه‌ها توسط روش VS و VLS با استفاده از کاتالیزور طلا با ضخامت 10 nm بر روی زیرلایه سیلیکون رشد داده شده‌اند. با تغییر پارامترهای رشد تاثیر آن‌ها بر مورفولوژی و خواص ساختاری نمونه‌ها مطالعه شد.

^۱ Ultrasonic

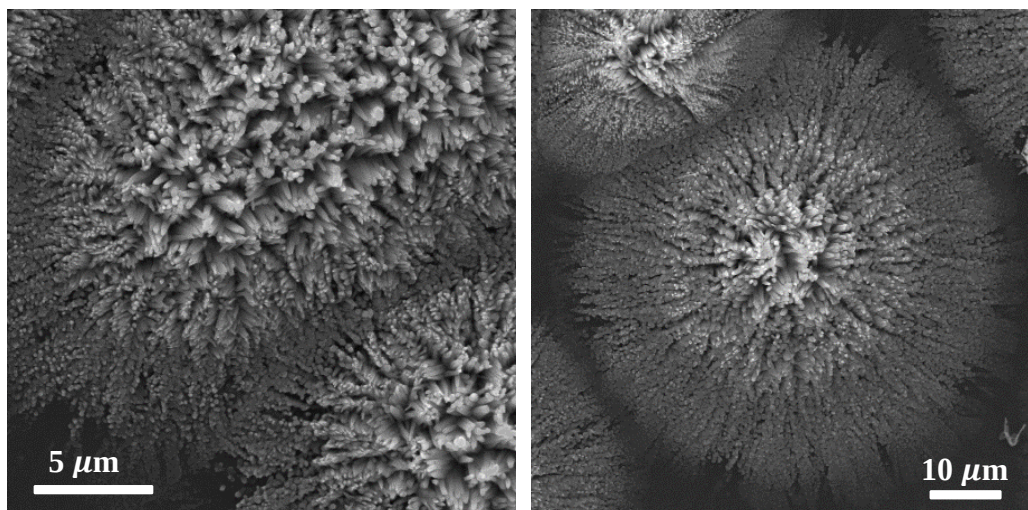
۳-۷-۱ اثر دمای چشمه بر روی نمونه‌های اکسید روی

در این قسمت اثر دمای چشمه بر روی ساختارها مورد مطالعه قرار گرفت. پس از قرار دادن ماده منبع و زیرلایه‌ها در مکان مناسب در داخل کوره و بستن کامل کلیه اتصالات و تخلیه کامل لوله کوارتز توسط پمپ خلا تا فشار ۱۰ mTorr، کوره با شیب حرارتی 7°C بر دقیقه گرم شده و بعد از رسیدن به دمای مورد نظر شار ثابتی از گازهای اکسیژن و آرگون به نسبت ۱:۲ وارد لوله می‌شود. به علت عدم استفاده از کاتالیزور، در این قسمت رشد نانوساختارها توسط فرآیند VS انجام شد. شرایط رشد به طور خلاصه در جدول (۳-۱) آورده شده است.

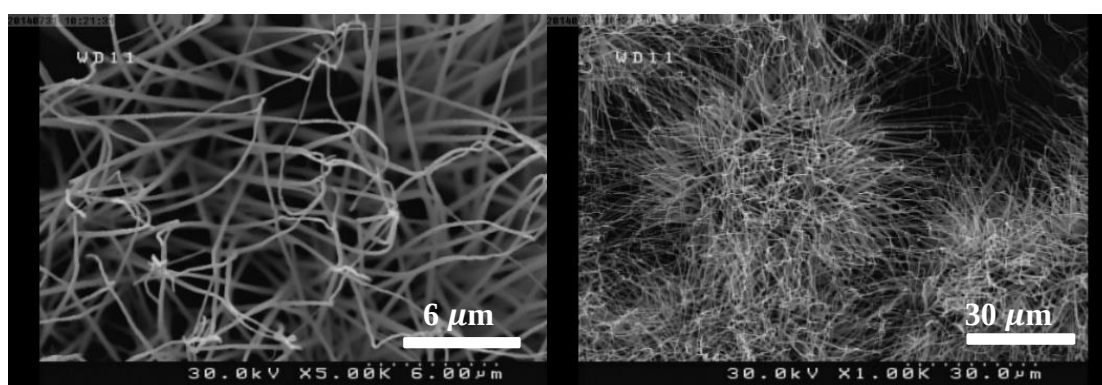
جدول ۳-۱: شرایط رشد نمونه‌های اکسید روی به منظور بررسی اثر دمای رشد

شماره نمونه	دمای رشد ($^{\circ}\text{C}$)	نسبت O_2/Ar	زیرلایه
۱	۹۵۰	۱:۲	کوارتز
۲	۹۵۰	۱:۲	کوارتز
۳	۶۵۰	۱:۲	کوارتز
۴	۵۵۰	۱:۲	کوارتز

تصاویر SEM نمونه (۱) رشد نانومیل‌های گل‌شکل اکسید روی با قطر میانگین ۱۵۰-۱۰۰ nm را برای این نمونه نشان می‌دهد، شکل (۳-۹). در شکل (۳-۱۰) مربوط به نمونه (۲)، نانو سیم‌های گل‌شکل اکسید روی با قطر میانگین ۲۰۰-۱۵۰ nm مشاهده می‌شود.



شکل ۳-۹: تصاویر SEM نمونه‌های اکسید روی سنتز شده در دمای 950°C در دو بزرگ‌نمایی متفاوت، نمونه (۱)



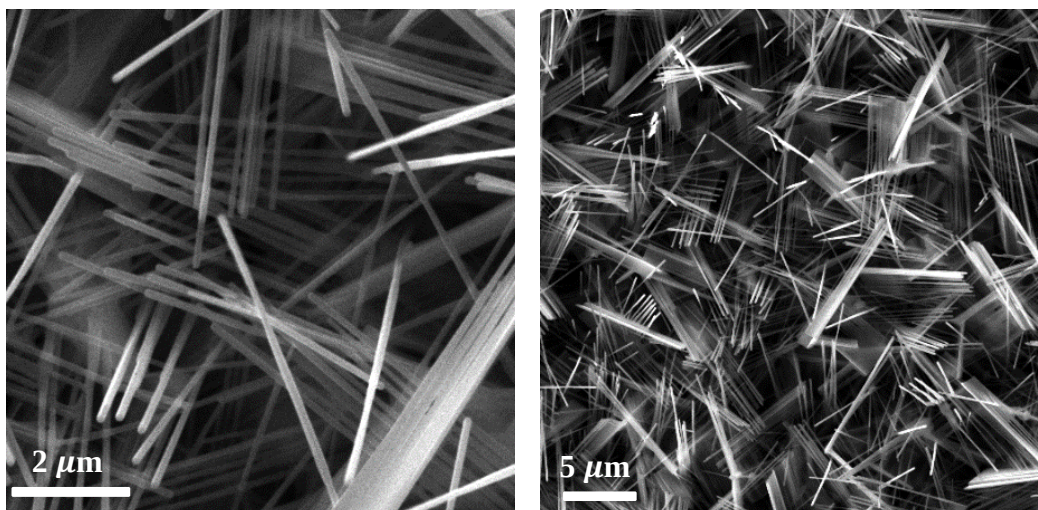
شکل ۳-۱۰: تصاویر SEM نمونه‌های اکسید روی سنتز شده در دمای 950°C در دو بزرگ‌نمایی متفاوت، نمونه (۲)

شکل (۳-۱۱) مربوط به نمونه (۳)، تشکیل نانوشانه‌های اکسید روی با قطر میانگین 100 nm

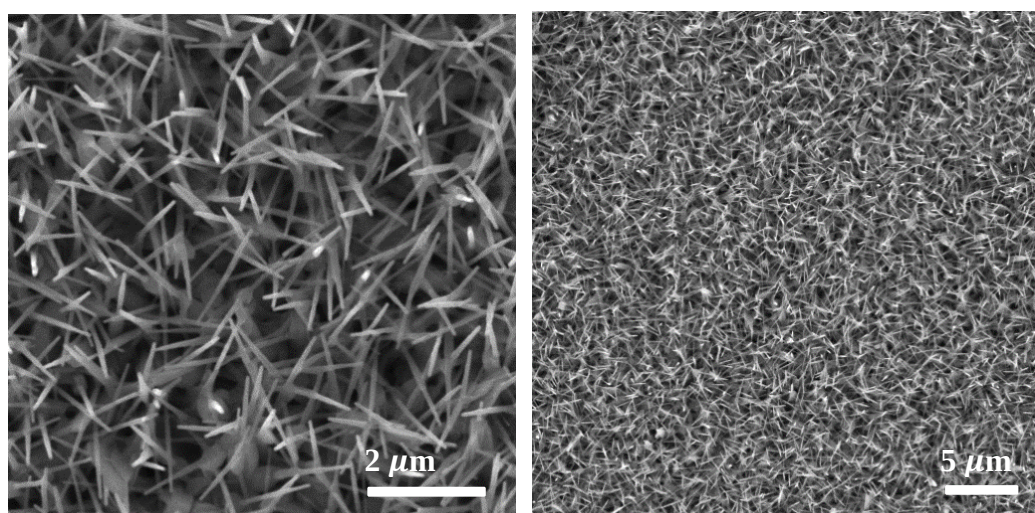
در دمای رشد 650°C را برای این نمونه نمایش می‌دهد و شکل (۳-۱۲) تصاویر SEM نمونه (۴)

شامل نانوسوزن‌های اکسید روی با قطر میانگین 50 nm و رشد یافته در دمای 550°C را نشان

می‌دهد.



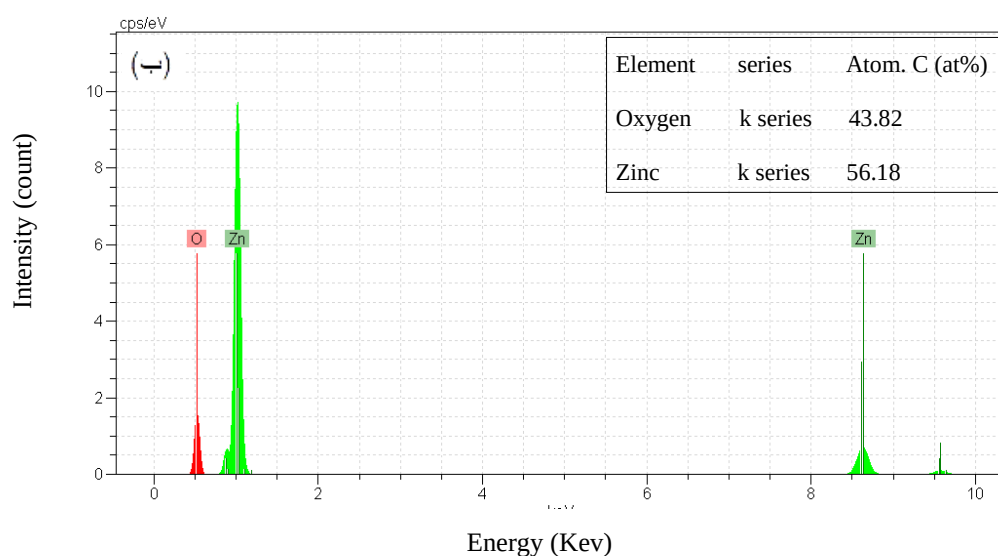
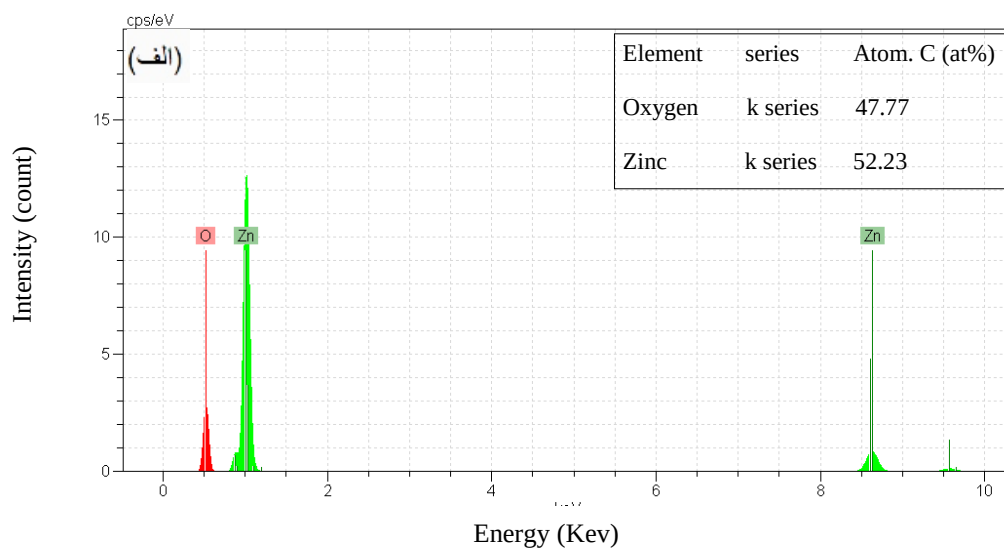
شکل ۳-۱۱: تصاویر SEM نانوساختارهای اکسید روی سنتز شده در دمای 650°C در دو بزرگ‌نمایی متفاوت، نمونه (۳)



شکل ۳-۱۲: تصاویر SEM نانوساختارهای اکسید روی سنتز شده در دمای 550°C در دو بزرگ‌نمایی متفاوت، نمونه (۴)

با توجه به تصاویر SEM نمونه‌ها مشاهده می‌شود که با افزایش دمای رشد، قطر نانوساختارها افزایش می‌یابد و ساختارها به صورت پراکنده بر روی زیرلایه رشد می‌یابند، با کاهش دما قطر نانوساختارها نیز کاهش یافته و به صورت متراکم‌تری بر روی زیرلایه رشد می‌یابند.

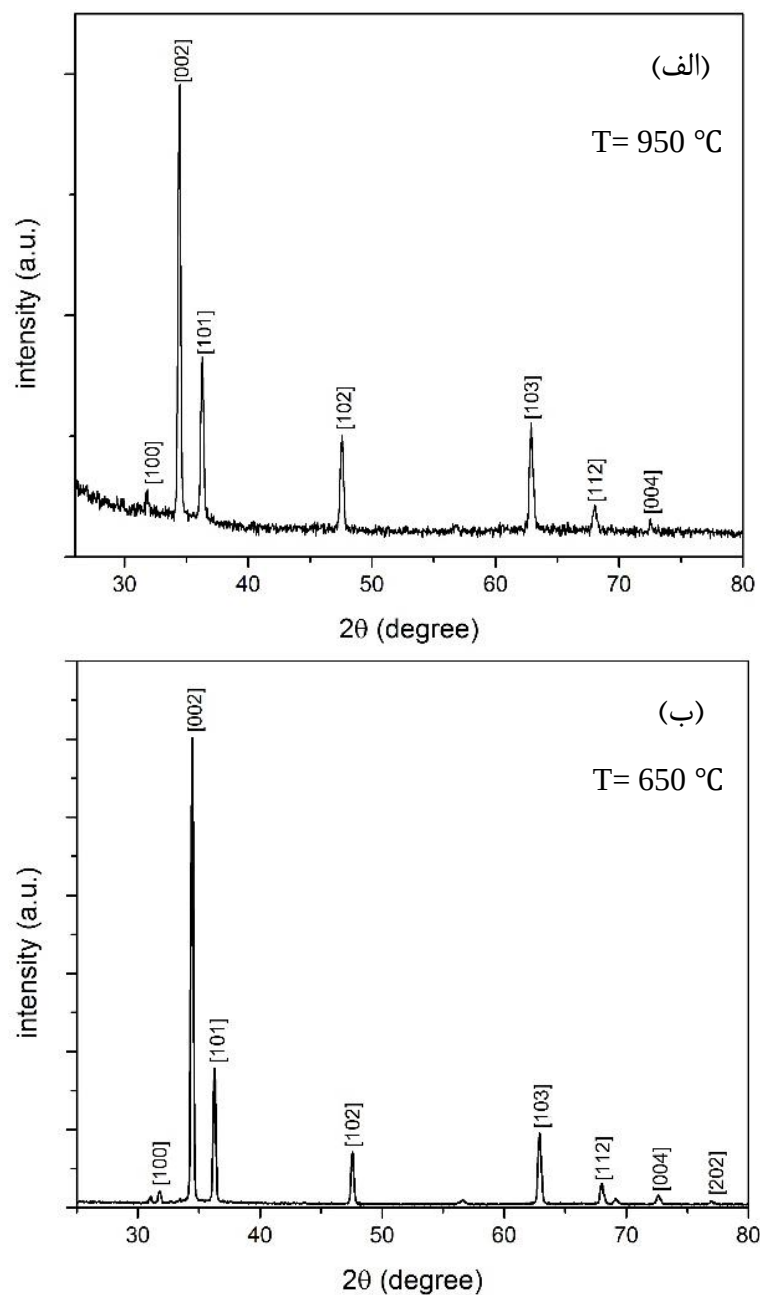
در واقع با افزایش دما، نرخ تبخیر روی در محیط واکنش افزایش می‌یابد و به مراتب جوانه‌زنی‌های بیشتری انجام می‌شود، افزایش جوانه‌زنی‌ها موجب رشد ساختارهایی با ابعاد بزرگ می‌شود. از طرفی دمای رشد بیشتر دمای زیرلایه بیشتر را برای نمونه‌ها به همراه دارد، دمای زیرلایه بالا و فشار جزئی بالای روی بر سر این زیرلایه‌ها موجب به وجود آمدن ساختارهایی با قطر بیشتر و به صورت پراکنده بر روی زیرلایه می‌شود [۲۴-۲۶].



شکل ۳-۱۳: آنالیز EDS نانوساختارهای اکسید روی، (الف) نمونه (۳) و (ب) نمونه (۴)

شکل (۳-۱۳)، آنالیز EDS نمونه (۳) و (۴) را نشان می‌دهد، با توجه به نتایج حاصل از این آنالیز، ترکیب شیمیایی نانوساختارهای اکسید روی در نمونه (۳) و (۴) شامل اتم‌های اکسیژن و روی است و هیچ ناخالصی در ساختارها مشاهده نمی‌شود. آنالیز EDS نیز تایید مجددی بر خلوص این ساختارها است. نسبت اتمی اتم‌های روی و اکسیژن برای نمونه (۳) مقدار ۱/۰۹ برای نمونه (۴) مقدار ۱/۲۸ گزارش شده است، با توجه به این مقادیر مشاهده می‌شود که تعداد اتم‌های روی در مقایسه با اکسیژن در ساختار بلوری این نمونه‌ها بیشتر بوده و نسبت استوکیومتری آن‌ها رعایت نشده است. بنابراین دو نمونه (۳) و (۴) دارای ناکاملی تهی‌جای اکسیژن در ساختار بلوری خود هستند. در مورد اثر وجود این تهی‌جاها در طیف اپتیکی نمونه‌ها در فصل بعد بحث خواهد شد.

به منظور بررسی بیشتر خواص ساختاری نمونه‌های به‌دست آمده، دو نمونه (۱) و (۳) جهت آنالیز XRD انتخاب شدند. شکل (۳-۱۵)، تصاویر پراش پرتو X این نمونه‌های (۱) و (۳) را نشان می‌دهد، تمام پیک‌های مشخص شده مربوط به ساختار ورتزایت شش‌گوشی اکسید روی با پارامترهای شبکه $a, b = 3,24 \text{ \AA}$ و $c = 5,2 \text{ \AA}$ است و هیچ پیک دیگری مربوط به ناخالصی یا کربن ناشی از روغن پمپ در آن‌ها مشاهده نمی‌شود. در هر دو نمونه، پیک مربوط به جهت رشد (۰۰۲) شدت بیشتری از دیگر پیک‌ها دارد که نشان می‌دهد جهت رشد ترجیحی ساختارهای کریستالی اکسید روی به موازات محور c است. لازم به ذکر است که اتم‌ها هنگام لایه‌نشانی بر روی سطحی پخش می‌شوند که آن سطح از کم‌ترین انرژی آزاد برخوردار است. گزارش شده است که در اکسید روی، صفحه [۰۰۱] کم‌ترین انرژی تشکیل را نسبت به صفحات دیگر دارد، بنابراین بالاترین سرعت تولید در اکسید روی در جهت محور c است که علت آن پایین‌تر بودن انرژی سطح در این راستا در مقایسه با دیگر راستاهاست [۳۷].



شکل ۳-۱۴: تصویر آنالیز XRD نمونه‌های اکسید روی، (الف) نمونه (۱) و (ب) نمونه (۳)

۳-۷-۲ اثر دما و مکان زیرلایه

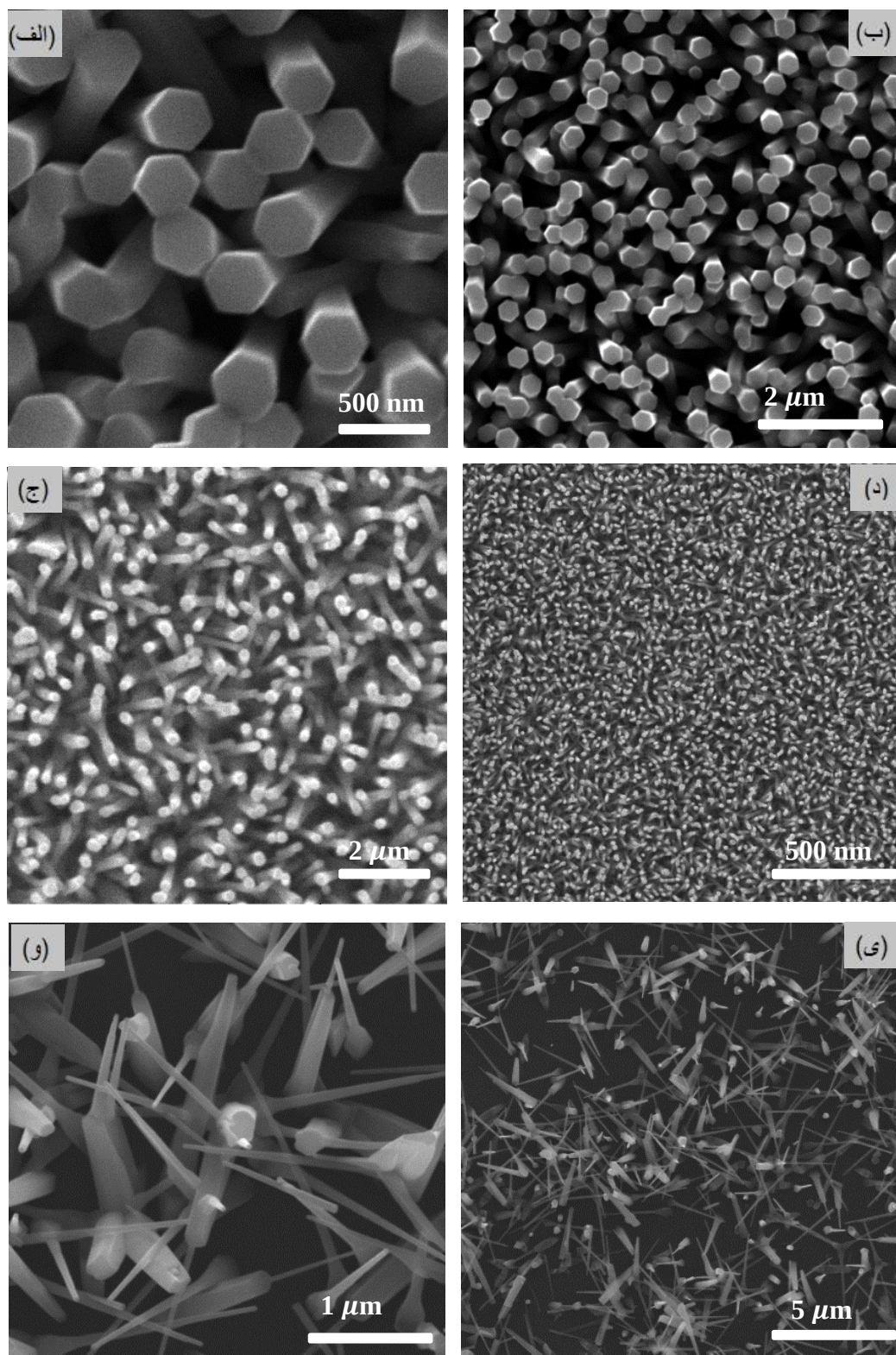
دما و مکان زیرلایه یکی دیگر از عوامل مهم در تعیین مورفولوژی نانوساختارهای تولید شده به روش CVD است. در این قسمت نیز طریق فرآیند VS، بدون استفاده از کاتالیست انجام شد و تغییر مورفولوژی ساختارها توسط تغییر دما و مکان زیرلایه‌ها بررسی شد. پس از پاک‌سازی، زیرلایه‌های

کوارتز در فواصل مختلفی نسبت به چشمه در داخل کوره قرار گرفتند. شرایط رشد این نمونه‌ها در جدول (۲-۳) آورده شده است.

جدول ۲-۳: شرایط رشد نمونه‌های اکسید روی به منظور بررسی اثر مکان زیرلایه‌ها

شماره نمونه	دمای رشد (°C)	فاصله زیرلایه از چشمه (cm)	O ₂ /Ar	مکانیسم رشد
S ₁	۵۵۰	۲	۱:۵	VS
S ₂	۵۵۰	۸	۱:۵	VS
S ₃	۵۵۰	۱۲	۱:۵	VS

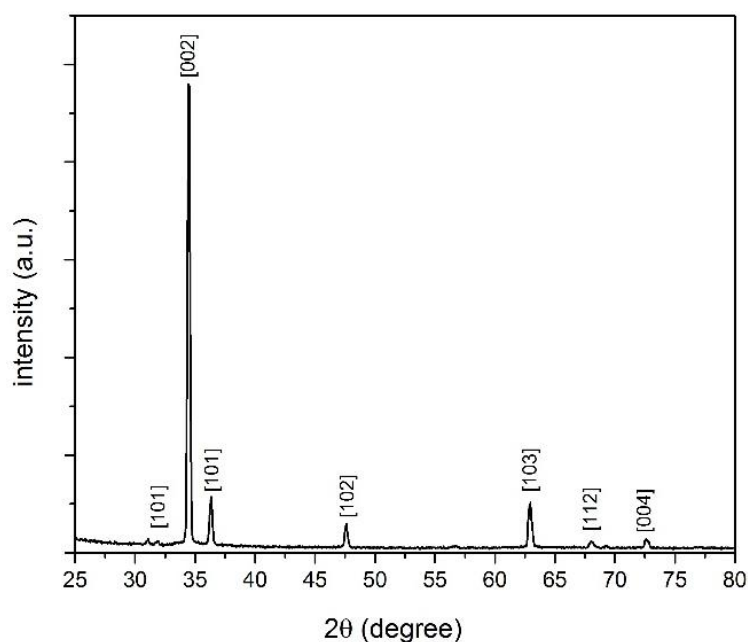
شکل (۳-۱۵) تصاویر SEM نمونه‌های (۵)، (۶) و (۷) را نشان می‌دهد. در تصاویر مربوط به نمونه (۵) نانومیله‌هایی با شکل شش‌گوشی ساختار ورتزایت اکسید روی، در سر آن‌ها و با قطر میانگین ۳۰۰ nm مشاهده می‌شود، درحالی‌که در نمونه‌ی (۶) نانومیله‌ها با قطر میانگین ۶۰ nm و در نمونه (۷) نانوسوزن‌ها با قطر میانگین ۵۰-۶۰ nm نشان داده شده است. با توجه به تصاویر SEM این نمونه‌ها، مشاهده می‌شود که با افزایش فاصله زیرلایه‌ها از چشمه و کاهش دمای آن‌ها ساختارهایی با قطر کمتر رشد یافته‌اند و در نمونه‌هایی که در نزدیکی چشمه بوده‌اند ساختارهایی با قطر زیاد تشکیل شده‌اند. در حقیقت دمای زیرلایه‌ها و میزان فشار جزئی روی بر روی آن‌ها متناسب با تغییر فاصله از چشمه تغییر می‌کند. دمای زیرلایه و فشار جزئی روی در فواصل دورتر از چشمه کاهش می‌یابد. نمونه (۵) در فاصله کمی از چشمه قرار دارد، دمای زیرلایه بالاتری نسبت به دو نمونه دیگر دارد، دما و میزان فشار جزئی بالای روی (Zn)، در فاصله کمی از چشمه باعث افزایش جوانه‌زنی‌ها در این ناحیه می‌شود و منجر به تولید نانومیله‌هایی با قطر و ضخامت زیاد در این ناحیه شده است. این نانومیله‌ها به خوبی در جهت عمود بر زیرلایه جهت‌گیری شده‌اند. در فواصل دورتر، کاهش دمای زیرلایه و فشار جزئی روی و



شکل ۳-۱۵: تصاویر SEM نانوساختارهای اکسید روی رشد یافته در فواصل متفاوت نسبت به چشمه، (الف) و (ب) نمونه ۵ در فاصله ۲cm، (ج) و (د) نمونه ۶ در فاصله ۸ cm، (ه) و (و) نمونه ۷ در فاصله ۱۲cm

در نتیجه کاهش جوانه‌زنی‌ها موجب رشد نانوميله‌ها و نانوسوزن‌هایی با قطر کمتر در این مناطق شده است. همچنین شار گاز حامل به منظور انتقال خوشه‌های نانوساختارهای تشکیل شده در نواحی دورتر از چشمه به مراتب کمتر است به همین دلیل در نمونه (۷) نانوسوزن‌ها به طور پراکنده بر روی زیرلایه رشد نموده‌اند.

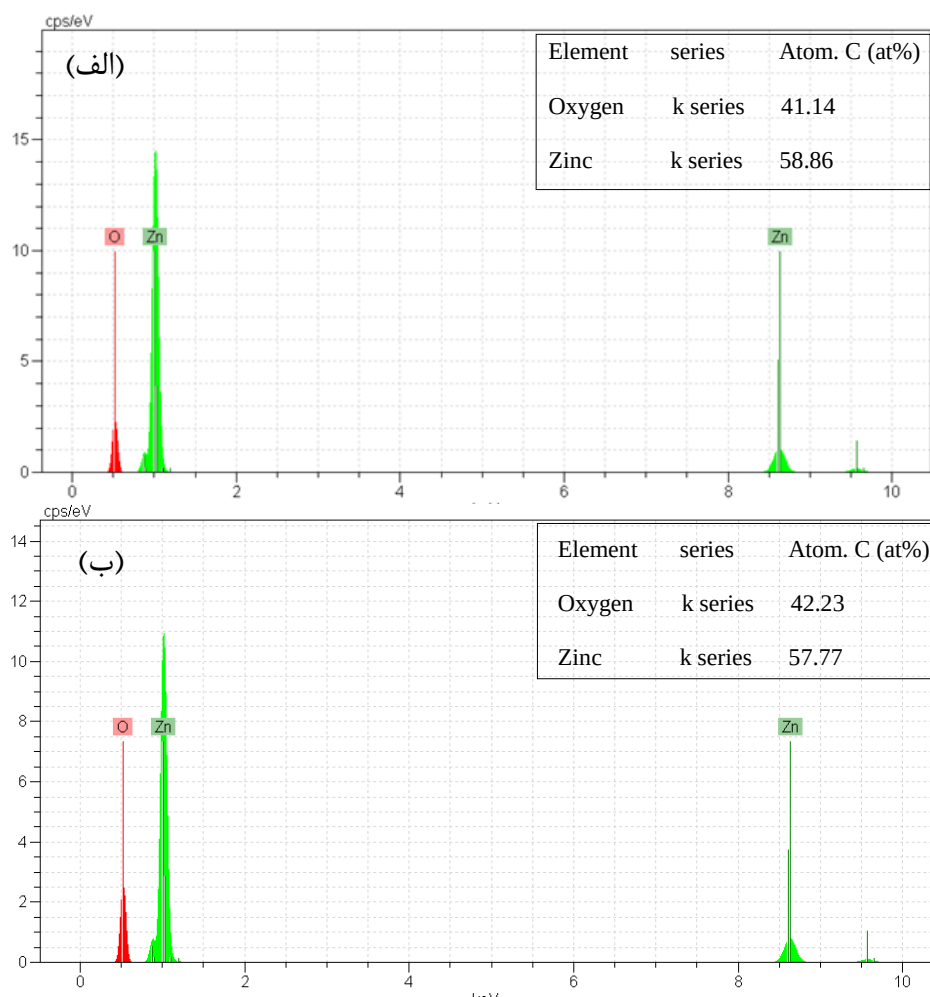
شکل (۳-۱۶) تصویر پراش پرتو X این نمونه (۵) را نمایش می‌دهد، تمام قله‌های موجود در طیف مربوط به ساختار ورتزایت هگزاگونال اکسید روی بوده و هیچ پیک ناخالصی در نمونه موجود نمی‌باشد. با توجه به شکل، اوج پراش در قله (۰۰۲) قوی‌تر از دیگر پیک‌ها است، تنها چند پیک کوچک دیگر در جهت‌های رشد دیگر مشاهده می‌شود، این نشان می‌دهد نانوميله‌های اکسید روی در نمونه (۵) به خوبی در جهت محور C رشد نموده‌اند و از کیفیت بلوری نسبتاً خوبی برخوردارند.



شکل ۳-۱۶: تصویر آنالیز XRD نمونه ۵

شکل (۳-۱۷) تصاویر آنالیز EDS نمونه‌های (۵) و (۷) را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که ترکیب شیمیایی این ساختارها متشکل از اتم‌های اکسیژن و روی است و هیچ اتم دیگری مربوط به

ناخالصی در این ساختارها وجود ندارد. در نمونه (۵) نسبت اتمی روی به اکسیژن مقدار ۱/۴۳ گزارش شده است. با توجه به این نسبت، در ساختار بلوری نمونه (۵) مقدار اتم‌های روی بیشتر از اکسیژن بوده، به همین دلیل تهی‌جای اکسیژن (V_O) به عنوان یک نقص ذاتی در این نمونه وجود دارد. در نمونه (۷) این نسبت ۰/۷۳ است، بنابراین در ساختار بلوری این نمونه تعداد اتم‌های اکسیژن موجود از تعداد اتم‌های روی بیشتر بوده و تهی‌جای روی (V_{Zn}) به عنوان یک نقص ذاتی در این نمونه موجود است. کاهش اتم‌های روی در نمونه (۷) را می‌توان به این صورت توجیه نمود که در فواصل دور از چشمه و در دمای کمتر زیرلایه میزان فشار بخار روی در بالای زیرلایه کم است و ساختارهای تشکیل شده دارای نقص‌هایی چون تهی‌جای اتم‌های روی در شبکه خود هستند.



شکل ۳-۱۷: آنالیز EDS نانوساختارهای اکسید روی، (الف) نمونه ۵ و (ب) نمونه ۷

۳-۷-۳ بررسی فرآیند رشد و اثر تغییر شار اکسیژن

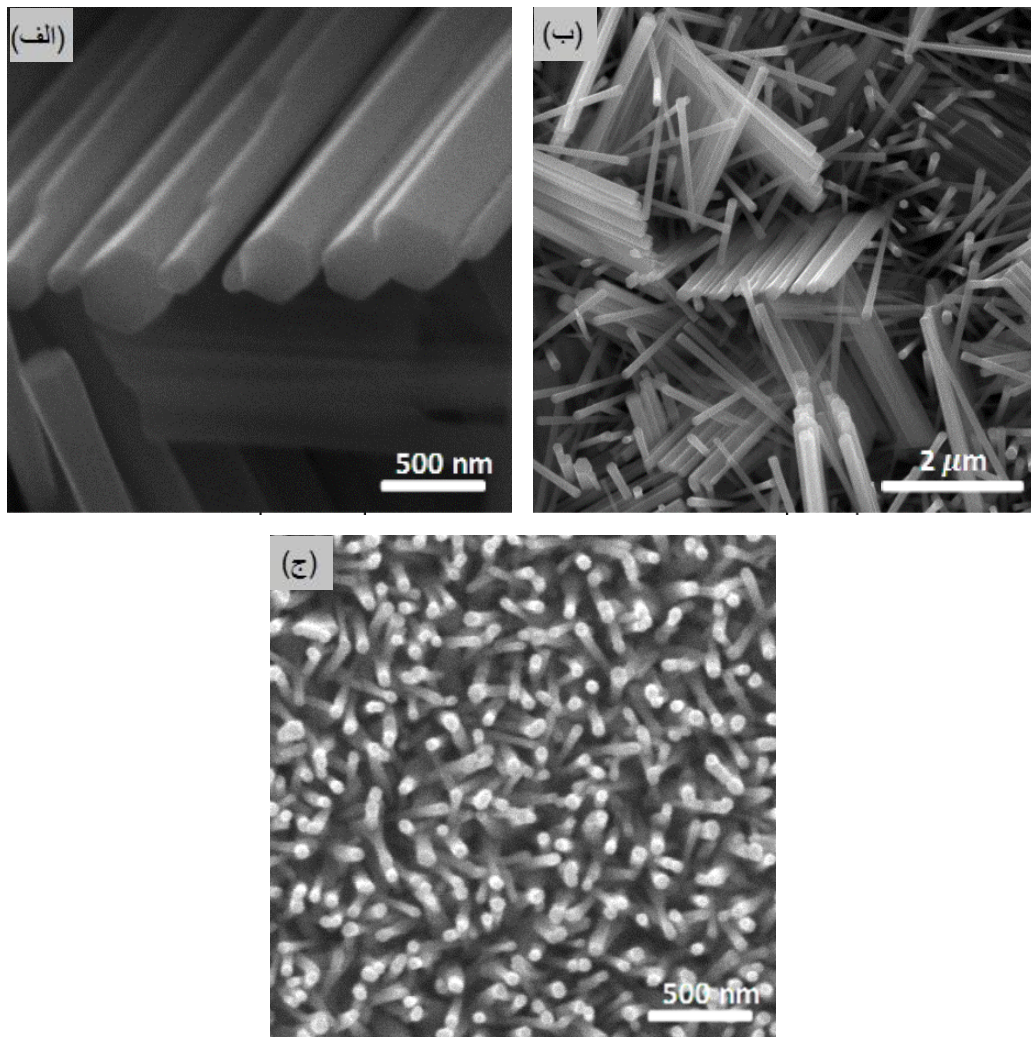
همان‌طور که قبلاً اشاره شد، در فرآیند CVD در صورت استفاده از کاتالیزور فلزی بر روی زیرلایه فرآیند رشد نانوساختارها به روش VLS صورت می‌گیرد، در غیر این صورت فرآیند رشد به روش VS است. در روش VLS قطره مایع آلیاژی روی زیرلایه، نقش مکان جوانه‌زنی برای رشد نانوساختارهای مورد نظر را ایفا می‌کند و قطر نانوساختارها توسط این قطره تعیین می‌شود. در این قسمت به بررسی مورفولوژی و خواص ساختاری نانوساختارهای اکسید روی که توسط روش VS و VLS و تحت شرایطی با نسبت‌های متفاوتی از گاز اکسیژن به آرگون رشد یافته‌اند می‌پردازیم. مشخصات نمونه‌های رشد یافته، در جدول (۳-۳) خلاصه شده است.

جدول ۳-۳: شرایط رشد نمونه‌های اکسید روی برای بررسی اثر مکانیسم رشد و شار اکسیژن

شماره نمونه	دمای سنتز (°C)	نسبت O_2/Ar	زیرلایه-کاتالیست
۸	۵۵۰	۱:۵	کوارتز (VS)
۹	۵۵۰	۱:۱۰	کوارتز (VS)
۱۰	۵۵۰	۱:۱۰	سیلیکون با پوشش ۱۰ nm طلا (VLS)
۱۱	۵۵۰	۱:۵	سیلیکون با پوشش ۱۰ nm طلا (VLS)
۱۲	۶۵۰	۱:۲	آلومینا با پوشش ۱۰ nm طلا (VLS)

شکل (۳-۱۸) تصاویر SEM نمونه‌های (۸) و (۹)، رشد یافته در فرآیند VS و در نسبت متفاوتی از شار اکسیژن را نشان می‌دهد. تصاویر SEM نمونه (۸)، نانومیله‌های اکسید روی با قطر متغیری بین ۱۵۰ nm تا ۳۰۰ nm را نشان می‌دهد در حالی که در نمونه (۹) نانومیله‌ها با قطر میانگین ۶۰ nm مشاهده

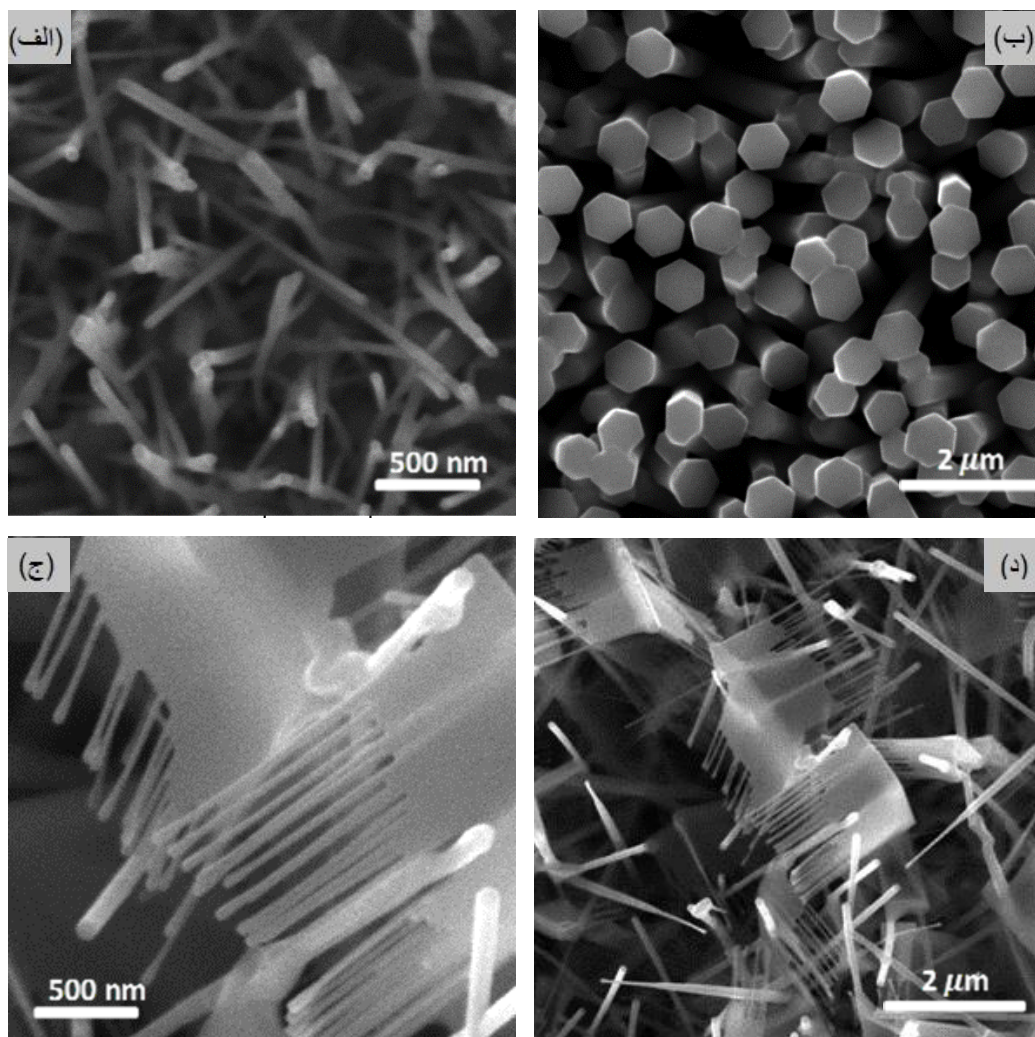
می‌شود، با افزایش شار اکسیژن در نمونه (۹) نسبت به نمونه (۸) نانومیله‌هایی با قطر بزرگ‌تر رشد یافته‌اند. در واقع افزایش اکسیژن در محیط رشد فرآیند اکسیداسیون بخار روی را تسریع بخشیده و موجب به وجود آمدن درجه بالایی از حالت گازی فوق اشباع اکسید روی می‌شود، این حالت موجب جوانه‌زنی‌های فرعی و مورفولوژی‌های گوناگون و همچنین افزایش ضخامت نانوساختارها می‌شود.



شکل ۳-۱۸: تصاویر SEM نانو میل‌های اکسید روی در شرایط رشد متفاوت توسط مکانیسم VS، (الف) و (ب) نمونه ۸ در دو بزرگ‌نمایی متفاوت و (ج) نمونه ۹

همان‌طور که قبلاً توضیح داده شد در فرآیند VLS در هنگام گرم شدن زیرلایه، لایه نازک طلای روی زیرلایه‌ها به شکل نقاط مجزا از هم تبدیل شده، که این نقاط مکان مناسبی برای جوانه‌زنی

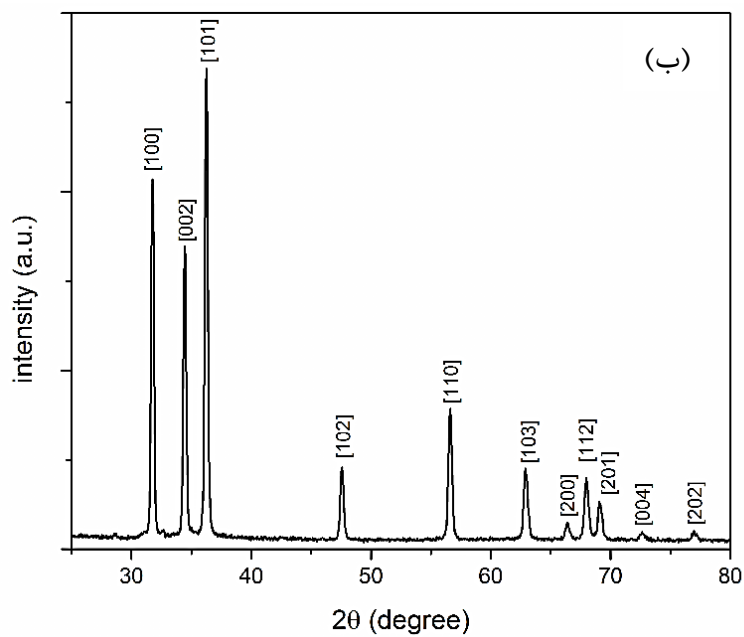
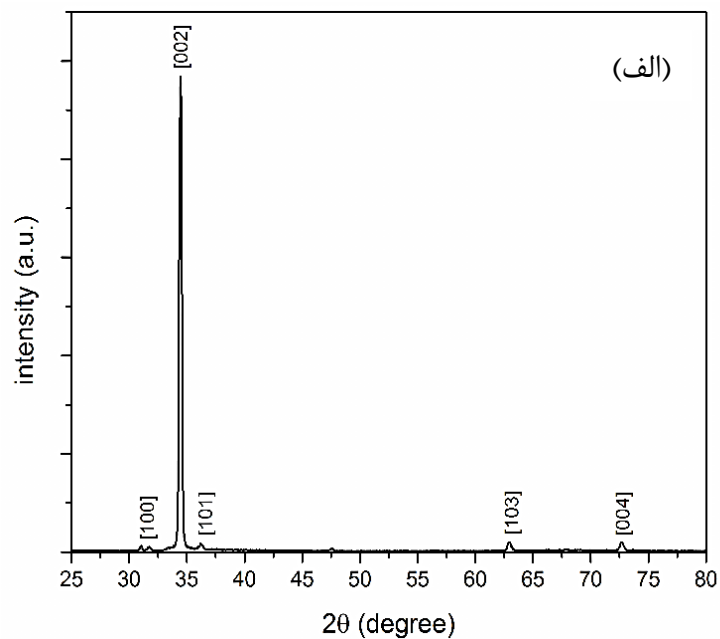
و رشد نانوساختارها هستند. تصاویر SEM نانوساختارهای اکسید روی رشد یافته توسط روش VLS در شکل (۳-۱۹) نشان داده شده است. نمونه (۱۰) نانومیله‌های اکسید روی را با قطر میانگین ۵۰ nm نشان می‌دهد، و نمونه ۱۱ نانومیله‌های ضخیم‌تر اکسید روی با قطر میانگین ۵۰۰ nm را نشان می‌دهد، انتهای این نانومیله‌ها شکل شش‌گوشی ساختار ورتزایت اکسید روی را نشان می‌دهد. تصویر SEM نمونه (۱۲)، تشکیل نانوشانه‌ها و نانوسوزن‌های اکسید روی را نشان می‌دهد، قطر دندان‌های این نانوشانه‌ها ۳۰ nm بوده، نانوسوزن‌ها دارای قطر ۱۰۰ nm در قسمت ضخیم‌تر و قطر ۳۰ nm در نوک خود می‌باشند.



شکل ۳-۱۹: تصاویر SEM نانوساختارهای اکسید روی توسط مکانیسم VLS در شرایط رشد متفاوت، (الف) نمونه ۱۰، (ب) نمونه ۱۱، (ج) و (د) نمونه ۱۲ در دو بزرگ‌نمایی متفاوت

مانند قسمت قبل مشاهده می‌شود با افزایش اکسیژن در محیط رشد نمونه (۱۱) نسبت به نمونه (۱۰) نانو میله‌های ضخیم‌تری رشد یافته‌اند. در تصاویر مربوط به نمونه (۱۰) و (۱۲)، قطرات طلا بر نوک نانومیله‌ها دیده می‌شود و تاکید می‌کند فرآیند رشد این ساختارها به روش VLS صورت گرفته است. اما در نمونه (۱۱) با اینکه از کاتالیزور طلا استفاده شده است هیچ قطره آلیاژی بر نوک این ساختارها دیده نمی‌شود. با این حال نمی‌توان دقیقاً گفت که عدم وجود قطرات طلا بر نوک این نانوساختارها مبنی بر رشد آن‌ها به روش VS بوده است. دلایل مختلفی وجود دارد که می‌تواند این اتفاق را توجیه نماید، به طور مثال در برخی موارد قطره‌ی آلیاژی محکم به زیرلایه چسبیده و به جای اینکه در نوک ساختارها ظاهر شود در زیر آن‌ها قرار دارد، دمای رشد نیز تاثیر گذار بوده، در برخی موارد که دمای رشد پایین است قبل از اینکه قطره آلیاژی تشکیل شود ساختار مورد نظر شکل می‌گیرد و بر روی زیرلایه می‌نشیند، این اتفاق در دماهای رشد پایین رخ می‌دهد و به همین دلیل فرآیند VLS مستلزم دمای بالای رشد است.

شکل (۳-۲۰) آنالیز XRD نمونه‌های (۱۰) و (۱۲) را نشان می‌دهد. در هر دو نمونه همه‌ی پیک‌ها مربوط به ساختار ورتزایت شش‌گوشی اکسید روی است و هیچ پیک دیگری مربوط به ناخالصی در طیف دیده نمی‌شود. با توجه به شکل، در نمونه (۱۰) حضور تنها یک پیک شدید (۰۰۲) در طیف نشان دهنده‌ی کیفیت بلوری بالای نانومیله‌های اکسید روی رشد یافته به روش VLS است و نشان می‌دهد این نانوساختارها به خوبی به موازات محور c جهت‌گیری شده‌اند. در واقع در روش VLS جهت بلوری جامد جوانه‌زده بر روی فصل مشترک قطره آلیاژی با توجه به انرژی سطحی قابل بررسی است، به‌طوری که صفحه‌هایی با کمترین انرژی ارجح‌ترند. به طور عادی، کریستال شکل گرفته در این روش تنها در یک جهت کریستالی که مربوط به کمترین انرژی تجمع اتم‌هاست رشد یافته و منجر به تشکیل نانوساختارهای یک بعدی می‌شود. این نوع رشد رو آراستی محسوب می‌شود و بنابراین در این روش کریستال با کیفیت بالا رشد می‌کند.



شکل ۳-۲۰: طیف پراش پرتو X نمونه‌های اکسید روی، (الف) نمونه ۱۰ و (ب) نمونه ۱۲

۳-۸ بررسی اثر شرایط رشد بر روی مورفولوژی و خواص ساختاری نمونه‌های

اکسید قلع

رشد نانوساختارهای اکسید قلع نیز مانند اکسید روی توسط روش CVD و با استفاده از کوره

الکتریکی تیوبی انجام شد. از پودر قلع (۹۹ درصد) به عنوان ماده اولیه استفاده شد و پس از قرارگیری

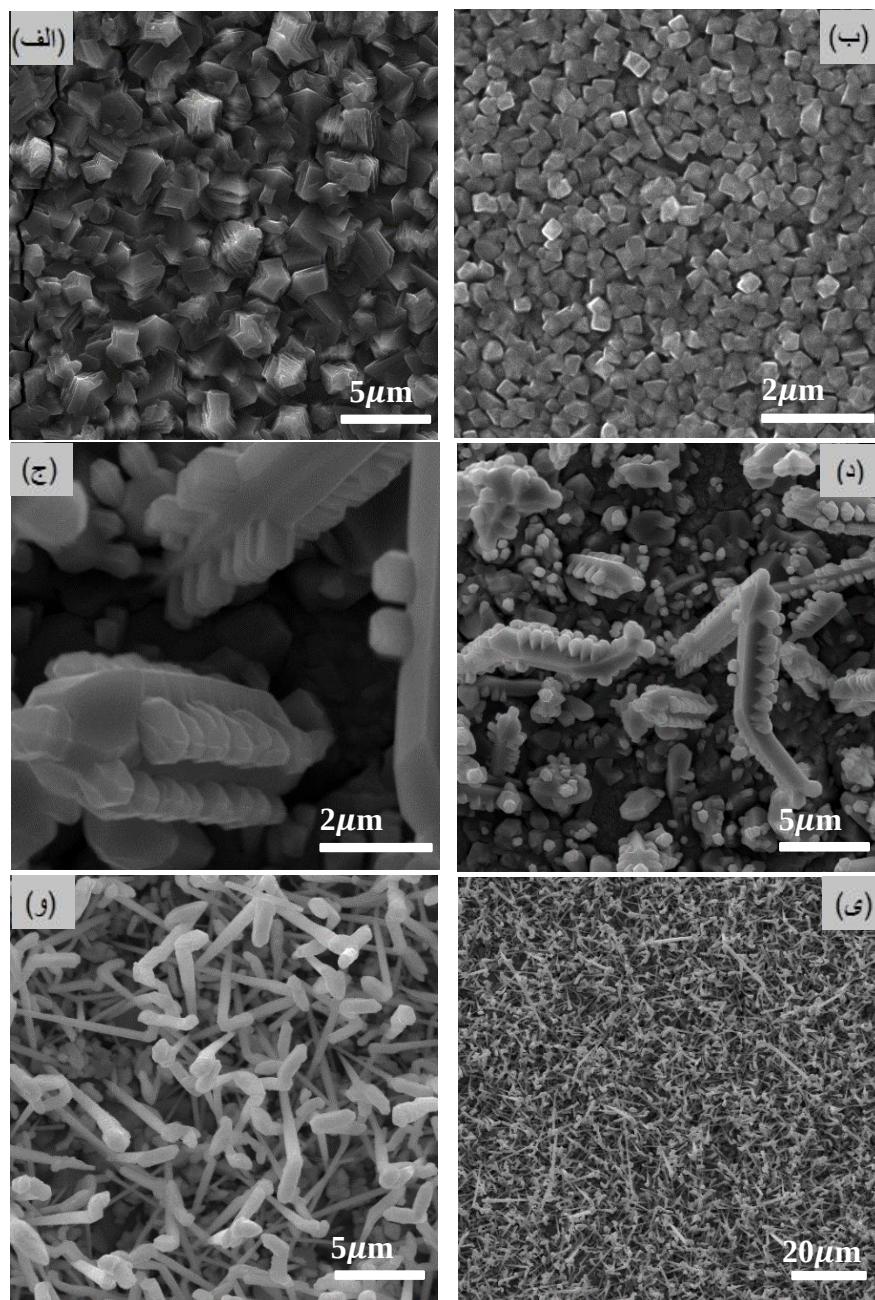
در داخل قایقک آلومینا در داخل کوره قرار گرفت. رشد نانوساختارها توسط مکانیسم VS و بدون حضور کاتالیزور بر روی زیرلایه‌ی کوارتز انجام شد، از آن جا که رشد نانوساختارهای اکسید قلع مستلزم دمای بالا می‌باشد و با توجه به محدودیت دمایی کوره الکتریکی (دمای 1200°C)، دمای 1050°C به عنوان دمای مناسب رشد انتخاب شد.

زیرلایه‌ها بر روی قایقکی گذاشته شدند و در داخل کوره بعد از ماده منبع، در نواحی که دمای کمتری نسبت به دمای چشمه است قرار داده شدند. از گاز آرگون به عنوان گاز حامل و از گاز اکسیژن به عنوان گاز واکنش‌گر استفاده شد، پس از بستن اتصالات، کوره و سیستم خلا را روشن نموده، پس از رسیدن فشار داخل لوله تا 10 mTorr ، کوره با نرخ ثابت گرمایشی 7°C گرم شده، پس از رسیدن به دمای مورد نظر، شار ثابتی از گازهای اکسیژن و آرگون با نسبت ۱:۲ وارد لوله می‌شود. بعد از اتمام فرآیند رشد و سرد شدن کوره، نمونه‌ها خارج شدند.

شرایط رشد این نمونه‌ها به طور خلاصه در جدول (۳-۴) آورده شده است.

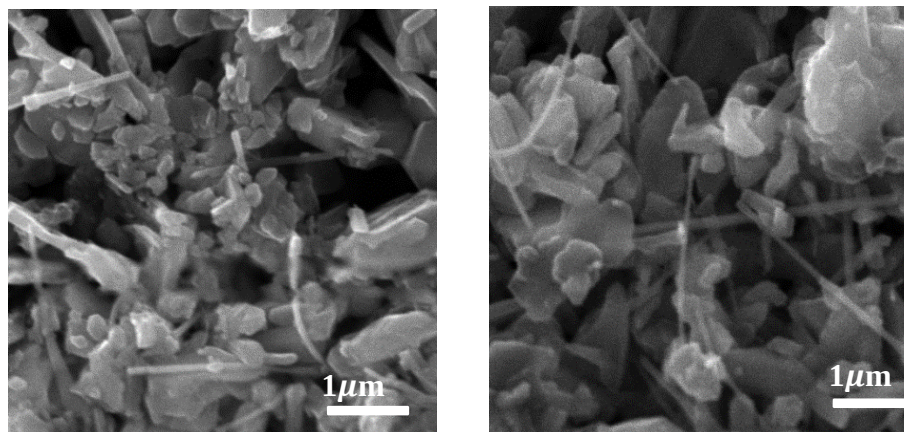
جدول ۳-۴: شرایط رشد نمونه‌های اکسید قلع به منظور بررسی اثر مکان زیرلایه

شماره نمونه	فاصله زیرلایه از چشمه (cm)	نسبت O_2/Ar	مکانیسم رشد، زیرلایه
۱۳	۳ cm	۱:۲	کوارتز (VS)
۱۴	۴ cm	۱:۲	کوارتز (VS)
۱۵	۶ cm	۱:۲	کوارتز (VS)
۱۶	۸ cm	۱:۲	کوارتز (VS)
۱۷	۱۲ cm	۱:۲	کوارتز (VS)



شکل ۳-۲۱: تصاویر SEM نانوساختارهای اکسید قلع رشد داده شده در فواصل مختلف از چشمه، (الف) نمونه ۱۳، (ب) نمونه ۱۴، (ج) و (د) نمونه ۱۵ در دو بزرگنمایی متفاوت، (و) و (ی) نمونه ۱۶ در دو بزرگنمایی متفاوت

شکل (۳-۲۱) و (۳-۲۲)، تصاویر SEM این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر، نمونه‌های (۱۳) و (۱۴) که فاصله کمی از چشمه داشته‌اند فرم حجیم دارند و در این فاصله هیچ نانوساختاری تشکیل نشده است. با افزایش فاصله زیرلایه و کاهش دمای آن در نمونه‌ی (۱۵) و (۱۶)،

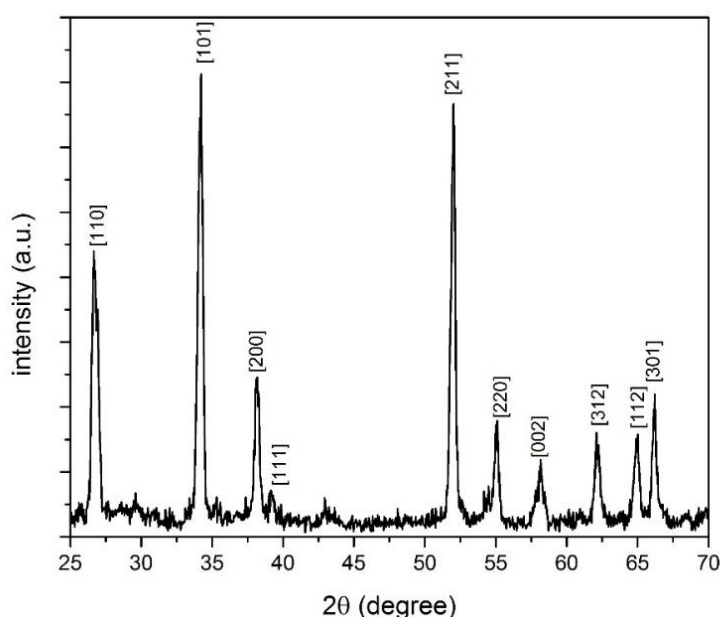


شکل ۳-۲۲: شکل تصاویر SEM نانو ساختارهای اکسید قلع، نمونه ۱۷

ساختارها از حالت حجیم خارج شده‌اند. تصاویر SEM نمونه (۱۵)، تشکیل میکرومیله‌های دنداندار اکسید قلع را نمایش می‌دهد و در نمونه (۱۶) ساختارهایی با قطر میانگین ۳۰۰-۴۰۰ nm مشاهده می‌شود. شکل (۳-۲۲) تصاویر SEM نمونه (۱۷) را نشان می‌دهد، همان‌طور که مشاهده می‌شود در نمونه (۱۷) همراه با میکروساختارها نانوسیم‌هایی با قطر میانگین ۱۲۰ nm دیده می‌شود.

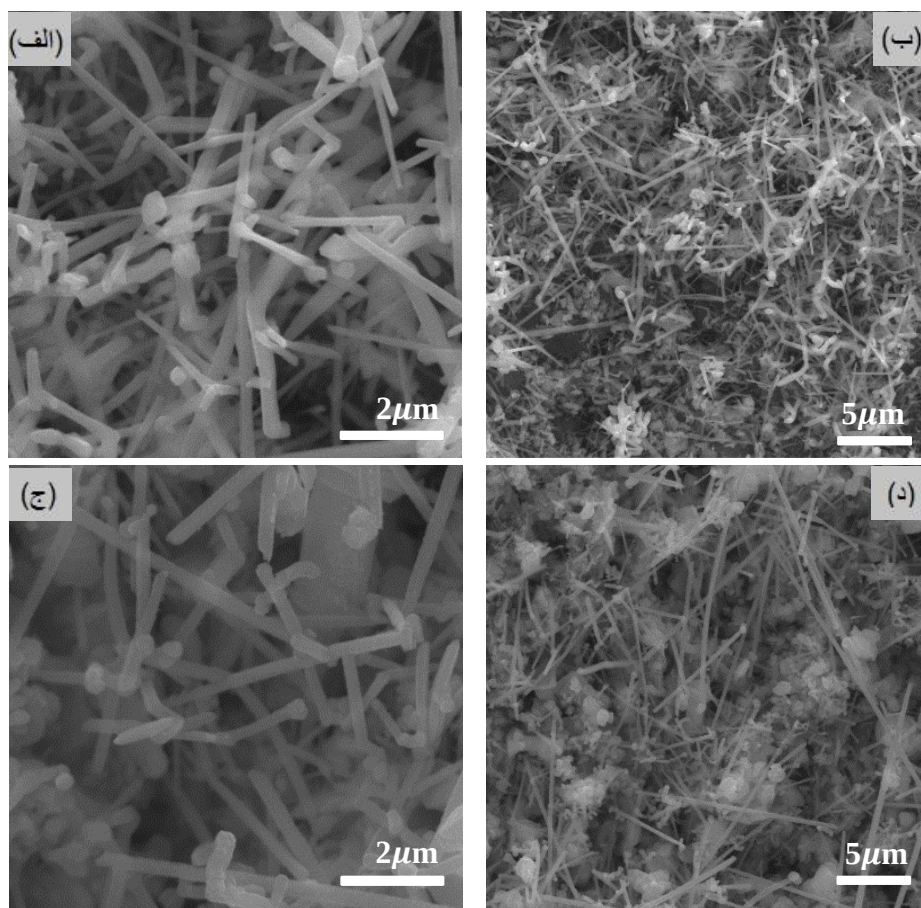
با توجه به تصاویر SEM، با کاهش دمای زیرلایه، ساختارها از حالت کپه‌ای خارج شده و تمایل به تشکیل در اندازه نانومتری پیدا می‌کنند. در واقع همان‌طور که در قسمت (۴-۳-۲) بیان شد، در مناطق نزدیک‌تر به چشمه فشار جزئی قلع بر روی زیرلایه‌ها بسیار زیاد بوده و به علت دمای بالایی که این زیرلایه‌ها داشته‌اند، مراکز رشد بیشتری بر روی آن‌ها ایجاد شده، بنابراین جوانه‌زنی‌های زیادی در این مناطق شکل گرفته‌است و به همین دلیل ساختارها فرم کپه‌ای پیدا کرده‌اند و نانوساختاری در این مناطق تشکیل نشده‌است.

شکل (۳-۲۳) آنالیز XRD نمونه (۱۶) را نشان می‌دهد، تمام پیک‌های طیف مربوط به ساختار تتراگونال اکسید قلع با ثابت‌های شبکه a و b برابر ۴/۷۳ nm و c برابر ۳/۱۸ nm است. هیچ گونه پیک ناخالصی یا کربن حاصل از روغن پمپ در طیف دیده نمی‌شود.



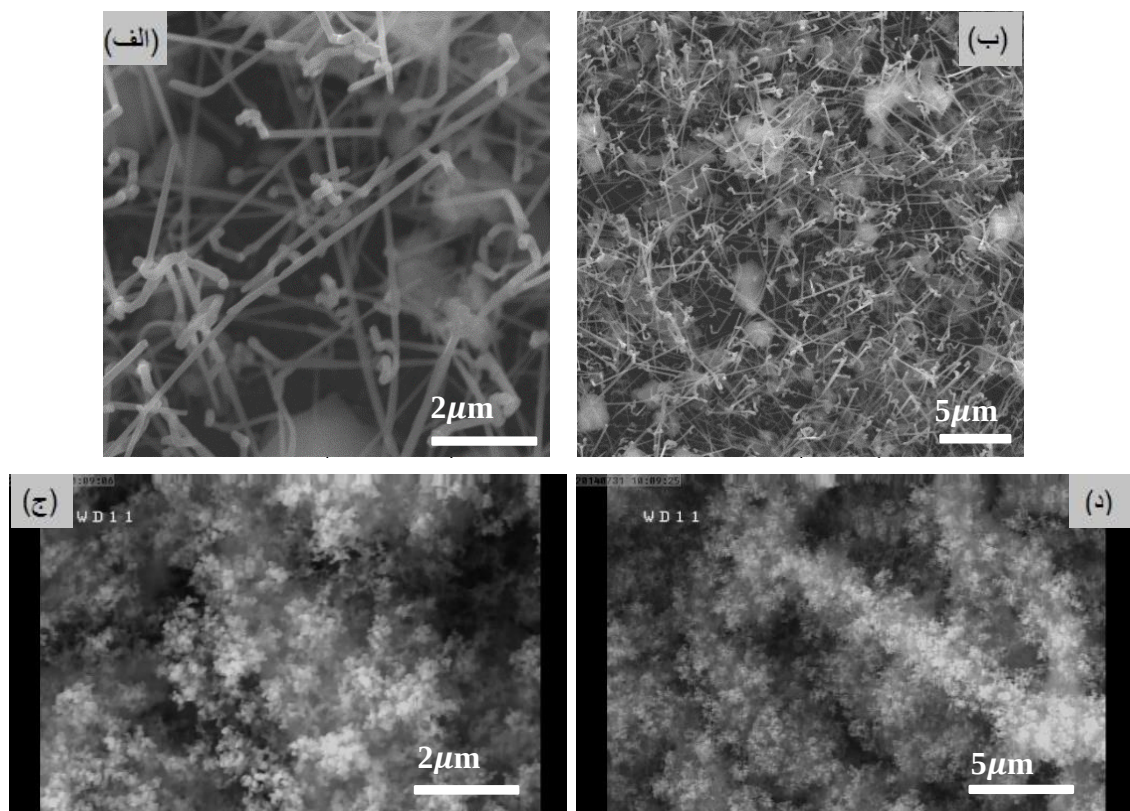
شکل ۳-۲۳: طیف XRD نمونه ۱۶

به منظور بررسی اثر افزایش شار اکسیژن در محیط رشد، دسته‌ای دیگر از نمونه‌ها مانند قسمت قبل و با تفاوت در نسبت گاز اکسیژن به آرگون سنتز شدند. برای این دسته از نمونه‌ها نیز مانند قبل از زیرلایه کوارتز استفاده شد و دمای رشد 1050°C انتخاب شد. زیرلایه‌ها در فواصل مختلفی نسبت به چشمه قرار گرفتند، پس از رسیدن کوره به دمای مورد نظر، شار ثابتی از مخلوط گاز اکسیژن و آرگون با نسبت ۱:۵ وارد لوله شد. نمونه‌های (۱۸) و (۱۹) به ترتیب در فواصل ۸ cm و ۱۰ cm از چشمه و نمونه‌های (۲۰) و (۲۱) در فاصله ۱۲ cm از چشمه قرار داده شدند. شکل‌های (۳-۲۴) و (۳-۲۵)، تصاویر SEM این نمونه‌ها را نمایش می‌دهند. با توجه به تصاویر SEM این نمونه‌ها، مشاهده می‌شود در این قسمت نیز نمونه‌هایی که در فواصل دورتر از چشمه قرار گرفته بودند، دارای ابعاد کوچک‌تری هستند.



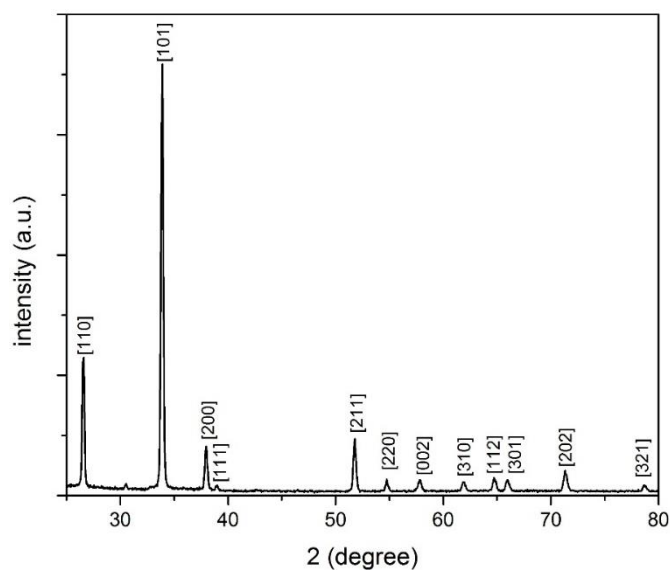
شکل ۳-۲۴: تصاویر SEM نانوساختارهای اکسید قلع، (الف) و (ب) نمونه ۱۸ و (ج) و (د) نمونه ۱۹ در دوبرگ‌نمایی متفاوت

شکل (۳-۲۴) مربوط به نمونه‌های (۱۸) و (۱۹)، تصویر نانوسیم‌های اکسید قلع با قطر میانگین 130 nm را نمایش می‌دهد. شکل (۳-۲۵) مربوط به نمونه‌های (۲۰) و (۲۱)، نانوسیم‌های اکسید قلع با قطر میانگین 100 nm برای نمونه (۱۹) و نانوذرات اکسید قلع با قطر میانگین 50 nm برای نمونه (۲۰) را نمایش می‌دهد. با مقایسه تصاویر SEM این نمونه‌ها و نمونه‌های بخش قبل که در شرایطی با نسبت گاز اکسیژن به آرگون بیشتری رشد داده شدند مشاهده می‌شود که افزایش فشار جزئی اکسیژن در محیط رشد میزان جوانه‌زنی‌ها را افزایش داده و فرآیند اکسیداسیون قلع را تسریع بخشیده و موجب افزایش ابعاد ساختارها شده است. در واقع میزان فشار جزئی گاز اکسیژن در محیط رشد از جمله عوامل کلیدی و مهم در تعیین مورفولوژی نانوساختارها است.

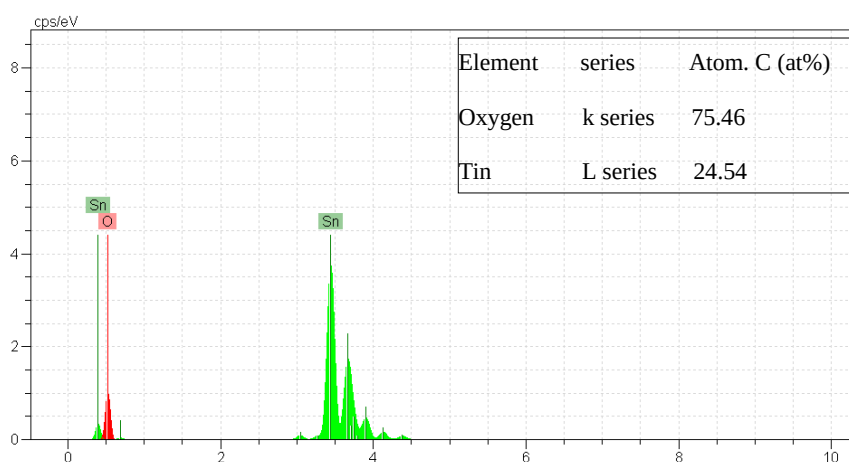


شکل ۳-۲۵: تصاویر SEM نانوساختارهای اکسید قلع، (الف) و (ب) نمونه ۲۰ و (ج) و (د) نمونه ۲۱

به منظور بررسی بیشتر خواص ساختاری نمونه‌ها، نمونه (۲۱) برای آنالیز XRD انتخاب شد. شکل (۳-۲۶) تصویر پراش پرتو X این نمونه را نمایش می‌دهد. تمام پیک‌ها مربوط به ساختار تتراگونال اکسید قلع بوده و هیچ پیکی مربوط به ناخالصی دیده نمی‌شود. گزارشات نشان می‌دهد که اکسید قلع به طور طبیعی در جهات صفحات بلوری (۱۱۰)، (۱۰۰)، (۱۰۱) و (۰۰۱) رشد می‌کند. ساختارها تمایل به رشد در سطحی با کم‌ترین انرژی آزاد را دارند و در این میان صفحات (۱۰۱) و (۱۱۰) در اکسید قلع از انرژی سطح کم‌تری نسبت به صفحات دیگر برخوردار اند و صفحه (۱۱۰) به عنوان سطح پایدار برای اکسید قلع شناخته شده است [۳۸،۳۹]. با توجه به آنالیز XRD نمونه (۲۱)، در میان پیک‌ها، پیک مربوط به صفحه (۱۰۱) از شدت بیشتری برخوردار است و نشان دهنده این است که این ساختارها در جهت رشد ترجیحی (۱۰۱) رشد نموده‌اند. با توجه به اینکه شدت بقیه پیک‌ها ضعیف‌تر است، این نمونه از کیفیت بلوری نسبتاً خوبی برخوردار است.



شکل ۳-۲۶: آنالیز XRD مربوط به نمونه (۲۱)



شکل ۳-۲۷: آنالیز EDS نمونه (۲۱)

شکل (۳-۲۷) آنالیز EDS نمونه (۲۱) را نشان می‌دهد، با توجه به نتایج این آنالیز ترکیب شیمیایی نانوذرات اکسید قلع نمونه (۲۱)، فقط اتم‌های قلع و اکسیژن است و هیچ اثری از اتم‌های ناخالصی در ساختار بلوری این نمونه دیده نمی‌شود. نسبت اتمی اتم‌های قلع به اکسیژن نیز مقدار ۰,۳ گزارش شده است، ($Sn:O = 24.54:75.46 = 0.3$). با توجه به این نسبت مشاهده می‌شود که این نمونه دارای ناکاملی تهی‌جای قلع در ساختار بلوری خود است. در مورد تاثیر این ناکاملی بر خواص نور گسیلی اکسید قلع در فصل بعد بحث خواهد شد.

فصل چهارم

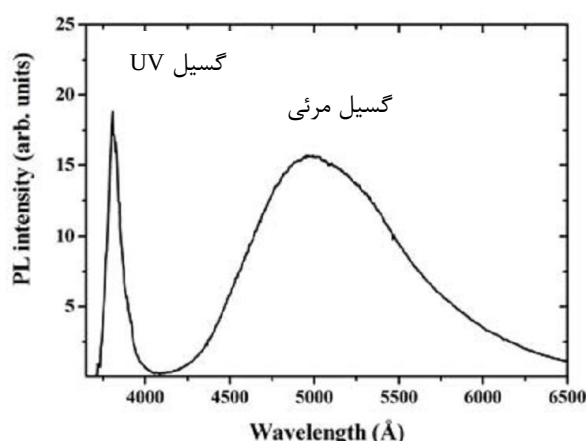
نتایج حاصل از مطالعه خواص اپتیکی نانوساختارهای
اکسید روی و اکسید قلع

۴-۱ مقدمه

اصولا هر باز ترکیب تابشی که از یک تراز الکترونی برانگیخته صورت بگیرد، در صورتی که بازتاب، تابش جسم سیاه و لیزر نباشد لومینسانس نامیده می‌شود. اگر حامل‌ها توسط یک منبع نور تحریک شوند، تابش ناشی از باز ترکیب حامل‌های برانگیخته شده، فوتولومینسانس (PL) نامیده می‌شود. نور گسیل شده از یک نیم‌رسانا اطلاعات ارزشمندی در مورد ساختار الکترونی و دیگر خواص اپتیکی و الکترونیکی ماده فراهم می‌سازد. در این قسمت ابتدا به معرفی خواص نورگسیلی دو نیم‌رسانای اکسید روی و اکسید قلع می‌پردازیم و سپس نتایج حاصل از طیف فوتولومینسانس نمونه‌های معرفی شده در این پایان‌نامه را مورد مطالعه قرار می‌دهیم.

۴-۲ خواص نورگسیلی اکسید روی

لومینسانس اکسید روی در دمای اتاق شامل یک گسیل لبه‌نواری^۱ UV (حول ۳۸۰ nm) و یک گسیل پهن در ناحیه مرئی (در محدوده ۴۵۰ nm تا ۷۵۰ nm) است [۴۰]. شکل (۴-۱) طیف فوتولومینسانس نانومیله‌های اکسید روی در دمای اتاق را نشان می‌دهد، این طیف شامل یک گسیل UV و یک گسیل پهن در ناحیه مرئی است.

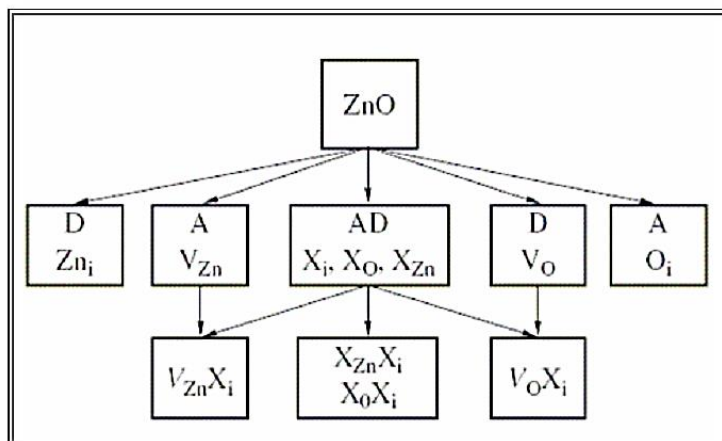


شکل ۴-۱: طیف فوتولومینسانس نانومیله‌های اکسید روی در دمای اتاق [۴۳]

^۱Near Band Edge Emission

گسیل UV در فوتولومینسانس اکسید روی مربوط به گذار نوار به نوار و معرف انرژی گاف نواری نیمرسانا است [۴۰]. اکسید روی به علت وجود گسیل مرئی در طیف فوتولومینسانس خود به عنوان یک ماده نورده مهم به منظور ساخت صفحات نمایش تخت در نظر گرفته می‌شود. تحقیقات در مورد منشا گسیل مرئی در اکسید روی به اوایل قرن گذشته باز می‌گردد. متأسفانه حتی با اینکه تحقیقات در مورد منشا گسیل مرئی اکسید روی سال‌ها به طول کشیده، هنوز مکانیسم‌های گسیل مربوطه به طور واضح معلوم نیست. تا به حال در بسیاری از مقالات، مدل‌های زیادی برای توجیح مکانیسم تشکیل لومینسانس سبز از اکسید روی مطرح شده است. در این بخش چند مورد از فرضیه‌های ممکن مکانیسم گسیل مرئی در اکسید روی بیان شده است.

تقریباً تمام مکانیسم‌های گسیل مرئی اکسید روی به نقص‌های ذاتی شبکه نسبت داده می‌شود، به جز یکی از آن‌ها که به اتم‌های ناخالصی مس مربوط می‌شود. عموماً نقص‌های ذاتی که توسط محققین به عنوان عوامل پیدایش گسیل مرئی در طیف فوتولومینسانس اکسید روی در نظر گرفته شده به صورت تهی‌جای‌های اکسیژن (V_O) و روی (V_{Zn})، اتم‌های روی میان‌شبکه‌ای (Zn_i) و یا اکسیژن میان‌شبکه‌ای (O_i) و نقص‌های غیر ذاتی مانند یون‌های مس می‌باشند (Cu^{2+}) [۴۱]، در این میان اعتقاد بر این است که اغلب نقص‌ها در اکسید روی به صورت تهی‌جای‌های اکسیژن (V_O) و اتم‌های روی میان‌شبکه‌ای (Zn_i) هستند، این نقص‌ها در داخل گاف نواری اکسید روی ترازهای دهنده کم‌عمق ایجاد کرده و آزمایشات اخیر نشان داده که خاصیت ذاتی نیمرسانای نوع n بودن اکسید روی به علت وجود این نقص‌ها در ساختار اکسید روی بدون آرایش است [۴۲]. شکل (۴-۲) انواع نقص‌های اصلی در ساختار بلوری اکسید روی و عامل گسیل مرئی در این نیمرسانا را نشان می‌دهد [۴۳]. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، برای اتم ناخالص X، ممکن است نقص میان‌شبکه‌ای (X_i) و یا جانشینی به جای یکی از اتم‌های اکسیژن (X_O) یا روی (X_{Zn}) اتفاق بیفتد.



شکل ۴-۲: نقص‌های موجود در ساختار بلوری اکسید روی، علامت A بر پذیرنده بودن نقص و D بر دهنده

بودن نقص مورد نظر دلالت دارد [۴۳]

علامت D یا A بر این دلالت دارد که نقص مورد نظر انتظار می‌رود دهنده^۱ باشد یا پذیرنده^۲. علاوه بر موارد بالا، نابه‌جایی اکسیژن و روی نیز ممکن است اتفاق بیافتد.

۴-۲-۱ گسیل لبه‌نواری (NBE)

در شکل (۴-۳) تغییرات موقعیت گسیل UV در دمای اتاق برای نانوساختارهای متفاوت اکسید روی نشان داده شده است [۴۴]. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود پیک‌های متفاوتی برای گسیل UV در ساختارهای متفاوت وجود دارد (۳۷۸، ۳۸۱، ۳۷۹، ۳۷۷، ۳۷۹ و ۳۸۵٫۵ نانومتر به ترتیب برای نانومیله‌های پروانه‌ای چهارپره^۳، نانوسوزن‌ها^۴، نانومیله‌ها، نانوپوسته‌ها^۵، نانومیله‌های تراش‌دار و نانوشانه‌ها و نانوربان‌ها).

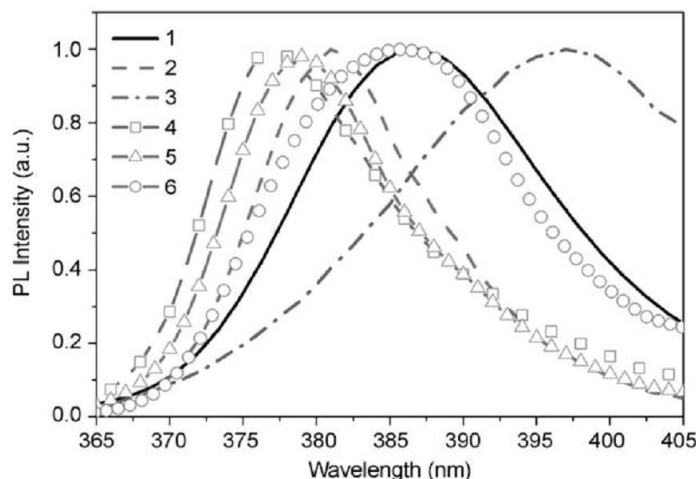
^۱ Donor

^۲ Acceptor

^۳ Tetrapods

^۴ Needles

^۵ Shells

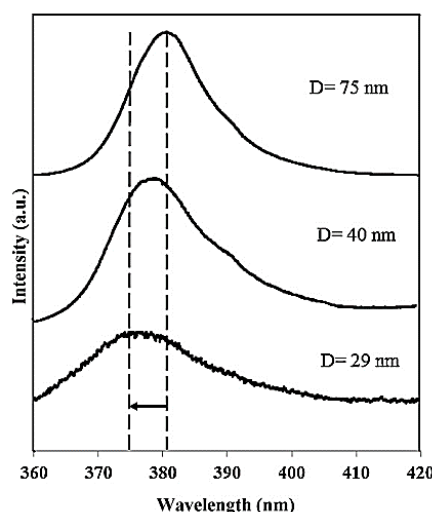


شکل ۳-۴: طیف PL نانوساختارهای مختلف اکسید روی در محدوده گسیل UV، (۱) نانوساختارهای پروانه‌ای، (۲) نانوسوزن‌ها، (۳) نانومیل‌ها، (۴) نانوپوسته‌ها، (۵) نانومیل‌های تراش‌دار، (۶) نانوربان‌ها/شانه‌ها [۴۴]

با توجه به شکل (۳-۴)، در نانوساختارهای گوناگون موقعیت گسیل UV متفاوت می‌باشد. دلایل مختلفی برای تغییر موقعیت گسیل لبه‌نواری وجود دارد، در گزارش‌های زیادی محدودیت کوانتومی به عنوان یکی از علل جابه‌جایی آبی^۱ گسیل لبه‌نواری با کاهش اندازه نانوذرات پیشنهاد شده است [۲۸،۴۵،۴۶،۴۷].

یوسفی و همکارانش [۲۸]، در بررسی طیف فوتولومینسانس نانوسیم‌های اکسید روی، گسیل لبه‌نواری UV را با موقعیت پیک متفاوت، برای نانوسیم‌ها با قطرهای متفاوت گزارش کردند، شکل (۴-۴). نانوسیم‌هایی با قطر کم‌تر یک جابه‌جایی آبی در موقعیت پیک UV خود نشان می‌دادند، علت این جابه‌جایی آبی برای نانوسیم‌ها به محدودیت کوانتومی که با کاهش ابعاد در ساختارها اعمال می‌شود نسبت داده شد. دلیل دیگر ممکن برای تغییر موقعیت گسیل لبه‌نواری در نانوساختارهای مختلف اکسید روی با ابعاد نسبتاً بزرگ، تراکم متفاوت نقص‌های ذاتی در آن‌ها است.

^۱ Blue Shift

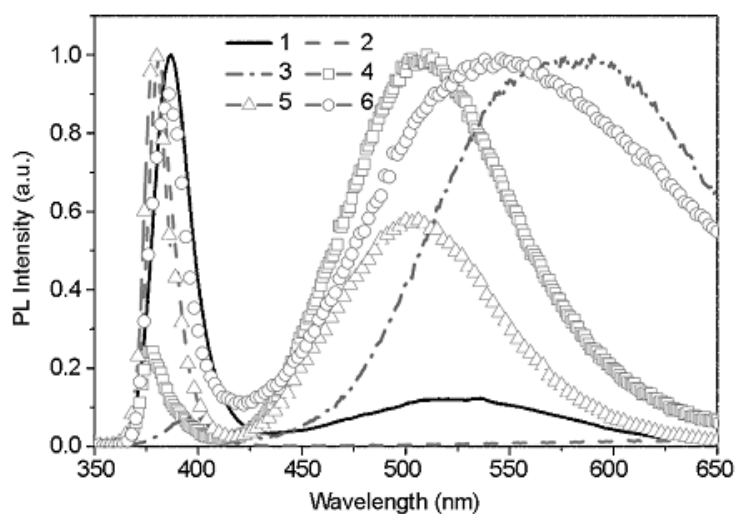


شکل ۴-۴: گسیل UV برای نانوسیم‌ها با قطرهای متفاوت، یک جابه‌جایی آبی در پیک‌ها از ۳۸۱ nm به ۳۷۵ nm با کاهش قطر نانوسیم‌ها مشاهده می‌شود [۲۸]

با توجه به اینکه تراکم نقص‌ها، بر روی سطح بیشتر از حالت کپه‌ای است، انتظار می‌رود نانوساختارهای مختلف دارای نسبت سطح به حجم و تراکم نقص متفاوتی باشند، به همین علت جابه‌جایی موقعیت پیک گسیل لبه‌نواری برای آن‌ها اتفاق می‌افتد [۴۸]. بنابراین نقص‌ها می‌توانند بر موقعیت گسیل لبه‌نواری و شکل طیف فوتولومینسانس تاثیر گذار باشند. در چند مورد از گزارشات فوتولومینسانس اکسید روی، گسیل UV قوی و یک گسیل ضعیف از نقص‌ها گزارش شده است [۴۹]، و در برخی گزارشات نیز تنها پیک مرتبط با نقص‌ها دیده شده [۵۰]، و یا پیک UV در مقایسه با پیک مرتبط با نقص‌ها بسیار ضعیف بوده است [۵۱].

۴-۲-۲ گسیل از مراکز نقص‌ها

در بررسی طیف فوتولومینسانس اکسید روی در دمای اتاق، در تمام نمونه‌ها، گسیلی پهن در محدوده ۴۲۰ nm تا ۷۰۰ nm، بدون در نظر گرفتن شرایط رشد مشاهده می‌شود، این گسیل‌ها در گزارشات مختلف به نقص‌های موجود در ساختار کریستالی نسبت داده شده‌اند. گسیل‌هایی در ۴۰۵، ۴۲۰، ۴۴۶، ۴۶۶، ۴۸۵، ۵۱۰، ۵۴۴، ۵۸۳ و ۶۴۰ نانومتر در مقالات مختلف گزارش شده است [۵۲].



شکل ۴-۵: طیف فوتولومینسانس نانوساختارهای اکسید روی در دمای اتاق، (۱) نانوساختارهای پروانه‌ای، (۲) نانوسوزن‌ها، (۳) نانومیله‌ها، (۴) نانوپوسته‌ها، (۵) نانومیله‌های تراش‌دار، (۶) نانوربان‌ها/شانه‌ها [۴۴]

در شکل (۴-۵) گسیل مرئی در نانوساختارهای متفاوت اکسید روی نشان داده شده است. گسیل سبز متداول‌ترین گسیل مشاهده شده در نانوساختارهای اکسید روی است. تا به حال فرضیه‌های گوناگونی برای گسیل سبز از نانوساختارهای اکسید روی ارائه شده است، در اکثر موارد گسیل سبز به تهی‌جای اکسیژن یک بار یونیزه شده (V_O^+) نسبت داده شده است، اگرچه این فرضیه بسیار بحث‌برانگیز می‌باشد. فرضیه دیگری که توسط لین^۱ و همکارانش ارائه شده، آن را به اکسیژن ناب‌جا (O_i) نسبت می‌دهد [۵۳]، همچنین این گسیل به تهی‌جای اکسیژن و روی میان‌شبکه‌ای نیز نسبت داده شده است [۵۴]. ناخالصی مس هم به عنوان عاملی برای گسیل سبز در اکسید روی فرض می‌شود، اگرچه این ناخالصی اما نمی‌تواند همه‌ی گسیل‌های حاصل از نقص‌ها در اکسید روی را توصیف کند، مخصوصاً گسیل از نقص‌هایی که به دما و اتمسفر بازپخت وابسته می‌باشند [۴۴]. نظریه‌هایی دیگر چون گذارهای مرتبط با نقص‌های ذاتی مانند گذار دهنده-پذیرنده [۵۵]، بازترکیب در مراکز V_O^{++} (بازترکیب الکترونی در نزدیکی نوار رسانش با حفره‌های به دام افتاده در مراکز اکسیژن

^۱ Lin

دو بار یونیزه شده) [۵۶]، تهی جای روی [۵۷] و نقص های سطحی [۵۲] نیز وجود دارد. با این که مطالعات زیادی بر روی عامل گسیل سبز در اکسید روی انجام شده اما هنوز ماهیت این گسیل ناشناخته و بحث برانگیز است.

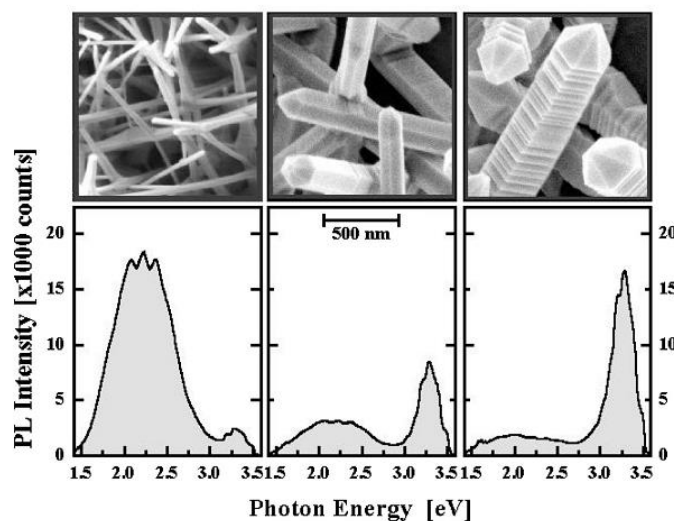
در مدلی دیگر که توسط کوان^۱ و همکارانش [۵۷] ارائه شد، لومینسانس سبز به بازترکیب الکترون های نوار رسانش با ترازهای تهی جاهای روی (V_{Zn}) نسبت داده شد. نشان داده شده که V_{Zn} در اکسید روی به عنوان یک پذیرنده عمل می کند و انرژی تراز حالت پایه آن 0.8 eV بیشتر از ماکزیمم نوار ظرفیت است. بیان شده که مراکز لومینسانس در نیمرساناهای نوع n عمدتاً دهنده می باشند. در گزارشی دیگر، ایگل هاف^۲ و همکارانش [۵۸]، گسیل سبز را به بازترکیب بین ترازهای نقص های دهنده تهی جای اکسیژن (V_O) و پذیرنده تهی جای روی (V_{Zn}) نسبت دادند. خو^۳ نیز در گزارش دیگری این گسیل را حاصل بازترکیب الکترون های تراز دهنده روی میان شبکه ای (Zn_i) با تراز پذیرنده تهی جای روی (V_{Zn}) دانست [۵۹]. خیالونگ^۴ و همکارانش [۶۰]، در بررسی طیف PL نانوساختارهای اکسید روی که بر روی زیرلایه سیلیکون به روش VLS توسط کاتالیزور نیکل رشد داده شده بودند، یک گسیل UV در 380 nm و یک گسیل پهن سبز در 523 nm را گزارش کرده اند. گسیل UV به بازترکیب اکسیتون های آزاد نسبت داده شد، هم چنین پیک پهن حاصل از گسیل سبز را به نقص های ذاتی مانند تهی جای اکسیژن و اتم های روی میان شبکه ای نسبت دادند. آنالیز EDX نمونه های رشد داده شده نسبت اتمی روی به اکسیژن را مقدار $1/466$ گزارش می کند، ($Zn/O = 1.466$). با توجه به این نسبت مقدار اکسیژن در ساختارهای رشد داده شده کمتر از مقدار روی است، بنابراین نقص ذاتی اصلی در این ساختارها تهی جای اکسیژن است.

^۱ Kohan

^۲ Egelhaaf

^۳ Xu

^۴ Xiaolong



شکل ۴-۶: طیف فوتولومینسانس نانومیله‌های اکسید روی با ابعاد متفاوت [۴۱]

با اینکه هنوز نوع عامل گسیل سبز در اکسید روی نامشخص است، اما شواهد قانع کننده‌ای وجود دارد که این عامل در سطح نانوساختارها حضور دارد [۴۴]. بررسی‌ها نشان داده که پوشش نانوساختارهای اکسید روی توسط سورفکتانت^۱، گسیل سبز را از بین می‌برد [۵۲]. نسبت سطح به حجم بالا در نانوساختارها منجر به افزایش تراکم نقص‌های عامل بازترکیب نوری و غیر نوری در سطح ساختار می‌شود. همان‌طور که در شکل (۴-۶) مشاهده می‌شود با کاهش شعاع نانومیله‌های اکسید روی، شدت گسیل سبز به میزان قابل توجهی زیاد شده است، در واقع با کاهش شعاع نانومیله‌ها نسبت سطح به حجم در آن‌ها افزایش می‌یابد و موجب افزایش تراکم نقص‌ها در سطح می‌شود [۶۱]. البته باید توجه داشت که تراکم نقص‌ها به شرایط رشد نانوساختارها نیز وابسته است.

گسیل زرد هم اغلب در نانوساختارهای اکسید روی تهیه شده به روش محلولی گزارش شده است. این گسیل عموماً به اتم اکسیژن میان شبکه‌ای (O_i) نسبت داده می‌شود [۵۱]. اگرچه ناخالصی لیتیوم هم می‌تواند عاملی برای این گسیل باشد [۶۲].

^۱ Surfactant

علاوه بر گسیل سبز و زرد، گسیل نارنجی-قرمز هم از نانوساختارهای اکسید روی مشاهده شده است [۶۳و۶۴]. برای نانومیله‌های اکسید روی این گسیل در طول موج ۶۲۶ nm مشاهده شده و به اکسیژن میان‌شبه‌ای (O_i) نسبت داده شده است [۵۴]. در مطالعه‌ای دیگر، گسیلی نارنجی در محدوده ۶۴۰-۶۵۰ nm برای نانوسوزن‌ها و نانوسیم‌ها مشاهده شد و علت آن رشد در شرایطی با اکسیژن فراوان ذکر شده است [۶۵و۶۶]. با اینکه منشأ هر دو گسیل زرد و قرمز، O_i می‌باشد، ترازهای اولیه گذار مربوط به این گسیل‌ها یکی نمی‌باشند، در گسیل زرد تراز اولیه مراکز دهنده و در گسیل قرمز تراز اولیه در نوار رسانش قرار دارد [۶۷]. نتایج مشابه دیگری نیز در مورد گسیل‌هایی مانند گسیل آبی و بنفش در اکسید روی گزارش شده است. ژاو^۱ و همکارانش [۶۸]، گسیلی آبی در ۴۱۳ nm برای نانوساختارهای اکسید روی گزارش کرده و آن را به تهی‌جای روی نسبت دادند. گسیل آبی در ۴۴۰ nm برای نانوساختارهای پروانه‌ای^۲ گزارش شد [۶۹] و به تهی‌جای اکسیژن نسبت داده شد.

مسئله مهم دیگر بعد از بررسی منشأ گسیل مرئی، حذف این گسیل توسط تغییر شرایط رشد یا بازپخت^۳ است، دما و اتمسفر بازپخت دو پارامتر مهم و تاثیرگذار بر طیف فوتولومینسانس نانوساختارها است، در مقالات مختلفی اثر این دو پارامتر بر طیف فوتولومینسانس اکسید روی بررسی شده است. یکی از راه‌های حذف گسیل مرئی، پوشش سطح نانوساختارها توسط سورفکتانت معرفی شده است [۵۳]، یا در مورد گسیل زرد بازپخت در محیط Ar و H آن را حذف می‌کند [۵۱].

تاکنون بسیاری از مطالعات تئوری در زمینه نقص‌ها در اکسید روی گزارش شده و انرژی محاسبه شده برای ترازهای نقص‌ها با توجه به گزارش مقالات مختلف در جدول (۴-۱) و شکل (۴-۷) خلاصه شده است [۷۰].

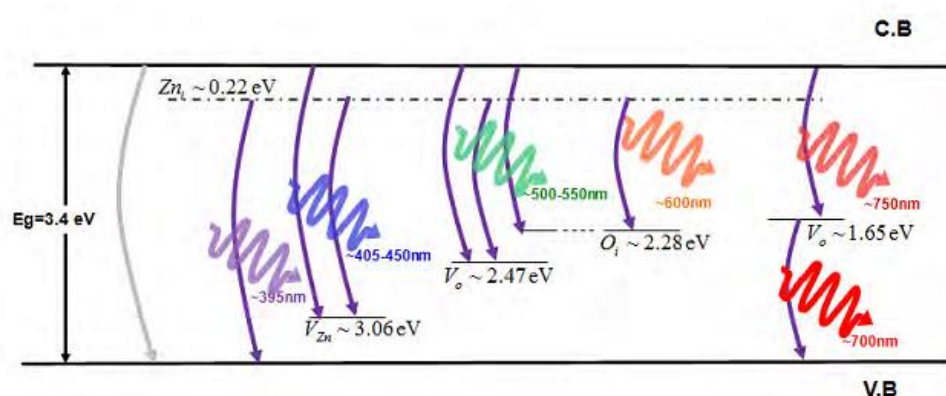
^۱ Zhao

^۲ Tetrapodal

^۳ Anneal

جدول ۴-۱: انرژی محاسبه شده برای ترازهای حاصل نقص‌های ذاتی مختلف اکسید روی در مقالات مختلف [۷۰]

تراز انرژی (eV)	نقص‌ها
1.72, 1.93, 2.2, 3.06	V_{Zn}
2.11, 2.6, 2.66, 2.95, 3.14	V_{Zn}^-
0.56, 3.05	V_{Zn}^{2-}
0.031, 0.1, 0.46	Zn_i
0.2, 0.25, 0.5, 0.99	Zn_i^+
0.08, 0.15	Zn_i^{2+}
1.62, 2.3, 2.56, 3.0	V_o
0.84, 2.0, 2.36, 3.1	V_o^+
0.25, 0.61, 1.2	V_o^{2+}
0.73, 2.28, 2.96	O_i
1.83, 3.02	O_i^-
2.41, 2.61	O_i^{2-}
2.38	O_{Zn}



شکل ۴-۷: انرژی ترازهای نقص‌های مختلف داخل گاف نواری اکسید روی [۴]

۴-۳ خواص نورگسیلی اکسید قلع

اکسید قلع نیم‌رسانایی با گاف نواری پهن، برابر $3/6 \text{ eV}$ است که در حالت حجیم لومینسانس ندارد و نورده نمی‌باشد [۱۶ و ۱۵]. با این حال نانوساختارهای اکسید قلع در طیف فوتولومینسانس خود

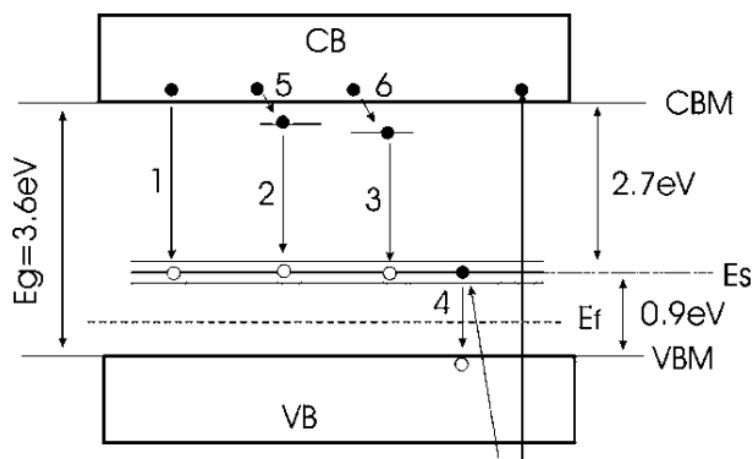
گسیل‌های لبه نواری^۱ (NBE) و گسیلی پهن ناشی از نقص‌های بلوری مانند تهی‌جاهای اکسیژن و ترازهای مرتبط با نقص‌های سطحی^۲ (که در نزدیکی سطح نیمرسانا قرار دارند) نشان می‌دهند [۷۱]. طیف فوتولومینسانس بررسی شده در مقالات مربوط به اکسید قلع، گسیلی را در محدوده‌ی ۴۰۰ تا ۶۰۰ nm نشان می‌دهد. بیشتر اعتقاد بر این است که طیف فوتولومینسانس از نقص‌هایی مثل قلع نابجا و تهی‌جای اکسیژن می‌آیند. این نقص‌ها در گاف نواری اکسید قلع به صورت ترازهای دهنده کم‌عمق که در زیر نوار رسانش قرار دارد ظاهر شده و به این نیمرسانا خاصیت n-type می‌دهند. ارتباط بین ترکیبات نقص در اکسید قلع و فوتولومینسانس آن کم گزارش شده است. در اولین تحقیقاتی که بر روی فوتولومینسانس اکسید قلع صورت گرفت، دریافتند که با افزایش تعداد تهی‌جاهای اکسیژن لومینسانس موثر افزایش می‌یابد [۷۲]. لومینسانس‌های متفاوتی برای نانوساختارهای اکسید قلع با مورفولوژی‌های گوناگون گزارش شده است. با این حال ماهیت فرآیندهای مربوط به لومینسانس اکسید قلع هنوز به خوبی شناخته نشده است.

ژو^۳ و همکارانش [۷۳]، در بررسی طیف فوتولومینسانس نانوربان‌های اکسید قلع که به روش CVD حرارتی رشد داده شده، یک گسیل قوی در ۵۹۱ nm ($2/1 \text{ eV}$) و یک پیک ضعیف در ۴۹۵ nm ($2/51 \text{ eV}$) و یک گسیل آبی ضعیف هم در ۴۲۵ nm ($2/75 \text{ eV}$) مشاهده شد. نتایج نشان داد که نقص غالب در نانوربان‌های اکسید قلع به صورت تهی‌جاهای اکسیژن در مناطق سطحی و ترازهای مرتبط به حالات سطحی (E_s) که موقعیت آن‌ها $2/7 \text{ eV}$ زیر مینیمم نوار رسانش قرار دارد است. این نقص‌ها مرتبط به ترازهای سطحی ناشی از اتم‌های ناهماهنگ قلع در سطح نانوساختارها است که توسط تهی‌جاهای اکسیژن و یا مورفولوژی سطح در نانوساختار ایجاد می‌شوند. به طور معمول این ترازهای سطحی اشغال نشده و خالی می‌باشند.

^۱ Near Band Edge Emission

^۲ Surface Defects

^۳ Zhou



شکل ۴-۸: شماتیکی از فرآیندهای تحریک و بازترکیب در اکسید قلع، دایره‌های توپر الکترون‌ها و دایره‌های توخالی حفره‌ها و فلش‌ها بازترکیب‌های نوری و غیر نوری را نمایش می‌دهند [۷۳].

در واقع گاف نواری نانوربان‌های اکسید قلع توسط این ترازهای حالات سطحی به دو منطقه جدا می‌شود، (شکل ۴-۸). بعد از برانگیختگی نوری نانوربان‌های اکسید قلع، برخی از الکترون‌های نوار رسانش با حفره‌های موجود در ترازهای سطحی (E_s) بازترکیب نوری انجام می‌دهند. پس می‌توان لومینسانس آبی ضعیف در ۴۲۵ nm (2.92 eV) را به این فرآیند نسبت داد. این فرآیند مانع گذار مستقیم الکترون‌های نوار رسانش به نوار ظرفیت می‌شود و به همین دلیل است که گذار لبه‌نواری (NBE)، برای نانوربان‌های اکسید قلع دیده نمی‌شود. برخی دیگر از الکترون‌های نوار رسانش در ترازهای مرتبط با نقص‌ها مانند تهی‌جا‌های اکسیژن به دام می‌افتند و بازترکیب غیر نوری دارند، (فرآیند ۵ و ۶ شکل ۴-۸). برخی از الکترون‌های به دام افتاده در ترازهای مرتبط با تهی‌جا‌های اکسیژن با حفره‌های موجود در ترازهای حالات سطحی بازترکیب نوری می‌کنند و گسیل ۵۹۱ nm و ۴۹۵ nm را می‌توان به این بازترکیب‌ها نسبت داد. الکترون‌های موجود در ترازهای حالات سطحی نیز پایدار نبوده و بازترکیب نوری و یا غیرنوری انجام می‌دهند. نتایج به دست آمده از بررسی طیف فوتولومینسانس نانوربان‌های اکسید قلع نشان می‌دهد که گسیل سبز-زرد از گذار الکترون‌های به دام‌افتاده در ترازهای کم‌عمق به ترازهای حالات سطحی حاصل می‌شود. در حالی که لومینسانس آبی

از گذار الکترون‌های نوار رسانش به تراز حالات سطحی حاصل می‌شود.

فنگ گو^۱ و همکاران [۷۴]، در بررسی طیف گسیلی از لایه‌های نازک اکسید قلع تهیه شده به روش سل ژل، گسیل ۴۰۰ nm به دست آمده را به تهی‌جا‌های اکسیژن نسبت دادند. در واقع حفره‌ها می‌توانند در مراکز V_O^+ در سطح به دام بیفتند، حفره‌های به دام افتاده در سطح دوباره به داخل لایه تونل می‌زنند و با الکترون به دام افتاده در تراز عمیق V_O^+ بازترکیب کرده و V_O^{++} تشکیل می‌دهند. از این‌رو آن‌ها گسیل مرئی در ۴۰۰ nm را به بازترکیب الکترون نوار رسانش با مراکز بازترکیب V_O^{++} نسبت دادند ($V_O^{++} + e^- \rightarrow V_O^+ + h\nu$).

وَنگ^۲ و همکارانش [۷۵]، گسیل‌های ۳۵۶، ۴۰۱، ۴۱۶، ۴۵۰، ۴۷۰، ۴۸۹، ۵۵۱ و ۵۷۵ nm را برای نانومیله‌ها و نانوریسمان‌های پیچشی اکسید قلع گزارش کردند. در طیف PL این نانوساختارها گسیل نوار به نوار (در ۳۴۳ nm) مرتبط با بازترکیب الکترون-حفره آزاد وجود نداشت، در حقیقت گسیل ناشی از نقص‌ها مرتبط با تهی‌جا‌های اکسیژن یا روی‌های میان‌شبکه‌ای که از اثرات اندازه نانوساختارها می‌آیند آنقدر قوی هستند که گسیل نوار به نوار را از بین می‌برند. آن‌ها پیک‌های به دست آمده را ناشی از نقص‌های سطحی مانند تهی‌جای اکسیژن دانستند.

^۱ Feng gu

^۲ Wang

۴-۴ نتایج به دست آمده از طیف فوتولومینسانس نمونه‌های اکسید روی

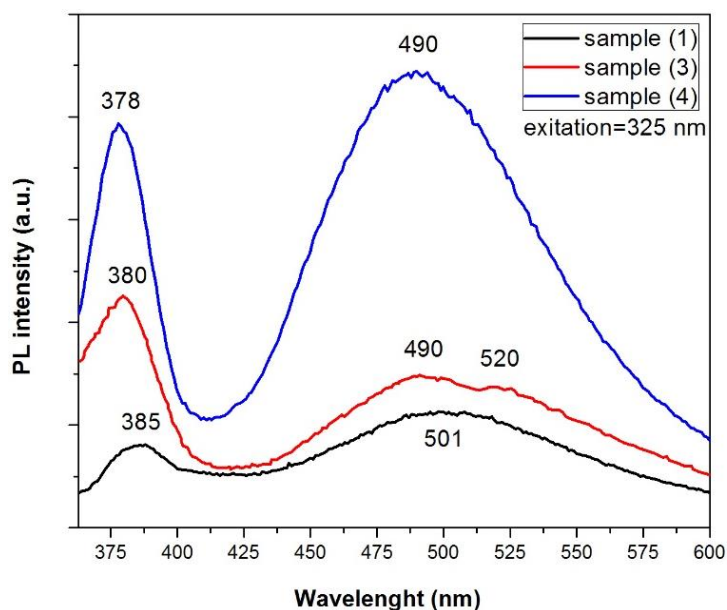
در این قسمت اثر خواص ساختاری نانوساختارهای اکسید روی سنتز شده در این پروژه بر روی طیف فوتولومینسانس آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفته شده است. بررسی‌های فوتولومینسانس این نمونه‌ها در دمای اتاق و با استفاده از دستگاه (مدل Cary Esrips) و با طول موج تحریکی ۳۲۵ nm حاصل از لامپ زنون، برای تمامی نمونه‌ها در دانشگاه صنعتی شریف انجام شد.

در فصل قبل با تغییر در پارامترهای رشد به روش چگالش از فاز بخار شیمیایی نانوساختارهایی از اکسید روی با خواص و مورفولوژی‌های گوناگون به دست آورده شد. در این فصل منشا گسیل و تاثیر پارامترهای رشد بر طیف فوتولومینسانس این نمونه‌ها مطالعه خواهد شد.

(نمونه‌های سری A): به علت محدودیت مالی پروژه، تنها تعدادی از نمونه‌ها را به منظور بررسی طیف فوتولومینسانس انتخاب نمودیم، دسته اول، نمونه‌های (۱)، (۳) و (۴) می‌باشند (سری A). این نمونه‌ها همگی توسط روش CVD در دماهای مختلف چشمه و توسط مکانیسم VS سنتز شده‌اند. شرایط رشد و مشخصات این نمونه‌ها در جدول (۴-۲) خلاصه شده است.

جدول ۴-۲: مشخصات و شرایط رشد نمونه‌های اکسید روی، سری A

شماره نمونه	دمای رشد (°C)	مکانیسم رشد	ساختار
(۱)	۹۵۰	VS	نانوسیم‌های گل شکل با قطر ۱۵۰-۱۰۰ nm
(۳)	۶۵۰	VS	نانوشانه‌ها با قطر ۱۰۰ nm
(۴)	۵۵۰	VS	نانوسوزن‌ها با قطر ۵۰ nm



شکل ۴-۹: طیف فوتولومینسانس نانوساختارهای اکسید روی در دمای اتاق، نمونه ۱، ۳ و ۴

شکل (۴-۹) تصویر طیف فوتولومینسانس نمونه‌های (۱)، (۳) و (۴) اکسید روی را در دمای اتاق نشان می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رود، طیف این نمونه‌ها شامل یک پیک UV و یک پیک پهن در ناحیه مرئی است. گسیل UV در فوتولومینسانس اکسید روی مربوط به بازترکیب اکسیتون‌های آزاد است و اغلب گسیل لبه نواری^۱ (NBE) نامیده می‌شود. در نمونه‌های (۱)، (۳) و (۴) پیک مربوط به این گسیل به ترتیب در ۳۸۵، ۳۸۰ و ۳۷۸ nm واقع شده است. مشاهده می‌شود که موقعیت گسیل UV برای این نمونه‌ها از نمونه (۱) به (۴) یک جابه‌جایی آبی داشته و طول موج گسیل، به سمت طول موج‌های کم‌تر جابه‌جا شده است. در واقع علت این جابه‌جایی آبی در موقعیت پیک‌ها برای نمونه‌های مختلف، محدودیت کوانتومی است که با کاهش اندازه ذرات بر آن‌ها اعمال می‌شود [۴۵، ۴۶، ۴۷]. محدودیت کوانتومی اعمال شده بر نمونه‌هایی با سایز کوچک‌تر جابه‌جایی ترازهای انرژی و افزایش گاف نواری موثر نانوساختارها را به همراه دارد. درباره‌ی اثر دمای رشد بر ساختار این نمونه‌ها در فصل قبل بحث شد، مشاهده شد که با افزایش دمای رشد قطر این

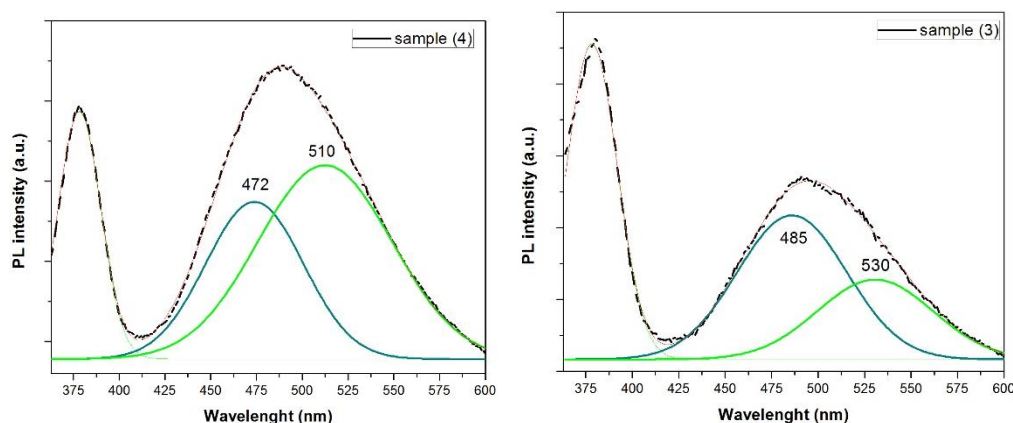
^۱Near Band-Edge Emission

نانوساختارها افزایش می‌یابد و نمونه (۱) قطر بیشتری نسبت به نمونه‌های (۳) و (۴) دارد. پس محدودیت کوانتومی که بر نمونه (۴) اعمال می‌شود بیشتر از دو نمونه دیگر بوده و باعث شده یک جابه‌جایی پیک UV برای آن اتفاق بیافتد.

با توجه به شکل (۴-۹) شدت پیک UV برای نمونه (۳) و (۴) بیشتر از نمونه (۱) است، در حقیقت با افزایش دمای رشد و افزایش قطر نانوساختارها، تراکم آن‌ها در ناحیه‌ی تحریک کم شده است. نمونه (۱) با دمای رشد بیشتر نسبت به نمونه (۴) از تراکم کم‌تری در ناحیه تحریک برخوردار است، با کاهش دمای رشد و کاهش قطر نانوساختارها، تراکم آن‌ها در ناحیه تحریک افزایش یافته و موجب شده شدت گسیل UV در این ساختارها بیشتر از نمونه‌هایی با دمای رشد بیشتر و تراکم کم‌تر باشد.

گسیل دیگری که در طیف این نمونه‌ها مشاهده می‌شود یک گسیل پهن در ناحیه مرئی است و موقعیت این گسیل برای نمونه (۱) در ۵۰۱ نانومتر، نمونه (۳) در ۴۹۰ nm و ۵۲۰ nm و در نمونه (۴) در ۴۹۰ nm واقع شده است. گسیل مربوط به نمونه (۱) در محدوده سبز و نمونه (۳) و (۴) در محدوده سبز-آبی قرار دارد. به منظور بررسی بیشتر پیک‌های موجود در نمونه (۳) و (۴)، از فیت گوسی^۱ طیف فوتولومینسانس آن‌ها استفاده شد. با توجه به شکل (۴-۱۰)، در نمونه (۳)، پیک پهن مرئی از دو پیک به مرکز ۴۸۵ nm و ۵۳۰ nm و در نمونه (۴) از دو پیک ۴۷۲ nm و ۵۱۰ nm تشکیل شده است.

^۱ Gaussian Fit

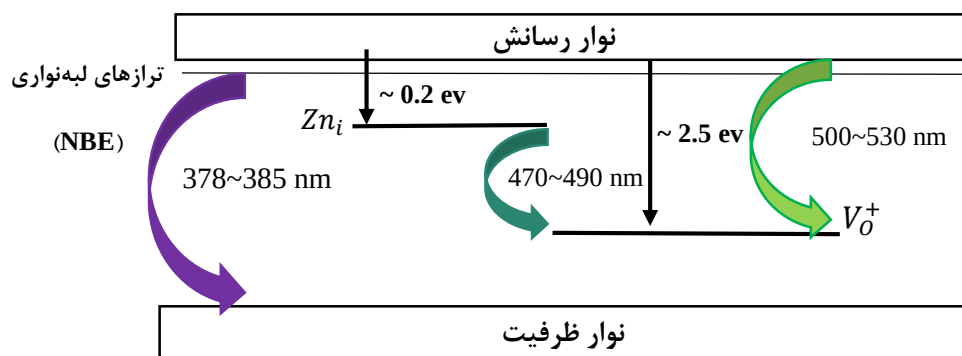


شکل ۴-۱۰: نمودار فیت گوسی طیف فوتولومینسانس دو نمونه (۳) و (۴)

گسیل مرئی از نمونه‌های اکسید روی اغلب به ناکاملی‌های شبکه بلوری نسبت داده می‌شوند، نقص‌هایی مانند تهی‌جا‌های اکسیژن (V_O) و روی (V_{Zn})، اتم‌های روی و یا اکسیژن میان‌شبکه‌ای (Zn_i) و (O_i) و غیره در اکسید روی به عنوان مراکز بازترکیب نوری عمل می‌کنند. با اینکه تحقیقات زیادی در زمینه‌ی مشخص نمودن عامل گسیل سبز در اکسید روی انجام شده اما هنوز منشأ این گسیل نامشخص است.

با توجه به آنالیز EDS نمونه (۳) و (۴) که در فصل قبل آورده شد، نسبت اتمی روی به اکسیژن در ساختار بلوری این نمونه‌ها به ترتیب مقادیر $1/0.9$ و $1/2.8$ گزارش شد. مشخص است که نسبت استوکیومتری اکسیژن و روی در ساختار بلوری این نمونه‌ها رعایت نشده است، بنابراین این ساختارها در شبکه بلوری خود دارای ناکاملی هستند که محتمل‌ترین آن‌ها تهی‌جا‌ی اکسیژن (V_O) و روی میان شبکه‌ای (Zn_i)، به علت وجود تعداد بیشتر اتم‌های روی به اکسیژن است. با توجه به انرژی گسیل‌ها، در این نمونه‌ها می‌توان دو مکانیسم به صورت زیر برای بازترکیب و پیدایش نور مرئی در این نمونه‌ها در نظر گرفت.

عموما تهی جای اکسیژن به سه صورت در اکسیدهای فلزی ظاهر می‌شوند، تهی جای اکسیژن خنثی (V_O^0)، یک بار یونیزه شده (V_O^+) و دوبار یونیزه شده (V_O^{++}). تنها حالت V_O^+ پارامغناطیس است و توسط طیف سنجی EPR^1 مشاهده می‌شود. V_O^0 یک تراز دهنده بسیار کم عمق در گاف نواری ایجاد می‌کند و پایدار نیست، بنابراین انتظار می‌رود بیشتر تهی جای‌ها در حالت V_O^+ باشد. تهی جای اکسیژن یک بار یونیزه شده در داخل گاف نواری اکسید روی، تراز دهنده عمیق (تقریباً ۲/۵ eV) ایجاد می‌کند. ناکاملی (Zn_i) نیز به عنوان یک تراز دهنده کم عمق در اکسید روی در نزدیکی لبه نواری رسانش ظاهر می‌شود. گسیل سبز-آبی را با توجه به انرژی این گسیل‌ها و مقایسه با انرژی تراز مربوط به نقص‌ها می‌توان به گذار حامل‌ها میان نواری رسانش و مراکز بازترکیب (V_O^+) و (Zn_i) نسبت داد. شکل (۴-۱۱) به صورت نمادین این بازترکیب‌ها را نمایش می‌دهد. الکترون‌های نواری رسانش ابتدا به حالت (Zn_i) گذار می‌کنند و سپس با حفره‌های موجود در (V_O^+) بازترکیب می‌کنند. این بازترکیب عامل گسیل سبز-آبی در نمونه‌های (۳) و (۴) به ترتیب به ترتیب در ۴۸۵ nm و ۴۷۲ nm است.



شکل ۴-۱۱: نمایشی از مکانیسم بازترکیب نوری در نمونه‌های ۳ و ۴

با توجه به طیف گسیلی این نمونه‌ها، مشاهده می‌شود که شدت گسیل مرئی در نمونه (۳) بیشتر از دو نمونه دیگر و در نمونه (۲) نیز بیشتر از نمونه (۱) است. در واقع اندازه نانوذرات بر شدت

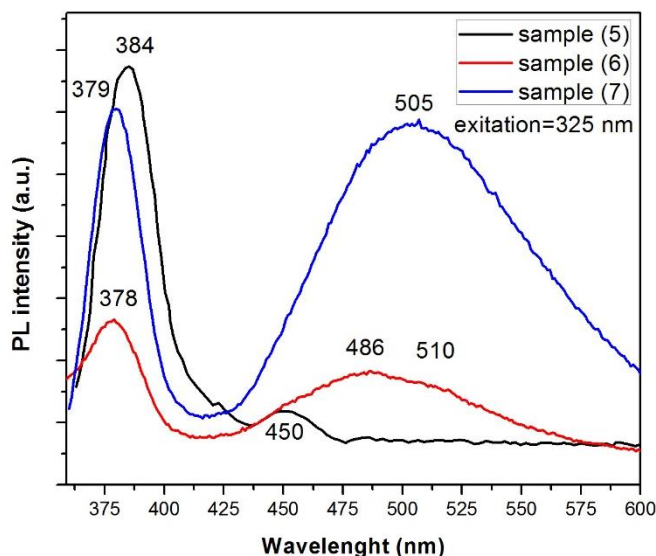
¹ Electron paramagnetic resonance

گسیل مرئی نمونه‌ها تاثیر گذار بوده است. نقص‌های عامل گسیل بیشتر در سطح نانوذرات وجود دارند، پس نقص‌های سطحی در نانوساختارها از سهم بیشتری در بازترکیب‌های نوری و غیرنوری برخوردار هستند [۳۵,۳۶]. نسبت سطح به حجم بالا در نانوساختارها منجر به افزایش تراکم نقص‌های عامل بازترکیب نوری و غیرنوری می‌شود. پس در ساختارهایی با اندازه کوچک‌تر و بنابراین نسبت سطح به حجم بالاتر، نقص‌های سطحی سهم بیشتری در طیف گسیلی ساختار دارند. در نمونه (۳) به علت کاهش اندازه ساختار، نسبت سطح به حجم بیشتر است و به علت تراکم نقص‌ها در سطح نانوساختارها، شدت گسیل در این نمونه بیشتر از دو نمونه دیگر است.

(نمونه‌های سری B): شکل (۴-۱۲) طیف فوتولومینسانس دسته‌ای دیگر از نمونه‌ها را نمایش می‌دهد که در فصل قبل مکانیسم رشد آن‌ها توضیح داده شد (سری B). در جدول (۳-۴) مشخصات این نمونه‌ها آورده شده است. این نمونه‌ها در شرایطی با مکان‌های متفاوت زیرلایه نسبت به چشمه رشد داده شده‌اند، و قطرهای متفاوتی دارند. تاثیر شرایط رشد و مورفولوژی این نانوساختارها بر طیف PL آن‌ها در شکل (۴-۱۰) مشخص است.

جدول ۴-۳: مشخصات و شرایط نمونه‌های اکسید روی، سری B

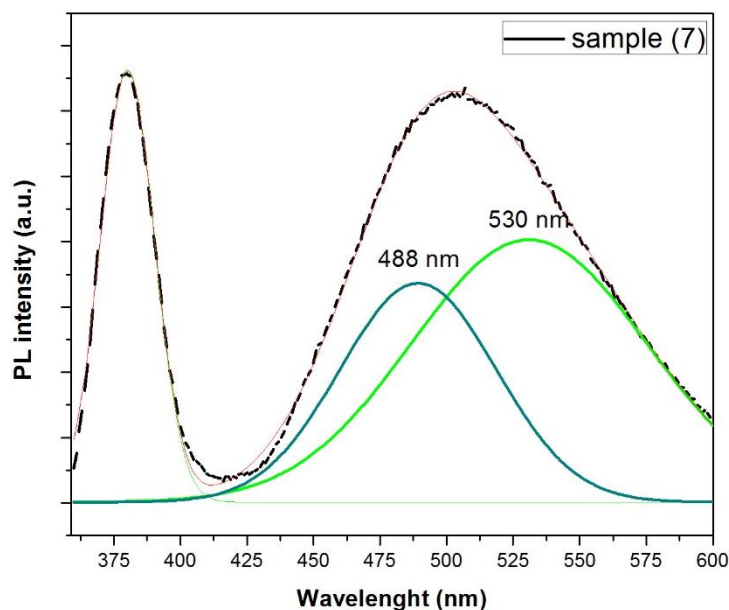
شماره نمونه	دمای رشد (°C)	مکانیسم رشد	ساختار
(۵)	۵۵۰	VS	نانومیله‌های اکسید روی با قطر ۳۰۰ nm
(۶)	۵۵۰	VS	نانومیله‌های اکسید روی با قطر ۶۰ nm
(۷)	۵۵۰	VS	نانوسوزن‌های اکسید روی با قطر ۵۰-۶۰ nm



شکل ۴-۱۲: طیف فوتولومینسانس نانوساختارهای اکسید روی در دمای اتاق، نمونه ۵، ۶ و ۷

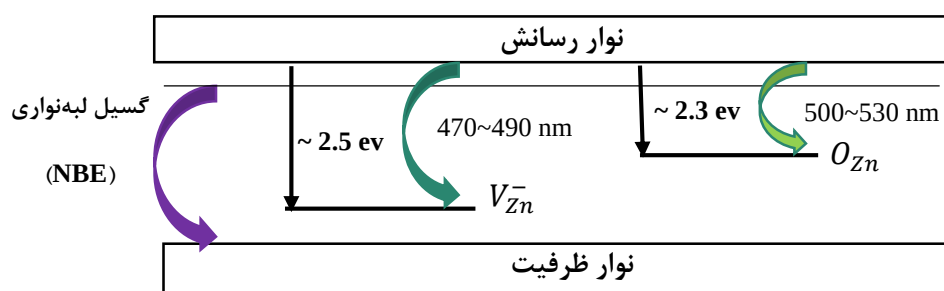
همان‌طور که در طیف PL این نمونه‌ها مشاهده می‌شود، هر سه نمونه دارای یک پیک UV در ناحیه ۳۸۴، ۳۷۸ و ۳۷۹ nm به ترتیب برای نمونه‌های (۵)، (۶) و (۷) است. برای این نمونه‌ها نیز جابه‌جایی آبی موقعیت گسیل UV با کاهش سایز ذرات از نمونه (۵) به نمونه (۷) دیده می‌شود. این جابه‌جایی را می‌توان بازهم به محدودیت کوانتومی اعمال شده بر نمونه‌های با اندازه کوچک‌تر نسبت داد. به جز گسیل UV یک گسیل پهن مرئی سبز-آبی و سبز در نمونه‌های (۶) و (۷) به ترتیب در طول موج‌های ۴۸۶ nm و ۵۰۵ nm و یک گسیل آبی کوچک نیز برای نمونه (۵) در طول موج ۴۵۰ nm دیده می‌شود.

در اینجا نیز با کاهش سایز ذرات و افزایش نسبت سطح به حجم، شدت گسیل از نقص‌ها افزایش یافته است به طوری که برای نمونه (۷) یک گسیل سبز قوی دیده می‌شود، این نشان می‌دهد که اکثر نقص‌های ذاتی که منجر به گسیل مرئی در نانوساختارها می‌شوند در سطح قرار دارند و با افزایش نسبت سطح به حجم سهم بازترکیب‌های نوری حاصل از ترازهای ایجاد شده توسط این نقص‌ها افزایش می‌یابد [۷۶].



شکل ۴-۱۳: فیت گوسی طیف فوتولومینسانس نمونه (۷)

با توجه به آنالیز EDS نمونه (۵) و (۷) که در فصل قبل آورده شد، نمونه (۵) دارای ناکاملی (V_O) و نمونه (۷) دارای ناکاملی (V_{Zn}) در شبکه بلوری خود هستند. نمونه (۷) نسبت به نمونه (۵) در فاصله‌ای بیشتر نسبت به چشمه قرار داشته است، در این مناطق میزان فشار بخار روی کمتر بوده و به همین دلیل ساختارهایی که در این ناحیه شکل گرفته‌اند دارای نقص (V_{Zn}) می‌باشند. به منظور مشخص نمودن منشأ گسیل در نمونه (۷)، نمودار فیت گوسی طیف فوتولومینسانس آن در شکل ۴-۱۳ رسم شده است. با توجه به شکل، مشاهده می‌شود که گسیل در ناحیه مرئی برای این نمونه شامل دو پیک به مرکز 488 nm ($2/5 \text{ eV}$) و 530 nm ($2/3 \text{ eV}$) است. با توجه به انرژی مرتبط با این گسیل‌ها و نتایج آنالیز EDS مشخص است که نقص غالب در این ساختارها تهی‌جای روی است. تهی‌جای روی به صورت یک پذیرنده کم‌عمق در داخل گاف نواری عمل می‌کند. می‌توان گسیل 488 nm را به مراکز بازترکیب (V_{Zn}^-) نسبت داد. به علت کمبود اتم‌های روی در ساختار بلوری این نمونه، ممکن است ناکاملی (O_{Zn}) نیز در آن وجود داشته باشد و عامل گسیل 530 nm باشد. شکل (۴-۱۴) مکانیسم بازترکیب‌های ممکن در نمونه (۷) را نمایش می‌دهد.



شکل ۴-۱۴: شماتیکی از مکانیسم بازترکیب در نمونه (۷)

به علت افت و خیز پتانسیل در ساختار بلوری نمونه‌ها، در داخل شبکه بلوری تله‌هایی برای اکسیتون به وجود می‌آید و اکسیتون در آن‌ها به دام می‌افتد و جایگزیده می‌شود. به علت کوچک بودن شعاع بوه‌ر اکسیتون‌ها در اکسید روی و کوچک بودن آن‌ها، اکسیتون‌ها در داخل افت و خیزهای پتانسیل به دام افتاده و جایگزیده می‌شوند. با توجه به طیف فوتولومینسانس نمونه‌ها می‌توان عدم تقارن در طیف گسیلی و دنباله آن در طول موج‌های بلند را به جایگزیدگی اکسیتون‌ها نسبت داد. علت این امر را می‌توان این‌گونه توضیح داد که در انرژی‌های پایین تعداد حالت‌های در دسترس برای انرژی بیشتر است، با افزایش انرژی تعداد این حالت‌ها کمتر شده و در نتیجه در انرژی‌های بالا شدت نور به سرعت افت می‌کند [۶].

(نمونه‌های سری C): شکل (۴-۱۵) تصویر آنالیز دسته‌ای دیگر از نمونه‌های اکسید روی را

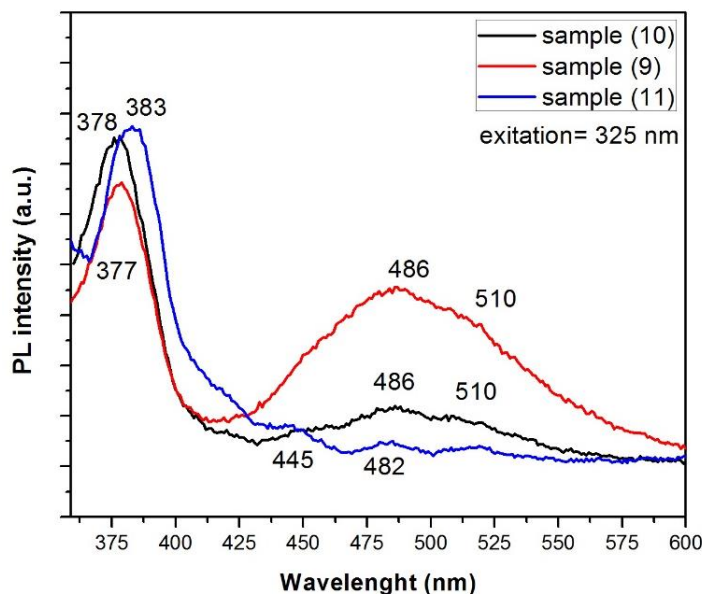
که توسط مکانیسم رشد متفاوتی رشد داده شده‌اند نشان می‌دهد. مشخصات این نمونه‌ها در جدول (۴-۴) نشان داده شده است.

جدول ۴-۴: مشخصات و شرایط رشد نمونه‌های اکسید روی، سری (C)

شماره نمونه	دمای رشد (°C)	مکانیسم رشد	ساختار
(۹)	۵۵۰	VS	نانومیله‌های اکسید روی با قطر ۶۰ nm
(۱۰)	۵۵۰	VLS	نانومیله‌های اکسید روی با قطر ۵۰ nm
(۱۱)	۵۵۰	VLS	نانومیله‌های اکسید روی با قطر ۵۰۰ nm

با توجه به شکل (۴-۱۵)، در آنالیز PL این نمونه‌ها، برای نمونه‌های (۹)، (۱۰) و (۱۱) اکسید روی گسیل لبه نواری مربوط به بازترکیب اکسیتون‌های آزاد به ترتیب در طول موج‌های ۳۷۸، ۳۷۷ و ۳۸۳ nm مشاهده می‌شود. گسیل مربوط به نقص‌ها در نمونه (۹) دارای یک پیک سبز-آبی پهن در طول موج ۴۸۶ nm و یک پیک کوچک سبز در طول موج ۵۱۰ nm است. نسبت به نمونه (۹) در دو نمونه دیگر گسیل مربوط به نقص‌ها شدت کمتری دارد. نسبت گسیل UV به گسیل از نقص‌ها (I_{UV}/I_{DLE})، برای نمونه‌های (۹)، (۱۰) و (۱۱) به ترتیب ۱،۴، ۳،۵ و ۵،۵ می‌باشد.

نسبت گسیل UV به گسیل مرئی را می‌توان به عنوان نشانه‌ای از کیفیت بلوری ساختار در نظر گرفت، باید توجه داشت که نسبت شدت پیک UV و پیک نقص‌ها به تراکم تحریک و هم‌چنین ناحیه تحریک وابسته می‌باشد. بنابراین نسبت این دو گسیل را نمی‌توان عاملی مطلق برای تعیین کیفیت اگرچه این نسبت برای مقایسه کیفیت بلوری نمونه‌های مختلف تحت شرایط تحریک یکسان مفید است [۷۰].

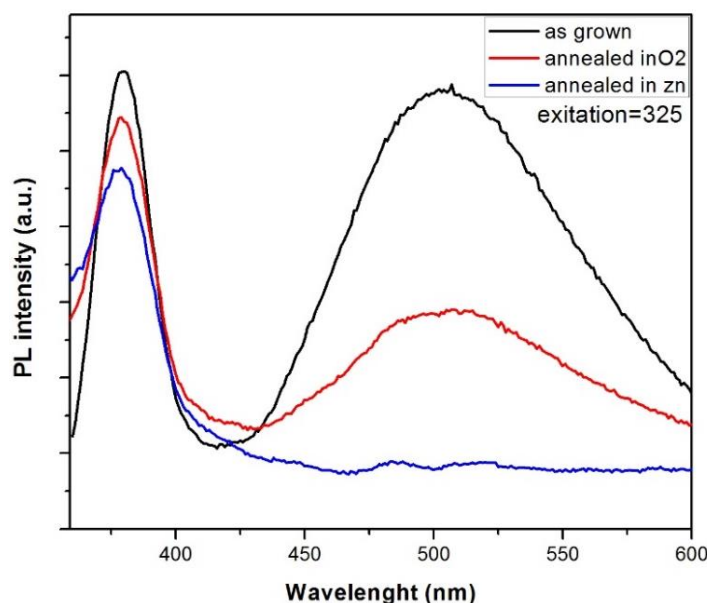


شکل ۴-۱۵: طیف فوتولومینسانس نمونه‌های اکسید روی، نمونه‌های ۹، ۱۰ و ۱۱

با توجه به اینکه نسبت گسیل UV به سبز برای نمونه‌های (۱۰) و (۱۱) بسیار کم‌تر از نمونه (۹) است، می‌توان نتیجه گرفت که کیفیت بلوری نانومیله‌های اکسید روی که توسط روش VLS رشد یافته‌اند بیشتر از نمونه‌ای است که از طریق مکانیسم VS رشد داده شده است. با اینکه نمونه (۱۰) ساختارهایی با ابعاد کوچک‌تر از نمونه (۹) دارد و با توجه به بحث‌های گذشته در مورد افزایش اثرات سطحی با کاهش ابعاد، مشاهده می‌شود که گسیل مرئی از نمونه (۱۰) شدت بسیار کمتری از نمونه (۹) دارد، این موضوع را می‌توان به کیفیت بلوری بالای نمونه (۱۰) که از طریق مکانیسم VLS رشد یافته است نسبت داد. آنالیز XRD نمونه (۱۰)، (شکل ۳a-۲۰) تأکیدی بر این موضوع است. به‌طور معمول، کریستال شکل گرفته در این روش تنها در یک جهت بلوری که مربوط به کم‌ترین انرژی تجمع اتم‌هاست رشد یافته که منجر به تشکیل نانوساختارهای یک بعدی می‌شود. این نوع رشد رو آراستی محسوب می‌شود و بنابراین در این روش کریستال با کیفیت بالا رشد می‌کند.

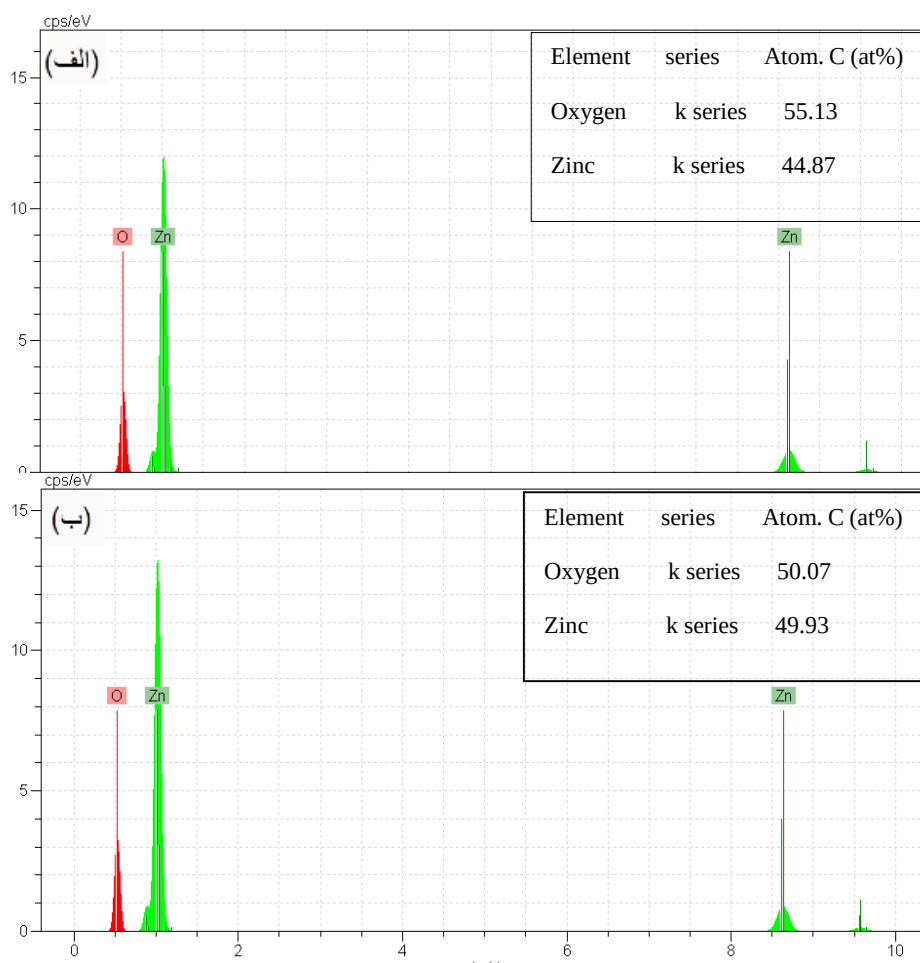
۴-۴-۱ تاثیر عملیات حرارتی بر نمونه‌های اکسید روی

مسئله مهم دیگر بعد از بررسی منشا گسیل مرئی، حذف این گسیل توسط تغییر شرایط رشد یا بازپخت است. به منظور بررسی اثر بازپخت بر روی نانوساختارهای اکسید روی، نمونه (۷) را انتخاب شده و به مدت ۱ ساعت در دمای 500°C و در دو محیط متفاوت بازپخت داده شده است. از آنجا که علل گسیل مرئی در اکسید روی بیشتر مرتبط با تهی‌جای‌های اکسیژن و روی است و به منظور بررسی اثر بازپخت بر روی ناکاملی‌های بلوری، نمونه (۷) در حضور گاز اکسیژن و بخار روی بازپخت شد. نتایج حاصل از طیف PL این نمونه در شکل (۴-۱۶) نشان داده شده است. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که بازپخت در محیط اکسیژن باعث کم شدن شدت گسیل سبز واقع در طول موج 503 nm برای این نمونه شده است. نتیجه جالب در این قسمت حذف شدن کامل گسیل سبز در نمونه بازپخت شده در حضور بخار روی است.



شکل ۴-۱۶: طیف فوتولومینسانس نمونه (۷)، بازپخت شده در اکسیژن و بخار روی

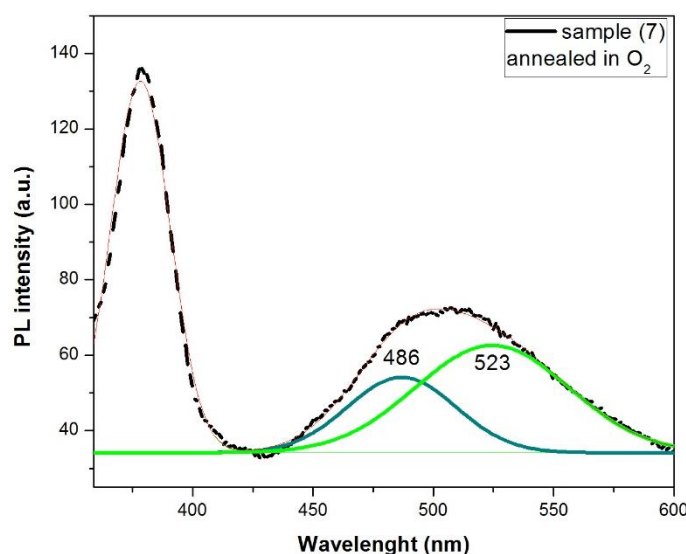
با توجه به نتایج حاصل از آنالیز EDS این نمونه که در فصل قبل آورده شد، نسبت اتمی روی به اکسیژن برای نانوسوزن‌های مربوط به این نمونه قبل از بازپخت مقدار 0.73 ($Zn : O_2 = 42.23 : 57.77 = 0.73$)، بنابراین نتیجه می‌شود که این نانوسوزن‌ها دارای نقص تهی‌جای روی در ساختار کریستالی خود می‌باشند. نتایج آنالیز EDS این نمونه بعد از بازپخت، نسبت اتمی 0.8 برای بازپخت در اکسیژن، ($Zn : O_2 = 44.87 : 55.13 = 0.8$)، و نسبت اتمی 0.99 را برای بازپخت در بخار روی گزارش می‌کند، ($Zn : O_2 = 49.93 : 50.07 = 0.99$)، شکل (۴-۱۷).



شکل ۴-۱۷: آنالیز EDS نمونه ۷، (الف) بعد از بازپخت در اکسیژن و (ب) بعد از بازپخت در روی

مشاهده می‌شود که با بازپخت این نمونه در بخار روی، نسبت استوکیومتری دو اتم روی و اکسیژن تا حد بسیار خوبی رعایت شده است و می‌توان گفت این نمونه تقریباً فاقد هرگونه ناکاملی ناشی از تهی‌جای روی یا اکسیژن در شبکه بلوری خود است. در هنگام بازپخت در اتمسفر بخار روی، اتم‌های روی تهی‌جای روی را اشغال کرده و تا حد زیادی آن‌ها را از بین می‌برد، بنابراین مراکز گسیل نقص‌ها مربوط به تهی‌جای روی حذف می‌شود و دیگر گسیلی از این مراکز صورت نمی‌گیرد و گسیل سبز کاملاً حذف می‌شود.

با توجه به آنالیز EDS، مشاهده می‌شود بعد از بازپخت در اکسیژن، تغییر چندانی در نسبت اتمی روی به اکسیژن اتفاق نیفتاده و نمونه همچنان دارای ناکاملی تهی‌جای روی در شبکه بلوری خود است و حضور این ناکاملی باعث شده گسیل سبز این نمونه همچنان باقی بماند.



شکل ۴-۱۸: فیت گوسی طیف فوتولومینسانس نمونه (۷)، بازپخت شده در اکسیژن

شکل (۴-۱۸) نمودار فیت گوسی این نمونه بعد از بازپخت در اکسیژن را نشان می‌دهد، با توجه به شکل دو پیک در ۴۸۶ nm و ۵۲۳ nm مشاهده می‌شود. پیک سبز در ۵۲۳ nm (2.37 eV) را می‌توان به تهی‌جای روی نسبت داد که در داخل گاف نواری ترازهای پذیرنده کم‌عمق ایجاد می‌کند.

گسیل سبز-آبی (486 nm) را نیز می‌توان به O_{Zn} نسبت داد، چراکه بعد از بازپخت نمونه در اتمسفر اکسیژن تعدادی از اتم‌های اکسیژن بر سر جای تهی‌جای نشسته و موجب به وجود آمدن ناکاملی O_{Zn} در شبکه بلوری می‌شوند [۷۷].

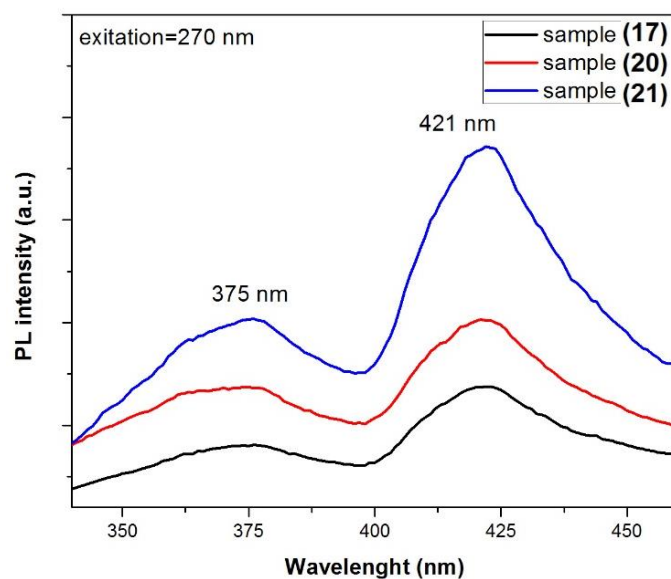
۵-۴ نتایج حاصل از طیف فوتولومینسانس اکسید قلع

به منظور بررسی خواص نورگسیلی نانوساختارهای اکسید قلع، تعدادی از نمونه‌ها را برای آنالیز فوتولومینسانس انتخاب نمودیم. در فصل قبل در مورد مکانیسم رشد و پارمترهای موثر بر رشد این نمونه‌ها بحث شد. مشخصات این دسته از نمونه‌ها در جدول (۵-۴) آورده شده است.

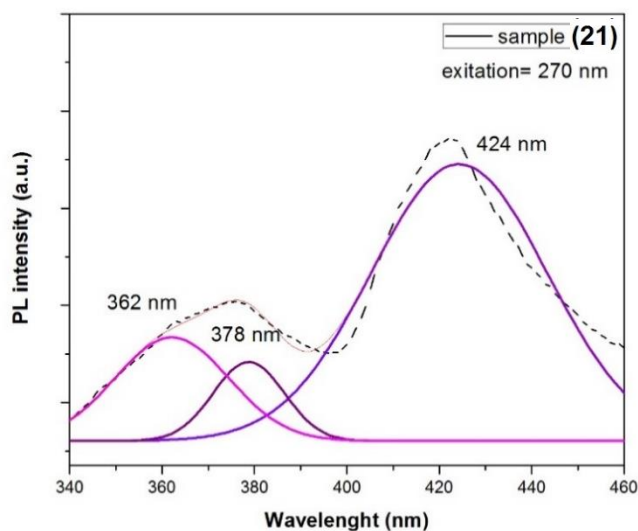
جدول ۵-۴: مشخصات نمونه‌های اکسید قلع، سری D

شماره نمونه	دمای رشد (°C)	مکانیسم رشد	ساختار
(۱۷)	۱۰۵۰	VS	نانوسیم‌ها با قطر میانگین ۱۲۰ nm
(۲۰)	۱۰۵۰	VS	نانوسیم‌ها با قطر میانگین ۱۰۰ nm
(۲۱)	۱۰۵۰	VS	نانو ذرات با قطر میانگین ۵۰ nm

(نمونه‌های سری D): طیف فوتولومینسانس این نمونه‌ها با طول موج تحریک ۲۷۰ nm در دمای اتاق اندازه‌گیری شد. شکل (۴-۱۹) آنالیز PL این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، در طیف فوتولومینسانس هر سه نمونه (۱۷)، (۲۰) و (۲۱) یک پیک پهن UV در طول موج ۳۷۵ nm و یک پیک پهن آبی-بنفش در ۴۲۱ nm مشاهده می‌شود.

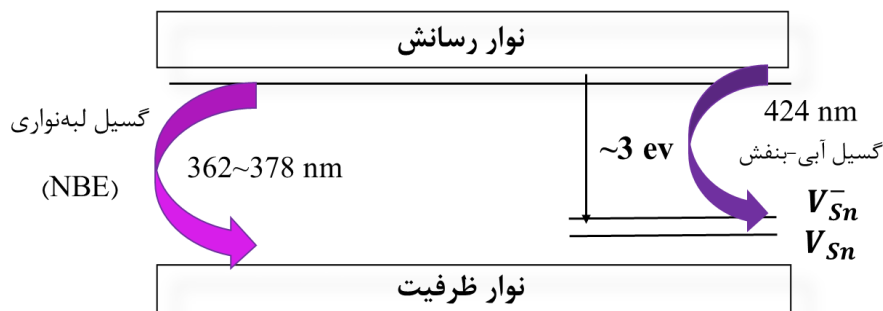


شکل ۴-۱۹: طیف فوتولومینسانس اکسید قلع در دمای اتاق، نمونه (۱۷)، (۲۰) و (۲۱)



شکل ۴-۲۰: نمودار فیت گوسی طیف فوتولومینسانس نمونه (۲۱)

با توجه به نمودار فیت گوسی طیف فوتولومینسانس نمونه (۲۱) که در شکل (۴-۲۰) نشان داده شده است، در طیف این نمونه‌ها گسیلی در ۳۴۳ nm ($3/6 \text{ eV}$) مربوط به گذار نوار به نوار اکسید قلع دیده نمی‌شود. گسیل ۳۶۲ nm و ۳۷۸ nm را می‌توان حاصل بازترکیب اکسیتون‌های آزاد



شکل ۴-۲۱: شماتیکی از مکانیسم بازترکیب و گسیل نور در نمونه‌های اکسید قلع

دانست که همان گسیل لبه‌نواری است و گسیل آبی-بنفش در ۴۲۴ nm را می‌توان حاصل بازترکیب از مراکز نقص‌ها دانست. مکانیسم بازترکیب و این گسیل‌ها به صورت نمایشی در شکل (۴-۲۱) نشان داده شده است.

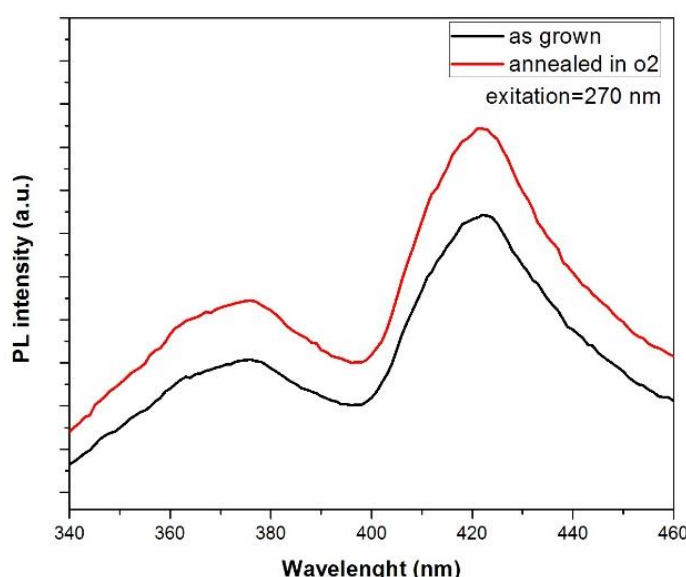
نقص‌های موجود در شبکه بلوری اکسید قلع می‌تواند به شکل تهی‌جای اکسیژن (V_O) و قلع (V_{Sn})، اتم‌های قلع و یا اکسیژن میان شبکه‌ای (Sn_i) و (O_i) و غیره ظاهر شوند. بیشتر اعتقاد بر این است که در اکسید قلع عامل گسیل مرئی (V_O)، (V_{Sn}) و (Sn_i) است. این نقص‌ها در داخل گاف نواری ترازهایی ایجاد کرده و به عنوان مراکز بازترکیب در نیمرسانا محسوب می‌شوند.

در اینجا الکترون‌های نوار رسانش با حفره‌های موجود در ترازهای حاصل از نقص‌ها بازترکیب نوری انجام می‌دهند. پس می‌توان لومینسانس آبی موجود در ۴۲۴ nm را به این فرآیند نسبت داد. این فرآیند مانع گذار مستقیم الکترون‌های نوار رسانش به نوار ظرفیت می‌شود و به همین دلیل گسیل نوار به نوار را منحل می‌کند و به همین دلیل گسیل لبه‌نواری برای نانوسیم‌های اکسید قلع نداریم. در واقع اثرات ناشی از نقص‌ها آن قدر قوی هستند که گسیل نوار به نوار را فلج می‌کنند. با توجه به نتایج آنالیز EDS نمونه (۲۱) و انرژی حاصل از گسیل ۴۲۴ nm می‌توان این گسیل را به ناکاملی تهی‌جای اتم قلع (V_{Sn})، در داخل شبکه بلوری این ساختارها نسبت داد. با توجه به شکل (۴-۱۹) و جدول (۴-۵)، مشاهده می‌شود در نمونه‌های اکسید قلع با افزایش قطر نانوساختارها، شدت گسیل از مراکز

نقص‌ها افزایش یافته است. این افزایش شدت گسیل را می‌توان به افزایش نسبت سطح به حجم و به مراتب افزایش اثرات سطحی در طیف لومینسانس این ساختارها نسبت داد.

۴-۵-۱ اثر عملیات حرارتی بر طیف فوتولومینسانس اکسید قلع

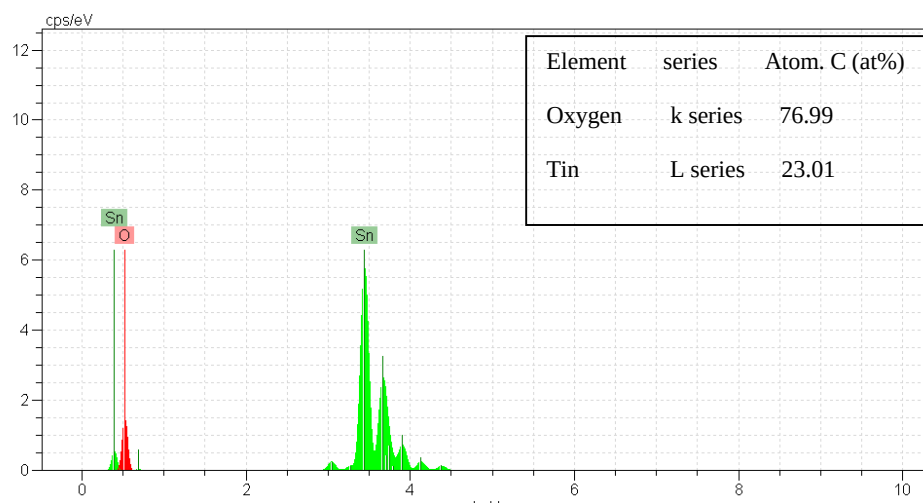
به منظور بررسی دقیق‌تر ناکاملی‌های بلوری اکسید قلع، نمونه (۲۱) را برای عملیات حرارتی انتخاب نمودیم. بازپخت در دمای 800°C و در اتمسفر اکسیژن انجام شد. طیف فوتولومینسانس این نمونه در دمای اتاق و با طول موج تحریک 270 nm گرفته شد. آنالیز PL این نمونه در شکل (۴-۲۲) نشان داده شده است.



شکل ۴-۲۲: طیف فوتولومینسانس نمونه (۲۱) اکسید قلع، بازپخت شده در اکسیژن

نتایج آنالیز EDS نمونه (۲۱) قبل از بازپخت، نسبت قلع به اکسیژن را مقدار 0.32 گزارش نموده است، ($\text{Sn}: \text{O} = 24.54: 75.46 = 0.32$). با توجه به نتایج EDS، این نمونه دارای تهی‌جای قلع در ساختار بلوری خود است. شکل (۴-۲۳) آنالیز EDS این نمونه بعد از بازپخت در اکسیژن را نمایش می‌دهد، این آنالیز نسبت قلع به اکسیژن را مقدار 0.36 گزارش می‌کند، ($\text{Sn}: \text{O} =$

22.80:77.20 = 0.29) که نشان می‌دهد پس از بازپخت در اکسیژن تعداد تهی‌جا‌های اتم قلع در نمونه مقدار کمی افزایش یافته است، می‌توان افزایش شدت گسیل آبی بعد از بازپخت در اکسیژن را به افزایش تعداد تهی‌جا‌های قلع نسبت داد [۷۸].



شکل ۴-۲۳: آنالیز EDS نمونه (۲۱) بعد از بازپخت در اکسیژن

نتیجه گیری:

نانوساختارهای اکسید روی و اکسید قلع توسط روش چگالش از فاز بخار شیمیایی به وسیله کوره الکتریکی تیوبی سنتز شدند. تاثیر پارامترهای موثر بر فرآیند رشد مانند دمای رشد، مکان و دمای زیرلایه، مکانیسم رشد و شار اکسیژن بر مورفولوژی و خواص نورگسیلی نمونه‌ها بررسی شد. با توجه به نتایج به دست آمده از آنالیز ساختاری نمونه‌ها مشاهده شد این پارامترها نقش مهمی در مورفولوژی و خواص ساختاری نمونه‌ها ایفا می‌کند، به‌طوری که تغییر شرایط رشد نمونه‌ها منجر به تشکیل نانوساختارهای گوناگون از جمله نانوسیم‌ها، نانومیل‌ها، نانوشانه‌ها، نانوگل‌ها و غیره می‌شود. با بهینه سازی شرایط رشد و با استفاده از مکانیسم رشد VLS نانومیل‌هایی با کیفیت بلوری بالا رشد داده شد. به منظور بررسی خواص نورگسیلی نمونه‌های رشد داده شده، آنالیز فوتولومینسانس (PL) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل از آنالیز PL نشان می‌دهد که شرایط رشد و خواص ساختاری نمونه‌ها بر خواص نورگسیلی آن‌ها تاثیر گذار است. طیف فوتولومینسانس نانوساختارهای اکسید روی و قلع هر دو شامل یک گسیل UV و یک گسیل مرئی است. طیف مرئی به ناکاملی‌های شبکه بلوری این نیمرساناها نسبت داده شد و مشاهده شد که عوامل گوناگونی از جمله شرایط رشد و اندازه نانوساختارها بر موقعیت و شدت پیک گسیلی موثر است. به منظور بهینه سازی گسیل‌ها و بررسی بیشتر منشأ این گسیل‌ها نمونه‌ها را در شرایط مختلفی رشد داده شدند، مهم‌ترین نتیجه به دست آمده حذف گسیل مرئی حاصل از ناکاملی تهی‌جای روی در نمونه‌های اکسید روی توسط بازپخت در اتمسفر بخار روی بود. از آنجا که دو نیمرسانای اکسید روی و اکسید قلع، روش تولید آسان و هزینه تهیه پایینی نسبت به بقیه مواد مورد استفاده در صنعت اپتوالکترونیک دارند، بهینه سازی و به دست آوردن گسیل موثر از این نیمرساناها به منظور کاربردهای اپتوالکترونیکی و اپتیکی به ویژه در صفحات نمایش و دیودهای نورگسیل حائز اهمیت است.

[١] H.Y.S. Al-Zahrani, J. Pal , M.A. Migliorato, (2013) "Non-linear piezoelectricity in wurtzite ZnO semiconductors" *J. Nano. En*, 2, 1214.

[٢] E. F. Schubert, *Light-emitting Diodes*, Cambridge University Press (2006) 2747.

[٣] N. Quoc Thinh, (2004), PhD. thesis, "optically detected magnetic resonance studies of intrinsic defects in dilut", Phy. Depart, linköping university.

[٤] N. Bano, (2011), PhD. thesis, "Fabrication and Characterization of ZnO Nanorods Based Intrinsic White Light Emitting Diodes (LEDs)", Depart of Sci and Tech, Linköpings University.

[٥] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, (2003), "One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications", *J. Adv. Mat*, 5, 353.

[٦] عقدائی آ، (١٣٨٩)، پایان نامه ارشد، "سنتر و بررسی خواص اپتیکی نانو سیم‌های نیتريد آلومینیوم"، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود

[٧] Y. H. Wu, T. Yu, Z. X. Shen, (2010), "Two-dimensional carbon nanostructures: Fundamental properties, synthesis, characterization, and potential applications", *J. App. Phy* ,108, 071301.

[٨] Jitendra N. Tiwari, Rajanish N. Tiwari, Kwang S. Kim, (2012), "Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices", *J. p. mat. sci*, 57, 724.

[٩] B.Y. Oh, M.C. Jeong, T.H. Moon, W. Lee, J.M. Myoung, J.Y. Hwang, D.S. Seo, (2006), "Transparent conductive Al-doped ZnO films for liquid crystal displays", *J.Appl. Phys*, 99, 12450.

[١٠] O. Dulub, L. A. Boatner, U. Diebold, (2002), "STM study of the geometric and electronic structure of ZnO(0001)-Zn, (1 000)-O, (01 10), and (02 11) surfaces", *J. Surf. Sci*, 519, 201.

- [۱۱] Q. X. Zhao, L. L. Yang, M. Willander, B. E. Sernelius and P. O. Holtz, (2008), "Surface recombination in ZnO nanorods grown by chemical bath deposition", *J. Appl. Phys*, 104, 073526.
- [۱۲] Pa. Chetri, Ami. Choudhury, (2012), "Investigation of optical properties of SnO₂ nanoparticles", *j. physe*, 47, 257.
- [۱۳] L. Z. Liu, X. L. Wu, J. Q. Xu, T. H. Li, J. C. Shen, Paul K. Chu, (2012), "Oxygen-vacancy and depth-dependent violet double-peak photoluminescence from ultrathin cuboid SnO₂ nanocrystals", *Appl. Phys. Lett*, 100, 121903.
- [۱۴] Y. Li, W. Yin, R. Deng, R. Chen, J. Chen, Q. Yan, B. Yao, H. Sun, S. Wei, T. Wu, (2012), "Realizing a SnO₂-based ultraviolet light-emitting diode via breaking the dipole-forbidden rule", *J. NPG. Asia. Mat*, 4, e30.
- [۱۵] B. Liu, C. W. Cheng, R. Chen, Z. X. Shen, H. J. Fan, and H. D. Sun, (2010), "Fine Structure of Ultraviolet Photoluminescence of Tin Oxide Nanowires", *J. Phys. Chem*, 114, 3407.
- [۱۶] P. Sundara Venkatesh, C.L. Dong, C.L. Chen, W.F. Pong, K. Asokan, K. Jeganathan, (2014), "Local electronic structure of ZnO nanorods grown by radio frequency magnetron sputtering", *J. Mat. Let*, 116, 206.
- [۱۷] M. Ruske, G. Bra Euer, J. Pistner, U. Pfaein, J. Szczyrbowski, (1999), "Properties of SnO₂ prepared by DC and MF reactive sputtering", *J. Th. S. Film*, 351, 146.
- [۱۸] M. Konga, Y. Kwon, D. Kwak, T. Khai, J. Ahn, K. Bo Shim, (2012), "The synthesis of crystalline SnO₂ whiskers via a metalorganic chemical vapor deposition process", *J. Cer. Pro*, 13, 6, 667.

[۱۹] موسوی ه، (۱۳۹۱)، رساله دکتری، " سنتز شیمیایی و بررسی خواص اپتیکی نانوساختارهای

نیمرسانا با گاف نواری پهن"، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود

- [۲۰] S. Wagner, W.C. Ellis, (1964), "vapor-liquid-solid mechanism of single crystal Growth", *J. Appl. Phys*, 4, 89.
- [۲۱] Y. Y. Wu, P. D. Yang, (2001), "Direct observation of vapor-liquid-solid nanowire growth", *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 3165.

[۲۲] S. Park, Ch. Hong, J. Kang, N. Cho, Ch. Lee, (2009), "Growth of SnO₂ nanowires by thermal evaporation on Au-coated Si substrates", *J. current. App. Phys*, 9, 230.

[۲۳] غروی م.ا، (۱۳۹۰)، پایان نامه ارشد، "بررسی مکانیسم رشد نانو سیم‌های نیم‌رسانای نیتروژن‌دار"، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود

[۲۴] L. Wen-cheng, C. Wei, M. Xiang-long, (2006), "Effects of temperature and pressure on morphologies of quasi-one-dimensional ZnO nanostructures fabricated via thermal evaporation" *J. Trans. Non. Met*, 16, 337.

[۲۵] N. Tu, N. Tuan, N. Van Dung, N Cuong, N Kien, P. Huy, N. Van Hieu, D. Nguyen, (2014), "Near-infrared emission from ZnO nanorods grown by thermal evaporation" *J. Lumin*, 156, 199.

[۲۶] S. Mondal, S. Ray, J. Ravichandran, I Manna, (2010), "Temperature dependent growth and optical properties of SnO₂ nanowires and nanobelts" *J. Bull. Mater. Sci*, 33, 4, 357.

[۲۷] X. San, G Wang, B. Liang, Y. Song, S. Gao, J. Zhang, F. Meng, (2015), "Catalyst-free growth of one-dimensional ZnO nanostructures on SiO₂ substrate and in situ investigation of their H₂ sensing properties", *J. All. Com*, 622 , 73.

[۲۸] R. Yousefi, B. Kamaluddin, (2009), "Dependence of photoluminescence peaks and ZnO nanowires diameter grown on silicon substrates at different temperatures and orientations", *J. All. Com*, 479, L11.

[۲۹] C. Ye, X. Fang, Y. Hao, X. Teng, L. Zhang, (2205), "Zinc Oxide Nanostructures: Morphology Derivation and Evolution", *J. Phys. Chem. B*, 109, 19758.

[۳۰] H. Wan, H. E. Ruda, (2010), "A study of the growth mechanism of CVD-grown ZnO nanowires", *J. Mater Sci*, 21, 1014–1019.

[۳۱] M. Rajabi, R.S. Dariani, A. Irajizad, (2013), "Effect of growth conditions on zinc oxide nanowire array synthesized on Si (100) without catalyst", *J. Mat. Sci. Semi. Pro*, 16, 171–178.

- [۳۲] K.M.K. Srivatsa, D. Chhikara, M. Kumar, (2011), “Synthesis of Aligned ZnO Nanorod Array on Silicon and Sapphire Substrates by Thermal Evaporation Technique” *J. Mater. Sci. Technol*, 27, 8, 701-706.
- [۳۳] Y. Huang, Y. Zhang, J. He, Y. Dai, Y. Gu, Z. Ji, C. Zhou, (2006), “Fabrication and characterization of ZnO comb-like nanostructures”, *J. Ceram. Int*, 32, 561-566.
- [۳۴] D. Calestani, L. Lazzarini, G. Salviati, and M. Zha, “Morphological, structural and optical study of quasi-1D SnO₂ nanowires and nanobelts”, *J. Cryst. Res. Technol*, 40, 937 2005
- [۳۵] H. Kim, S. H. Shim, (2005), “Synthesis of Tin-Oxide One-Dimensional Nanomaterials and Their Characteristics”, *J. Ko. Phys, Soci*, 47, 3, 516-519.
- [۳۶] O. Kononenko, A. Redkin, A. N. Baranov, G. Panin, A. Kovalenko, A. Firsov, (2012) “ZnO Nanorods: Synthesis by Catalyst-Free CVD and Thermal Growth from Salt Composites and Application to Nanodevices, Nanorods”, Dr. Orhan Yalçın (Ed), InTech, ISBN 978-953-51-0209-0
- [۳۷] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu, and T. Ito, (1993), “Control of preferred orientation for ZnOx films: control of self-texture”, *J. Cryst. Growth*, 130, 269
- [۳۸] X. Han, M. Jin, Sh. Xie, Q. Kuang, Zh. Jiang, Y. Jiang, Zh. Xie, L. Zheng, (2009), “Synthesis of Ti n Dioxide Octahedral Nanoparticles with Exposed High-Energy {221} Facets and Enhanced Gas-Sensing Properties”, *J. Angew. Chem. Int*, 48, 9180 –9183.
- [۳۹] W. Bergermayer, (2004), “Reduced SnO₂ surfaces by first-principles calculations”, *J. Appl. Phys. Lett*, 6, 84, 909
- [۴۰] A. S. Syed, (2011), PhD. thesis, “Growth and Characterization of ZnO Nanostructures”, Depart of Sci and Tech, Linköpings University.
- [۴۱] S. Hussain, (2011), PhD. thesis, “Investigation of Structural and Optical Properties of Nanocrystalline ZnO”, Depart of Sci and Tech, Linköpings University .
- [۴۲] L. S. Vlasenko, G. D. Watkins, (2005), “Optical detection of electron paramagnetic resonance for intrinsic defects produced in ZnO by 2.5-MeV electron irradiation in situ at 4.2 K”, *J. Phys. Rev. B*, 72, 035203.

- [୧୩] Y. V. Shaldin, J. Varchulska, (2003), “Effect of heat treatment on the magnetic properties of hydrothermally Grown ZnO Crystals”, *J. Inorganic Materials*, 39, 1052
- [୧୪] A. B. Djurisic. Yu. H. Leung, (2006), “Optical Properties of ZnO Nanostructures”, *J. small*, 2, 8-9, 944 – 961.
- [୧୫] F. Liua, P.J. Caoa, H.R. Zhanga, C.M. Shena, Z. Wanga,c, J.Q. Lia, H.J. Gao, (2005), “Well-aligned zinc oxide nanorods and nanowires prepared without catalyst”, *J. J. Crys. Gro*, 274, 126 – 131
- [୧୬] S. S Park, J. M. Lee, S. J. Kim, S. W. KimJournal, (2008), “Catalyst-Free Synthesis of ZnO Nanorods on Metal Substrates by Using Thermal Chemical Vapor Deposition” *J. of the Korean Physical Society*, 53, 1, 183-187.
- [୧୭] X. Wang, Y. Ding, C. J. Summers, Zh. L. Wang, (2004), “Large-Scale Synthesis of Six-Nanometer-Wide ZnO Nanobelts” *J. Phys. Chem. B*, 108, 8773-8777.
- [୧୮] S. Hong, T. Joo, W. I. Park, Y. H. Jun, G.-C. Yi, (2003),“ Time-resolved Photoluminescence of the Size-controlled Zno Nanorods”, *J. Appl. Phys. Lett*, 83, 4157.
- [୧୯] S. Choopun, N. Hongstith, S. Tanunchai, T. Chairuangst, C. Krua-in, S. Singkarat, T. Vilathong, P. Mangkorntong, N. Mangkorntong, (2005), “Single-crystalline ZnO nanobelts by RF sputtering”, *J. Cryst. Growth*, 282, 365.
- [୨୦] Y. Q. Chen, J. Jiang, Z. Y. He, Y. Su, D. Cai, L. Chen, (2005), “Growth Mechanism and Charactrization of Zno Microstructure and Self Assembled”, *J. Mater. Lett*, 59, 3280.
- [୨୧] L. E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. C. Johnson, Y. Zhang, R. J. Saykally, P. Yang, (2003),“Low-temperature wafer-scale production of ZnO nanowire arrays” *J. Angew. Chem*, 42, 3031.
- [୨୨] A. B. Djurisic, W. C. H. Choy, V. A. L. Roy, Y. H. Leung, C. Y. Kwong, K. W. Cheah, T. K. Gundu Rao, W. K. Chan, H. F. Lui, C. Surya, (2004), “Photoluminescence and electron paramagnetic resonance of ZnO tetrapod structures”, *J. Adv. Funct. Mater*, 14, 856 .
- [୨୩] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, (2001), “Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates” *J. Appl. Phys. Lett*, 79, 943.

- [٥٤] X. Liu, X. Wu, H. Cao, R. P. H. Chang, (2004), “ Growth Mechanism and Properties Of ZnO Nanorods Synthesis By Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition”, *J. Appl. Phys*, 95,3141.
- [٥٥] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, (2001), “Fine Structure on the Green Band in ZnO” *J. Appl. Phys*, 89, 6189.
- [٥٦] Y. W. Heo, D. P. Norton, S. J. Pearton, (2005), “Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy” *J. Appl. Phys*, 2005, 98, 073502.
- [٥٧] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, (2000), “First-principles study of native point defects in ZnO”, *J. Phys. Rev*, 61, 15019.
- [٥٨] H.J. Egelhaaf, D. Oelkrug, (1996), “Luminescence and nonradiative deactivation of polycrystalline ZnO”, *J. Cryst. Growth*, 161, 190.
- [٥٩] P. S. Xu, Y. M. Sun, C. S. Shi, G. F. Q. Xu, and H. B. Pan, (2003), “The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects”, *J. Nucl. Instrumods*, 199, 286-290.
- [٦٠] X. Cai, F. Wang, , D. Yan, Zh. Zhu, Xi. Gu, (2014), “Luminescence characteristics and growth mechanism of awl-like ZnO Nanostructures fabricated on Ni-coated silicon substrate via chemical vapor deposition method”, *J. ceram. Int*, 40, 8, 12293–12298.
- [٦١] I. Shalish, H. Temkin, V. Narayanamurti, (2004), “Size-dependent surface luminescence in ZnO nanowires”, *J. Phys. Rev. B*, 69, 245401.
- [٦٢] D. Li, Y. H. Leung, A. B. Djurisic, Z. T. Liu, M. H. Xie, S. L. Shi, S. J. Xu, W. K. Chan, (2004) “Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by the chemical and evaporation methods”, *J. Appl. Phys. Lett*, 85, 1601.
- [٦٣] H. J. Fan, R. Scholz, F. M. Kolb, M. Zacharias, (2004), “Two-dimensional dendritic ZnO nanowires from oxidation of Zn microcrystals” *J. Appl. Phys. Lett*, 85, 4142.
- [٦٤] H. J. Fan, R. Scholz, F. M. Kolb, M. Zacharias, U. Gçsele, F. Heyroth, C. Eisenschmidt, T. Hempel, (2004), “On the growth mechanism and optical properties of ZnO multi-layer nanosheets” *J. Christen, Appl. Phys. A*, 79, 1895.

- [٤٥] W. M. Kwok, Y. H. Leung, A. B. Djurisic, W. K. Chan, D. L. Phillips, (2005) “Time-resolved photoluminescence study of the stimulated emission in ZnO nanoneedles” *J. Appl. Phys. Lett*, 87, 093108.
- [٤٦] R. B. M. Cross, M. M. De Souza, E. M. Sankara Narayanan, (2005), “A low temperature combination method for the production of ZnO nanowires”, *J. Nanotech*, 16, 2188.
- [٤٧] R. B. Lauer, (1973), “IR Photoluminescence Emission Band In ZnO” *J. Phys. Chem. Solids*, 34, 249.
- [٤٨] D. Zhao, C. Andreazza, P. Andreazza, J. Ma, Y. Liu, D. Shen, (2004), “Temperature Dependent Growth Mode and Photoluminescence Properties of ZnO Nanostructure”, *J. Chem. Phys. Lett*, 399, 522.
- [٤٩] W. Yu, X. Li, X. Gao, (2005), “Catalytic Synthesis and Structure Characterization of High-quality Tetrapod-Like ZnO Nanostructure By Modified Vapor Transport”, *Cryst. Growth Des.* 2005, 5, 151.
- [٥٠] A.B. Djurisic, A.M.C. Ng, X.Y. Chen, (2010), ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications, *J. p. quantelec*, 34, 191 – 259.
- [٥١] J. Q. Hu, Y. Bando, Q. L. Liu, and D. Golberg, (2003), “Laser-ablation growth and optical properties of wide and long single-crystal SnO₂ ribbons”, *J. Adv. Funct. Mater*, 13, 493.
- [٥٢] N. Tu, N. Tuan, N. Van Dung, N. Cuong, N. Kien, P. Huy, N. Van Hieu, D. Nguyen, (2014), “Near-infrared emission from ZnO nanorods grown by thermal evaporation” *J. Lumin*, 156, 199–204
- [٥٣] X. T. Zhou, F. Heigl, M. W. Murphy, and T. K. Sham, (2006), “Time-resolved x-ray excited optical luminescence from SnO₂ nanoribbons: Direct evidence for the origin of the blue luminescence and the role of surface states”, *J. Appl. Phys. Lett*, 89, 213109.

- [୧୧] Gu. Feng, Shu Fen Wang, Meng Kai L, Xiu Feng Cheng, Su Wen Liu, Guang Jun Zhou, Dong Xu, Duo Rong Yuan, (2004), “Luminescence of SnO₂ thin films prepared by spin-coating method”, *J. Crystal Growth*, 262, 182–185.
- [୧୨] W. Bing , X. Ping, (2009), “Growth mechanism and photoluminescence of the SnO₂ nanotwists on thin film and the SnO₂ short nanowires on nanorods” *J. Chinese Phys. B*, 18, 1674-1056.
- [୧୩] Vanheusden K, Seager C H, Warren W L, Tallant D R, Voigt J A, (1996), “Correlation Between Photoluminescence and Oxygen Vacancies in ZnO Phosphores, *J. Appl. Phys. Lett*, 68, 403.
- [୧୪] B. Ha , H. Ham , C. J. Lee, (2008), “Photoluminescence of ZnO nanowires dependent on O₂ and Ar annealing”, *J. Phys. Chem. Solids*, 69, 2453– 2456.
- [୧୫] A. Kar, M. Strosio, M. Dutta, J. Kumari, M Meyyappan, (2010), “Growth and properties of tin oxide nanowires and the effect of annealing conditions”, *J. Semicond. Sci. Technol*, 25, 024012, 9

Abstract

Nowadays nanostructured semiconductors are of considerable interests in academic research due to the specific properties they show from themselves. Among these, Zinc Oxide (ZnO) and Tin Oxide (SnO₂) nanostructures have numerous applications in many filed such as optoelectronic devices because of their highly functional potential and particular properties. In this thesis synthesis of ZnO and SnO₂ nanostructures through Chemical Vapor Deposition (CVD) method have been done successfully by using of a horizontal tube furnace. By varying the effective parameters in synthesis such as source temperature, substrate temperature, synthesis mechanism and Oxygen flow rate, different structures with various morphologies and properties have been synthesized and the effect of these parameters on the synthesis process have been studied. Synthesized samples have been studied structurally and morphologically by using Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray diffraction (XRD). These analyzes proved that by varying in synthesis condition different nanostructures are synthesized. The effect of synthesis condition on photo-emission properties of samples have been studied by using Photoluminescence Spectroscopy (PL) in RT and excitation wavelengths of 325 nm and 270 nm for ZnO and SnO₂ respectively. Results showed a UV emission along with a broad one in visible region and in different wavelengths for both ZnO and SnO₂ samples. The UV and the visible emissions have been related to band to band transition and lattice crystal defects of structures like O₂ vacancies, Zn vacancies, SnO₂ vacancies and ... respectively. It is observed that by reducing the diameter in nanostructures and thus increasing in surface to volume ratio and as a consequence in lattice defects the intensity of visible emission has been increased. For further investigations on photo-emission properties of the samples they have been annealed in different atmospheres. Vanishing the visible emission in PL spectra of a ZnO sample with vacancy of Zn in its lattice crystal have been observed after annealing the sample in Zn vapor.

Keywords: Zinc Oxide, Tin Oxide, Nanostructure, Vapor Deposition, Photoluminescence



**University of Shahrood
Faculty of Physics**

Master of Science Thesis

**Synthesis and Investigation of Optical Properties of SnO₂ and
ZnO Nanostructures**

Zahra Mohammadian Rasnani

Supervisor:

Dr. Hamid Haratizadeh

February 2015