

الحمد لله رب العالمين



دانشگاه شاهرود

دانشکده فیزیک

گروه حالت جامد

بررسی خواص اپتیکی نیمرسانای نانوساختار اکسیدروی آلایش شده با

لانتانیدها برای کاربردهای اپتوالکترونیکی

دانشجو: مهرداد نجفی

استاد راهنما: دکتر حمید هراتی زاده

رساله دکتری جهت اخذ درجه دکتری

ماه و سال انتشار: اسفند ۱۳۹۳

دانشگاه شاهرود

دانشکده : فیزیک

گروه: حالت جامد

رساله دکتری آقای مهرداد نجفی

تحت عنوان: بررسی خواص اپتیکی نیمرسانای نانوساختار اکسیدروی آلایش شده با

لانتانیدها برای کاربردهای اپتوالکترونیکی

در تاریخ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک رساله دکتری ارزیابی گردید و

با درجه مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی:		نام و نام خانوادگی:
امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی:		نام و نام خانوادگی:
			نام و نام خانوادگی:
			نام و نام خانوادگی:

دانشجو تأیید می‌نماید که مطالب مندرج در این رساله نتیجه تحقیقات خودش می‌باشد و در صورت استفاده از نتایج دیگران مرجع آن را ذکر نموده است.

کلیه حقوق مادی مترتب از نتایج مطالعات، آزمایشات و نوآوری ناشی از تحقیق موضوع این رساله متعلق به دانشگاه شاهرود می‌باشد.

اسفند ۱۳۹۳

تقدیر و سپاسگذاری

برخود لازم می‌دانم از زحمات و محبت‌های استاد گرامی دکتر حمید هراتی‌زاده که مرا در انجام این تحقیق به طور کامل حمایت، یاری و راهنمایی کردند، کمال تشکر و قدردانی را داشته باشم. از اساتید محترم دانشکده فیزیک برای زحمات و راهنمایی‌های بی‌دریغ‌شان و دوستانی که من را در انجام این رساله یاری نمودند صمیمانه سپاسگذاری می‌کنم. همچنین قدردان حمایت و حضور خانواده‌ام در تمام مراحل زندگی می‌باشم.

پیشگفتار

اکسیدروی یکی از نیمرساناهایی است که اهمیت ویژه‌ای در صنایع اپتوالکترونیک دارد و با توجه به ویژگی‌های منحصر به فردش از قبیل گاف نواری پهن، انرژی برانگیختگی بالا، پایداری شیمیایی و هزینه‌ی پایین تولید توانسته حتی جای بعضی از تری‌ناترایدها همچون گالیم ناتراید را در کاربردهای اپتیکی بگیرد. در چند سال اخیر تحقیقات زیادی روی بهبود خواص و افزایش بازدهی این مواد انجام شده است. یکی از رهیافت‌های این هدف، ساخت اکسیدروی با ساختارهای نانومتری و آلایش آن می‌باشد. اکسیدروی با توجه به این که قابلیت آلایش شدن با عناصر مختلف را دارد و به خاطر گاف نواری مستقیم و پهن، جهت بکارگیری در قطعات اپتیکی پتانسیل بالایی دارد. تقویت یا کاهش نقص‌های طبیعی اکسیدروی می‌تواند در بکارگیری این ماده در قطعات اپتیکی موثر باشد. از طرفی تحقیقات نشان داده که آلایش لانتانیدها در مواد نیمرسانا برای تولید ساطع‌کننده‌های نور روش مناسبی است. تابندگی آنها از گذارهای $4f$ تابشی لانتانیدهای 3 بار مثبت آلایش شده در این نیمرساناها ناشی می‌شود. از آنجایی که نانوساختارهای نیمرسانای آلایش شده با لانتانیدها کارایی لومینسانس بالایی در دمای اتاق برای استفاده در دستگاه‌های اپتوالکترونیک از قبیل تولید نور مرئی (آبی، سبز و قرمز) و فروسرخ دارند، تلاش برای ساخت دستگاه‌های گسیلنده نور با استفاده از میزبان-های متفاوت و لانتانیدها می‌تواند مورد توجه واقع شود.

در این پروژه از نانوساختارهای اکسیدروی به علت ویژگی‌های بارز آن، به عنوان شبکه میزبان جهت آلایش یون‌های لانتانیدی استفاده شده است. استفاده از اکسیدروی به عنوان میزبان با توجه به گاف نواری مستقیم و سنتز آسان انواع نانوساختارهایش می‌تواند گزینه‌ای مناسب برای قراردادن یون‌های لانتانیدی در شبکه‌اش باشد. از طرفی یون‌های لانتانیدی به این دلیل انتخاب شده‌اند که ترازهای $4f$ آنها توسط لایه‌های بیرونی کاملاً احاطه شده و با تضعیف اثر استارک، نوارها کمتر پهن شده و گذارهای تیزی ساطع می‌کنند. با توجه به اینکه جذب انرژی و گذار الکترونی بطور مستقیم توسط عناصر لانتانیدی به علت پاریده یکسان در ترازهای درونی $4f$ ممنوع می‌باشد، آلایش یون‌های

لانتانیدی در شبکه میزبان نانوساختارهای نیمرسانا میتواند بهره نشر اپتیکی آنها را بطور محسوسی افزایش دهد. برانگیختگی غیرمستقیم یا حساس سازی یون های لانتانید بوسیله ی انتقال انرژی با تولید حامل ها در نیمرسانا و انتقال آنها با کمترین تابشهای غیرنوری صورت می پذیرد. هدف از این تحقیق بررسی موثر بودن گذار غیرمستقیم در ترازهای لانتانیدی توسط جذب انرژی توسط محیط میزبان نانوساختار اکسیدروی و انتقال آن به یون های لانتانیدی جهت گسیل تابشهای قوی و تیز در محدوده مرئی می باشد. از نتایج این کار می توان در تولید رنگهای اصلی آبی، سبز و قرمز قوی و تیز در صنایع اپتوالکترونیک استفاده کرد. سنتز نانوساختارهای مختلف اکسیدروی و بررسی نقش نقص های ذاتی و غیرذاتی آن می تواند در راستای این تحقیق موثر باشد. اکسیدروی گاف نواری پهن داشته و دارای انواع نقص های ذاتی همچون اکسیژن تهی جایی، روی تهی جایی، اکسیژن بین نشین و روی بین نشین می باشد که هر کدام باعث نشر در طول موج های خاص می شود. با توجه به انرژی تشدید برانگیختگی عناصر لانتانیدی می توان با استفاده از کاهش و افزایش نقص های ذاتی و غیر ذاتی اکسیدروی بیشترین مقدار انرژی را توسط این نقص ها به یون های لانتانیدی منتقل کرد. به این ترتیب انرژی جذب شده توسط اکسیدروی توسط نقص های ذاتی و غیرذاتی به لانتانید انتقال یافته و با گذار در ترازهای لانتانیدی نشر می کند. برای داشتن نشرهای تیز و قوی برای کاربردهای اپتیکی باید یون های لانتانید به خوبی و با مقداری مناسب درون شبکه نانوساختارهای نیمرسانا جای داده شوند. مقدار آرایش این یون ها و همچنین چگونگی قرار دادن آنها در شبکه نیمرسانا می تواند یکی از چالش های سنتز این کار باشد. با توجه به اینکه مقدار کم آرایش، خواص تابندگی را ضعیف کرده و مقدار زیاد آن باعث خاموشی نشر شده و ایجاد گذارهای غیرتابشی می کند، اهمیت انتخاب مقدار آرایش و همچنین تکنیک نفوذ آن در ماده میزبان بیشتر مشهود می شود.

چکیده

در این رساله نانوساختارهای اکسیدروی آلاییده با عناصرلانتانیدی یوروپیم و دیسپروسیوم به روش‌های نهشت بخار شیمیایی و هیدروترمال رشد داده شدند. مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی نانوساختارهای رشد یافته بوسیله پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، تعیین اندازه ذرات (PSA)، آنالیزهای حرارتی همزمان TGA/DTA/DTG، طیف‌سنجی انعکاسی پخش (DRS) و تکنیک فتولومینسانس (PL) مشخصه‌یابی شدند. برای تضعیف و تقویت نقص‌های ذاتی و غیرذاتی و بویژه بررسی نقش آنها در انتقال انرژی از اکسیدروی میزبان به یون‌های لانتانیدی، از فرایند بازپخت نمونه‌ها و همچنین آرایش عناصر آلومینیوم، منیزیم و مس بهره گرفته شد. برای بررسی نقش مورفولوژی و نقص‌های مرتبط در خواص اپتیکی نیز انواع نانوساختارهای اکسیدروی با آرایش لانتانیدی رشد داده شدند. نتایج فتولومینسانس نشان می‌دهد در نمونه‌های نانومیله که نسبت سطح به حجم بالایی دارند، به علت وجود نقص‌های ذاتی بیشتر، انتقال انرژی به یون‌های یوروپیم و دیسپروسیوم بیشتر بوده و شاهد گذارهای قوی و تیز در یون‌های لانتانیدی هستیم. آرایش عناصر آلومینیوم، منیزیم و مس نیز نشان می‌دهد که نقص‌های غیرذاتی در کنار نقص‌های ذاتی نقش مهمی در انتقال انرژی و در نتیجه ایجاد نشرهای قوی از یون‌های لانتانیدی ایفا می‌کنند.

کلید واژه‌ها: اکسیدروی، نانوساختار، نقص ذاتی، آرایش، لانتانید، فتولومینسانس، انتقال انرژی

- 1- Mehrdad Najafi, Hamid Haratizadeh, **The effects of Al doping and post-annealing via intrinsic defects on photoluminescence properties of ZnO:Eu nanosheets**, Materials Science in Semiconductor Processing. 31 (2015) 76–83.
- 2- Mehrdad Najafi, Hamid Haratizadeh, **Investigation of intrinsic and extrinsic defects effective role on energy transfer and producing intense red emission in ZnO:Eu nanostructures**, Materials Research Bulletin. 65 (2015) 103–109.
- 3- Mehrdad Najafi, Hamid Haratizadeh, **The effect of growth conditions and morphology on photoluminescence properties of Eu-doped ZnO nanostructures**, Solid State Sciences. 41 (2015) 48-51.
- 4- Mehrdad Najafi, Hamid Haratizadeh, **The Effect of Intrinsic Defects on photoluminescence Properties of ZnO:Eu nanosheets**, International Journal of Nanoscience and Nanotechnology. March 2015 accepted.

فهرست مطالب

۱. اکسیدروی؛ ساختار و ویژگیها.....	۱
۱-۱ معرفی اکسیدروی	۱-۱
۱-۲ ساختار بلوری اکسیدروی	۱-۲
۱-۳ ساختار نواری و الکترونی اکسیدروی	۱-۳
۱-۴ ویژگی های نوری اکسیدروی	۱-۴
۱-۴-۱ مقدمه ای بر خواص نوری اکسیدروی	۱-۴-۱
۱-۴-۲ خواص نوری نیمه رساناها.....	۱-۴-۲
۱-۴-۳ نقص ها و تابندگی در اکسیدروی	۱-۴-۳
۱-۵ آرایش اکسیدروی	۱-۵
۲. بررسی ویژگی های لانتانیدها.....	۱۷
۲-۱ مقدمه ای بر عنصرهای خاکی نادر	۲-۱
۲-۲ پیکربندی الکترونیکی	۲-۲
۲-۳ تابش نور از عنصرهای خاکی نادر	۲-۳
۲-۴ لومینسانس ترکیبات لانتانیدی	۲-۴
۲-۴-۱ اصول لومینسانس لانتانیدی	۲-۴-۱
۲-۴-۲ یون های خاکی نادر به عنوان عنصرهای فعال	۲-۴-۲
۲-۴-۳ مواد میزبان.....	۲-۴-۳
۲-۴-۴ لومینسانس کاتیون های لانتانید	۲-۴-۴
۲-۴-۵ استراتژی برای بکارگیری کاتیون های لانتانیدی	۲-۴-۵
۲-۴-۸ لانتانیدهای آرایش شده در نیمرساناها	۲-۴-۸
۲-۴-۸-۱ برانگیزش	۲-۴-۸-۱
۲-۴-۸-۲ مشخصه یابی لانتانیدهای آرایش شده در نیمرساناها	۲-۴-۸-۲
۲-۴-۸-۳ خواص تابندگی لانتانیدهای سه بار مثبت	۲-۴-۸-۳
۲-۴-۹ اکسید روی آرایش شده با لانتانیدها	۲-۴-۹
۲-۴-۱۰ مکانیزم های لومینسانس در لانتانیدها	۲-۴-۱۰
۲-۴-۱۰-۱ مراکز لومینسانس	۲-۴-۱۰-۱
۲-۴-۱۰-۲ برانگیزش اپتیکی لومینسانس و انتقال انرژی	۲-۴-۱۰-۲
۲-۴-۱۰-۳ تولید کوانتومی لومینسانس و فرآیند موقوف سازی	۲-۴-۱۰-۳

۳. مروری بر روش‌ها و آنالیزهای بکار گرفته شده برای سنتز نانوساختارهای اکسیدروی و مشخصه‌یابی

۴۵.....	آنها.....	
۴۶.....	روش‌های مورد استفاده برای سنتز نانوساختارهای اکسیدروی	۳- ۱- ۱-
۴۶.....	نهشت بخار شیمیایی.....	۳- ۱- ۱-
۵۵.....	فرایندهای رسوب محلول.....	۳- ۱- ۲-
۵۸.....	تکنیک‌های استفاده شده در مشخصه‌یابی نمونه‌ها.....	۳- ۲-
۵۸.....	آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD).....	۳- ۲- ۱-
۶۴.....	میکروسکوپ الکترونی روبشی.....	۳- ۲- ۲-
۶۵.....	فتولومینسانس.....	۳- ۲- ۳-
۶۹.....	الکتrolومینسانس (EL).....	۳- ۲- ۴-
۷۰.....	مروری بر بررسی خواص اپتیکی اکسیدروی توسط دیگر محققان.....	۳- ۳-
	بررسی خواص لومینسانس نانو ساختارهای اکسیدروی گروه تحقیقاتی پرفسور	۳- ۳- ۱-
۷۰.....	ویلندر.....	

۴. سنتز نانوساختارهای اکسیدروی آلاییده با لانتانیدها.....

۸۱.....	ساخت لایه نازک اکسیدروی به روش نهشت بخار شیمیایی.....	۴- ۱- ۱-
۸۲.....	سیستم تعبیه شده جهت فرآیند تبخیر حرارتی شیمیایی.....	۴- ۱- ۱-
۸۳.....	آماده سازی زیر لایه‌ها.....	۴- ۱- ۲-
۸۳.....	فرآیند رشد لایه‌های نازک و نانوساختارهای اکسیدروی.....	۴- ۱- ۳-
	رشد نانومیل‌ها و میکروساختارهای اکسیدروی آلاییده با یوروپیم با استفاده	۴- ۱- ۴-
۸۴.....	از نهشت بخار شیمیایی.....	
۸۵.....	رشد نانوساختارهای مکعبی اکسیدروی.....	۴- ۱- ۵-
۸۷.....	رشد نانو میله‌های اکسیدروی.....	۴- ۱- ۶-
۸۸.....	رشد میکروساختارهای اکسیدروی.....	۴- ۱- ۷-
۹۱.....	تهیه نانوساختارهای اکسیدروی به روش هیدروترمال.....	۴- ۲-
۹۱.....	تهیه پودر نانو ورقه‌های اکسیدروی به روش هیدروترمال.....	۴- ۲- ۱-
	تهیه نانو ورقه‌های اکسیدروی آلاییده با یوروپیم و آلومینیوم به روش	۴- ۲- ۲-
۹۴.....	هیدروترمال.....	
	تهیه نانو ورقه‌های اکسیدروی آلاییده با یوروپیم و منیزیم به روش	۴- ۲- ۳-
۹۶.....	هیدروترمال.....	
۹۶.....	تهیه نانومیل‌های اکسیدروی آلاییده با یوروپیم به روش هیدروترمال.....	۴- ۲- ۴-
۹۹.....	تهیه نانو ورقه‌های اکسیدروی آلاییده با دیسپروسیوم به روش هیدروترمال.....	۴- ۲- ۵-
	تهیه نانو میله‌های اکسیدروی آلاییده با دیسپروسیوم و مس به روش	۴- ۲- ۶-
۱۰۰.....	هیدروترمال.....	

ساخت لایه نازک نانومیله‌های اکسیدروی به روش سل-ژل.....	۱۰۱	۴-۳
تهیه لایه نازک نانومیله‌های اکسیدروی به روش لایه‌نشانی چرخشی.....	۱۰۲	۴-۳-۱
آلایش لایه نازک نانومیله‌های اکسیدروی به روش لایه‌نشانی غوطه‌وری.....	۱۰۳	۴-۳-۲
۵. مشخصه‌یابی ساختاری و اپتیکی نمونه‌های اکسیدروی ساخته شده.....		
مشخصه‌یابی میکروکره‌های اکسیدروی ساخته شده از نانو ورقه‌ها با آلایش‌های متفاوت یوروپیم.....	۱۰۶	۵-۱
مشخصه‌یابی پراش اشعه ایکس.....	۱۰۶	۵-۱-۱
مشخصه‌یابی طیف بازتاب.....	۱۰۷	۵-۱-۲
مشخصه‌یابی فتولومینسانس.....	۱۰۸	۵-۱-۳
مشخصه‌یابی نانو ورقه‌های اکسیدروی با مقادیر مختلف آلایش آلومینیوم و یوروپیم.....	۱۱۷	۵-۲
مشخصه‌یابی پراش اشعه ایکس.....	۱۱۷	۵-۲-۱
مشخصه‌یابی فتولومینسانس.....	۱۱۹	۵-۲-۲
مشخصه‌یابی نانو ورقه‌های آلاییده اکسیدروی با یوروپیم و مقادیر مختلف آلایش منیزیم.....	۱۲۶	۵-۳
مشخصه‌یابی پراش اشعه ایکس.....	۱۲۶	۵-۳-۱
مشخصه‌یابی فتولومینسانس.....	۱۲۸	۵-۳-۲
مشخصه‌یابی نانومیله‌ها و میکروساختارهای رشد یافته اکسیدروی آلاییده با یوروپیم به روش نهشت بخار شیمیایی.....	۱۳۴	۵-۴
مشخصه‌یابی پراش اشعه ایکس.....	۱۳۴	۵-۴-۱
مشخصه‌یابی فتولومینسانس.....	۱۳۵	۵-۴-۲
مشخصه‌یابی نانو میل‌ها و نانو ورقه‌های اکسیدروی آلاییده با دیسپروسیوم.....	۱۴۰	۵-۵
مشخصه‌یابی پراش اشعه ایکس.....	۱۴۰	۵-۵-۱
مشخصه‌یابی طیف بازتاب.....	۱۴۲	۵-۵-۲
مشخصه‌یابی طیف فتولومینسانس.....	۱۴۳	۵-۵-۳
بحث و نتیجه‌گیری.....		
۱۴۸		

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱ ساختار هگزاگونال ورتزایت اکسیدروی. اتم‌های اکسیژن با کره‌های بزرگ روشن و اتم‌های روی با کره‌های تیره کوچک نشان داده شده است. ۴
- شکل ۲-۱ ساختار راک سلت (سمت چپ) و زینک بلاند (سمت راست) اکسید روی. اتم‌های اکسیژن با کره‌های بزرگ روشن و اتم‌های روی با کره‌های سیاه کوچک نشان داده شده است. ۶
- شکل ۳-۱ ساختار نواری LDA از اکسیدروی با فاز ورتزایت، محاسبه شده با استفاده از یک پتانسیل کاذب استاندارد (چپ) و توسط SIC-PP (راست) ۸
- شکل ۴-۱ شماتیک دیگرام نواری گسیل های DLE در اکسیدروی بر مبنای نقص های مختلف ۹
- شکل ۱-۲ فلز های خاکی کم کمیاب به همراه لانتانیدها در جدول تناوبی عناصر ۱۹
- شکل ۲-۲ دیگرام سطح انرژی برای یون‌های سه ظرفیتی خاکی کمیاب. ۲۴
- شکل ۳-۲ طرح شماتیک انتقال انرژی از SI-NC به یون ER^{3+} ۲۵
- شکل ۴-۲ نمایش فرآیند فوتوفیزیکی در کمپلکس‌های لانتانید (III). ۲۸
- شکل ۵-۲ مکانیزم‌های برانگیزش LN^{3+} در نیمرساناها [۹۵] ۳۷
- شکل ۶-۲ دیگرام مختصات قله‌بندی ۴۱
- شکل ۱-۳ یک دیگرام شماتیک از دستگاه تجربی برای رشد نانوساختارهای اکسیدی توسط فرآیند فاز بخار-جامد. ۵۲
- شکل ۲-۳ رشد VLS نانومیله‌های اکسیدروی ۵۳
- شکل ۳-۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نانومیله‌های اکسیدروی رشد یافته روی زیرلایه‌های متفاوت، P-GAN (A,B)، 4H-SIC (C-E)، و SI (F-H) تحت پارامترهای مختلف رشد. ۵۴
- شکل ۴-۳ نمایی کلی از نحوی انجام پراش پرتو ایکس در یک نمونه‌ی کریستالی با فواصل بین صفحه‌ای D [۱۱۵] ۵۹
- شکل ۵-۳ بازتاب پرتو ایکس از دانه های مختلف و تاثیر آن بر پهنای پیک [۱۱۵]. ۶۰
- شکل ۶-۳ تاثیر اندازه دانه بر شکل تابع شدت پیک ۶۲
- شکل ۷-۳ دستگاه پراش پرتو ایکس XRD ۶۳
- شکل ۸-۳ دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی ۶۵
- شکل ۹-۳ نمای شماتیک از سیستم فتولومینسانس ۶۶
- شکل ۱۰-۳ دستگاه فتولومینسانس PERKIN-ELMER ۶۷
- شکل ۱۱-۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانومیله‌های اکسیدروی با قطرهای متفاوت. ۷۲
- شکل ۱۲-۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانولوله‌های اکسیدروی رشد یافته ۷۳
- شکل ۱۳-۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانورقه‌های اکسیدروی ۷۴
- شکل ۱۴-۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوگل‌های اکسیدروی ۷۵
- شکل ۱۵-۳ طیف فتولومینسانس نانوساختارهای اکسیدروی (A) نانورقه‌ها، (B) نانومیله‌ها، (C) نانوگل‌ها، و (D) نانولوله‌ها روی P-GAN و (E) ترکیب طیف فتولومینسانس تمامی نانوساختارها ۷۶
- شکل ۱۶-۳ طیف الکترومینسانس برای دیودهای نوری برپایه نانولوله‌های اکسیدروی بدون بازپخت و بازپخت شده در اتمسفرهای متفاوت ۷۸

- شکل ۴-۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های رشد یافته اکسیدروی در دمای رشد 650°C و نسبت آرگون به اکسیژن ۸ ۸۵
- شکل ۴-۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه‌های نانوساختار مکعبی اکسیدروی رشد داده شده. ۸۶
- شکل ۴-۳ رشد نانومیله‌های با جهت‌گیری تصادفی بر روی بستر شیشه در دمای 550°C درجه سانتیگراد ۸۸
- شکل ۴-۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی میکرومیله‌ها هگزاگونال اکسیدروی در حالتی که زیرلایه‌ها در بالای مواد چشمه در مدت زمان واکنش ۳۰ دقیقه قرار داده شدند. ۸۹
- شکل ۴-۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ساختارهای متراکم اکسیدروی در حالتی که زیرلایه‌ها در بالای مواد چشمه در مدت زمان واکنش ۶۰ دقیقه قرار داده شدند. شکل سمت چپ: با مقیاس ۳۰ میکرومتر و شکل سمت راست: با مقیاس ۵ میکرومتر. ۹۰
- شکل ۴-۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانو شانه‌های اکسید روی رشد یافته در کنار نمونه حاصل از چینش زیرلایه‌ها در بالای مواد چشمه و به مدت زمان واکنش یک ساعت. ۹۱
- شکل ۴-۷ نمودار رفتار حرارتی کربنات روی هیدروکسید با استفاده از آنالیزهای همزمان توزین حرارتی (TGA)، حرارتی افتراقی (DTA) و مشتق توزین حرارتی (DTG). ۹۳
- شکل ۴-۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی میکروکره‌های تشکیل شده از نانو ورقه‌های اکسیدروی خالص و آلاییده با یوروپوم. ۹۴
- شکل ۴-۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی را برای نمونه‌های خالص و آلاییده با 0.5% درصد مولی یوروپوم اکسیدروی. ۹۵
- شکل ۴-۱۰ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی را برای نمونه‌های آلاییده با 0.5% درصد مولی آلومینیوم و 0.5% درصد مولی یوروپوم اکسیدروی و همچنین 0.2% درصد مولی آلومینیوم و 0.5% درصد مولی یوروپوم اکسیدروی. ۹۶
- شکل ۴-۱۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های با ساختار نانومیله و نانوصفحه اکسیدروی آلاییده با 0.5% درصد مولی یوروپوم. ۹۷
- شکل ۴-۱۲ توزیع اندازه ذرات نانومیله‌های اکسیدروی آلاییده با یوروپوم. ۹۸
- شکل ۴-۱۳ توزیع اندازه ذرات نانو ورقه‌های اکسیدروی آلاییده با یوروپوم. ۹۹
- شکل ۴-۱۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی را برای نمونه‌های نانوصفحه و نانومیله اکسیدروی آلاییده با دیسپروسیوم ۱ درصد مولی. ۱۰۱
- شکل ۴-۱۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لایه‌نازک نانومیله‌های اکسیدروی رشد یافته به روش لایه‌نشانی چرخشی. ۱۰۲
- شکل ۵-۱ نمودار پراش اشعه ایکس نانو ورقه‌های خالص و آلاییده اکسیدروی. ۱۰۶
- شکل ۵-۲ طیف بازتاب منتشر نانوورقه‌های آلایش یافته با یوروپوم اکسیدروی. ۱۰۷
- شکل ۵-۳ نمودار محاسبه گاف نواری. ۱۰۸
- شکل ۵-۴ شماتیکی از گذار انرژی از ترازهای یوروپوم آلایش شده در اکسیدروی. ۱۱۰
- شکل ۵-۵ طیف فتولومینسانس برانگیختگی نانو ورقه‌های اکسیدروی آلاییده با 0.5% مول درصد یوروپوم. ۱۱۱
- شکل ۵-۶ طیف فتولومینسانس نانوورقه‌های اکسیدروی با مقادیر مختلف آلایش یوروپوم در طول موج برانگیختگی 325nm ۱۱۲
- شکل ۵-۷ طیف فتولومینسانس نانو ورقه‌های اکسیدروی با مقادیر مختلف آلایش یوروپوم در طول موج برانگیختگی غیرمستقیم 395nm نانومتر. ۱۱۳
- شکل ۵-۸ طیف فتولومینسانس نانو ورقه‌های اکسیدروی با مقادیر مختلف آلایش یوروپوم در طول موج برانگیختگی مستقیم 464nm نانومتر. ۱۱۴

- شکل ۹-۵ طیف فسفرسانس برانگیختگی نانو ورقه‌های اکسیدروی آلاییده با ۰/۵ مول درصد یوروپیم ۱۱۵
- شکل ۱۰-۵ طیف فسفرسانس نانو ورقه‌های اکسیدروی با مقادیر مختلف آرایش یوروپیم در طول موج برانگیختگی غیرمستقیم ۳۹۵ نانومتر ۱۱۶
- شکل ۱۱-۵ طیف فسفرسانس نانو ورقه‌های اکسیدروی با مقادیر مختلف آرایش یوروپیم در طول موج برانگیختگی مستقیم ۴۶۴ نانومتر ۱۱۷
- شکل ۱۲-۵ نمودار پراش اشعه ایکس نانو ورقه‌های کربنات روی هیدروکساید با مقادیر مختلف آرایش آلومینیوم و یورپیم ۱۱۸
- شکل ۱۳-۵ نمودار پراش اشعه ایکس نانو ورقه‌های اکسیدروی با مقادیر مختلف آرایش آلومینیوم و یورپیم بعد از پایریز و همچنین نمونه بازپخت شده ۱۱۹
- شکل ۱۴-۵ طیف فتولومینسانس نمونه‌های اکسیدروی با آرایش ۰/۵ مول درصد یوروپیم رشدیافته و با بازپخت در محیط اکسیژن و اکسیدروی با آرایش ۰/۵ مول درصد یوروپیم بعلاوه آرایش ۰/۵ مول درصد آلومینیوم در طول موج تحریک ۳۲۵ نانومتر ۱۲۱
- شکل ۱۵-۵ طیف فتولومینسانس برانگیختگی نانو ورقه‌های اکسیدروی آلاییده ۰/۵ مول درصد یوروپیم به همراه آرایش با درصدهای مولی متفاوت آلومینیوم ۱۲۲
- شکل ۱۶-۵ طیف فسفرسانس نمونه‌های آلاییده با یوروپیم اکسیدروی رشد یافته و بازپخت شده برای مقادیر مختلف آرایش آلومینیوم در طول موج برانگیختگی غیرمستقیم ۳۹۰ نانومتر ۱۲۴
- شکل ۱۷-۵ طیف فسفرسانس نمونه‌های آلاییده با یوروپیم اکسیدروی برای درصدهای متفاوت آرایش آلومینیوم در دمای اتاق (۳۰۰ درجه کلوین) و نیتروژن مایع (۷۷ درجه کلوین) تحت برانگیختگی غیرمستقیم ۳۹۰ نانومتر ۱۲۵
- شکل ۱۸-۵ نمودار پراش اشعه ایکس نانو ورقه‌های کربنات روی هیدروکساید ۱۲۷
- شکل ۱۹-۵ نمودار پراش اشعه ایکس نانو ورقه‌های آلاییده یوروپیم اکسیدروی با مقادیر مختلف آرایش منیزیم ۱۲۸
- شکل ۲۰-۵ طیف فتولومینسانس (مد فلورسانس) نمونه‌های نانومیله و نانو ورقه اکسیدروی با آرایش ۰/۵ مول درصد یوروپیم در طول موج برانگیختگی ۳۲۵ نانومتر ۱۳۱
- شکل ۲۱-۵ فتولومینسانس نمونه‌های نانومیله و نانو ورقه اکسیدروی بدون آرایش در طول موج برانگیختگی ۳۲۵ نانومتر ۱۳۲
- شکل ۲۲-۵ طیف فتولومینسانس برانگیختگی نانو ورقه‌های اکسیدروی آلاییده با یوروپیم ۰/۵ مول درصد به همراه آرایش با درصد های مولی متفاوت منیزیم ۱۳۳
- شکل ۲۳-۵ طیف فسفرسانس نمونه‌های نانو صفحه آلاییده با یوروپیم و منیزیم اکسیدروی رشد یافته و بازپخت شده و همچنین نمونه نانومیله آلاییده با یوروپیم اکسیدروی در طول موج برانگیختگی غیرمستقیم ۳۸۰ نانومتر ۱۳۴
- شکل ۲۴-۵ نمودار پراش اشعه ایکس نانو میله‌های اکسیدروی قبل و بعد از بازپخت و همچنین همراه با آرایش یوروپیم رشد یافته به روش نهشت بخار شیمیایی ۱۳۵
- شکل ۲۵-۵ طیف فتولومینسانس برانگیختگی نانو میله‌های اکسیدروی آلاییده با یوروپیم ۰/۵ مول درصد برای نشر ۶۱۵ نانومتر ۱۳۶
- شکل ۲۶-۵ طیف فتولومینسانس (مد فلورسانس) نمونه‌های نانومیله اکسیدروی قبل و بعد از بازپخت و همچنین نمونه میکروساختار در طول موج برانگیختگی ۳۲۵ نانومتر ۱۳۸

- شکل ۵-۲۷ طیف فلورسانس نانومیله‌های اکسیدروی با آرایش ۵/۰ مول درصد یورویوم ساخته شده در شرایط مختلف رشد در طول موج برانگیختگی غیرمستقیم ۳۹۰ نانومتر ۱۳۹
- شکل ۵-۲۸ طیف فسفرسانس نمونه‌های آلاییده با یورویوم اکسیدروی رشد یافته و بازپخت شده در طول موج برانگیختگی غیرمستقیم ۳۹۰ نانومتر ۱۴۰
- شکل ۵-۲۹ نمودار پراش اشعه ایکس نانو میله‌های آلاییده اکسیدروی با دیسپروسیوم قبل و پس از بازپخت ۱۴۱
- شکل ۵-۳۰ طیف بازتاب نانو میله‌های خالص و آرایش یافته با دیسپروسیوم اکسیدروی ۱۴۲
- شکل ۵-۳۱ گاف نواری نمونه‌های اکسیدروی آلاییده با دیسپروسیوم ۱۴۳
- شکل ۵-۳۲ طیف فتولومینسانس نمونه‌های نانومیله و نانو ورقه اکسیدروی با آرایش ۱ مول درصد دیسپروسیوم در طول موج برانگیختگی ۳۸۴ نانومتر ۱۴۵
- شکل ۵-۳۳ طیف فتولومینسانس نمونه‌های نانومیله اکسیدروی با آرایش‌های متفاوت دیسپروسیوم در طول موج برانگیختگی ۳۸۴ نانومتر ۱۴۶
- شکل ۵-۳۴ طیف فتولومینسانس برانگیختگی نانو میله‌های اکسیدروی آلاییده با ۱ مول درصد دیسپروسیوم برای نشر ۴۸۱ و ۵۸۳ نانومتر ۱۴۷

۱. اکسید روی؛ ساختار و ویژگی‌ها

۱-۱- معرفی اکسیدروی

دهه‌های اخیر، به دلیل گسترش انواع متداول و جدید دستگاه‌های الکترونیکی و فوتونیکی شاهد رشد چشمگیر تحقیقات مرتبط با اکسیدروی بوده است. اکسیدروی (ZnO)، یک نیمرسانا با گاف انرژی بزرگ ۳/۳۷ eV و انرژی بستگی اکسیتونی بالا (۶۰ meV)، شفاف در ناحیه‌ی طول‌موج‌های مرئی و فروسرخ و در ضمن ماده‌ای نسبتاً ارزان است [۲، ۱]. به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد از قبیل حساسیت نوری بالا، پایداری شیمیایی، هزینه‌ی پایین، غیرسمی بودن و غیره، کاربرد اکسیدروی روز به روز افزایش یافته است. به دلیل پهنای گاف انرژی مناسب، کاربردهای گسیل میدانی اکسید روی مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین در سلول‌های خورشیدی، مواد فتولومینسانس، خواص آنتی باکتریال و در کاربرد حسگرهای گازی با مورفولوژی‌های مختلف بکار گرفته شده است [۳]. در جدول ۱-۱ به برخی از خواص فیزیکی اکسیدروی اشاره شده است [۴].

جدول ۱-۱ ویژگی‌های مهم اکسیدروی در دمای اتاق

پارامترهای فیزیکی	مقادیر
چگالی	$5/606 \text{ g/cm}^3$
فاز ثابت در ۳۰۰K	ورتزایت
نقطه ذوب	1975°C
رسانندگی گرمایی	۰/۶ و ۱-۱/۲
ثابت دی‌الکتریک استاتیک	۸/۶۵۶
ضریب شکست ^۱	۲/۰۲۹ و ۲/۰۰۸
گاف انرژی	۳/۳۷ eV

¹ Refractive index

تراکم حامل ذاتی ^۱	$< 10^6 \text{ cm}^{-3}$
انرژی بستگی اکسیتونی ^۲	60 meV
جرم مؤثر الکترون	$0.24 m_0$
تحرك هال الکترون ^۳ برای رسانندگی نوع n در 300 K	$200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
جرم مؤثر حفره	$0.59 m_0$
تحرك هال حفره برای رسانندگی نوع p در 300 K	$5-50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

با ظهور نانوتکنولوژی و مطالعه روی نانوساختارهای اکسیدروی از قبیل نانولوله‌ها^۴، نانو میله‌ها^۵، نانونوارها^۶، نانو سیم‌ها^۷ و ساختارهای دیگر، تحقیقات روی این ماده وارد مرحله جدیدی شده است [۳]. نانوساختارهای اکسیدروی به علت دمای سنتز پایین و سازگاری کامل با تولید مدار مجتمع در مقیاس بزرگ، نوید دهنده ماده‌ای برای تجهیزات اپتوالکترونیکی در مقیاس نانو از قبیل سلول‌های خورشیدی، دیودهای ساطع کننده نور (LED)، دیودهای لیزری ماورابنفش و ... می‌باشد. گاف نواری^۸ پهن، برتری مهمی در خواص فیزیکی این ماده ایجاد می‌کند، که از جمله این خواص می‌توان به جذب اپتیکی، ضریب بازتاب و رسانایی الکتریکی اشاره کرد. این خصوصیات اکسیدروی را برای ساخت دیودهای

¹ Intrinsic carrier

² Exciton binding energy

³ Electron Hall mobility

⁴ Nanotubes

⁵ Nanorods

⁶ Nanoribbons

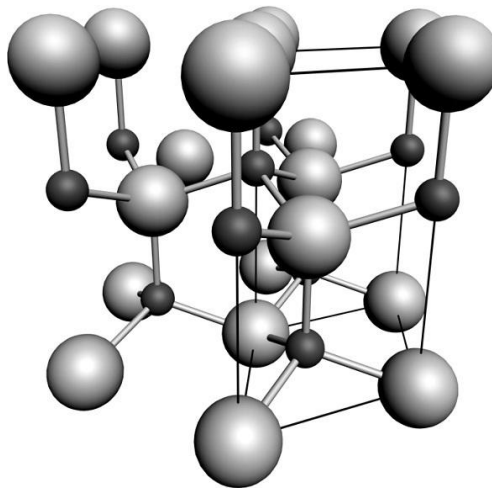
⁷ Nanowires

⁸ Band gap

ساطع کننده نور در رنگ‌های مختلف (سبز، آبی، قرمز و سفید)، آشکارسازهای نوری ماورابنفش، دیودهای لیزری ماورابنفش آبی، نمایشگرهای تخت، سلول‌های خورشیدی و ... توانا می‌سازد.

۱-۲- ساختار بلوری اکسیدروی

در دما و فشار محیط، اکسیدروی دارای ساختار بلوری ورتزایت^۱ است. این ساختار یک شبکه هگزاگونال (شش ضلعی) می‌باشد که برای توصیف این شبکه می‌توان دو زیر شبکه Zn^{2+} و O^{2-} را در نظر گرفت که به گونه‌ای در هم فرو رفته‌اند که هر یون Zn توسط یک چهار گوش که روی گوشه‌های آن یون‌های اکسیژن قرار دارد، احاطه شده است و بالعکس. این مختصات چهار وجهی باعث ایجاد یک تقارن قطبی در طول محور هگزاگونال می‌شود [۵]. این قطبیت سبب خواص پیزوالکتریکی و قطبش خود به خودی این ماده شده و همچنین یک عامل کلیدی در رشد بلور و تولید نقص^۲ است. ساختار ورتزایت اکسید روی در شکل ۱-۱ نشان داده شده است [۶].



شکل ۱-۱ ساختار هگزاگونال ورتزایت اکسیدروی. اتم‌های اکسیژن با کره‌های بزرگ روشن و اتم‌های روی با کره‌های تیره کوچک نشان داده شده است.

¹ Wurtzite

² Defect Generation

یکی دیگر از مشخصه‌های اکسیدروی سطوح قطبیده است. معمول ترین سطح قطبیده صفحه قاعده^۱ می‌باشد. یون‌های با بار مخالف سطوح قطبیده Zn-(0001) مثبت و O-(0001) منفی تولید می‌کنند، که به یک گشتاور دو قطبی نرمال و قطبش خود به خودی در طول محور c منجر می‌شود. بارها بر روی سطوح قطبی بارهای یونی هستند، که قابل جاری شدن و انتقال نیستند. به دلیل اینکه انرژی فعل و انفعال در میان بارها وابسته به پخش بارها است، ساختار در یک حالتی قرار دارد تا انرژی الکتروستاتیک را کاهش دهد. این نیروی اصلی برای رشد، سطح قطبی نانوساختارها را تشکیل می‌دهد [۷]. صفحه‌های قطبی دارای ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی متفاوتی هستند و صفحات شامل اکسیژن، ساختار الکترونیکی متفاوت نسبت به سایر صفحات بلور دارند [۸].

ساختار پیوندی چهاروجهی علاوه بر ایجاد قطبیت ذاتی در ساختار بلور اکسیدروی، نماینده پیوند کووالانسی sp^3 می‌باشد. پیوند Zn-O همچنین دارای ویژگی یونی نیز هست. بنابراین این پیوند با یونیزاسیون^۲ در حدود $f_i = 0.616$ در مقیاس یونیزاسیون فیلیپس^۳ روی مرز دسته‌بندی پیوندهای کووالانسی و یونی است [۹].

پارامترهای شبکه سلول واحد شش وجهی $a = 3.249 \text{ \AA}$ و $c = 5.2069 \text{ \AA}$ می‌باشد [۱۰]. در بلور ورتزایت ایده‌آل، نسبت c/a و پارامتر u (که میزان جابجایی هر اتم نسبت به دیگری در راستای محور c را می‌دهد) به وسیله رابطه $\left(\frac{uc}{a}\right) = \left(\frac{3}{8}\right)^{1/2}$ داده می‌شود، که برای یک بلور ایده‌آل $(c/a) = \left(\frac{8}{3}\right)^{1/2}$ و $u = \left(\frac{8}{3}\right)$ می‌باشد [۱۱]. از لحاظ تجربی، برای ساختار ورتزایت اکسید روی مقادیر u و c/a به ترتیب برابر است با [۱۲]:

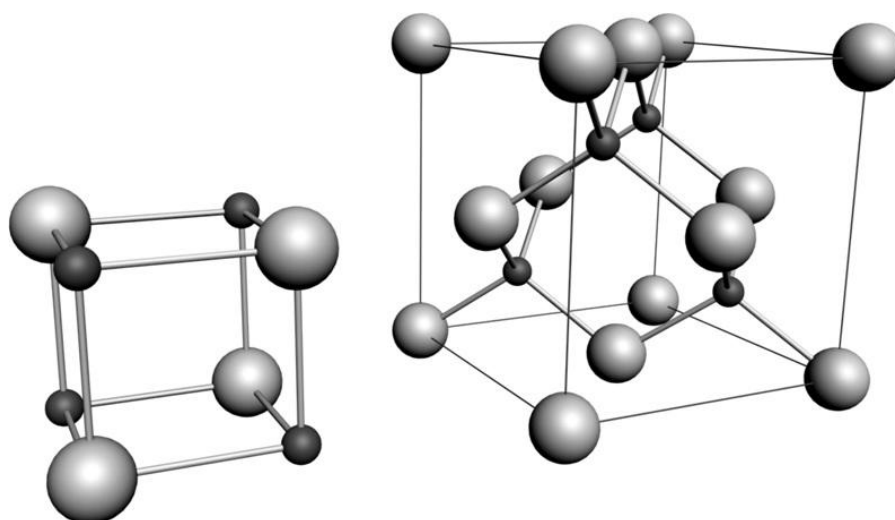
¹ Basal plane

² Ionicity

³ Philips Ionicity

$$u = 0.3817 - 0.3856 \quad c/a = 1.593 - 1.6035$$

اکسید روی علاوه بر فاز ورتزایت، با دو ساختار زینک‌بلند مکعبی^۱ و راک‌سلت^۲ نیز یافت می‌شود که در شکل ۱-۲ نشان داده شده است [۶]. ساختار زینک‌بلند اکسیدروی تنها توسط رشد بر روی ساختارهای مکعبی پایدار پدید می‌آید [۱۳]. در حالی که ساختار راک‌سلت آن در فاز کم ثبات فشار بالا شکل می‌گیرد [۱۴].



شکل ۱-۲ ساختار راک‌سلت (سمت چپ) و زینک‌بلند (سمت راست) اکسید روی. اتم‌های اکسیژن با کره‌های بزرگ روشن و اتم‌های Zn با کره‌های سیاه کوچک نشان داده شده است.

۱-۳ ساختار نواری و الکترونی اکسیدروی

اکسید روی اغلب به عنوان یک نیم‌رسانای نوع n در نظر گرفته می‌شود (به خاطر فضاهای خالی اکسیژن) حتی بدون وارد کردن ناخالصی. تحرک الکترونی اکسیدروی بسیار وابسته به دماست و در ۸۰ درجه‌ی کلوین به ماکزیمم مقدارش یعنی $2000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ می‌رسد [۱۵].

^۱ Cubic zincblende

^۲ Rocksalt (NaCl)

پیوند اکسیدرووی در شبکه بلوری‌اش، شامل هیبرید sp^3 حالات الکترونی است که منجر به چهار اربیتال معادل می‌شود. در شبکه اکسیدرووی حاصل، حالات مقید sp^3 نوار ظرفیت را می‌سازند در حالی که حالات غیر مقید، نوار رسانش را تشکیل می‌دهند. گاف انرژی حاصل 3.37 eV است که در ناحیه طیف فرابنفش قرار می‌گیرد. به علت گاف انرژی پهن، اکسیدرووی خالص در محدوده مرئی شفاف است. علاوه بر این، یک گاف انرژی بزرگ منجر به ولتاژهای شکست بالاتر، پایداری الکترونیکی، نویز الکترونیکی کمتر و عملکرد توان بالا می‌شود. اکسیدرووی یک انرژی بستگی اکسیتونی بالا در حدود 60 meV دارد. به علت نقص های ذاتی از قبیل تهی‌جایهای اکسیژن و بین‌شبکه‌ای‌های روی، اکسیدرووی به طور طبیعی رفتار نیمرسانایی نوع n را نشان می‌دهد. آرایش نوع p در اکسیدرووی هنوز هم مشکلی است که از قابلیت ساخت اتصال همگن p-n اکسیدرووی جلوگیری می‌کند [۹].

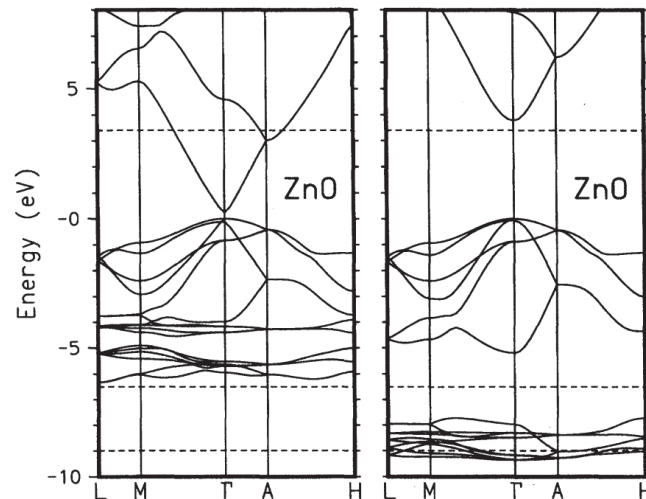
ساختار نواری الکترونی اکسیدرووی توسط گروه‌های مختلفی محاسبه شده است [۲۰، ۱۹، ۱۸، ۱۷، ۱۶]. ساختار نواری اکسید روی با استفاده از تقریب چگالی موضعی^۱ (LDA) و شبه پتانسیل اصلاح شده خود برهمکنش^۲ (SIC-PP) با در نظر گرفتن دقیق الکترون‌های روی لایه ۳d توسط وگل و همکارانش محاسبه شده است. در شکل ۱-۳ ساختار نواری LDA اکسیدرووی با فاز ورتزایت که با استفاده از شبه پتانسیل استاندارد^۳ PP (چپ) و توسط SIC-PP (راست) محاسبه شده، نشان داده شده است [۲۱]. بیشینه مقدار نوار ظرفیت و همچنین کمینه مقدار نوار رسانش در نقطه Γ در $k=0$ رخ می‌دهد که نشان دهنده‌ی گاف انرژی مستقیم اکسیدرووی است. ۱۰ نوار زیرین (که در حوالی 9 eV - رخ می‌دهند) مربوط به سطوح ۳d هستند. در حالی که، هیچ نواری در پایین قسمت چپ شکل ۱-۳ وجود ندارد که از روش معمول LDA بررسی شده که برای اثر سطوح ۳d در روی به حساب نمی‌آیند.

¹ Local Density Approximation

² Self-interaction corrected pseudopotential

³ Standard pseudopotentials

۶ نوار بعدی از -5 eV تا 0 eV با حالات پیوندی O 2p متناظر است. در تقریب LDA به کمک-SIC PP، این نوارها به میزان قابل توجهی به سمت انرژی‌های پایین جابه‌جا می‌شوند و باز شدن گاف نوری همانطور که در قسمت راست شکل ۳-۱ مشخص است به وضوح آشکار است.



شکل ۳-۱ ساختار نوری LDA اکسیدروی با فاز ورتزایت که با استفاده از یک شبه پتانسیل استاندارد (چپ) و شبه پتانسیل اصلاح شده خود برهمکنش (راست) محاسبه شده است.

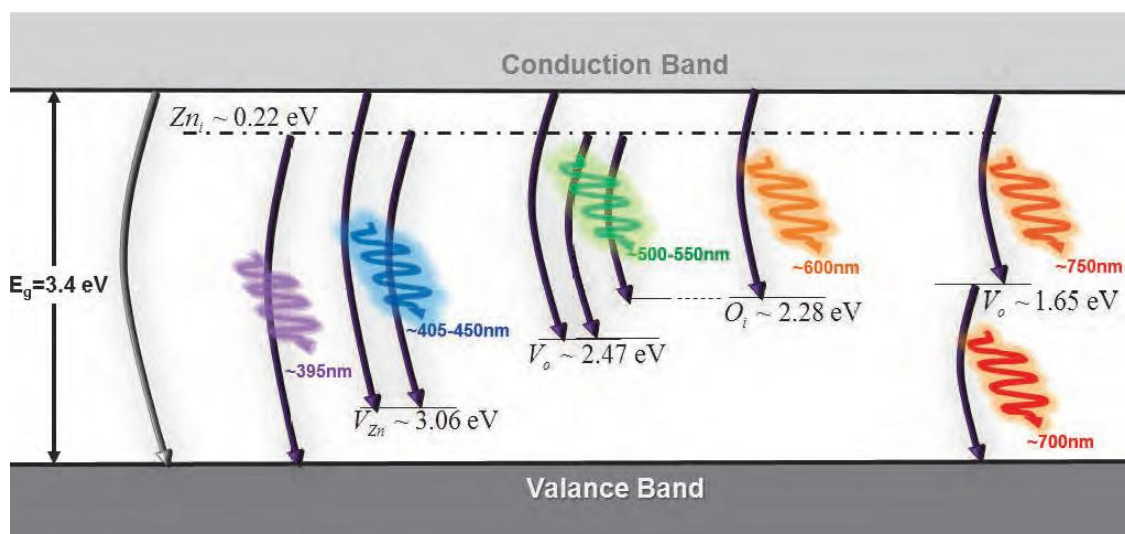
۴-۱ ویژگی‌های نوری اکسیدروی

۱-۴-۱ مقدمه‌ای بر خواص نوری اکسیدروی

ویژگی‌های نوری منحصر بفرد اکسیدروی در مرکز تحقیقات این ماده قرار داشته است. اکسید روی یک گاف انرژی پهن 3.37 eV دارد که آن را به ماده‌ای امیدوارکننده برای کاربردهای فوتونیکی در ناحیه فرابنفش تبدیل کرده است. انرژی اکسیتونی آن که در حدود 60 meV است و از گالیم ناتراید (GaN) که 25 meV است، بسیار بزرگتر است که گسیل اکسیتونی موثر حتی در دمای اتاق را ممکن می‌سازد [۹]. ضریب شکست اکسیدروی با فاز ورتزیت، عموماً به میزان $n_w = 2.008$ داده می‌شود. اولین مطالعات روی خواص اپتیکی اکسیدروی در سال ۱۹۶۰ انجام شده است [۲]. این ماده به دلیل چشم

انداز کاربردهایش در اپتوالکترونیک به واسطه گاف نواری پهن و مستقیم در دمای اتاق به همراه انرژی اکسایتونی زیاد آن و بازترکیب تابشی موثر تاکنون مورد توجه قرار گرفته است.

نیمرساناهای با گاف انرژی پهن، معمولاً مراکز گیر اندازی حامل‌های آزاد بالاتری دارند، بنابراین آنها را برای فرایندهای بازترکیب تابشی موثر بالاتری مجاز می‌سازد. به منظور تشکیل زوج الکترون-حفره پایدار در دمای اتاق، انرژی پیوندی اکسایتونی باید از انرژی گرمایی در دمای اتاق بالاتر باشد که دلیل این نکته است که چرا اکسیدروی به عنوان یک ماده لومینسانس خوب شناخته شده است. در واقع، زمانی که در معرض شرایط تحریکی یکسانی قرار می‌گیرند، لومینسانس نوری اکسید روی در دمای اتاق بسیار موثرتر از گالیم ناترید است. شکل ۴-۱ شماتیک دیاگرام نواری و نشر ترازهای عمیق^۱ (DLE) در اکسیدروی بر مبنای مقدار ناخالصی‌ها و نقص‌های مختلف را نشان می‌دهد [۲۲].



شکل ۴-۱ شماتیک دیاگرام نواری گسیل های DLE در اکسیدروی بر مبنای نقص های مختلف

¹ Deep level emission

قله^۱ مربوط به نقص گسترده در محدوده ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر، یک ویژگی اپتیکی رایج اکسیدروی است. منشا لومینسانس آن، هنوز هم به طور کامل فهمیده نشده است و به گستره ای از ناخالصی ها و نقص های مختلف نسبت داده شده است [۲۸،۲۷،۲۶،۲۵،۲۴،۲۳]. اکسیدروی نشرهایی در بازه مرئی دارد زیرا اکسیدروی نوارهای گسیل سطح عمیق دارد و همچنین در یک بازه مرئی گسترده، گسیل می کند. تعدادی از مطالعات بر روی ویژگی های اپتیکی اکسیدروی پیشنهاد می دهند که درون ترازهای عمیق، گسیل های سبز (۵۰۰ nm) و قرمز (۶۰۰ nm) از تهی جاهای اکسیژن (V_o) [۵-۷،۱۸] و بین شبکه ای های روی (Zn_i) [۲۸،۲۷] سرچشمه می گیرند. در حالی که گزارش هایی دیگر گسیل سبز را به هردوی تهی جاهای اکسیژن و روی نسبت داده اند [۳۰،۲۹]. گسیل های فرابنفش-آبی و آبی، به ترتیب به بین شبکه ای های روی و تهی جاهای روی (V_{Zn}) درون ترازهای عمیق اکسیدروی نسبت داده می شوند [۳۱]. گسیل زرد، که بیشتر در اکسیدروی رشد داده شده به روش هیدروترمال وجود دارد، به حضور گروه های هیدرواکسیل بر روی سطح نسبت داده می شود. انرژی تشکیل و سطوح انرژی نقص های متفاوت درون ترازهای عمیق برای بیان گسیل های نقص متفاوت (بنفش، آبی، سبز، زرد، نارنجی-قرمز و قرمز) توسط محققان مختلف به صورت تجربی مطالعه و محاسبه شده است. به طور کلی یک علاقه روزافزون در بررسی گسیل های نقص در اکسید روی و به ویژه نانوساختارهای اکسید روی، به علت پتانسیل بالای آنها برای بازه وسیعی از کاربردهای اپتیکی نشان داده شده است.

۱-۴-۲- خواص نوری نیمرساناها

اثرات نقص های ذاتی و غیرذاتی هردو می توانند به خواص نوری نیمرسانا کمک کنند. گذار الکترون ها در نوار رسانش و حفره ها در نوار ظرفیت به عنوان گذارهای اپتیکی ذاتی به شمار می آیند، که اثرات اکسایتونیک براساس اثرات متقابل کولنی را نیز شامل می شوند. خواص غیرذاتی به حالات الکترونیکی مرتبط اند که در گاف نواری بوسیله آلاینش ناخالصی ها یا نقص های نقطه ای و پیچیده که معمولا روی

¹ Peak

خواص اپتیکی و فرآیند گسیل تاثیر می‌گذارند، به وجود می‌آیند. اکسایتون‌ها می‌توانند مقید به دهنده‌ها و پذیرنده‌های باردار یا خنثی باشند که به آنها اکسایتون‌های مقید می‌گویند. حالات الکترونی این اکسایتون‌های مقید قویا به ماده نیمرسانا و بخصوص به ساختار نواری بستگی دارد. دیگر گذارهای غیرذاتی می‌توانند در طیف اپتیکی مثل آزاد به مقید (الکترون-پذیرنده) و مقید به مقید (پذیرنده-دهنده) دیده شوند.

۱-۴-۳- نقص‌ها و تابندگی در اکسیدروی

بررسی مراکز لومینسانس^۱ در هر ماده نورتابنده بسیار اهمیت دارد و یک موضوع کلیدی در اپتوالکترونیک است. خواص الکتریکی و اپتیکی ماده نیمرسانا می‌تواند بوسیله کنترل مقدار و ذات نقص‌ها کنترل و اصلاح شود. این نقص‌ها می‌توانند در طول فرایند رشد و یا عملیات پس از رشد مثل بازپخت به وجود آیند. اکسیدروی دارای سطوح انرژی پذیرنده و دهنده زیر و بالای نوارهای ظرفیت و رسانش است که باعث نشر لبه نزدیک نوار^۲ (NBE) در اکسیدروی می‌شود. اکسیدروی همچنین دارای سطوح انرژی عمیق در گاف نواری با انرژی‌های متفاوت است که این سطوح عمیق دلیل گسیل‌ها در کل ناحیه مرئی از ۴۰۰ تا ۷۵۰ نانومتر هستند. نقص‌های معمول به نقص‌های خطی، نقص‌های نقطه‌ای، و نقص‌های پیچیده دسته بندی می‌شوند. نقص‌های خطی به ردیف اتم‌ها مثل نابجایی‌ها^۳ مربوط‌اند، در حالیکه نقص‌های نقطه‌ای مربوط به اتم‌های منزوی در محدوده موضعی‌اند. همچنین ترکیب بیش از یک نقص نقطه‌ای موجب به وجود آمدن نقص پیچیده می‌شود. خواص تابندگی مربوط به هر دو نوع نقص‌های ذاتی و غیرذاتی در اکسیدروی هستند. اگر اتم‌های خارجی مثل ناخالصی‌ها در نقص‌ها شرکت کنند این نقص‌ها، نقص نقطه‌ای غیرذاتی نامیده می‌شوند. چنانچه نقص‌ها تنها شامل

¹ Luminescence

² Near band edge

³ Dislocations

اتم‌های میزبان باشند، نقص ذاتی خواهیم داشت. بازترکیب اپتیکی ذاتی بین الکترون‌ها در نوار رسانش و حفره‌ها در نوار ظرفیت اتفاق می‌افتد. همچنین گسیل سطح عمیق به نقص‌های مختلفی در ساختار بلور اکسیدروی نسبت داده شده است، مثل تهی‌جای اکسیژن (V_O) [۵-۷، ۱۸]، اکسیژن بین‌نشین (O_i) [۳۵، ۳۴، ۳۳، ۳۲]، تهی‌جای روی (V_{Zn}) [۳۹، ۳۸، ۳۷، ۳۶]، روی بین‌نشین (Zn_i) [۲۸، ۲۷]، اکسیژن جانشین (O_{Zn}) [۴۰] و روی جانشین (Zn_O) [۲۵]. نقص‌های غیرذاتی مثل Cu جایگزین و Li نیز در گسیل‌های سطح عمیق شرکت دارند [۴۱].

خواص اپتیکی یک نیمرسانا ریشه در اثرات داخلی و خارجی دارد. گذارهای اپتیکی ذاتی بین الکترون‌ها در نوار رسانش و حفره‌ها در نوار ظرفیت وجود دارند، که به دلیل برهمکنش کولنی شامل اثرات اکسایتونیک می‌شود. اکسایتون‌ها به دو نوع اکسایتون‌های آزاد و مقید دسته‌بندی شده‌اند. در نمونه‌های با کیفیت بالا با غلظت‌های کم ناخالصی، اکسایتون‌های آزاد می‌توانند، علاوه بر گذارهای حالت پایه، گذار از حالات برانگیخته نیز داشته باشند. از طرفی خواص خارجی نیز به نقص‌های نقطه‌ای، آرایش و یا کمپلکس‌ها مرتبط‌اند، که معمولاً حالات الکترونیکی خاصی در گاف نواری ایجاد می‌کنند، و بنابراین بر فرآیند جذب و گسیل اپتیکی تاثیر می‌گذارند. حالات الکترونیکی اکسایتون‌های مقید نیز که ممکن است به پذیرنده‌ها و یا دهنده‌های باردار یا خنثی مربوط باشند، به شدت بر ماده نیمرسانا، بخصوص ساختار نوار، تاثیر می‌گذارد.

نقص‌های تهی‌جای ذاتی زمانی ایجاد می‌شوند که یک اتم میزبان C در بلور نباشد و با V_C مشخص می‌شود. از طرفی نقص‌های بین‌نشین زمانی تشکیل می‌شوند که یک اتم اضافی D محل بین‌نشین معمول را در ساختار بلور (D_i) اشغال کند. در اکسیدروی، تهی‌جایی اکسیژن (V_O) و تهی‌جایی روی (V_{Zn}) دو نقص متداول هستند. تک حفره اکسیژن یونیزه شده در اکسیدروی یکی از عوامل گسیل سبز رنگ است. تهی‌جای اکسیژن انرژی تشکیل پایین‌تری نسبت به روی بین‌نشین دارد و در موقعیت‌های رشد روی غالب می‌شود. لومینسانس قرمز از اکسیدروی به حفره‌های اکسیژن دوبار یونیزه

شده نسبت داده می‌شود [۴۲]. اساس گسیل رنگ سبز در اکسیدروی هنوز بحث انگیز است [۴۸،۴۷،۴۶،۴۵،۴۴،۴۳]. تهی‌جای روی، یکی از منشاءهای گسیل سبز رنگ در $2/4\text{eV}$ - $2/6\text{eV}$ زیر نوار رسانش در اکسیدروی می‌باشد [۵۰،۴۹]. برخی گسیل سبز رنگ را به تهی‌جای‌های اکسیژن، اکسیژن‌های بین‌نشین یا سطوح عمیق غیرذاتی مثل Cu مرتبط می‌دانند [۵۱،۱۹]. گسیل آبی در اکسیدروی به تهی‌جای روی متعلق است. گسیل آبی مربوط به گذار بین سطح انرژی روی بین‌نشین (Zn_i) و سطح انرژی روی تهی‌جایی (V_{Zn}) به مقدار $2/84\text{eV}$ است [۳۱]. این می‌تواند بوسیله روش پتانسیل خطی اربیتال مافین-تین توضیح داده شود، که موقعیت تراز روی تهی‌جایی (V_{Zn}) را تقریباً $3/06\text{eV}$ زیر نوار رسانش توضیح می‌دهد و موقعیت سطح (Zn_i) را به صورت تئوری در $0/22\text{eV}$ زیر نوار رسانش می‌داند. در اکسیدروی اکسیژن بین‌نشین (O_i) و روی بین‌نشین (Zn_i) دو نقص معمول هستند. نقص روی بین‌نشین معمولاً در $0/22\text{eV}$ زیر نوار رسانش قرار می‌گیرد و نقش مهمی را در گسیل‌های مرئی بوسیله گذار بین روی بین‌نشین (Zn_i) و نقص‌های مختلف در سطوح عمیق مثل تهی‌جایی اکسیژن و تهی‌جایی روی، اکسیژن بین‌نشین و در نتیجه تولید گسیل‌های سبز، قرمز و آبی در اکسیدروی بازی می‌کند [۳۱]. نقص‌های اکسیژن بین‌نشین به صورت معمول در $2/28\text{eV}$ زیر نوار رسانش واقع شده‌اند و دلیل گسیل‌های قرمز-نارنجی در اکسیدروی هستند [۵۳،۵۲]. گسیل زرد رنگ در اکسیدروی به اکسیژن‌های بین‌نشین نسبت داده می‌شود [۵۴،۳۷]. اخیراً گسیل زردرنگ در نانومیله‌های اکسیدروی رشد داده شده در دمای پایین بوسیله روش رشد شیمیایی مشاهده شده و به ناخالصی‌های اکسیژن بین‌نشین و ناخالصی لیتیم نسبت داده شده است [۴۱]. نقص‌های جانشین زمانی شکل می‌گیرند که اتم‌ها موقعیت شبکه‌ای اشتباه را اشغال کنند. در اکسیدروی، جانشین‌های اکسیژن و روی زمانی شکل می‌گیرند که روی موقعیت اکسیژن را اشغال کند یا اکسیژن موقعیت روی را در شبکه اشغال کند. این نقص‌ها در اکسیدروی بوسیله تابش یا کاشت یون به وجود می‌آیند. نشر در طول

موج‌های $1/57\text{eV}$ و $1/77\text{eV}$ به گذارهای سطوح عمیق مرتبط با روی جانشین اکسیژن (O_{Zn}) به بالای نوار ظرفیت نسبت داده می‌شود [۲۵].

برخی نقص‌های خوشه‌ای نیز در اکسیدروی وجود دارند که بوسیله ترکیب بیش از یک نقص نقطه‌ای به وجود می‌آیند. نقص‌های خوشه‌ای همچنین می‌توانند بوسیله ترکیب نقص‌های غیرذاتی و نقطه‌ای مثل خوشه $\text{V}_{\text{O}}\text{Zn}_i$ شکل بگیرند، که بوسیله تهی‌جای اکسیژن و روی بین‌نشین شکل گرفته است و گزارش شده است که در $2/16\text{eV}$ زیر نوار رسانش واقع شده است [۲۵].

نقص‌های غیر ذاتی همچنین در تابش از اکسیدروی نقش مهمی دارند. گسیل‌های فرابنفش در اکسیدروی در $3/35\text{eV}$ معمولاً به اکسایتون‌های مقید به نقص‌های غیرذاتی مثل پذیرنده‌های لیتیم و سدیم در اکسیدروی نسبت داده می‌شوند [۱۲]. گسیل در $2/85\text{eV}$ به دلیل ناخالصی مس در اکسیدروی است [۵۵]. گسیل زرد همچنین در $2/2\text{eV}$ در لیتیوم آلایش شده در لایه نازک اکسیدروی مشاهده شده است [۵۷، ۵۶]. هیدروژن نیز در تابندگی اکسیدروی نقش دارد، نقص منسوب به هیدروژن یک نقص سطح عمیق نیست و در $0/03-0/05\text{eV}$ زیر نوار رسانش قرار دارد [۱۸]. در کل نقص‌های تابندگی و گذارهای محتمل آنها در اکسیدروی دلالت به پتانسیل ساطع کردن لومینسانس عالی در تمام ناحیه مرئی توسط اکسیدروی دارد.

۱-۵- آلایش اکسید روی

در این بخش، تلاش شده تا اطلاعات حاضر از لحاظ تئوری و تجربی در مورد ناخالصی‌ها، نقص‌ها و نقش آنها در کنترل خواص اپتیکی و الکتریکی در اکسیدروی خلاصه شود.

همانطور که می‌دانیم، اکسیدروی خالص همواره نوع n بوده است، و اندازه گیری‌های وابسته به زمان اثر-هال^۱ معمولاً انرژی‌های دهنده‌ای از مرتبه ۳۰ تا 70meV را نشان می‌دهند [۵۸]. از آنجایی که

¹ Hall effect

بیشتر نمونه‌ها تحت شرایط غنی روی رشد یافته‌اند، در گذشته همواره طبیعی بوده است که فرض شود که دهنده غالب تهی‌جای اکسیژن (V_O) و یا روی بینابینی (Zn_i) بوده است. در سال ۲۰۰۰، این نتیجه‌گیری توسط کوهان و همکارانش^۱ به چالش کشیده شد. او به صورت تئوری نشان داد که هر دو Zn_i و V_O در اکسیدروی نوع n انرژی تشکیل بالایی دارد، و به علاوه، آنها دهنده های عمیق هستند و سطحی نیستند. دیگر آنالیزهای تئوری نتیجه گرفته‌اند که Zn_i در واقع یک دهنده کم عمق است، تا اینکه عمیق باشند همانطور که در آزمایشات تابش-الکترون نشان داده شده است. گرچه، انرژی تشکیل بالای Zn_i که قبلاً به آن اشاره شده است همچنان توانایی آن تاثیرگذاری بر رسانایی ماده نوع n را دارد. همچنین در سال ۲۰۰۰، نقش Zn_i و V_O به عنوان دهنده غالب در اکسیدروی رشد یافته توسط نتایج تئوری ون د وال^۲ بیشتر به چالش کشیده شده است که هیدروژن همواره یک دهنده در اکسیدروی است که به راحتی یونیزه می‌شود و دارای انرژی تشکیل کافی می‌باشد. علاوه بر هیدروژن، چندین ناخالصی دهنده دیگر در اکسیدروی بسیار مهم هستند. به خصوص، عناصر گروه III آلومینیوم و گالیم و ایندیوم، به راحتی جایگزین روی می‌شوند و هر کدام می‌توانند تا غلظت‌های بالا شرکت کنند $\leq 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

آلایش های پذیرنده در اکسیدروی بسیار قابل توجه‌اند، چرا که بدست آوردن رسانش بالای اکسیدروی نوع p می‌تواند به ساخت پیوند p-n قابل استفاده در دیودهای نوری منجر شود، که می‌تواند تاثیر زیادی بر صنعت تولید کننده‌های نور سفید حالت جامد داشته باشد. با توجه به این موضوع، عناصر گروه I، که جایگزین روی می‌شوند و عناصر گروه V که جایگزین اکسیژن می‌شوند، باید بررسی شوند. جالب است که تئوری، سطوح پذیرنده کم عمق را برای $LiZn$ و $NaZn$ پیش‌بینی می‌کند، اما هیچ

¹ Kohan et al

² Van de walle's

یک از این آلایش‌ها ماده نوع p ، با رسانایی بالا تولید نمی‌کنند. دلیلی که توسط تئوری نیز پیشنهاد شده است، این است که Li و Na به عنوان پذیرنده و یا دهنده می‌توانند وارد شوند. در میان پذیرنده‌های با نقص ذاتی، تهی‌جای روی در بیشتر نمونه‌های رشدیافته پذیرنده اصلی است. اندازه‌گیری‌های اثر هال و فوتولومینسانس دما پایین، روش‌های مرسوم هستند که اطلاعات عددی در مورد غلظت دهنده‌ها، پذیرنده‌ها و انرژی‌های آنها می‌دهند.

۲. بررسی ویژگی‌های لانتانیدها

۲-۱- مقدمه‌ای بر عنصرهای خاکی نادر^۱

عنصرهای خاکی نادر بر اساس تعریف شامل Sc، Y و La از گروه IIIb و ۱۴ عنصر از گروه لانتانید Ce-Lu می‌باشند که در شکل ۱-۲ نمایش داده شده‌اند. عبارت خاکی نادر در بعضی از موارد به عنوان مترادف برای لانتانید^۲ بکار می‌رود، شامل عناصر Sc، Y و La نمی‌شود. اگر فقط ویژگی‌های مربوط به اشغال شدن پوسته‌ی الکترونی ۴f از صفر (La) تا ۱۴ (Lu) در نظر گرفته شود می‌توان لانتانید را به عنوان یک گروه مجزا از جدول تناوبی در نظر گرفت. اگرچه ویژگی اساسی لانتانیدها مربوط به الکترون‌های ۴f می‌باشد اما این ۱۷ فلز خاکی نادر پیکربندی الکترونیکی مشابه‌ای دارند، سه الکترون خارجی برای Sc به صورت $(4s^3d)$ ، برای Y به صورت $(5s^4d)$ و برای La به صورت $(5s^6d)$ و لانتانیدها هم سه ظرفیتی می‌باشند. مهم‌ترین عامل تاثیرگذار بر روی واکنش‌های شیمیایی بین اتم‌ها، پیکربندی الکترون‌های خارجی می‌باشد و دقیقاً به دلیل شبیه بودن پیکربندی الکترون‌های خارجی فلزات خاکی کمیاب تشخیص آنها از یک دیگر سخت می‌باشد. کلمه‌ی کمیاب مربوط کم بودن میزان فراوانی آنها در پوسته‌ی زمین نمی‌باشد. این مواد نه تنها کمیاب نمی‌باشند بلکه میزان فراوانی از آنها در پوسته‌ی زمین زیاد نیز می‌باشد. در واقع ریشه‌ی کمیاب بودن به مشکل بودن استخراج شیمیایی این مواد به صورت خالص مربوط می‌شود.

¹ Rare earth

² Lanthanid

خاص می‌باشد [۶۰]. پارسودیومیوم^۱ و تربیوم^۲، سریوم^۳ با عنصرهای خاکی کمیاب سه ظرفیتی دیگر تفاوت دارند زیرا تشکیل ترکیبات ۴ ظرفیتی می‌دهند. این عناصر تنها عناصر در بین عنصرهای خاکی کمیاب هستند که حالت اکسیداسیون مثبت ۴ را در محلول نشان می‌دهند [۶۱].

جدول ۱-۲ ساختار و ویژگی های الکترونی

Element	Z	A	Electron	Radius / pm		Crystal Structure	Lattice Parameters			
			Config	Ionic	Metallic		a / pm	c / pm	c / a	
Scandium	Sc	21	45	(3d4s) ³	78.5	164.1	hcp	330.9	526.8	1.592
Yttrium	Y	39	89	(4d5s) ³	88.0	180.1	hcp	364.8	573.2	1.571
Lanthanum	La	57	139	4f ⁰ (5d6s) ³	106.1	187.9	dhcp	377.4	1217.1	3.225
Cerium	Ce	58	140	4f ¹ (5d6s) ³	103.4	182.5	fcc	516.1	—	—
Praseodymium	Pr	59	141	4f ² (5d6s) ³	101.3	182.8	dhcp	367.2	1183.3	3.222
Neodymium	Nd	60	144	4f ³ (5d6s) ³	99.5	182.1	dhcp	365.8	1179.7	3.225
Promethium	Pm	61	145	4f ⁴ (5d6s) ³	97.9	181.1	dhcp	365	1165	3.19
Samarium	Sm	62	150	4f ⁵ (5d6s) ³	96.4	180.4	rhomb	362.9	2620.7	7.222
Europium	Eu	63	152	4f ⁷ (5d6s) ²	95.0	204.2	bcc	458.3	—	—
Gadolinium	Gd	64	157	4f ⁷ (5d6s) ³	93.8	180.1	hcp	363.4	578.1	1.591
Terbium	Tb	65	159	4f ⁸ (5d6s) ³	92.3	178.3	hcp	360.6	569.7	1.580
Dysprosium	Dy	66	163	4f ⁹ (5d6s) ³	80.8	177.4	hcp	359.2	565.0	1.573
Holmium	Ho	67	165	4f ¹⁰ (5d6s) ³	89.4	176.6	hcp	357.8	561.8	1.570
Erbium	Er	68	167	4f ¹¹ (5d6s) ³	88.1	175.7	hcp	355.9	558.5	1.569
Thulium	Tm	69	169	4f ¹² (5d6s) ³	86.9	174.6	hcp	353.8	555.4	1.570
Ytterbium	Yb	70	173	4f ¹⁴ (5d6s) ²	85.8	193.9	fcc	548.5	—	—
Lutetium	Lu	71	175	4f ¹⁴ (5d6s) ³	84.8	173.5	hcp	350.5	554.9	1.583

یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های یون‌های خاکی کمیاب در میزبان حالت جامد، تیز بودن خط‌های طیف جذب و تابش آنها است که به باریکی طیف اتم‌های آزاد می‌باشد. این ویژگی به دلیل قلهربندی الکترونی (4fⁿ5s²5p⁶) هر دو یون دو و سه ظرفیتی می‌باشد. الکترون‌های فعال اپتیکی در پوسته‌ی ۴f که پوسته‌ای داخلی است، قرار دارند. این الکترون‌ها توسط دو پوسته‌ی اتمی با شعاع بزرگتر (5s²5p⁶) از میدان‌های خارجی استتار می‌شوند. بنابراین الکترون‌های ۴f به مقدار ناچیزی توسط

¹ Praseodymium

² Terbium

³ Cerium

میدان بلور استاتیکی محیط اطراف مختل می‌شوند [۶۲]. یون‌های خاکی کمیاب در جامدات، تابش کننده‌های خوبی در محدوده‌ی طیف مرئی و نزدیک فرو سرخ می‌باشند. ویژگی خاص یون‌های سه ظرفیتی خاکی کمیاب این است که معمولاً انتقال‌های الکترونی آنها در پوسته‌ی ۴f اتفاق می‌افتد که تا حدی توسط اوربیتال‌های الکترونی غیر فعال^۱ اپتیکی در مقابل شبکه‌ی میزبان محافظت می‌شوند (Ce⁺³ با انتقال 5d-4f یک استثناء می‌باشد) که باعث کاهش اثر شبکه‌ی میزبان بر روی طول موج، پهنای نوار و انتقال‌های اپتیکی مربوط می‌گردد [۶۳].

لانتانیدهای خنثی پیکربندی الکترون $4f^n 5s^2 5p^6 s^2$ را شکل می‌دهند. به جز گادولونیم که به صورت $4f^n 5s^2 5p^6 5d^1 s^2$ می‌باشد، جایی که تعداد الکترون‌های ۴f، محدوده‌های n از ۲ برای سرییم تا ۱۴ برای ایتربیوم است. حالت اکسیداسیون غالب ^{۳+} است، اگرچه، ^{۲+} برای برخی ترکیبات و ^{۴+} برای سرییم نیز یافت می‌شود. این واقعیت که حالت اکسیداسیون در برخی موارد ^{۲+} است، می‌تواند با توجه به انرژی مورد نیاز جداسازی یک الکترون ۴f قابل درک باشد که برای ایتربیوم و یوروپیوم بالاترین است (2400 KJ/mol ~) و برای گادولونیم و سرییم پایین‌ترین است (2000 KJ/mol ≤) که توضیح می‌دهد چرا یوروپیوم معمولاً به حالت ^{۲+} گرایش دارد. در حالت سه بار مثبت پیکربندی الکترون $4f^n 5s^2 5p^6$ ، تعداد الکترون‌های ۴f از ۱ برای Ce³⁺ تا ۱۳ برای Yb³⁺ است که در جدول ۲-۲ نمایش داده شده است [۶۴]. پر شدن پوسته ۴f با قانون هوند^۲ توضیح داده می‌شود و پیش‌بینی می‌کند که بالاترین عدد کوانتومی اسپینی S، پایین‌ترین انرژی را دارد و چنانچه موارد گوناگونی با S مشابه وجود داشته باشد، بالاترین عدد کوانتومی مداری L، پایین‌ترین انرژی را دارد. به علاوه، به دلیل جفت شدگی اسپین-مدار، جملات L^{2s+1} به ترازهای |L-S|، ...، L+S-1، J=L+S تقسیم شده‌اند. برای پوسته‌های که کمتر از

¹ Passive

² Hund's

نیمه پرشده‌اند، کمترین عدد کوانتومی اصلی J کمینه انرژی را دارد. در غیر اینصورت مقادیر بیشتر J دارای انرژی کمتری می‌باشند. در این روش به سادگی حالت پایه یون‌ها را، همانطوری که در جدول ۲-۲ نشان داده شده است و همچنین تعداد پیکربندی‌های ممکن $^{2s+1}L_J$ و ^{2s+1}L برای هریک از یون‌ها می‌توان پیش‌بینی کرد.

جدول ۲-۲. پرشدن اربیتال $4f$ با توجه به قانون Hund

	m_l	-3	-2	-1	0	1	2	3	S^a	L^b	J^c	$^{2S+1}L_J^d$
Ce ³⁺	$4f^1$	↓							1/2	3	5/2	$^2F_{5/2}$
Pr ³⁺	$4f^2$	↓	↓						1	5	4	3H_4
Nd ³⁺	$4f^3$	↓	↓	↓					3/2	6	9/2	$^4I_{9/2}$
Pm ³⁺	$4f^4$	↓	↓	↓	↓				2	6	4	5I_4
Sm ³⁺	$4f^5$	↓	↓	↓	↓	↓			5/2	5	5/2	$^6H_{5/2}$
Eu ³⁺	$4f^6$	↓	↓	↓	↓	↓	↓		3	3	0	7F_0
Gd ³⁺	$4f^7$	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	7/2	0	7/2	$^8S_{7/2}$
Tb ³⁺	$4f^8$	↓↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	3	3	6	7F_6
Dy ³⁺	$4f^9$	↓↑	↓↑	↓	↓	↓	↓	↓	5/2	5	15/2	$^6H_{15/2}$
Ho ³⁺	$4f^{10}$	↓↑	↓↑	↓↑	↓	↓	↓	↓	2	6	8	5I_8
Er ³⁺	$4f^{11}$	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓	↓	↓	3/2	6	15/2	$^4I_{15/2}$
Tm ³⁺	$4f^{12}$	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓	↓	1	5	6	3H_6
Yb ³⁺	$4f^{13}$	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓	1/2	3	7/2	$^2F_{7/2}$

^a $S = |\sum m_s|$ with $m_s = +1/2$ (↑) or $m_s = -1/2$ (↓).

^b $L = |\sum m_l|$

^c $J = |L - S|$ (less than half-filled shell), $J = L + S$ (otherwise)

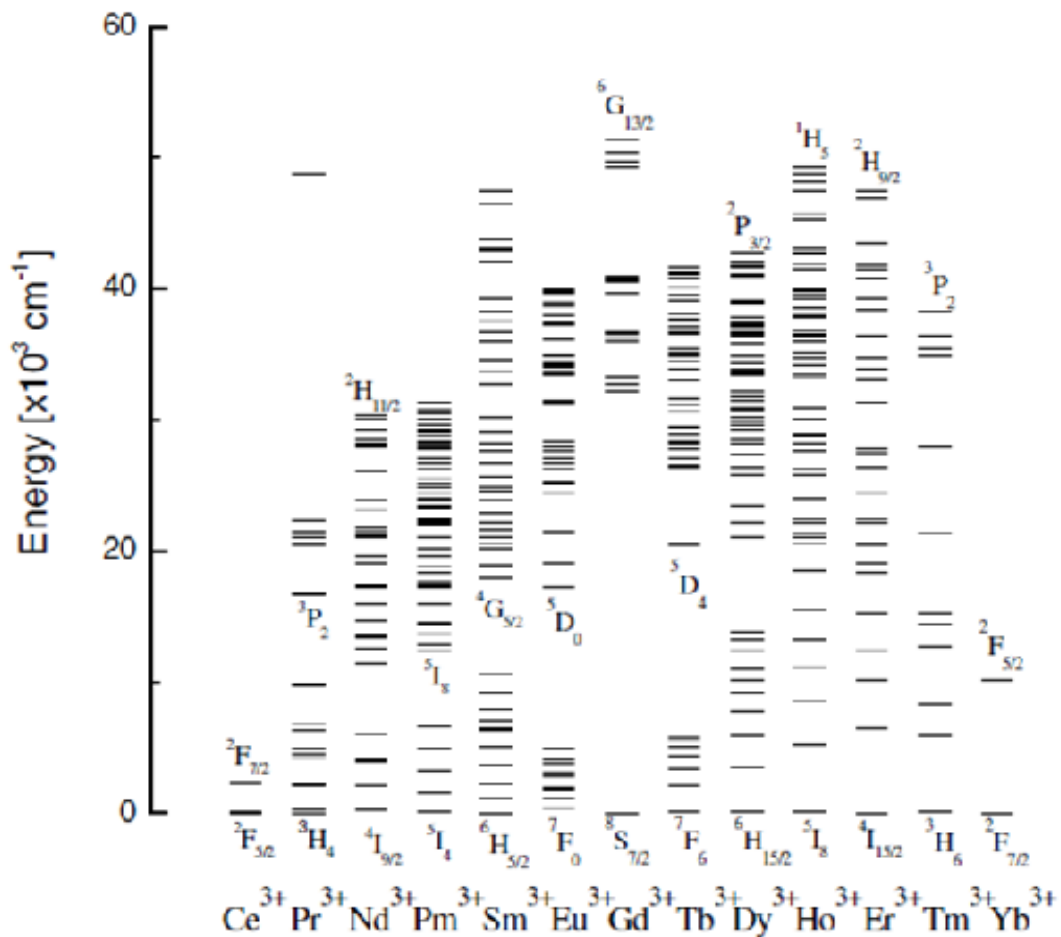
^d Predicted ground state according to Hund's rules.

خاصیت جالب گروه لانتانیدها، کاهش در شعاع یونی و کووالانسی و افزایش در الکترون‌گاتیوی پائولی با افزایش بار هسته Z است، که منجر به پوشش کم الکترون‌های $4f$ می‌شود که در نتیجه انتگرال‌های شعاعی الکترون‌های $5s$ و $5p$ با افزایش بار هسته Z کاهش می‌یابند. این اثر دلیل اصلی برای تفاوت‌ها در ترکیبات گروه لانتانیدها است.

۲-۳- تابش نور از عنصرهای خاکی نادر

قرار داشتن در یک گروه جدول تناوبی باعث داشتن یک سری ویژگی‌های مشترک مانند حلالیت، چگالی و مهم‌تر از همه داشتن پیکربندی الکترونیکی خارجی یکسان ($5s^2 5p^6 6s^2$) می‌شود [۶۵]. تفاوت ناچیزی بین تعداد الکترون‌هایی که به طور جزئی پوستره‌ی داخلی $4f$ را پر کرده‌اند باعث می‌شود که هر عنصر خاکی منحصر به فرد باشد. یونیزه شدن عنصرهای خاکی زمانی اتفاق می‌افتد که آنها دو الکترون $6s$ و یک الکترون $4f$ را از دست بدهند و یک حالت سه ظرفیتی پایدار را تشکیل بدهند. تحت برانگیختگی‌های نوری یا الکترونیکی این یون‌ها می‌توانند تابش کنند که این تابش برای اغلب آنها مانند سریم، به انتقال در تراز درونی $4f$ و یا از تراز $5d$ به تراز $4f$ مربوط می‌شود. با توجه به اینکه پوستره‌ی $4f$ توسط $5s$ و $5p$ خارجی محافظت می‌شود، الکترون‌های $4f$ تاثیر کمی از میدان اطراف بلور می‌پذیرد که باعث می‌شود انتقال‌های درون $4f$ از جنس مواد نسبتاً مستقل باشند [۶۶]. شکل ۲-۲ سطح انرژی را برای یون‌های سه ظرفیتی خاکی نادر نشان می‌دهد [۶۷]. باید توجه داشت که انتقال‌های درون $4f$ برای یون آزاد طبق پاریته ممنوع می‌باشد. اما این انتقال به میزان اندکی بواسطه ماده میزبان که یون‌های لانتانیدی در آن آرایش شده‌اند، بطوری که تابع موجی با پاریته‌های مخالف را توسط واکنش‌های میدان بلوری ترکیب کند، ممکن می‌شود [۶۶]. پس باتوجه به اینکه انتقال درون ترازهای $4f$ ممنوع می‌باشد طول عمر تابش یون‌های خاکی نادر معمولاً طولانی است (در محدوده‌ی میلی ثانیه). به عنوان مقایسه، انتقال‌های $5d$ به $4f$ به دلیل اینکه پوستره‌ی $5d$ مستقیماً در معرض محیط قرار دارد، بسیار به میدان بلور خارجی وابسته است. از آنجایی که انتقال‌های $5d-4f$ از نظر پاریته ممکن می‌باشند، آنها معمولاً طول عمر تابش کوتاه و توان نوسان بالایی دارند [۶۸]. به طور کلی برانگیختگی یون‌های خاکی نادر می‌تواند به دو دسته‌ی کلی مستقیم و غیرمستقیم تقسیم‌بندی شود. برانگیختگی مستقیم (یا تشدید) محدود به طول موج‌های متناسب برای واکنش با تراز جذبی ویژه $4f$

عناصر خاکی کمیاب می‌باشد. برانگیختگی غیرمستقیم یا حساس سازی بوسیله‌ی انتقال انرژی با تولید حامل‌ها در نیمرساناها و فرآیند دوقطبی - دو قطبی دکستر-فورستر^۱ در عایق‌ها به مقدار قابل توجه‌ای می‌تواند تابش عناصر خاکی کمیاب را افزایش دهد [۶۹].



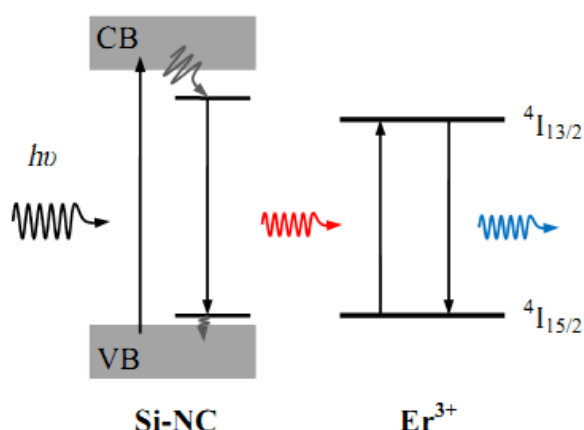
شکل ۲-۲ دیاگرام سطح انرژی برای یون‌های سه ظرفیتی خاکی کمیاب.

حساس‌سازی یون‌های خاکی نادر بوسیله‌ی محیط‌های مختلف گزارش شده است به عنوان مثال انتقال انرژی از نانو بلورهای Si به Tb [۷۰] و از ZnO به Ce [۷۱]. در شکل ۲-۳ به صورت شماتیک حساس‌سازی یون Er^{3+} با نانو بلورهای Si به منظور ایجاد فرآیند انتقال انرژی، نشان داده شده است [۶۵]. مطالعه‌ی اخیر گاریدو^۲ پیشنهاد می‌کند که فرآیند حساس‌سازی به شدت به فاصله‌ی بین

¹ Dexter - Forester

² Garrido

یون‌های Er^{3+} و Si وابسته است [۷۲]. به علاوه در Er^{3+} تنها انتقال تابشی از $^4\text{I}_{13/2}$ به $^4\text{I}_{15/2}$ می‌باشد و تقریباً سایر انتقال‌ها غیر تابشی می‌باشند [۶۶]. دومین عامل مهم حلالیت یون‌های خاکی نادر در مواد جامد می‌باشد. وقتی که غلظت یون‌های خاکی کمیاب بیشتر از مقدار بحرانی باشد این یون‌ها در دماهای بالا تمایل به جمع شدن و یا ترکیب شدن با یکی از اجزاء را دارند.



شکل ۲-۳ طرح شماتیک انتقال انرژی از نانو بلورهای Si به یون Er^{3+} .

وقتی که یون‌های خاکی نادر در یک ناحیه جمع شوند، واکنش بین یون‌ها اتفاق می‌افتد و در نتیجه‌ی آن انرژی به یون‌های همسایه منتقل می‌شود. واکنش بین یون‌های یکسان خاکی کمیاب باعث کاهش انرژی می‌شود. به عبارت دیگر برای افزایش نسبت حساس‌سازی باید جمع شدن یون‌های خاکی نادر در طول فرآیند به حداقل برسد. Ce، Tb و Eu معمولاً نور ماورای بنفش/آبی، سبز و قرمز را به ترتیب از خود ساطع می‌کنند [۷۳، ۷۴، ۷۵]. تلاش‌های فراوانی اخیراً برای تابش نور سفید از مواد با ترکیب کردن یون‌های مختلف خاکی کمیاب و یا ترکیب این یون‌ها با سایر یون‌های تابشی صورت گرفته است.

۴-۲- لومینسانس ترکیبات لانتانیدی

۲-۴-۱- اصول لومینسانس لانتانیدی [۷۶]

یون‌های سه ظرفیتی مجموعه عناصر لانتانیدی بر اساس پر شدن تدریجی اربیتال $4f$ ، از $4f^0$ برای La^{+3} تا $4f^{14}$ برای Lu^{+3} دسته‌بندی می‌شوند. مهم‌ترین ویژگی این یون‌ها، فوتولومینسانس می‌باشد. رنگ نور ساطع شده وابسته به نوع یون لانتانید می‌باشد. به عنوان مثال یون Eu^{+3} نور قرمز، Tb^{+3} نور سبز، Sm^{+3} نور نارنجی و Tm^{+3} نور آبی از خود ساطع می‌کند. یون‌های Yb^{+3} ، Nd^{+3} و Er^{+3} همچنین به خاطر لومینسانس نزدیک فرو سرخ به خوبی شناخته شده‌اند. یون Gd^{+3} در ناحیه ی فرابنفش نور ساطع می‌کند اما لومینسانس آن تنها در غیاب لیگاند^۱های آلی با ترازهای یکتایی و سه تایی قابل مشاهده است. وقتی که نور گسیل شده بوسیله یون‌های لانتانید بررسی می‌شود، از لومینسانس بیشتر از فلورسانس و فسفرسانس^۲ استفاده می‌شود. از فلورسانس و فسفرسانس برای توضیح گسیل نور بوسیله ی مولکول‌های آلی استفاده می‌شود همچنین این نام‌ها اطلاعاتی راجع به مکانیسم گسیل ارائه می‌دهند. فلورسانس گسیل یکتایی به یکتایی می‌باشد و فسفرسانس گسیل سه تایی به یکتایی است. در مورد لانتانیدها، گسیل به دلیل انتقال‌های درون پوسته ی $4f$ می‌باشد. از آنجایی که پوسته ی $4f$ به طور جزئی پر می‌شود، توسط پوسته‌های نزدیک $5s^2$ و $5p^6$ محافظت می‌گردد. این محافظت دلیل خواص ویژه لومینسانس لانتانید، نوار باریک گسیل و طول عمر طولانی حالت برانگیخته می‌باشد. در حالت خاص در یون‌های سریم Ce^{+3} به دلیل مجاز بودن انتقال‌های $f-d$ یون‌ها، گسیلی پهن از خود ساطع می‌کنند که باعث خاص شدن این یون می‌گردد. مکان قله نشر قویاً به محیط لیگاند یون Ce^{+3} وابسته است. با توجه به نوع برانگیختگی نمونه‌های مختلف، لومینسانس تعریف می‌شود به عنوان مثال فوتولومینسانس به گسیلی بعد از برانگیختگی بوسیله ی تابش الکترومغناطیسی گفته می‌شود، الکترو لومینسانس ترکیب شدن الکترون‌ها و حفره‌ها تحت اثر میدان

¹ Ligand

² Phosphorescence

الکتریکی می‌باشد، لومینسانس شیمیایی^۱ تولید بدون حرارت^۲ نور بوسیله‌ی واکنش‌های شیمیایی است و تریبولومینسانس^۳ گسیل مشاهده شده بوسیله‌ی اعمال تنش‌های مکانیکی به بلور و یا شکستن آن می‌باشد. اگرچه فوتولومینسانس برای یون‌های لانتانید می‌تواند فرآیند موثری باشد اما در لانتانیدها به دلیل اینکه ضریب جذب مولی (ϵ) اغلب گذارها در طیف جذب یون‌های لانتانید سه ظرفیتی کوچکتر از $10 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ می‌باشد، تنها مقدار محدودی از تابش بوسیله‌ی برانگیختگی مستقیم در سطوح $4f$ جذب می‌کنند. شدت لومینسانس نه تنها به محصول کوانتومی بلکه به میزان جذب نور نیز وابسته است، جذب ضعیف نور باعث لومینسانس ضعیف می‌شود. مسئله‌ی جذب ضعیف نور می‌تواند به وسیله‌ی اثر آنتن یا حساس‌سازی بر طرف گردد. وایزمن^۴ کشف کرد که لومینسانس مرکز فلزی^۵ با شدت بالا بوسیله‌ی کمپلکس لانتانیدها با لیگاندهای آلی می‌تواند بدست آید، به دلیل نوارهای جذب با شدت بالای کروموفور^۶های آلی، نور بسیار بیشتری بوسیله‌ی لیگاندهای آلی در مقایسه با حالتی که یون لانتانید به تنهای مورد استفاده قرار می‌گیرد، جذب می‌شود. پس از آن انرژی برانگیختگی از لیگاندهای آلی به یون لانتانید توسط انتقال دهنده‌ی انرژی درون مولکولی^۷ انتقال می‌یابد [۷۷].

رایج ترین مکانیسم انتقال انرژی از لیگاندهای آلی به یون لانتانید بوسیله‌ی کراسبی^۸ و وان^۹ شکل ۴-۲ ارائه شد [۷۸]. با تابش فرابنفش، لیگاندهای آلی کمپلکس لانتانید به اولین تراز یکتایی برانگیخته

¹ Chemiluminescence

² Nonthermal

³ Triboluminescence

⁴ Weissman

⁵ Metal-centered luminescence

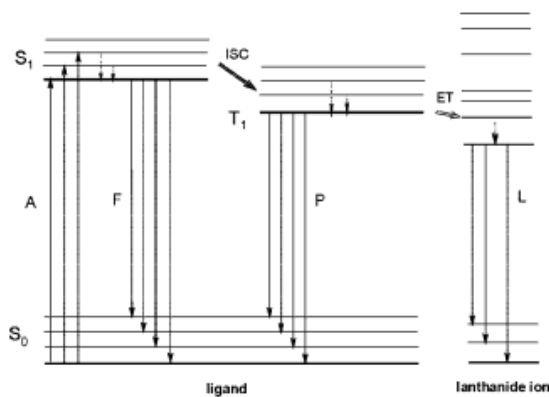
⁶ Chromophore

⁷ Intramolecular

⁸ Crosby

⁹ Whan

گذار می‌کنند ($S_1 \leftarrow S_0$). حالت یکتایی برانگیخته می‌تواند بوسیله‌ی تابش کردن به حالت پایه برگردد ($S_1 \rightarrow S_0$) و یا اینکه از طریق عبور درون سیستمی غیرتابشی از حالت یکتایی S_1 به حالت سه تایی T_1 رود.



شکل ۲-۴ نمایش فرآیند فوتوفیزیکی در کمپلکس‌های لانتانید (III). علائم اختصاری زیر عبارت‌اند از A = جذب، F = فلورسانس، P = فسفرسانس، لومینسانس مرکز لانتانید، ISC = عبور درون سیستمی، ET ، انتقال انرژی، S = یکتایی، T = سه تایی. خطوط عمودی نشان دهنده‌ی گذارهای تابشی و نقطه چین‌های عمودی گذارهای غیرتابشی را نشان می‌دهند.

حالت سه تایی T_1 می‌تواند با گذار اسپین – ممنوع^۱ به حالت پایه S_0 برود ($T_1 \rightarrow S_0$). این اثر موجب فسفرسانس مولکولی می‌شود. ممکن است که کمپلکس دستخوش گذار از حالت سه تایی به حالت برانگیخته‌ی یون لانتانید شود. پس از این برانگیختگی غیرمستقیم بوسیله‌ی انتقال انرژی، یون لانتانید ممکن است دستخوش گذار تابشی به حالت پایین‌تر^۲، با مشخصه‌ی لومینسانس خطی شکل شود و یا اینکه بوسیله‌ی فرآیند غیرتابشی غیرفعال گردد. مطابق این مدل دلیل اصلی غیرفعال شدن بدون تابش یون لانتانید جفت شدن ارتعاشی^۲ با لیگاند و مولکول‌های حلال می‌باشد. اگرچه کلینرمن^۳ یک مکانیسم انتقال انرژی مستقیم از حالت یکتایی برانگیخته‌ی S_1 به سطوح انرژی یون لانتانید ارائه کرد

¹ Spin-forbidden

² Vibronic

³ Kleinerman

اما در حال حاضر این مکانیسم از اهمیت بالایی برخوردار نیست [۷۹]. به علاوه این فرایند در اغلب موارد به دلیل طول عمر پایین حالت برانگیخته‌ی یکتایی، کارآمد نمی‌باشد. برانگیخته شدن یون لانتانید با حالت تکتایی برای Tb^{+3} [۸۰] و Eu^{+3} [۸۱] به خوبی شناخته شده است. لومینسانس بوسیله‌ی یون‌های لانتانیدی تنها از یک سری سطوح خاص امکان پذیر است که این سطوح، سطوح تشدید^۱ نامیده می‌شوند. اگر یون لانتانیدی به یک تراز غیر ساطع کننده^۲ برانگیخته شود، اگر این برانگیختگی مستقیم و بوسیله‌ی برانگیختگی در سطوح ۴f باشد و یا اینکه بصورت غیرمستقیم با انتقال انرژی باشد، تا زمانی که تراز تشدید بدست آید انرژی برانگیختگی بوسیله‌ی فرآیندی غیر تابشی پراکنده^۳ می‌شود. گسیل خطی شکل تنها در صورتی قابل مشاهده است که غیر فعال شدن غیرتابشی، فلورسانس مولکولی و همچنین فسفرسانس بتوانند کمینه شوند. برای گسترش^۴ تراز تشدید در یون لانتانید باید پایین‌ترین حالت سه‌تایی، انرژی مساوی و یا بالاتر از تراز تشدید یون لانتانید داشته باشند. وقتی که تراز انرژی لیگاندهای آلی پایین‌تر از تراز تشدید یون لانتانید باشد، فلورسانس مولکولی یا فسفرسانس لیگاند مشاهده می‌شود و یا اینکه هیچ نور گسیلی مشاهده نمی‌شود. لومینسانس مشاهده شده از یک کمپلکس لانتانید تابعی از پایین‌ترین تراز سه‌تایی نسبت به تراز تشدید لانتانید می‌باشد. چون مکان تراز سه‌تایی وابسته به نوع لیگاند می‌باشد، با تغییر لیگاند می‌توان شدت لومینسانس را برای یون لانتانید مورد نظر کنترل کرد. مکان تراز سه‌تایی همچنین به دما نیز وابسته می‌باشد. در اغلب موارد برای مشاهده‌ی فسفرسانس نیاز به دماهای بسیار پایین^۵ می‌باشد زیرا حالت سه‌تایی بوسیله‌ی یک فرآیند غیرتابشی، غیر فعال می‌شود. سطوح سه‌تایی همواره در انرژی پایین‌تر از سطوح

¹ Resonance level

² Nonemitting

³ Dissipate

⁴ Populate

⁵ Cryogenic

تکتایی قرار می‌گیرند. اگرچه انتقال انرژی به یون لانتانید از طریق پایین‌ترین تراز سه تایی T_1 اتفاق می‌افتد ولی در بعضی از موارد در فسفرسانس ممکن از سطوح بالاتر مانند T_2 نیز اتفاق افتد. بازدهی انتقال انرژی، متناسب با همپوشانی بین طیف فسفرسانس لیگاند و طیف جذب یون لانتانید می‌باشد. با افزایش انرژی حالت سه‌تایی، همپوشانی کاهش می‌یابد. انطباق بین انرژی حالت سه‌تایی و انرژی دریافتی تراز $4f$ یون لانتانید، می‌تواند باعث برگشت انرژی از یون لانتانید به حالت سه‌تایی شود به همین دلیل این انطباق خوش‌آیند نمی‌باشد.

یکی از راه‌های دیگر حساس کردن لومینسانس لانتانید بوسیله‌ی حالت‌های انتقال بار^۱ می‌باشد [۸۳، ۸۲]. این روش مخصوص لانتانیدهایی سه ظرفیتی می‌باشد که می‌توانند به آسانی به حالت دو ظرفیتی کاهیده شوند مانند Eu^{+3} و Yb^{+3} که نور توسط انتقال بار شدید لیگاند به فلز (حالت $LMCT^2$) می‌تواند جذب شود و از طریق آن انرژی برانگیختگی می‌تواند به سطوح $4f$ یون لانتانید انتقال یابد. این فرآیند تنها در حالتی به خوبی عمل می‌کند که انرژی حالت‌های $LMCT$ به اندازه‌ی کافی بزرگ باشد.

بازده کوانتومی لومینسانس (Φ) یک پارامتر مهم در محاسبه‌ی بازدهی فرآیند گسیل در مواد لومینسانس می‌باشد. بازدهی کوانتومی به صورت تعداد فوتون‌های ساطع شده بر تعداد فوتون‌های جذب شده در واحد زمان تعریف می‌شود [۸۴]:

$$\Phi = \frac{\text{تعداد فوتون های جذب شده}}{\text{تعداد فوتون های ساطع شده}} \quad (1-2)$$

برای کمپلکس‌های لانتانید لومینسانس، بازده کوانتومی نهایی (Φ_{tot}) بوسیله‌ی بازدهی حساسیت یا انتقال انرژی (η_{sens}) و بازده کوانتومی ذاتی لانتانید لومینسانس (Φ_{Ln}) به صورت زیر بدست می‌آید [۸۵]:

¹ Charge-transfer states

² Ligand-to-metal charge transfer

$$\varphi_{\text{tot}} = \eta_{\text{sens}} \varphi_{\text{Ln}} \quad (2-2)$$

همانطور که گفته شد φ_{Ln} بازده کوانتومی ذاتی می باشد و بوسیله ی برانگیختگی مستقیم سطوح 4f یون Ln^{+3} بدست می آید. بازده کوانتومی ذاتی به صورت زیر با نسبت ثابت های غیرفعال شدن تابشی (k_r) و غیرفعال شدن غیر تابشی (k_{nr}) مرتبط می شود:

$$\varphi_{\text{tot}} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (3-2)$$

فاکتور k_r مستقل از دما می باشد. فرآیندهای غیرتابشی بر روی طول عمر لومینسانس مشاهده شده¹ (τ_{obs}) تاثیر می گذارند اما بر روی طول عمر تابشی ($\tau_R = 1/k_r$) تاثیری نمی گذارد. طول عمر تابشی، طول عمر یک حالت برانگیخته در غیاب گذارهای غیرتابشی می باشد. در بعضی موارد از طول عمر طبیعی به جای اصطلاح طول عمر تابشی استفاده می شود. بازده کوانتومی ذاتی با استفاده از روش زیر نیز می تواند بدست آید:

$$\varphi_{\text{Ln}} = \frac{\tau_{\text{obs}}}{\tau_{\text{rad}}} \quad (4-2)$$

۲-۵- یون های خاکی نادر به عنوان عنصرهای فعال

یون های سه ظرفیتی خاکی نادر به دلیل ویژگی های منحصر به فرد اپتیکی شان به خوبی شناخته شده اند. این ویژگی های منحصر به فرد به دلیل محافظت شدن پوسته ی نیمه پر 4f بوسیله ی پوسته های کاملاً پر 5s و 5p که در اطراف آن قرار دارند، می باشد. سطح های انرژی در پوسته ی 4f دارای پارتهای یکسان می باشند بنابراین انتقال های دوقطبی ممنوع هستند. در حالت جامد ترکیب با

¹ Observed luminescence lifetime

تابع موجی با پاریمته‌ی فرد امکان انتقال اندکی را فراهم می‌کند [۸۶]. بنابراین احتمال جذب و تابش کوچک می‌باشد و طول عمر تابش می‌تواند طولانی (میلی ثانیه) باشد. میدان الکتریکی اطراف یون، سطح‌های تبهگن $4f$ را از بین می‌برد در واقع با اثر استارک ترازهای انرژی شکافته می‌شوند. البته میزان شکافتن ترازها به دلیل محافظت شدن این پوسته با پوسته‌های خارجی ناچیز می‌باشد که در نتیجه خطوط تابش نسبتاً باریک می‌باشند و طول موج تقریباً مستقل از جنس مواد میزبان می‌باشد [۸۷].

برای تعیین سطوح انرژی پوسته‌ی $4f$ از نماد گذاری راسل - ساندرز $^{2S+1}L_J$ استفاده می‌شود که در آن S تکانه اسپین ذاتی کل، L تکانه‌ی زاویه‌ای مداری کل و J تکانه زاویه‌ای کل می‌باشد. ۱۴ عنصر خاکی نادر موجود می‌باشد که همگی آنها تعداد الکترون متفاوتی در پوسته‌ی $4f$ که کاملاً پر نیست، دارند. بنابراین هر عنصر خاکی کمیاب دارای سطح انرژی منحصر به فرد خود می‌باشد و در نتیجه‌ی آن هر عنصر خطوط تابش ویژه‌ی خود را دارد. دو یون خاکی کمیاب اربیم (Ee) و نودیمیوم (Nd) به ترتیب در طول موج های $1/53$ میکرومتر و $1/34$ میکرومتر انتقال دارند، طول موج‌های استاندارد که در مخابرات نوری مورد استفاده قرار می‌گیرد.

میدان‌های الکتریکی دو اثر عمده بر روی سطوح انرژی یون‌های خاکی کمیاب دارند:

(۱) تبهگنی $(2j+1) L_J^S$ ترازها، به تعداد سطح‌های استارک شکسته می‌شود. به دلیل محافظت شدن الکترون‌های تراز $4f$ بوسیله‌ی لایه‌های $5s^2 5p^6$ ، این جابجایی بسیار کوچک می‌باشد.

(۲) میدان‌های بلور، تقارن قرینه‌ای یون‌های اطراف را می‌شکند و این کار به دو قطبی‌های الکتریکی اجازه‌ی انتقال بین سطح‌های استارک در ترازهای مختلف را می‌دهد. به دلیل طبیعت ضعیف اندرکنش الکترون‌های $4f$ با میدان بلور، توان نوسان این انتقال‌ها بسیار کوچک می‌باشد.

¹ Russel - saunders

۲-۶- مواد میزبان

همانطور که قبلاً نیز ذکر شد مواد میزبان تأثیری بر روی مکان سطوح انرژی یون‌های عناصر خاکی ندارد. بنابراین هر ماده‌ای که در طول موج جذب و تابش لانتانیدها، جذب کمی داشته باشد می‌تواند مورد استفاده قرار بگیرد. در این رابطه مواد مختلفی مانند دی اکسید سیلیکون خالص، سیلیکات، شیشه‌های فسفات، LiNbO_3 و Al_2O_3 مورد بررسی قرار گرفتند.

۲-۷- لومینسانس کاتیون‌های لانتانید

کاتیون‌های لانتانید سه ظرفیتی دارای ویژگی‌های متعدد تابناکی می‌باشند که با کامل کردن و یا جایگزین کردن فلورسانس‌های آلی و نقطه‌های کوانتومی برای کاربردهای اپتیکی و تشخیص پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. به خصوص نوارهای انتشار تیز که طول موج آنها از شرایط آزمایشگاه تأثیر نمی‌پذیرد و طول عمر تابناکی بالایی دارند، جمع این ویژگی‌ها با یکدیگر به طیف زودگذر^۱ لانتانیدها اجازه می‌دهد که سیگنال تابش از فلورسانس خودبخودی^۲ تمیز داده شود بنابراین نسبت سیگنال به پارازیت^۳ و حساسیت آشکار شدن بیشینه می‌شود. عدم همپوشانی تابش نوارهای تیز یک ویژگی منحصر به فرد برای ادامه آزمایش‌های متعدد می‌باشد [۸۸]. حساسیت تابش به میزان نسبت سیگنال به پارازیت وابسته است. تعداد فوتونی که توسط یک گونه‌ی تابنده‌ی مشخص تابیده می‌شود، یک پرامتر بحرانی می‌باشد که به ۴ پرامتر مستقل وابسته است: (۱) جذب کلی کمپلکس، (۲) تعداد کاتیون لانتانید حاضر در کمپلکس، (۳) میزان کارآمدی حساس کننده در انتقال انرژی به لانتانیدها و (۴) محافظت لانتانیدها در مقابل بی‌اثرسازهای^۴ غیر تابشی. همانطور که قبلاً نیز ذکر شد

¹ Temporal

² Autofluorescence

³ Noise

⁴ Deactivations

محدودیت نوعی کمپلکس‌های لانتانید، باعث کوچک بودن مقدار بازده کوانتومی می‌باشد که به عوامل ۳ و ۴ وابسته است. این محدودیت به ویژه برای کمپلکس‌های تابش کننده در محدوده‌ی مادون قرمز نزدیک از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. زیرا گاف انرژی کوچک‌تر بین حالت پایه و برانگیخته باعث افزایش احتمال بی اثرسازی‌های غیرتابشی می‌شود. به منظور غلبه بر این محدودیت با استفاده از بهبود پارامترهای یک و دو سعی بر افزایش تعداد فوتون تابش شده کرده‌اند. این هدف با تشکیل انواع پلی متالیک (چندین تابش کننده‌ی لانتانید) با ضریب تخریب^۱ بالا بدست آمد [۸۹].

۲-۷-۱- استراتژی برای بکارگیری کاتیون‌های لانتانیدی

کاتیون‌های لانتانید تابنده باید بوسیله‌ی یک آنتن (گیرنده) مناسب حساس شوند. از آنجایی که طبق قانون لاپروت^۲ انتقال $f \rightarrow f$ ممنوع می باشد [۹۰]. کاتیون‌های آزاد لانتانید نمی‌تواند مستقیماً با بازدهی قابل قبولی برانگیخته شوند. این محدودیت با قرار دادن کاتیون لانتانید در نزدیکی یک حساس کننده‌ی مناسب که قادر به جذب بیشترین مقدار ممکن نور در ناحیه‌ی مرئی/ماورای بنفش باشد و در نتیجه‌ی آن مقدار مناسبی انرژی به کاتون‌های لانتانید برسد، می تواند بر طرف گردد (اثر آنتن) [۹۱].

۲-۸- لانتانیدهای آلایش شده در نیمرساناها

آلایش کردن مواد با اضافه کردن اتم‌های خارجی یا ناخالصی‌هایی که به صورت عمدی اضافه می‌شوند، صورت می‌پذیرد. منظور از آلایش بهبود دادن خواص فیزیکی مواد می‌باشد. در تکنولوژی‌های نیمرسانای حاضر مشارکت ناخالصی‌ها یا نقوص در شبکه نیمرسانا به صورت اصلی به معنی کنترل رسانایی الکتریکی، اپتیکی، تابندگی، مغناطیسی و خواص فیزیکی دیگر می‌باشد. آلایش لانتانیدها در مواد نیمرسانا برای تشخیص و تولید ساطع کننده‌های نور روش مناسبی است، تابندگی آنها از گذارهای الکترون اربیتال درونی $4f$ تابشی لانتانیدهای 3^+ آلایش شده در این نیمرساناها ناشی می‌شود. از این رو

¹ Extinction

² Laporte

تلاش‌هایی برای ساخت دستگاه‌های ساطع کننده نور با استفاده از میزبان‌های متفاوت و آلایش لانتانیدها انجام شده است. از آنجاییکه در ابتدا، تنها نیم‌رساناهایی با گاف نواری کوچک در مقادیر و خلوص کافی وجود داشتند، توجه محققان به تولید دستگاه‌های ساطع کننده نور فروسرخ جلب شد که برپایه گذار الکترون ۴f درونی بین اولین حالت برانگیخته و حالت پایه Er^{3+} بود [۹۳، ۹۲]. در حقیقت، در ابتدا مطالعات بر روی نیم‌رساناهای آلایش شده با Er^{3+} موضوع اصلی بسیاری از مقالات علمی بوده است. گرچه، به طور کلی، سیلیکون آلایش شده با Er^{3+} به دلیل خاموشی گرمایی لومینسانس^۱ نامید کننده بود [۹۴]. ولی محققان دریافتند که بازده کوانتومی این دستگاه‌ها قابل توجه است و نشان دهنده این است که تحقیق در این زمینه بسترهای تازه‌ای ایجاد می‌کند. اوایل دهه ۹۰، نیم‌رساناهای جدید با گاف‌های نواری بزرگتر برای گام بعدی در تولید و ساخت ساطع کننده‌های نور مرئی آلایش شده با لانتانیدها بکار گرفته شدند. ماده ایده‌آل در نیم‌رسانای گاف نواری مستقیم گالیم ناتراید (GaN) کشف شد. گالیم ناتراید آلایش شده با لانتانیدها توانایی تابندگی نور از محدوده فروسرخ تا آبی طیف الکترومغناطیسی را نشان می‌دهد (برای مثال $[\text{GaN}:\text{Er}^{3+}]$ ، $[\text{GaN}:\text{Pr}^{3+}]$ ، $[\text{GaN}:\text{Dy}^{3+}]$ [۹۷]). بعلاوه مزیت نیم‌رساناهای با گاف نواری بزرگ در این است که بر خاموشی گرمایی غلبه می‌کنند. از آنجاییکه گاف نواری GaN نسبت به سطوح انرژی برخی لانتانیدهای سه بار مثبت کوچک می‌باشد، این لایه توسط نیم‌رسانا با گاف نواری بسیار بزرگتر آلومینیوم ناتراید AlN (برای مثال $\text{AlN}:\text{Eu}^{3+}$) [۹۸] و برن ناتراید (BN) (برای مثال $[\text{BN}:\text{Eu}^{3+}]$) همراهی می‌شود.

هدف اصلی در استفاده از نیم‌رساناهای همراه با لانتانیدها ساخت و تولید منتشرکننده‌های نور و لیزر-های حالت جامد است. کشف ماتریس‌های میزبان مناسب حاصل سالها مطالعه خواص فیزیکی و مکانیزم‌های گسیل نور لانتانیدها در این میزبانان است. این فرآیند برای یک یون خاص در یک میزبان

¹ Thermal quenching of the luminescence

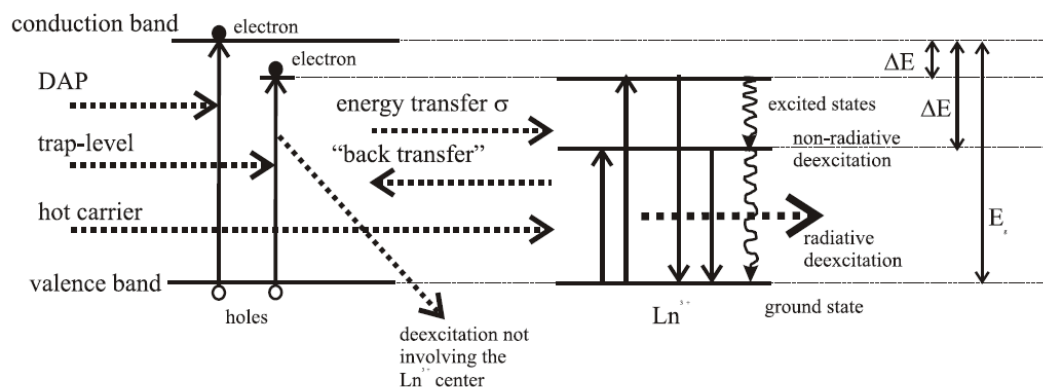
خاص مانند Si:Er^{3+} ممکن است سالها به طول بیانجامد. فرایند یک گسیلنده نور موثر، با تولید حاملین انرژی، انتقال موثر انرژی از این حاملین به یون‌های لانتانید و بازترکیب الکترون تابشی یون-های آلائیده برانگیخته قابل درک است.

۲-۸-۱- برانگیزش

در طول سالیان، مکانیزم‌های برانگیزش متفاوتی برای ناخالصی‌های لانتانید در نیمرساناها ارائه شده و به صورت آزمایشگاهی بررسی شده است. این مکانیزم‌ها به سه دسته متفاوت تقسیم‌بندی می‌شوند. اولی شامل انتقال انرژی از اکسایتون‌ها به سیستم الکترون $4f$ می‌شود، که مکانیزم اصلی در فوتولومینسانس و در برخی موارد کاتودولومینسانس و الکتrolومینسانس در موارد بایاس مستقیم است [۱۰۰]. دومین دسته بندی، جایی است که برانگیزش مرکز لانتانید به دلیل پخش غیر کشسان الکترون‌ها در سیستم الکترون $4f$ انجام می‌شود و معمولاً در الکتrolومینسانس در بایاس‌های معکوس و در برخی موارد کاتودولومینسانس نیز دیده می‌شود [۱۰۱]. سرانجام، سومین مورد برانگیختگی مستقیم با فوتون‌هاست. فرایندهای برانگیزش شامل اکسایتون‌ها می‌تواند بیشتر معرفی شود. انرژی از جفت‌های پذیرنده-دهنده به مراکز لانتانید انتقال می‌یابد. در این حالت اکسایتون‌های آزاد و مقید در میزبان توسط مرکز لانتانید به دام می‌افتد، بنابراین انرژی آنها به سیستم الکترون $4f$ انتقال می‌یابد. این فرایند، بعنوان نقص بازترکیب اگر^۱ شناخته می‌شود که یک اکسایتون مقید به یک یون، تقارن فضایی و چرخشی را بهم زده و قوانین انتخابی گذار را کاهش می‌دهد [۱۰۲]. یک یون لانتانید سطحی جدید در گاف نواری میزبان ایجاد می‌کند. این سطح که دام لانتانید نام دارد مانند یک دام برای پیوند حامل‌ها یا الکترون‌ها و یا حفره‌ها عمل می‌کند. این کمپلکس باردار ممکن است در بازگشت یک حامل با بار مخالف را جذب کند، بنابراین یک اکسایتون مقید را تشکیل دهد. انتقال انرژی از این اکسایتون مقید به سیستم الکترون $4f$ در یک حالت مشابه آنچه برای فرایند نقص بازترکیب اگر توضیح داده شد، منجر به برانگیزش می‌شود [۱۰۳]. شکل ۲-۵ مکانیزم‌های برانگیزش Ln^{3+} در نیمرساناها را نشان

¹ Auger

می‌دهد. برانگیزش سیستم الکترون $4f$ توسط انتقال انرژی از اکسایتون‌های جفت الکترون-حفره کامل شده است، انتقال انرژی شامل دام‌های لانتانید یا پخش غیرکشسان حامل‌ها می‌باشد.



شکل ۵-۲ مکانیزم‌های برانگیزش Ln^{3+} در نیمرساناها [۱۰۱]

۲-۸-۲ مشخصه‌یابی لانتانیدهای آلایش شده در نیمرساناها

مشخصه‌یابی لانتانیدهای آلایش شده در نیمرساناها به تعیین خواص و تاثیرات اپتیکی، ارتعاشی، مغناطیسی، الکترونیکی ناخالصی‌های معرفی شده برمی‌گردد. خواص اپتیکی بررسی گذارهای داخلی اتم‌های ناخالصی و همچنین تابندگی آنها به دلیل نقص‌ها را بطور کامل پوشش می‌دهد. در مورد تعیین گاف نواری اپتیکی مواد نیمرسانا، روش مشخصه‌یابی اپتیکی جالب، استفاده از طیف‌سنجی جذبی است که می‌تواند برای میزبان‌های شفاف اپتیکی شامل مقدار کافی از یون‌ها به کاربرده شود. چنانچه تعداد یون‌ها کمتر از محدوده آشکارسازی این روش باشد- موقعیتی که معمولاً در نیمرساناهای یون کاشته پیش می‌آید- دیگر روش‌ها مثل فوتولومینسانس (PL)، کاتودولومینسانس (CL) و الکتروولومینسانس (EL) مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۰۴]. سوالات در مورد تقارن یون‌ها ممکن است بوسیله طیف تابندگی پاسخ داده شود و نشان می‌دهد که تعداد کافی‌ای از گذارهای یونی

آشکارسازی شده‌اند. چنانچه این روش اپتیکی مستقیم کاربردی نباشد، تقارن ممکن است از طیف‌سنجی رزونانس پارامغناطیس الکترون (EPR^1) و یا طیف‌سنجی زیمنان^۲ به دست آید [۱۰۵].

۲-۸-۳- خواص تابندگی لانتانیدهای سه بار مثبت

بسیار پیش‌تر از بکارگیری نیم‌رساناهای آلایش شده با لانتانیدها به‌عنوان گسیلنده‌های نور، تابندگی درونی $4f$ لانتانیدها مورد توجه محققان قرار گرفته بود. این تابندگی ناشی از گذارهای الکترون تابشی درون اربیتال $4f$ می‌باشد. بعداً کشف شد که منشا این تابندگی، براساس گذارهای الکترون تابشی در تراز $4f$ ، جز خواص دو قطبی الکتریکی است. در تضاد با پیش‌بینی الکترودینامیک، که خواستار تغییر پاریته بین حالت اولیه و پایانی سیستم الکترون در مورد تابش دو قطبی الکتریکی و پتانسیل تقارن کروی است. این پیش‌نیاز به‌عنوان قانون لاپرت شناخته می‌شود. در ابتدا، هیچ توضیحی برای این راز وجود نداشت. سپس، در اوایل ۱۹۶۰، دو محقق، جود^۳ و افلت^۴ به طور مستقل راه‌حل را پیدا کردند. ترکیب حالت‌های مخالف پاریته در میدان بلور و دو قطبی الکتریکی اجازه گذارهای تابشی را در اربیتال $4f$ می‌دهد. از زمان پیدایش تئوری تابش دوقطبی الکتریکی القایی، تلاش‌های زیادی برای گسترش یک تئوری قدرتمند بر پایه اطلاعات اسپکتروسکوپی عددی بوجود آمد. این تئوری محاسبه ترازهای انرژی و احتمالات گذار را ممکن ساخت. این پیشرفت تداوم داشته و اساساً به دلیل خواص تابندگی لانتانیدهای سه بار مثبت همواره مورد بررسی است. جالب‌ترین ویژگی طیف لانتانید خطوط تابندگی بسیار تیز آنها است که شبیه طیف یون‌های آزاد هستند که به دلیل محافظت الکترون‌های لایه $4f$ توسط لایه‌های بیرونی $5s$ و $5p$ از احاطه میدان‌های بلور محیطی می‌باشد. پس با تضعیف اثر استارک پهنای خطوط نشر معمولاً کمتر گسترده می‌شوند.

¹ Electron paramagnetic resonance

² Zeemann spectroscopy

³ B.R. Judd

⁴ S. Ofelt

۲-۹- اکسید روی آلایش شده با لانتانیدها

اکسیدروی با توجه به گاف پهن و نقص‌های موجود در آن دارای خواص تابندگی در محدوده مرئی است. قابلیت آلایش این نیم‌رسانا و ایجاد نقص‌های غیر ذاتی برای تولید سه رنگ اصلی آبی، سبز و قرمز و در کنار آن تولید رنگ سفید، کارایی آن را در صنایع اپتوالکترونیک همچون نمایشگرهای گسیل میدانی (FEDs)^۱، پنل‌های نمایشگر پلاسما (PDPs)^۲ یا نمایشگرهای الکترو لومینسانس، افزایش داده است. با توجه به نشر تیز لانتانیدها به علت تضعیف اثر استارک (با توجه به استتار لایه ۴f توسط لایه‌های بیرونی) و در نتیجه کاهش پهنای نوار در گذارهای ۴f-۴f، آلایش این عناصر در اکسیدروی می‌تواند تولید رنگ‌های اصلی را با شدت زیاد و پهنای کم در برداشته باشد. با توجه به پارите یکسان ترازهای ۴f عناصر لانتانیدی بر خلاف نشر تیز، شدت کمی دارند. استراتژی اصلی استفاده از اکسیدروی به عنوان نیم‌رسانای میزبان دریافت بیشترین انرژی در ناحیه فرابنفش و انتقال موثر انرژی به یون‌های لانتانیدی می‌باشد. در میان لانتانیدها، یون‌های یوروپیم Eu^{3+} کاندیدای خوبی برای گسیل قرمز در ۶۲۰-۶۱۰ نانومتر است. یون‌های تربیوم Tb^{3+} نیز مراکز لومینسانس مناسب برای گسیل سبز هستند، در حالیکه دیسپروسیوم Dy^{3+} می‌تواند برای نشر در محدوده طول موج آبی بکار گرفته شود.

۲-۱۰- مکانیزم‌های لومینسانس در لانتانیدها

مواد درخشان، که فسفرها نیز نامیده می‌شوند، بیشتر مواد غیرآلی جامد هستند، شامل یک شبکه میزبان، که معمولاً با ناخالصی‌هایی آلاینده می‌شوند. غلظت‌های ناخالصی به طور کلی کم است، به این دلیل که در غلظت‌های بالاتر بازده فرآیند لومینسانس را معمولاً کاهش می‌دهد. جذب انرژی، برای

¹ Field emission displays

² Plasma displays panels

برانگیختن لومینسانس، معمولاً توسط شبکه میزبان اتفاق می‌افتد. در حالی که در بیشتر موارد گسیل از طریق یون‌های ناخالصی اتفاق می‌افتد و زمانیکه گسیل موردنظر را تولید می‌کنند، یون‌های فعال‌ساز نامیده می‌شوند. وقتی یون‌های فعال‌ساز جذب ضعیفی را نشان می‌دهند، نوع دومی از ناخالصی‌ها (حساس کننده)^۱ می‌توانند اضافه شوند، که انرژی را جذب کرده و به فعال‌سازها انتقال دهند. این فرآیند شامل انتقال انرژی در مواد لومینسانس می‌شود. رنگ گسیلی نیز می‌تواند توسط انتخاب یون آلاینده مناسب، بدون تغییر شبکه میزبان که یون‌های ناخالصی در آن قرار دارند، تنظیم شود. از طرفی، مقدار کمی از یون‌های فعال‌ساز طیف گسیل را با گسیل در موقعیت‌های طیفی که به سختی از محیط شیمیایی خود تاثیر می‌گیرند، نشان می‌دهند.

۲-۱۰-۱- مراکز لومینسانس

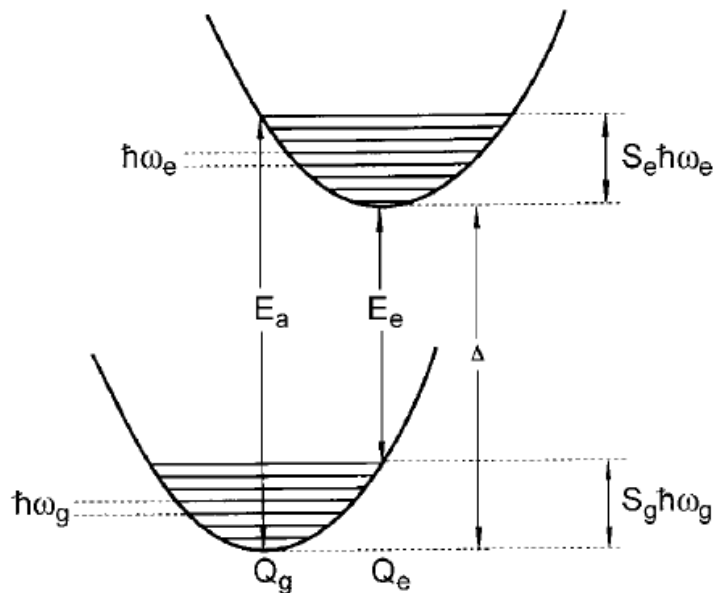
در مورد مراکز لومینسانس، گسیل بر روی مراکز نوری تولید می‌شود، در تضاد با گسیلی که نتیجه گذارهای نوری بین حالت‌های نواری شبکه میزبان یا گذار بین دو مرکز است. این مرکز نوری می‌تواند یک یون یا یک کمپلکس یون مولکولی باشد.

مشخصه لومینسانس شامل نواری گسیل نسبتاً تیز (پهنای طیفی چند نانومتر)، و هم چنین نواری پهن می‌شود، که می‌تواند پهنایی تا ۵۰ نانومتر در قسمت مرئی طیف داشته باشد. نواری گسیل پهن زمانی دیده می‌شوند که مولفه پیوند شیمیایی در حالت پایه و برانگیخته به طور قابل توجهی تفاوت داشته باشند. با یک تغییر در فاصله تعادلی بین یون گسیلنده و محیط شیمیایی آن و معمولاً توسط دیاگرام پیوند قله‌بندی توضیح داده می‌شود (شکل ۲-۶).

در این دیاگرام، Q_g و Q_e فواصل لیگاند-فلز در حالات برانگیخته و پایه را به ترتیب نشان می‌دهند. در انرژی‌های E_a و E_e نواری گسیل و جذب به ترتیب بیشترین شدت خود را دارند. Δ انرژی خط به اصطلاح فونون صفر است. این گذارها شامل حالت‌های پایه و برانگیخته می‌شود، و هیچ حالت فونون

¹ Sensitizers

برانگیخته دیگری در آن دخالت نمی‌کند. فرکانس‌های فونون در حالت برانگیخته و پایه به ترتیب با $\hbar\omega_e$ و $\hbar\omega_g$ نشان داده می‌شوند. انرژی‌های آسودگی^۱ در حالت‌های پایه و برانگیخته به عنوان محصولی از انرژی فونون معرفی می‌شود و فاکتور Huang-Rhys نامیده می‌شود. فاکتورهای Huang-Rhys در حالت پایه و برانگیخته S_g و S_e (اعداد خالص) تعداد دقیق فونون‌ها که به ترتیب در فرآیند گسیل و برانگیزش شرکت می‌کنند را نشان می‌دهد. در تقریب هارمونیک، منحنی نوار سهمی‌وار (که توسط نیروی پیوند مشخص می‌شود)، فرکانس‌های فونون و فاکتورهای Huang-Rhys در حالت پایه و برانگیخته یکسان هستند.



شکل ۶-۲ دیاگرام مختصات قله‌بندی

نوارهای پهن برای بسیاری از گذارهای اپتیکی در اربیتال d نیمه پر از گذار یون‌های فلزی (گذارهای $d \rightarrow d$)، و همچنین برای گذارهای بین اربیتال 5d و 4f یون‌های قلیایی خاکی (گذارهای $d \rightarrow f$) و برای

¹ Relaxation

گسیل برروی یون‌های s^2 (این یون‌ها یک "جفت تک" از الکترون‌های s هستند)، مانند Pb^{2+} ، Tl^+ ، یا Sb^{3+} دیده شده‌اند. نوارهای گسیل نیز مشخصه گذارهای اپتیکی بین حالات الکترونی با پیوند شیمیایی (تقریباً) یکسان برای حالت برانگیخته و پایه، و برای دلیل مشابه هم چنین گذارهای اپتیکی بین حالات الکترونی که به سختی در پیوند شیمیایی شرکت دارد، است (برای مثال، گذار $f \rightarrow f$ یون-های قلیایی خاکی).

در مورد فرآیند اپتیکی شامل حالات الکترونی که در پیوند شیمیایی شرکت می‌کنند، اساس پیوند (کووالانس، یونی) و تقارن سایتی که یون تابش کننده در آن شرکت می‌کند، نقش مهمی ایفا می‌کند. این به طور کلی توسط تئوری میدان لیگاند توضیح داده می‌شود.

۲-۱۰-۲ برانگیزش اپتیکی لومینسانس و انتقال انرژی

زمانیکه جذب UV یا حتی نور مرئی منجر به گسیل می‌شود، بحث برانگیزش اپتیکی لومینسانس مطرح می‌شود. این فرآیند برای مثال در لامپ‌های فلئورسانس و LED های تبدیل-فسفر اتفاق می‌افتد، که در آن فسفرها برای تغییر حداقل بخشی از طول موج تابش گسیل شده با LED استفاده می‌شوند. جذب اپتیکی روی ناخالصی‌هایی که بحث شده است (مراکز اپتیکی)، یون‌های فعال ساز یا یون-های حساس کننده می‌تواند اتفاق افتد. یون‌های حساس کننده زمانی استفاده می‌شود که جذب اپتیکی یون‌های فعال ساز برای استفاده در دستگاه‌های عملی بسیار ضعیف است (برای مثال، به این دلیل که گذار اپتیکی ممنوع است). در چنین موردی، انتقال انرژی از یون‌های حساس کننده به یون-های فعال ساز باید اتفاق افتد. جذب اپتیکی منجر به گسیل که توسط خود شبکه میزبان اتفاق می‌افتد (جذب نواری). در این مورد می‌توان به حساس سازی شبکه میزبان اشاره کرد. انتقال انرژی از حالات شبکه میزبان به یون‌های فعال ساز (در برخی موارد شامل حساس کننده‌ها) باید اتفاق افتد.

موقعیت طیفی خطوط گسیل به دلیل گذارهای بین حالات الکترونیک f با تغییر شبکه بلور تغییر نمی‌کند. گرچه، شدت گسیل نسبی چندین گذار اپتیکی ممکن به طور قابل توجه تغییر کند.

به طور کلی، در مواردی که یون قلیایی خاکی در یک سایت با تقارن معکوس شرکت می‌کند، قانون انتخاب $\Delta J=0,1$ است. در مواردی که $\Delta J=0$ ، هر گذاری به حالت دیگر با $J=0$ ممنوع است. در همچنین موردی، $|\Delta J|$ ضرورتاً +1 است. اینها تماماً گذارهای دوقطبی مغناطیسی است. در شبکه‌های بدون تقارن معکوس گسیل دوقطبی الکتریکی نیز وجود دارد. برای این گذارها، قانون انتخاب: $|\Delta J| \leq 6$ است. در اینجا نیز، برای حالات نهایی و اولیه با $J=0$ ، دیگر قانون‌های انتخاب عملی است. در چنین مواردی، برای گذارهای دوقطبی الکتریکی، $|\Delta J|=2,4,6$ است. مشاهده شده که وجود یک مرکز معکوس امکان تغییر طیف گسیل را به مقادیر کمتر فراهم می‌کند. برای Eu^{3+} با حالت برانگیخته 5D_0 ، گسیل می‌تواند از نارنجی (590 nm)، با تقارن معکوس، (گذار $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) به قرمز (610 nm)، بدون تقارن معکوس، گذار $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ گسترده شده است. به طور کلی، این اثرات توسط تئوری Judd-Ofelt توضیح داده شده است. به عنوان تابعی از این پارامتر تمام طیف‌های ممکن می‌تواند محاسبه شود. گرچه، کوپلینگ مستقیم به محیط شیمیایی وجود ندارد. گرچه، همچنین محاسباتی مفید است. جدا از توانایی محاسبات شدت‌های نسبی، این محاسبات می‌تواند برای محاسبات گذارهای اپتیکی نهایی نیز مورد استفاده می‌شود، به معنی برنده‌های کوآنتمی. برای Pr^{3+} ، به طور کلی یک بازده کوآنتمی 19/8% می‌تواند در ناحیه مرئی به دست می‌آید. محاسبات یکسان نشان می‌دهند که برای Tm^{3+} ، بدون برنده کوآنتمی^۱، تولید دو فوتون مرئی به دست می‌آید.

۲-۱۰-۳ تولید کوآنتومی لومینسانس و فرآیند خاموشی^۲

فرآیند کاهش انرژی پاسخی به این سوال است که چرا تمام فسفرها بازده کوآنتومی واحدی ندارند. زمانیکه بیش از یک منشا جذب اپتیکی در طول موجی که برانگیزش در آن اتفاق می‌افتد وجود دارد،

^۱ Quantum cutter

^۲ Quenching Processes

بازده کوانتومی کمتر از واحد است. چنانچه یون لومینسانس کننده و شبکه میزبان در طول موج برانگیختگی، جذب اپتیکی داشته و یا انتقال انرژی از شبکه میزبان به یون لومینسانس رخ دهد بازده کوانتومی کمتر از واحد است. چنانچه غلظت یون‌های تابش کننده زیاد باشد، انتقال انرژی به یون‌های لومینسانس اتفاق می‌افتد تا انرژی به مرکزی برسد که در آن یک گذار غیرتابشی اتفاق افتد. انتقال انرژی عامل حساس سازی است. گرچه شاید گسیل حساس ساز خاموش شود، در عوض گسیل یون‌های فعال ظاهر می‌شود.

۳. مروری بر روش‌ها و آنالیزهای بکار گرفته
شده برای سنتز نانوساختارهای اکسیدروی و
مشخصه‌یابی آنها

۳-۱- روش‌های مورد استفاده برای سنتز نانوساختارهای اکسیدروی

جهت رشد لایه‌های نازک و نانوساختارهای متنوع اکسیدروی تکنیک‌های مختلفی مانند لایه نشانی انباشت فیزیکی بخار (PVD)، لایه نشانی لیزر پالسی (PLD)، سل-ژل، هیدروترمال، کندوپاش (اسپاترینگ) و نهشت بخار شیمیایی^۱ استفاده شده است. از میان روش‌های ذکر شده، دو تکنیک نهشت بخار شیمیایی و هیدروترمال به جهت دستیابی به محصول با خلوص بالا، تنوع مورفولوژی و ساز و کار نسبتاً ساده و کم هزینه به طور ویژه در این پروژه بکار گرفته شده است.

۳-۱-۱- نهشت بخار شیمیایی

۳-۱-۱-۱- رشد به روش نهشت بخار شیمیایی

نهشت شیمیایی بخار (CVD) از فرآیندهای قدیمی ساخت لایه نازک به شمار می‌رود. اولین کاربردهای آن به تولید لامپ‌های رشته‌ای^۲ در سال ۱۸۸۰ بر می‌گردد که در آن از CVD برای افزایش استحکام رشته‌های کربنی با رسوب فلز استفاده شد. اما عصر کاربردهای نوین CVD با تولید نیمرساناها در دهه ۶۰ میلادی آغاز شد و با توسعه آن امروزه در نانو فناوری جایگاه خاصی یافته است. به طور کلی فرآیند رسوب شیمیایی بخار شامل روش‌هایی می‌شود که در آن جریانی از گاز شامل ترکیبات فرار موادی که می‌خواهیم پوشش دهیم وارد یک محفظه واکنش می‌شود. شرایط درون این محفظه به گونه‌ای کنترل می‌گردد که باعث انجام واکنش‌های شیمیایی در نزدیکی زیر لایه تا روی آن شده و پوشش مورد نظر بر روی سطح زیر لایه تشکیل گردد. گازهای اضافی حاصل از واکنش شیمیایی در طول فرآیند از سیستم خارج می‌شوند. واکنش‌ها به طور معمول در بازه دمایی ۳۰۰ تا ۲۰۰۰ درجه سانتیگراد و فشار ۱ Torr تا ۱ atm صورت می‌پذیرد.

رسوب شیمیایی بخار فرآیندی انعطاف پذیر و دارای پیچیدگی‌های کم است که با تغییرات مختصری در اصل فرآیند می‌توان هر شکلی را در هر اندازه‌ای پوشش داد. پوشش‌های حاصل ریزدانه، نفوذ

^۱ Chemical vapor deposition (CVD)

^۲ Incandescent lamp

ناپذیر، دارای خلوص و سختی بالا هستند. لایه‌های به دست آمده با استفاده از این روش می‌تواند شامل لایه فلزی، آلیاژی، ترکیبات نسوز و نیمرساناها باشند. برخلاف سایر روش‌های رشد لایه نازک، به کمک CVD تولید قطعات یکپارچه، فوم، پودر و فیبر نیز ممکن است. به علاوه CVD از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه می‌باشد.

۳-۱-۱-۲- انواع فرآیندهای نهشت بخار شیمیایی

انواع اصلی فرآیندهای رسوب (نهشت) شیمیایی بخار که همه براساس CVD طراحی شده‌اند عبارتند از:

۱- رسوب شیمیایی بخار در فشار اتمسفر یا به طور ساده رسوب شیمیایی بخار^۱ (APCVD) یا

(CVD)

۲- رسوب شیمیایی بخار در فشار کم و رسوب شیمیایی بخار در خلأ بسیار بالا^۲ (LPCVD) و

(UHVCD)

۳- رسوب شیمیایی بخار آلی- فلزی^۳ (MOCVD)

۴- رسوب شیمیایی بخار به کمک پلاسما^۴ (PECVD)

۵- رسوب شیمیایی بخار با ابروسل^۵ (AACVD)

۶- رسوب شیمیایی بخار با تزریق مستقیم مایع^۶

۷- تبخیر حرارتی شیمیایی با استفاده از پودر^۷ (TCVD)

¹ Atmospheric pressure CVD

² Low pressure CVD & Ultra high vacuum CVD

³ Metal-organic CVD

⁴ Plasma enhanced (assisted) CVD

⁵ Aerosol assisted CVD

⁶ Direct liquid injection CVD

⁷ Thermal Chemical Vapor Deposition

هر یک از این فرآیندها با ایجاد تغییراتی در حالت پایه CVD برای هدف خاصی معرفی شده‌اند ولی در ادامه این بخش فقط به حالت پایه CVD که در این پروژه بکار گرفته شده است، پرداخته می‌شود.

۳-۱-۱-۳- فرآیند رسوب شیمیایی بخار در حالت پایه

در رسوب شیمیایی بخار گازهای پیش ماده^۱ که عموماً با گازهای حامل^۲ رقیق شده‌اند در دمای محیط وارد رآکتور می‌شوند و در تماس با زیر لایه حرارت داده شده، قرار می‌گیرند. فاز جامد محصول با یک واکنش شیمیایی خاص یا تجزیه روی سطح زیر لایه تشکیل می‌شود. دمای زیر لایه فاکتوری مهم در تعیین نوع و سینتیک واکنش می‌باشد. سرعت رسوب‌دهی در CVD پایین است (در حد میکرون در ساعت) و در نتیجه پوشش‌های CVD معمولاً نازک هستند. این خود یکی از دلایلی است که CVD را برای فرآیندهای نانو مناسب ساخته است.

در کلیه فرآیندهای CVD تجهیزاتی وجود دارد که جزء اصلی فرآیند هستند. این موارد عبارتند از:

الف) سیستم انتقال و تزریق پیش ماده:

در فرآیند CVD رسوب پوشش از فاز گاز رخ می‌دهد. پیش ماده در CVD باید به اندازه کافی فرار (دارای فشار بخار زیاد) باشد و در عین حال به قدر کافی پایدار باشد تا قابلیت وارد کردن به محفظه را داشته باشد. گازهای پیش ماده توسط سیستم حباب ساز^۳ وارد رآکتور می‌شوند. در یک حباب ساز گازهای حامل که معمولاً هیدروژن، نیتروژن یا آرگون هستند، از میان پیش ماده اولیه که معمولاً حالت مایع دارد گذارنده می‌شود و تعدادی ملکول از این ترکیب را جدا کرده، به رآکتور حمل می‌کنند. میزان بخار پیش ماده وارد شده به رآکتور، به سرعت جریان گاز حامل و دمای حباب ساز بستگی دارد.

ب) محفظه واکنش (رآکتور):

¹ Precursor

² Carrier Gas

³ Bubbler

رآکتور یا همان محفظه واکنش باید از جنسی ساخته شود که با ترکیب به کار رفته در فرآیند واکنش ندهد و در مقابل دما و فشار نیز مقاوم باشد. در حالت کلی اجزای یک رآکتور عبارتند از:

✓ دیواره‌ها

✓ آستر^۱

✓ نگهدارنده^۲

✓ کنترل کننده‌های دما و فشار

معمولاً جنس دیواره‌ها از فولاد زنگ نزن یا کوارتز می‌باشد. برای پیشگیری از افزایش بیش از حد دمای سیستم آبگرد به صورت کانال‌هایی در دیواره‌ها تعبیه شده است. آستر از برخی شیشه‌های ویژه، کوارتز یا برخی سرامیک‌های مناسب برای هر فرآیند CVD خاص ساخته می‌شود. محل قرارگیری آستر بین دیوار و نگهدارنده است. نگهدارنده محل قرارگیری زیر لایه است که قابلیت کنترل دما را دارد. نگهدارنده نیز باید از جنسی ساخته شود که در برابر ترکیبات موجود در فرآیند مثلاً در برابر ترکیبات آلی - فلزی مقاوم باشد و عموماً از گرافیت استفاده می‌شود. اگر ماده‌ای که رسوب داده می‌شود از مواد نیتریدی باشد لازم است نگهدارنده گرافیتی با مواد مقاوم در برابر خوردگی با آمونیاک پوشش داده شود. رآکتورهای CVD به طور معمول از نوع افقی می‌باشند.

پ) سیستم انتقال زیر لایه به رآکتور و خارج کردن آن.

ت) منبع تولید انرژی جهت فعال‌سازی واکنش‌های پیش ماده:

برای فعال‌سازی واکنش‌ها در انواع فرآیندهای CVD باید از یک منبع برای تأمین انرژی حرارتی استفاده شود که عموماً عبارتند از :

¹ Liner

² Susceptor

✓ گرمایشی مقاومتی^۱، مانند کوره لوله‌ای^۲

✓ گرمایش تابشی^۳، مانند لامپ‌های هالوژن

✓ گرمایش فرکانس رادیویی^۴، مانند گرمایش القایی

✓ لیزر

✓ نور فرابنفش - مرئی

ث) سیستم خلاء: برای تخلیه کامل رآکتور قبل از ورود پیش ماده.

ج) سیستم تخلیه و تمیزکاری رآکتور: برای تخلیه فرآورده‌های جانبی واکنش به کمک جریان گاز.

چ) سیستم خروجی: در فرآیند CVD گازهای اضافی حاصل از واکنش‌های شیمیایی به دلیل ماهیت سمی باید توسط سیستم اگزوز به خارج از محیط آزمایشگاه هدایت شوند.

د) تجهیزات کنترل فرآیند: همانند سیستم سنجش دما (ترموکوپل)، فشار و زمان، سیستم ایمنی و اعلام خطر که برای کنترل فرآیند به کار می‌روند.

۳-۱-۱-۴- تهیه نانو ساختارهای یک بعدی به روش بخار-جامد

در اصل، روش تبخیر حرارتی یک فرآیند ساده است که در آن دمای ماده منبع پودر و یا جامد بالا برده می‌شود تا جامد تحت شرایط مطمئن (دما، فشار، اتمسفر، زیرلایه و غیره) بخار شده و سپس فاز بخار نهایی محصول مورد نظر را تشکیل دهد. این فرآیند معمولاً در یک کوره لوله‌ای افقی، همانطور که در شکل ۳-۱ نشان داده شده است انجام می‌شود. این سیستم از یک کوره لوله‌ای افقی، یک لوله آلومینا، یک سیستم پمپ روتاری و تهیه گاز و کنترل سیستم تشکیل شده است. یک پنجره نمایشگر در قسمت چپ و انتها لوله آلومینایی که برای کنترل فرآیند رشد قرار داده شده است. سمت راست لوله آلومینا به پمپ روتاری متصل است. هردو انتها با حلقه‌های O شکل بسته شده است. خلا برای

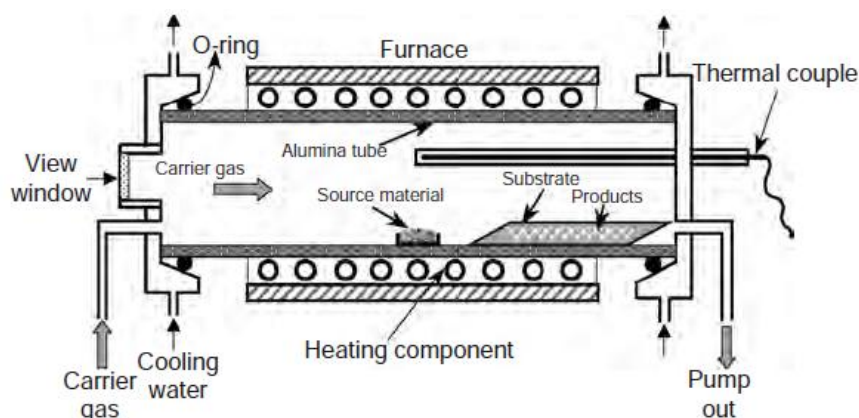
¹ Resistive heating

² Tube furnace

³ Radiant heating

⁴ RF heating

تنظیمات تقریباً 2×10^{-3} Torr است. گاز حامل از سمت چپ لوله آلومینایی وارد می‌شود و از قسمت راست لوله خارج می‌شود. ماده اصلی در قایق آلومینایی بارگذاری شده و در مرکز لوله آلومینایی بارگذاری شده است، جاییکه دما بالا است. زیرلایه‌های آلومینا در قسمت پایین قرار گرفته اند تا مراحل رشد محصول انجام شود. این تنظیمات ساده کنترل بالایی بر محصول نهایی دارد. پارامترهای متعددی مانند دما، فشار و گاز حامل (شامل گونه‌های گاز و نرخ جریان)، زیرلایه و مدت تبخیر، که می‌توانند کنترل شوند و باید قبل و در طول تبخیر حرارتی به دقت انتخاب شوند. انتخاب دمای منبع به طور کلی بستگی به قابلیت بخار شدن ماده دارد. معمولاً، کمی پایین‌تر از نقطه ذوب ماده اصلی است. فشار با توجه به نرخ تبخیر و یا فشار بخار ماده اصلی انتخاب می‌شود. دمای زیرلایه معمولاً با فاصله از محل قرار گرفتن ماده اصلی کاهش می‌یابد. دمای محل نوع ماده‌ای را که به دست می‌آید مشخص می‌کند. هم چنین قابل توجه است که فرآیند تبخیر حرارتی بسیار نسبت به غلظت اکسیژن در فرآیند رشد حساس است. اکسیژن نه تنها روی تبخیر ماده و استوکیومتری فاز بخار تاثیر می‌گذارد بلکه بر روی تشکیل ماده مورد نظر نیز موثر است. فرآیند رشد در یک سیستم کوره افقی انجام شده است. گازهای آرگون (حامل) و اکسیژن (واکنش دهنده) از یک انتها وارد می‌شوند و از انتهای دیگر لوله خارج می‌شوند. جریان گازها در لوله بوسیله فلومتر کنترل می‌شود. دور لوله کوارتزی، یک محفظه گرمایش استوانه‌ای با المنتهای حرارتی برای ثابت نگه داشتن دما در طول لوله در محفظه گرمایش قرار دارد. دمای لوله در محفظه گرمایی با سنسورهای گرمایی کنترل می‌شود: یکی دمای بخش مرکزی و دوتای دیگر دمای انتهای لوله در محفظه گرمایی را کنترل می‌کنند. سنسورهای گرمایی بوسیله یک سیستم نمایشگر دیجیتال کنترل می‌شوند.



شکل ۳-۱ دیگرام شماتیک از دستگاه تجربی برای رشد نانوساختارهای اکسیدی توسط فرآیند فاز بخار-جامد.

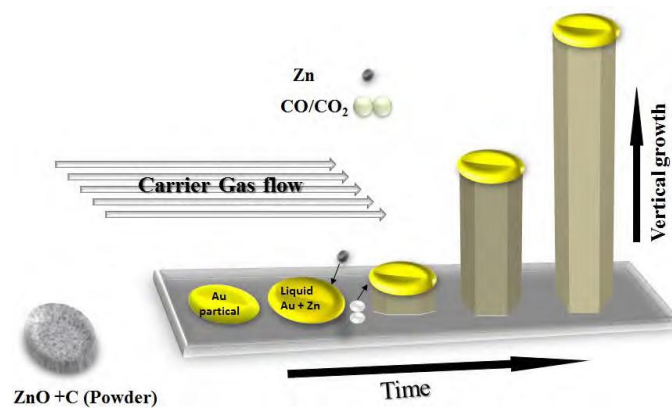
۳-۱-۱-۵- رشد نانومیله‌های اکسیدروی به روش بخار-مایع-جامد

(VLS) [۱۰۶]

روش بخار-مایع-جامد روش بسیار شناخته شده‌ای برای رشد نانوساختارهای اکسیدروی یک بعدی بویژه نانومیله‌ها است. برای رشد نانومیله‌ها، با استفاده از این روش یک لایه نازک ۲ تا ۸ نانومتری طلا روی زیرلایه در یک محفظه خلا لایه‌نشانی می‌شود. پس از آن از دو روش برای رشد نانومیله‌های اکسیدروی از مواد منبع استفاده می‌شود. در روش اول، ماده منبع با مخلوط کردن گرافیت (۹۹.۹۹٪) با پودر اکسیدروی (۹۹.۹۹٪) به نسبت ۱:۱ آماده می‌شود.

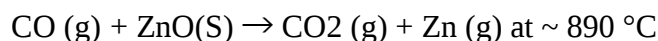
گرافیت به‌عنوان یک کاتالیزور عمل می‌کند و دمای بخار ماده منبع را از 1300°C به 800°C کاهش می‌دهد. ماده منبع در داخل یک قایقک سرامیکی قرار داده شده است و زیرلایه بالای ماده منبع روی قایقک با وجهی که به سمت پایین ماده است. گاز آرگون به عنوان گاز حامل با سرعت جریان ۵۰ تا ۸۰ Sccm (سانتیمتر مکعب استاندارد بر دقیقه). دمای رشد 950°C - 860°C است. سیستم گرمایش ۱۰ تا ۱۲ دقیقه طول می‌کشد تا از دمای اتاق به دمای رشد برسد، اما برای سرد کردن از دمای رشد تا دمای اتاق ۵ ساعت طول می‌کشد. زمان رشد از ۱۰ تا ۳۰ دقیقه می‌باشد.

در روش دوم، ماده منبع پودر روی خالص (۹۹.۹۹٪) است. پودر روی تحت جریان اکسیژن خالص گرم شده است. زیرلایه در قسمت پایین روی قایقک قرار گرفته با وجهی که به سمت انتهای قایقک قرار گرفته است. زیرلایه ۱ cm تا ۲ از ماده منبع دور بوده است. مخلوط گازهای آرگون و اکسیژن با نسبت ۱ به ۸ وارد لوله کوارتز شده‌اند. فشار اکسیژن روی مورفولوژی نانوساختارها تاثیر به‌سزایی دارد و باید به دقت انتخاب شود. آرگون به‌عنوان گاز حامل و اکسیژن به‌عنوان گاز واکنش دهنده به‌کار برده شده است. دمای رشد °C ۶۰۰ تا ۷۵۰ بوده است [۱۰۷]. مکانیزم رشد نانومیله‌های اکسیدروی بوسیله این روش به صورت شماتیک در شکل ۲-۳ نمایش داده شده است [۱۰۶].



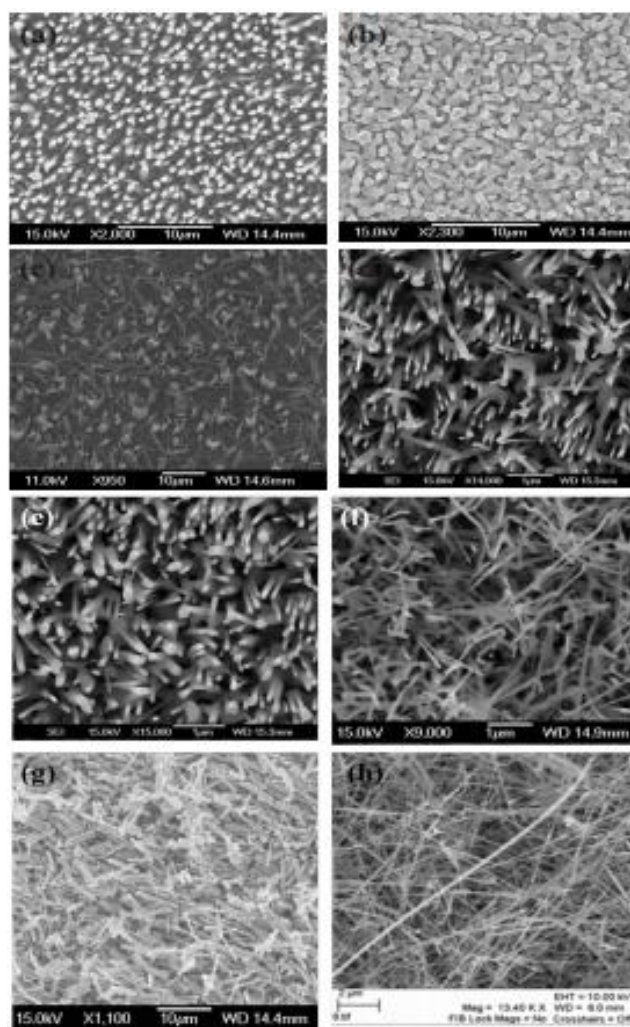
شکل ۲-۳ رشد بخار-مایع-جامد نانومیله‌های اکسیدروی

در دماهای بالا بخارهای گاز Zn، CO، CO₂ تولید می‌شوند و گاز حامل اینها را به سطح قطره طلا تحت واکنش‌های زیر انتقال می‌دهد [۱۰۸].



اتم‌های روی واجذب بالاتری نسبت به CO و CO₂ در سطح قطره طلا دارد [۱۰۹]. واجذب محتمل مولکول‌های CO/CO₂ واصل سطح مایع-زیرلایه است. جزئیات بیشتر مکانیزم رشد VLS در مقالات دیگر ارائه شده است [۱۱۰، ۱۱۱].

رشد نانوساختارها به وسیله پارامترهای مختلف مثل دمای رشد، سرعت جریان گاز حامل و دیگر گازها، زمان رشد، زیرلایه مورد استفاده، فاصله ماده اصلی و زیرلایه، ضخامت فلز کاتالیزور (Au) تاثیر پذیر است. مطابق شکل ۳-۳ نانومیله‌های اکسیدروی با قطرهای مختلف رشد یافته‌اند.



شکل ۳-۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نانومیله‌های اکسیدروی رشد یافته روی زیرلایه‌های متفاوت، 4H-SiC (c-e)، p-GaN (a,b) و Si (f-h) تحت پارامترهای مختلف رشد [۱۰۶].

دمای رشد بر روی چگالی نانوسیم‌های اکسیدروی تاثیر می‌گذارد. در دمای پایین رشد 800°C چگالی نانومیل‌های اکسیدروی در مقایسه با دماهای بالاتر 950°C پایین تر است. این ممکن است به دلیل غلظت‌های کمتر Zn^{2+} و O^{+} در دماهای پایین تر (800°C) در مقایسه با دماهای بالاتر (950°C) باشد. به دلیل غلظت‌های بالاتر Zn^{2+} و O^{+} در دماهای بالاتر، اشباع زیاد طلا زودتر رخ می‌دهد و منجر به رشد نانومیل‌های چگال‌تر اکسیدروی می‌شود [۱۱۲]. طول نانومیل‌های اکسیدروی از $1.2\ \mu\text{m}$ تا $40\ \mu\text{m}$ با زمان افزایش می‌یابد. دو نکته برای زیرلایه‌های مورد استفاده برای رشد نانوساختارهای اکسیدروی به روش بخار-مایع-جامد بسیار مهم است. ابتدا زیرلایه در دمای رشد باید پایدار باشد و دوم اینکه زیرلایه باید کمترین جابه‌جایی شبکه را با اکسیدروی داشته باشد. گالیم ناتراید یک ساختار بلوری شش گوشه دارد که تقریباً با ساختار اکسیدروی یکسان است، و با آن کمترین جابه‌جایی شبکه را دارد (۱.۹٪). بنابراین رشد نانومیل‌های اکسیدروی بروی گالیم ناتراید یک هم‌ترازی بسیار خوب را ایجاد می‌کند. همانطور که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی شکل ۳-۳ (a) نشان داده شده است. 4H-SiC نیز یک ساختار بلوری شش گوشه و (۵.۵٪) جابجایی شبکه با ساختار اکسیدروی دارد، بنابراین با نانومیل‌های اکسیدروی روی زیرلایه 4H-SiC همانطور که در شکل ۳-۳ (b-d) نشان داده شده است، هم‌ترازی خوبی را دارد. Si ساختار بلور الماس را دارد و جابه‌جایی شبکه خوبی با اکسیدروی ندارد (۱۸.۶٪) [۱۱۳ و ۱۱۴]. بنابراین نانومیل‌های اکسیدروی رشد یافته هم‌ترازی خوبی را نشان نمی‌دهند و همانطور که در شکل ۳-۳ (f, h) نشان داده شده است نامنظم رشد می‌کنند.

۳-۱-۲- فرایندهای رسوب محلول

رسوب از محلول‌های کلوییدی به عنوان اولین روش تولد نانوذرات شناخته می‌شود. متداول‌ترین روش برای تولید نانوذرات از محلول‌های کلوییدی برپایه واکنش‌های شیمیایی بین اجزای محلول و قطع واکنش در زمان معین می‌باشد. سپس سیستم متفرق شده از حالت مایع کلوییدی به حالت جامد

نانوبلوری انتقال می‌یابد. روش رسوبی از محلول‌های کلوییدی بوسیله انتخاب مناسب نانو خوشه‌های پایا با پخش‌های محدود اندازه صورت می‌پذیرد. مشکل اصلی این روش بهم‌آمیختگی و انعقاد نانوذرات می‌باشد. رسوب شدن خوشه‌ها از ترکیبات غیرآلی از محلول‌های ترکیبات شیمیایی اصولاً به‌خاطر سادگی انجام این آزمایش‌ها برای محققان بسیار جذاب می‌باشد. برتری اصلی فرایندهای محلول، توانایی بصورت کپسول درآوردن نانوذرات، به‌خصوص با مولکول‌های آلی برای تهیه عاملیت نانوذرات می‌باشد که ثبات این نانوذرات را بهبود می‌بخشد یا برای کنترل شکل و اندازه مفید می‌باشد. فرایندهای محلول می‌توانند در ۵ شاخه: فرایندهای ژل، روش رسوب، روش میکرومولسیون آب-روغن (معکوس میسل)، روش پلی‌ال و روش هیدروترمال دسته‌بندی می‌شوند. در میان روش‌های تولید متفاوت، روش‌های هم رسوبی^۱ و هیدروترمال مفیدتر می‌باشند.

۳-۱-۲-۱- روش رسوب^۲

فرایند رسوب وقتی رخ می‌دهد که محلول با ماده حل‌شدنی اشباع شده باشد. پیش‌ماده برای تولید ذرات کلوییدی شامل نیترات‌های فلزی یا کلریدهای فلزی می‌باشد که می‌توانند به آسانی با آب واکنش دهند. به‌طور معمول دو واکنش هیدرولیز و غلیظ شدن آب برای شرح دادن فرایند رسوب مورد استفاده می‌باشد. هیدرولیز فرایندی است از شکل‌گیری هیدروکسید حل‌نشده که در نهایت به‌وسیله حرارت دادن پس‌آب تبدیل به اکسید می‌شود. مشخصات و خواص مخصوص واکنش هیدرولیز مربوط به تعدادی از فاکتورهای نرخ هیدرولیز و واکنش‌های غلیظ‌سازی^۳، از جمله pH، دما و مدت زمان هیدرولیز، غلظت واکنش‌گر^۴، طبیعت کاتالیزگر، افزایش دما و زمان، و خشک کردن می‌باشد. در روش رسوب، نمک‌های فلزی غیرآلی (کلرید، نیترات یا اکسی‌کلرید) در آب حل نمی‌شوند. کاتیون‌های فلزی در آب به صورت گونه‌های هیدرات فلزی وجود دارند. این اجزای هیدرات بوسیله اضافه کردن محلول پایه، ازجمله NaOH یا NH₄OH تشکیل می‌شود. اجزای هیدرولیز شده با یکدیگر هریک

¹ Co-precipitation

² Co-precipitation

³ Condensation

⁴ Reagent

هیدروکسیدهای فلزی یا اکسید فلزی آبدار رسوب کرده و غلظت یونهای OH^- در محلول را افزایش می‌دهند. در نهایت رسوب شسته و سپس فیلتر شده و خشک می‌گردد. پودر خشک شده سپس برای فراهم کردن فاز اکسید فلزی بلوری تصفیه می‌شود. برتری اصلی این روش مقرون به صرفه بودن و استفاده از آن برای سنتز بازه وسیعی از نانوپودرهای اکسیدی به صورت مجزا و یا ترکیب شده با یکدیگر می‌باشد. پارامترهای فرایند شامل غلظت محلول، PH، دمای بازپخت و شستشو، سنتز نانوذرات اکسیدروی با مورفولوژی‌های متفاوت را کنترل می‌کنند. اشکال اصلی این روش ناتوانی در کنترل اندازه ذرات و سپس تراکم آن‌ها می‌باشد.

۳-۱-۲-۲- روش هیدروترمال

روش هیدروترمال زیرمجموعه‌ای از سنتز سولوترمال^۱ می‌باشد که جهت تولید ساختارهای بلوری از دهه ۱۹۷۰ میلادی انجام شده است. این فرایند با مخلوط آبداری از محلول نمک فلز-فلز و یا فلز-ماده آلی (مواد پیشبرنده) شروع می‌گردد. معمولاً محلول درهم آمیخته در یک دیگ زودپز^۲ تحت شرایط دمای بالا و فشار نسبتاً زیاد قرار داده می‌شود. نوعاً، محدوده دمایی بین ۱۰۰ تا ۳۰۰ درجه سلسیوس و فشار متجاوز از یک اتمسفر تعیین می‌شود. اصل پایه این است که بلورهای کوچک، به شکل همگن تشکیل هسته می‌دهند. هنگامی که در دما و فشار بالا قرار می‌گیرند این بلورهای کوچک از محلول رشد می‌کنند. فشار محفظه برای بهتر کردن چگالی تولید نهایی ایجاد می‌شود. هنگامی که با روش‌های دیگر مقایسه می‌کنیم، سنتز هیدروترمال از نظر محیطی بی‌خطر می‌باشد، ارزان بوده و کاهش انرژی‌های آزاد برای تعادل‌های متفاوت را می‌پذیرد. موادی که به صورت هیدروترمال ساخته می‌شوند، معمولاً دارای کیفیت بالایی می‌باشند، تک‌بلورها با گوناگونی از شکل و اندازه را می‌توان با استفاده از این روش تولید کرد. همچنین سنتز هیدروترمال مبنی بر مسیر سنتز در صنایع سرامیک می‌باشد، که اخیراً در

¹ Solvothermal

² Autoclave

جوامع علمی نیز بوسیله سنتز دادن نانوساختارهای یک‌بعدی از جمله نانولوله‌های کربن و نانوسیم‌های اکسیدی مورد استفاده می‌باشد. سنتز هیدروترمال برای سنتز نانوساختارهای اکسیدروی خالص و دوپ شده برای کاربردهای اپتوالکترونیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۳-۲- تکنیک‌های استفاده شده در مشخصه‌یابی نمونه‌ها

۳-۲-۱- آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

۳-۲-۱-۱- پراش پرتو ایکس

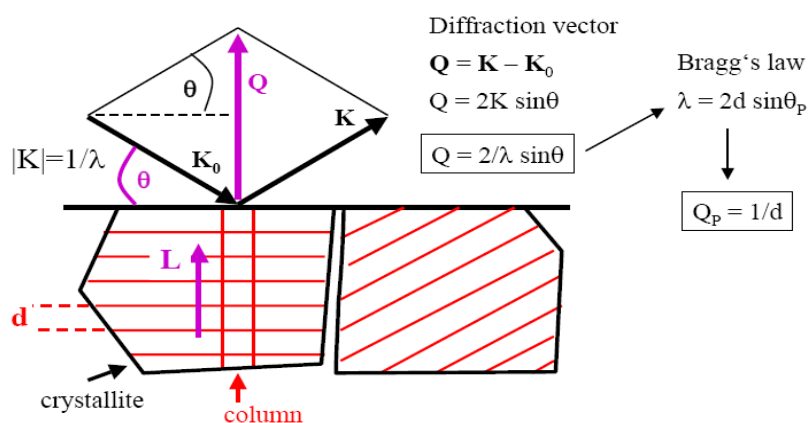
روش پراش پرتو ایکس یک روش کیفی و کمی در مطالعه ریز ساختار مواد است. با مطالعه و تحلیل الگوهای پراش پرتو ایکس که در شرایط آزمایشی مناسب بدست آمده‌اند، می‌توان اطلاعات مفید و ارزشمندی درباره ریز ساختار مواد بدست آورد [۱۱۵]. برای مطالعه الگوهای پراش اشعه ایکس از شدت و پهنای پیک‌ها استفاده می‌شود. هر چه این دو پارامتر در شرایط دقیق‌تری بدست آیند، داده‌های بدست آمده از این روش از صحت و دقت بیشتری برخوردار خواهند بود. مهمترین بخش این داده‌ها در مواد بلوری شامل اندازه دانه، کرنش‌های شبکه‌ای، تنش‌های پسماند و پارامتر شبکه خواهد بود. با روش پراش پرتو ایکس طول موج‌های مختلف را می‌توان جدا ساخته و اندازه‌گیری نمود. چون طول موجهای پرتو ایکس با فواصل بین اتم‌ها در مواد بلوری برابر است، بنابراین مواد بلوری برای پرتو ایکس می‌توانند نقش توری پراش را ایفا کنند. شکل ۳-۴ تصویری شماتیک از چگونگی انجام پراش پرتو ایکس در ماده را نشان می‌دهد. در این شکل بخشی از تابش پرتو ایکس به سطح بلور توسط اتم‌های اولین لایه پخش شده است و قسمت دیگر آن توسط لایه دوم پخش می‌گردد و الی آخر. طبق رابطه براگ پدیده بازتابش و تداخل سازنده طول موج‌ها به شرح زیر بیان می‌شود:

$$AB+BC=n\lambda \quad (۱-۳)$$

$$AB = BC = d \sin \theta \quad (2-3)$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3-3)$$

رابطه اصلی براگ گویای این مطلب است که تقویت پرتو بازتابش شده از دو سطح مختلف بلورها زمانی حاصل می شود که اختلاف دو مسیر برای دو تابش نورانی برابر مضرب کاملی از طول موج باشد.

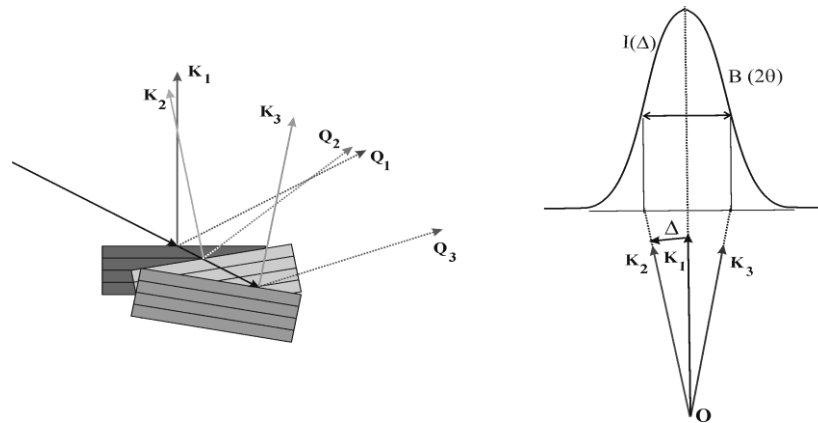


شکل ۳-۴ نمایی کلی از نحوی انجام پراش پرتو ایکس در یک نمونه‌ی کریستالی با فواصل بین صفحه‌ای d [۱۱۵]

۳-۲-۱-۲- تعیین تابع شدت پیک بازتابیده از چند دانه

پرتو ایکس به دلیل طول موج کوتاه، پراورزی بوده و از قدرت نفوذ بالایی در مواد برخوردار است. از این رو علاوه بر دانه های سطحی، امکان بازتاب پرتوهای ایکس از دانه‌های زیر سطح نیز وجود خواهد داشت. این احتمال در مواد با دانه های ریزتر نسبت به مواد درشت دانه بیشتر است. بدین ترتیب در عمق نفوذ یکسان، تعداد دانه‌های تصادفی مشمول پراش افزایش می‌یابد [۱۱۶]. مطابق شکل ۳-۵

اختلاف جهت گیری بین صفحات کریستالی هم نوع در دانه های مجاور یک دانه، منجر به اختلاف زاویه بین بردارهای پراش خواهد شد. با رسم بردارهای پراش از یک مبدا فرضی نظیر O، اختلاف بین بردارهای پراش را می توان با بردار Δ نشان داد [۱۱۵].



شکل ۳-۵ بازتاب پرتو ایکس از دانه های مختلف و تاثیر آن بر پهنای پیک [۱۱۵].

با تغییر راستای بردار پراش مطابق معادله (۳-۴)، شدت پیک نیز تغییر می کند. تغییرات بردار پراش تابعی از مقدار Δ بوده و لذا شدت پیک مشاهده شده را نیز می توان تابعی از Δ دانست. بنابراین تابع شدت پیک برابر است با:

$$I(\Delta) = I_m \exp\left(-\frac{\pi N^2 a^2 \Delta^2 \cos^2 \theta_B}{\lambda^2}\right) \quad (۳-۴)$$

در رابطه (۳-۴) پارامترهای π ، N ، a ، θ_B و λ ثابت هستند، بنابراین حاصل ضرب آنها یک مقدار ثابت (A) است پس می توان معادله (۳-۴) را به شکل زیر بازنویسی کرد.

$$I(\Delta) = I_m \exp(-A\Delta^2) \quad (۳-۵)$$

همانطور که از رابطه (۳-۵) مشخص است شکل شدت پیک های پراش پرتو ایکس به صورت یک تابع گاوسی شکل است و $\beta(2\theta)$ عرض انتگرالی پیک می باشد. مطابق مدل ارائه شده در این شکل اختلاف

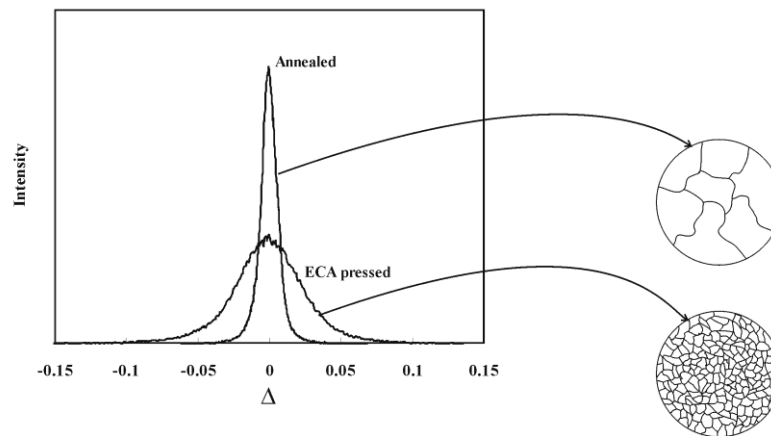
زاویه بین بردارهای K_2 و K_3 برابر با عرض انتگرالی پیک است. در این حالت $\beta(2\theta)=2\Delta$ بوده و بر اساس رابطه (۴-۳) خواهیم داشت:

$$I_m/2 = I_m \exp\left(-\frac{\pi N^2 a^2 B(2\theta)^2 \cos^2 \theta_B}{4\lambda^2}\right) \quad (۶-۳)$$

با ساده کردن طرفین رابطه فوق، رابطه‌ای ساده بین عرض انتگرالی پیک و اندازه دانه به صورت معادله (۷-۳) بدست می‌آید.

$$1/2 = \exp\left(-\frac{\pi N^2 a^2 B(2\theta)^2 \cos^2 \theta}{4\lambda^2}\right) \Rightarrow B(2\theta) = \frac{2\left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{1/2} \lambda}{N.a.\cos\theta} = \frac{0.94\lambda}{L.\cos\theta} \quad (۷-۳)$$

رابطه (۷-۳) به معادله شرر موسوم است. هرگاه به جای استفاده از تابع گاوس در تقریب تابع شدت پیک از مقدار عددی عرض پیک در نصف شدت بیشینه استفاده شود؛ ثابت عددی رابطه شرر از ۰/۹۴ به ۰/۸۹ تغییر می‌کند. براساس معادله شرر با کاهش اندازه دانه ها (N) پهنای پیک افزایش می‌یابد. همچنین با کاهش اندازه دانه تعداد صفحاتی که در بازتاب مشارکت می‌کنند کاهش یافته و لذا شدت پیک مشاهده شده کاهش خواهد یافت [۱۱۵]. شکل ۶-۳ تاثیر اندازه دانه بر شکل تابع شدت پیک مشاهده شده در الگوی پراش پرتو ایکس را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۶ تاثیر اندازه دانه بر شکل تابع شدت پیک [۱۱۷]

معادله شرر تنها عامل پهن‌شدگی پیک را اندازه دانه معرفی می‌کند و نقش سایر عوامل مؤثر در پهن‌شدگی پیک را در نظر نمی‌گیرد.

۳-۲-۱-۳ تعیین تابع شدت پیک‌های پراش پرتو ایکس

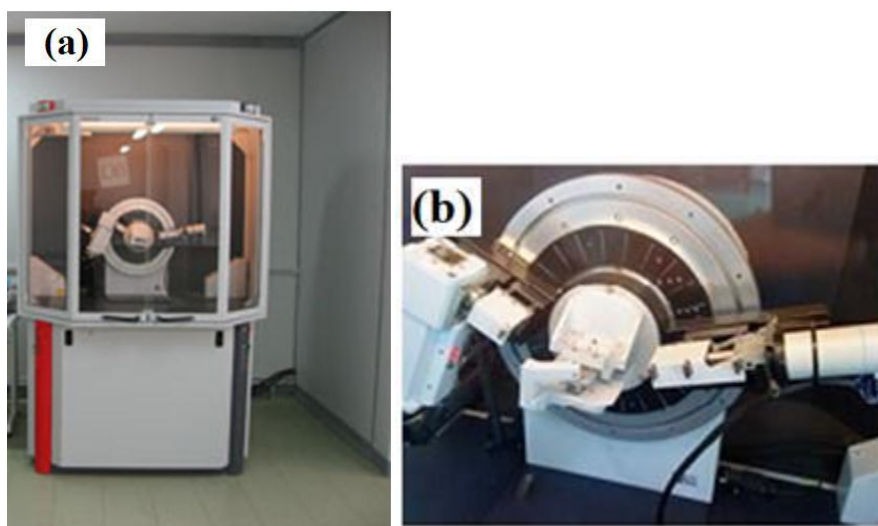
مطالعات و مشاهدات انجام شده نشان می‌دهند که ریز ساختار مواد تاثیر زیادی روی شدت و پهنای پیک‌های پراش پرتو ایکس دارند. برای مثال هر چه مواد ریز دانه‌تر و کرنش‌های شبکه‌ای بیشتری داشته باشند، پهنای پیک‌ها بیشتر و از شدت آنها کاسته می‌شود [۱۱۶]. همچنین همانطور که قبلاً اشاره شد، در روش پراش پرتو ایکس، پهنای پیک‌ها برای استخراج داده‌های نهایی بسیار مهم و ضروری هستند، از اینرو هر چه پهنای پیک‌ها با دقت بیشتری محاسبه شوند، داده‌های بدست آمده از این روش از صحت بیشتری برخوردار خواهند بود. بنابراین تعیین تابع شدت پیک با کمترین خطا نسبت به داده‌های تجربی از اهمیت بالایی برخوردار است. مطالعه‌ی تابع شدت پیک و تغییرات آن اطلاعات مفیدی از ریز ساختار مواد بدست می‌دهد. بر اساس نتایج تحقیقات انجام گرفته بر روی الگوی پراش پرتو ایکس، تابع شدت پیک را می‌توان مطابق معادله (۳-۸) به صورت ترکیب بهینه‌ای از توابع گاوس و کوشی تقریب زد [۱۱۵].

$$I(K) = a_G \exp\left(\frac{K-K_P}{W_G}\right)^2 + \frac{a_C}{1+\left(\frac{K-K_P}{W_C}\right)^2} \quad (۸-۳)$$

در رابطه فوق جمله اول تابع گاوسی و جمله دوم تابع کوشی می باشد. همچنین اندیس های G و C نشان دهنده توابع گاوس و کوشی، a شدت پیک، W ثابت وابسته به پهنای پیک و K_P موقعیت بیشینه پیک است.

۳-۲-۱-۴ مشخصات دستگاه اندازه گیری

جهت شناسایی و تعیین ساختارهای بلوری تشکیل شده در نانوساختارهای اکسیدروی، دستگاه پراش پرتو ایکس (مدل Bruker-AXS) دانشگاه دامغان مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۷-۳).



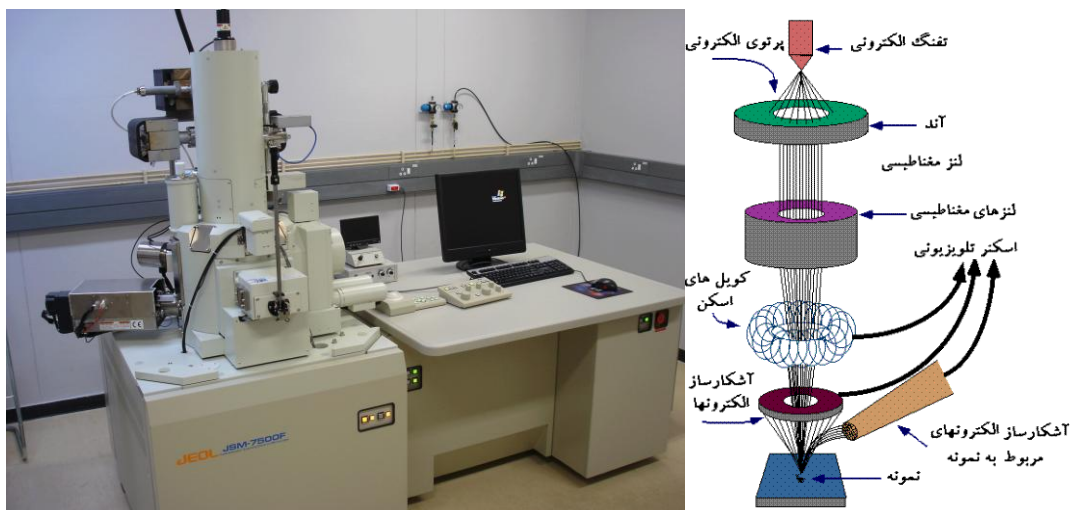
شکل ۷-۳ دستگاه پراش پرتو ایکس XRD

همچنین برای بررسی و شناسایی ساختار بلوری نمونه ها و محاسبه پهنای پیک نمونه ها و صفحات کریستالی از برنامه Match استفاده شد.

۳-۲-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱

میکروسکوپ الکترونی روبشی وسیله‌ای است که به کمک آن می‌توان تصویر بزرگتر از نمونه را با کمک الکترون‌ها (به جای نور) خلق کرد. پرتویی از الکترون‌ها با کمک تفنگ الکترونی میکروسکوپ تولید می‌شود. پرتوی الکترونی در خلاء به صورت عمودی از میکروسکوپ عبور می‌کند. سپس با عبور از میدان‌های الکترومغناطیسی و لنزهای ویژه به صورت متمرکز به نمونه تانواره می‌شوند. به محض برخورد پرتو با نمونه، الکترون‌ها و اشعه‌های ایکس از نمونه خارج می‌شوند. منبع الکترونی معمولاً از نوع انتشار ترمیونیکی فیلامان یا رشته تنگستنی است اما استفاده از منابع گسیل میدان برای قدرت تفکیک بالاتر، افزایش یافته است. معمولاً الکترون‌ها بین ۱-۳۰ KeV شتاب داده می‌شوند، سپس دو یا سه عدسی متمرکزکننده پرتو الکترونی را کوچک می‌کنند، تا حدی که درموقع برخورد با نمونه قطر آن حدوداً بین ۲ تا ۱۰ نانومتر است. در شکل ۳-۸ اجزای یک میکروسکوپ الکترونی روبشی نمایش داده شده است. مواد غیرهادی معمولاً با لایه نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش داده می‌شوند. باید بین نمونه و پایه اتصال الکتریکی برقرار شود و نمونه‌هایی ریز نظیر پودرها باید روی یک فیلم هادی نظیررنگ آلومینیوم پخش شده و کاملاً خشک شوند. نمونه‌ها باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب، محلول‌های پاک کننده آلی و فیلم‌های روغنی باشند.

¹ Scanning Electron microscopy (SEM)



شکل ۳-۸ دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی

۳-۲-۳- فتولومینسانس^۱

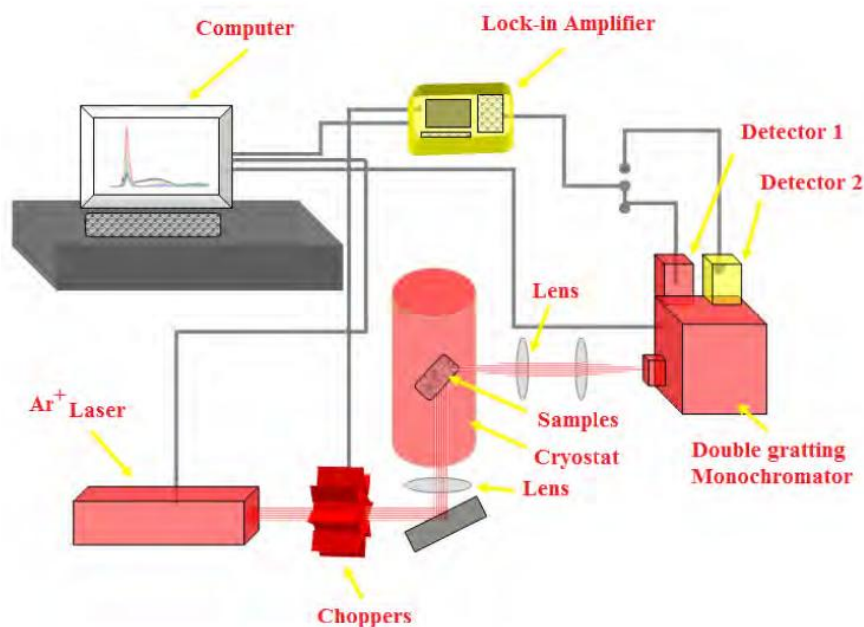
در فرایند لومینسانس، الکترون‌های ماده هدف که در شرایط معمول در حالت یا تراز انرژی پایه^۲ به سر می‌برند، با گرفتن انرژی از یک منبع مشخص به حالت‌های پر انرژی‌تر برانگیخته^۳ می‌روند. در بازگشت الکترون‌های ماده از حالت برانگیخته به حالت پایه، انرژی برانگیختگی به صورت نور (انرژی فوتون‌ها) نشر می‌شود. به طور معمول (به جز در موارد خاص) انرژی برانگیختگی به دلیل دخالت برخی از انتقالات درون مولکولی (یا اتمی) از جمله اتلاف انرژی به صورت گرمایی، از انرژی نور نشر شده بیشتر است. از آن جهت که فرایند لومینسانس نیازمند دماهای بالا نبوده و در دماهای معمول و نسبتاً پایین اتفاق می‌افتد، به نور ساطع شده، نور سرد هم گفته می‌شود. فتولومینسانس یکی از معروف‌ترین انواع لومینسانس است که در آن تحریک به وسیله فوتون‌ها صورت می‌گیرد. به لحاظ مکانیک کوانتوم، در این فرایند برانگیختگی به سطوح انرژی بالاتر صورت می‌گیرد و در بازگشت به سطح انرژی پایین‌تر با جذب و نشر فوتون همراه می‌شود. فتولومینسانس یک روش غیرمخرب است که برای بررسی خواص

^۱ Photoluminescence

^۲ Ground state

^۳ Excited States

نوری ذاتی و غیرذاتی مواد بویژه نیمرساناها مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش نیمرسانا مورد بررسی به صورت اپتیکی برانگیخته می‌شود و سپس طیف نشر خود به خودی از بازترکیب تابشی در گاف نواری نیمرسانا مشاهده می‌شود. در طول این فرآیند هم بازترکیب تابشی و هم غیرتابشی اتفاق می‌افتد. روش فوتولومینسانس می‌تواند برای محاسبه گاف نواری، انرژی سطوح ناخالصی، شناسایی نقص‌ها و فرایند بازترکیب در مواد نیمرسانا مورد استفاده واقع شود. شکل ۳-۹ تصویر شماتیک از سیستم فوتولومینسانس و شکل ۳-۱۰ دستگاه فوتولومینسانس مورد استفاده در آنالیزها را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۹ نمای شماتیک از سیستم فوتولومینسانس



شکل ۳-۱۰ دستگاه فتولومینسانس Perkin-Elmer

اندازه‌گیری‌های فتولومینسانس سه گام اصلی دارد. در مرحله نخست، نیمرسانا به صورت اپتیکی برای به وجود آوردن جفت الکترون-حفره برانگیخته می‌شود. در مورد اکسیدروی، انواع مختلف لیزرها مثل لیزر He-Cd و لیزر Ar^+ با طول موج های ۳۲۵nm و ۳۱۶nm یا لامپ زنون با طول موج پیوسته تحریک برای برانگیزش استفاده می‌شوند. در مرحله دوم، جفت الکترون حفره‌های برانگیخته به صورت تابشی باز ترکیب می‌شوند و نور ساطع می‌کنند. در مرحله نهایی، نور گسیلی بوسیله یک تکفام‌ساز و آشکارسازهای فوتومولتی پلیر آشکار می‌شود و در نهایت طیف نهایی در یک کامپیوتر جمع‌آوری و آنالیز می‌گردد. در طول بازترکیب، جفت الکترون-حفره در نیمرسانا می‌تواند به صورت تابشی به طرق مختلف بازترکیب شود. این می‌تواند گذار نوار به نوار یا بازترکیب پذیرنده در گاف نواری باشد. نیمرساناهایی که گاف نواری مستقیم دارند امکان زیادی برای بازترکیب‌های الکترون حفره‌ی نوار به نوار دارند. بنابراین نیمرساناهای با گاف نواری مستقیم برای کاربرد نوری جذابند. در دماهای بالا تمامی نقص‌های کم عمق یونیزه می‌شوند ولی در دماهای پایین نرخ بازترکیب مقید غالب است چرا که در دماهای پایین حامل‌های آزاد باعث نقص می‌شوند. هر دو ترازهای پذیرنده و دهنده می‌توانند در

بسیاری از نیمرساناها یافت شوند. در این نیمرساناها، برخی پذیرنده‌ها الکترون‌ها را از دهنده‌ها می‌گیرند و در نتیجه گیرنده و پذیرنده‌های یونیزه ایجاد می‌شود. این دهنده‌ها و گیرنده‌های یونی حاملین را به دام می‌اندازند و اکسایتون‌های دهنده و پذیرنده خنثی در گاف نواری را ایجاد می‌کنند. اکسایتون‌های آزاد و مقید هر دو گذارها را افزایش می‌دهند. در گذارهای جفت دهنده-پذیرنده، الکترون‌ها با حفره‌ها در مراکز حفره خنثی بازترکیب می‌شوند. پیک‌های فتولومینسانس اکسایتون آزاد در اکسیدروی حاصل بازترکیب الکترون‌ها و حفره‌ها هستند. گسیل در اکسایتون مقید حاصل بازترکیب الکترون‌ها و حفره‌ها در اکسایتون‌های مقید به گیرنده‌ها و دهنده‌ها می‌باشد و انرژی‌های گذار آن مقداری کمتر از انرژی بازترکیب اکسایتون آزاد است. اکسایتون‌ها در اکسیدروی در دمای اتاق بسیار پایدارند و گسیل لبه نوار نزدیک بسیار قوی را می‌دهند. در بازترکیب‌های تابشی در اکسیدروی، گسیل اکسایتونیک بر گذار نوار به نوار غالب است. در طیف فتولومینسانس در دمای اتاق، گسیل اکسایتون‌های آزاد غالب است اما در دمای پایین گسیل اکسایتون‌های مقید بر گسیل‌های اکسایتونیک در فتولومینسانس غالب می‌شوند. پیک فتولومینسانس اکسایتون آزاد در اکسیدروی معمولا در اطراف ۳۸۷-۳۷۶ nm قرار دارد. پیک‌های گسیل در ناحیه مرئی از ۷۵۰-۴۲۰ nm در اکسیدروی به نقص‌های سطح عمیق متعلق است.

۳-۲-۳- کاربرد فتولومینسانس

۱- محاسبه گاف نواری

تکنیک فتولومینسانس برای محاسبه گاف نواری نیمرساناها استفاده می‌شود. در نیمرساناها گذار تابشی بین نوار ظرفیت و نوار رسانش، انرژی گاف نواری را تعیین می‌کند.

۲- تعیین تراز ناخالصی و نقص‌ها

گذارهای تابشی در نیمرساناها شامل گذار از سطوح نقص‌های موضعی می‌باشد و انرژی وابسته به این سطوح در طول اندازه‌گیری‌های فوتولومینسانس می‌تواند نقص‌های خاص را بررسی کند. همچنین با محاسبه شدت نسبی فوتولومینسانس می‌توان غلظت آنها را نیز بررسی کرد.

۳- مکانیزم بازترکیب

وقتی یک الکترون به حالت تعادل می‌رسد، فرآیند به عنوان بازترکیب شناخته می‌شود، و شامل دو حالت تابشی و غیرتابشی است. در نیمرساناها مکانیزم‌های بازترکیب مختلفی مثل گذار نوار به نوار و بازترکیب جفت دهنده-پذیرنده وجود دارند. در مواد نیمرسانا با گاف نواری مستقیم احتمال بازترکیب تابشی زیادی برای جفت الکترون-حفره وجود دارد.

۴- گذار نوار به نوار

انرژی و اندازه حرکت بلور برای نیمرساناهای با گاف نواری مستقیم، نشان می‌دهد که یک الکترون می‌تواند از پایین‌ترین حالت انرژی پایه در نوار رسانش به بالاترین حالت انرژی در نوار ظرفیت بدون تغییر در اندازه حرکت بلور منتقل شود. بازترکیب نوار به نوار در دماهای بالا جایی که تمام نقص‌های کم عمق یونیزه می‌شوند، غالبند. حامل‌ها می‌توانند روی نقص‌ها در دماهای پایین منجمد شوند. در گذارهای آزاد یک حامل آزاد با یک حامل مقید بازترکیب می‌شود.

۳-۲-۴ الکترولومینسانس (EL)

الکترولومینسانس^۱ فرآیندی است که در آن دستگاه‌های اپتیکی با ورودی الکتریکی و خروجی اپتیکی مشخصه‌یابی می‌شوند. در طول این مشخصه‌یابی، یک سیگنال الکتریکی (جریان یا ولتاژ) برای بایاس مناسب پیوند pn که نور ساطع می‌کند به کار گرفته می‌شود. طیف ساطع شده نتیجه فرآیند بازترکیب-

¹ Electrolumenscence

های تابشی الکترون-حفره در دستگاه است. اندازه‌گیری‌های الکترولومینسانس بسیار مهم است و شکل مناسبی برای دیودهای گسیلنده نور (LEDs) محسوب می‌شوند.

۳-۳- مروری بر بررسی خواص اپتیکی اکسیدروی توسط دیگر محققان

۳-۳-۱- بررسی خواص لومینسانس نانو ساختارهای اکسیدروی توسط

گروه تحقیقاتی پرفسور ویلاندر

خواص اپتیکی نانوساختارهای رشد یافته به روش رشد شیمیایی آبی^۱ توسط گروه تحقیقاتی پرفسور ویلاندر^۲ در دانشگاه لینشوپینگ در این بخش بررسی شده است. خواص لومینسانس با اندازه‌گیری‌های فوتولومینسانس (PL) نانوساختارهای رشد یافته و اندازه‌گیری‌های الکترولومینسانس دیودهای گسیلنده نور ساخته شده برپایه این نانوساختارها بررسی شده است. هر دو اندازه‌گیری در دمای اتاق انجام شده است. سنتز ساختارها به روش رشد محلول شیمیایی انجام گرفته است که بصورت مختصر به آن اشاره می‌شود.

۳-۳-۱-۱- رشد نانوساختارهای اکسیدروی [۱۱۸]

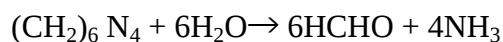
۳-۳-۱-۱-۱- رشد نانومیله‌های اکسیدروی به روش رشد شیمیایی آبی

رشد شیمیایی آبی معمول‌ترین و ساده‌ترین روش رشد نانومیله‌های اکسیدروی با دمای کمتر از ۱۰۰ درجه سلسیوس است. در این روش نیترات روی ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) با هگزا-متیلن-تتراآمین ($\text{HMT}, \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) مخلوط شده است. غلظت مولار مساوی HMT و نیترات روی (0.01-0.075mM) معمولاً برای رشد استفاده می‌شود. در این روش زیرلایه در محلول با دمای $50-95^\circ\text{C}$ به مدت ۲-۵ ساعت قرار داده می‌شود. رشد نانومیله‌های اکسیدروی طبق واکنش زیر انجام می‌شود [۱۱۹]:

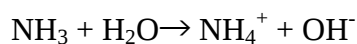
ابتدا HMT با آب واکنش می‌دهد و آمونیا طبق واکنش زیر تولید می‌شود:

¹ Aqueous chemical growth (ACG)

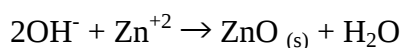
² Willander



سپس آمونیا طبق واکنش زیر به یون‌های هیدروکساید تجزیه می‌شود:

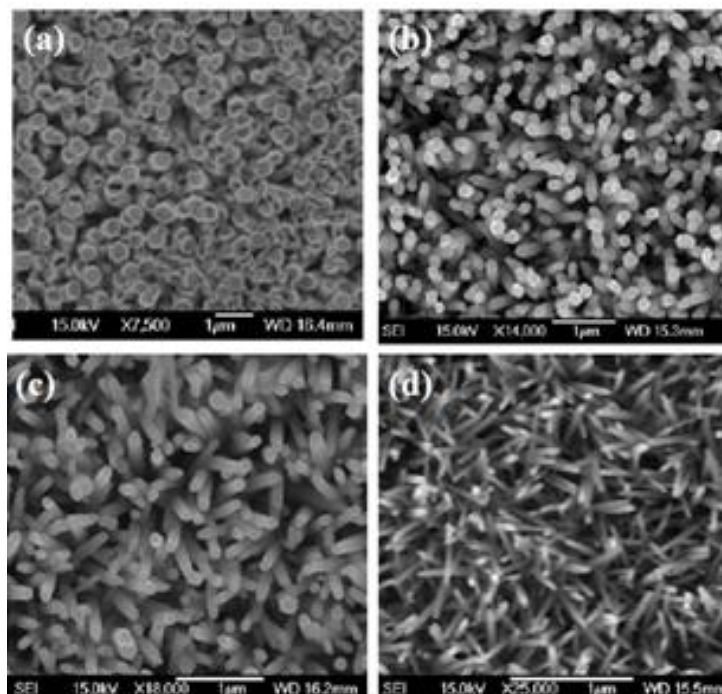


یون‌های هیدروکساید در واکنش بالا با یون‌های Zn^{+2} واکنش می‌دهند تا نانومیل‌های اکسیدروی روی زیرلایه طبق واکنش زیر رشد یابند:



پس از رشد، نمونه‌ها با آب دوباریونیزه شستشو شده و در هوا خشک می‌شوند. نانومیل‌های اکسیدروی رشد یافته به روش بالا چگالی و نظم پایین دارند. برای بهتر کردن کیفیت نانوساختارهای اکسیدروی رشد یافته، روش رشد با تکنیک آماده سازی زیرلایه ترکیب شده است [۱۲۰]. در این روش، دانه اکسیدروی معمولاً روی زیرلایه به روش لایه نشانی چرخشی لایه‌نشانی می‌شود تا یک لایه نازک یکنواخت را تشکیل دهد. محلول دانه با روش زیرآماده سازی می‌شود. برای این منظور ۵ میلی‌مول استات روی دوآبه در اتانول خالص رقیق می‌شود. لازم است که اتانول ۹۹٪ خالص باشد در غیر اینصورت رشد منجر به نانومیل‌های منظم نمی‌شود. برای لایه نشانی چرخشی از سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه استفاده شده است و عمل لای نشانی سه بار تکرار شده، سپس زیرلایه در هوا در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۰ دقیقه گرم شده است. با این روش، نانومیل‌های منظم اکسیدروی رشد یافته‌اند. دمای رشد، غلظت مولی HMT و زینک نیترات، و زمان رشد روی طول، قطر و چگالی نانومیل‌های اکسیدروی تاثیر می‌گذارد. نانومیل‌های با قطرهای مختلف با تغییر پارامترهای رشد، رشد

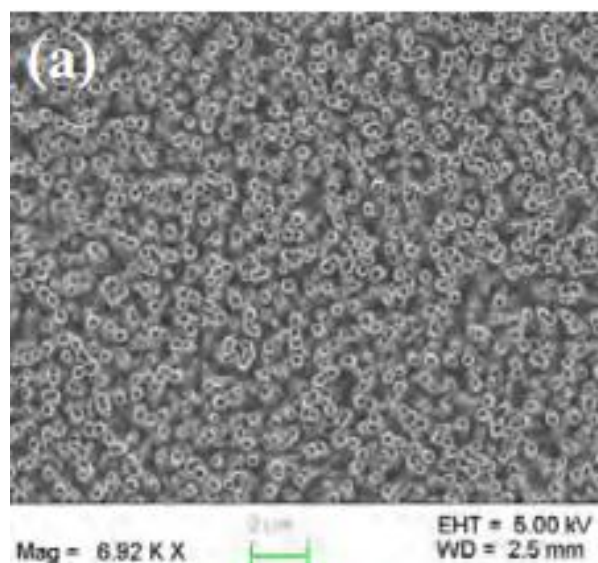
می‌یابند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانومیله‌های اکسیدروی با قطرهای ۴۴۰، ۲۰۰، ۱۵۰ و ۳۵ نانومتر را در شکل ۳-۱۱ (a-d) به ترتیب نشان می‌دهد.



شکل ۳-۱۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانومیله‌های اکسیدروی با قطرهای متفاوت، (a) 440 nm، (b) 200 nm، (c) 150 nm و (d) 35 nm [۱۱۸]

۳-۳-۱-۲- رشد نانولوله‌های اکسید روی به روش رشد محلول شیمیایی

نانولوله‌های اکسیدروی از نانومیله‌های اکسیدروی که در بالا به‌دست آمده‌اند، رشد داده شده‌اند. نانومیله‌های اکسیدروی در طول محور رشد اچ شده‌اند به این صورت که نمونه‌ها در ۵-۷ مولار محلول کلراید پتاسیم به مدت ۵-۱۰ ساعت در ۹۵ درجه سانتیگراد قرار داده شده‌اند. شکل ۳-۱۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانولوله‌های اکسیدروی رشد یافته به روش خوردگی شیمیایی نانومیله-های اکسیدروی را نشان می‌دهد. با توجه به این تصاویر قطر داخلی و بیرونی نانولوله‌های اکسیدروی به ترتیب تقریباً ۳۶۰ nm و ۴۰۰ nm می‌باشد. یون‌های Cl^{-1} در محلول کلراید پتاسیم در مقایسه با سطح دیواره‌های جانبی پایدار اکسیدروی (۱۰۱۰) به راحتی روی سطح بالایی (۰۰۰۱) جذب سطحی می‌شوند. همانطور که یون‌های Cl^{-1} روی سطح روی سطح (۰۰۰۱) جذب می‌شوند، چگالی بار مثبت سطح کاهش می‌یابد و آن را برای اچ شدن در طول محور c پایدار می‌کند [۱۲۱].

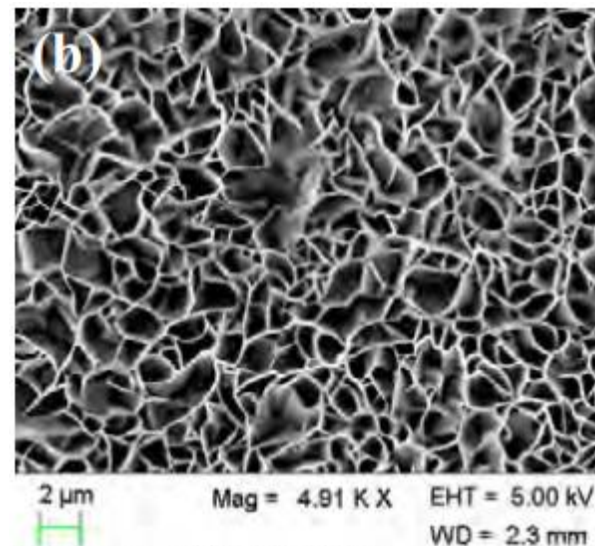


شکل ۳-۱۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانولوله‌های اکسیدروی رشد یافته [۱۱۸]

۳-۱-۱-۳-۱-۳-۲ رشد نانورقه‌های اکسیدروی به روش رشد محلول شیمیایی

نانورقه‌های اکسیدروی روی زیرلایه p-GaN رشد یافته است. آلومینیوم با یک ضخامت ۱۰ nm به طور یکنواخت تحت خلا بالا روی زیرلایه، لایه نشانی شده است و سپس زیرلایه با محلول حاوی نانوذرات اکسیدروی سه بار لایه نشانی چرخشی شده است. سرعت چرخش ۲۰۰۰ rpm بوده است و زمان چرخش ۴۵ s و زیرلایه پس از آن در ۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۵ دقیقه قرار گرفته است. پس از آن زیرلایه وارد محلول اولیه رشد شامل غلظت مولار مساوی (۰.۰۳ M) نیترات روی شش آبه $[(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)]$ و هگزا متیلن تترا آمین ($HMT, C_6H_{12}N_4$) شده است. زیرلایه‌ها در محلول به سمت پایین ظرف حاوی محلول نگهداری شده اند. محلول در $90^\circ C$ به مدت ۲-۵ ساعت گرم شده است تا هیدروکساید زینک استات (LHZA)، $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ لایه ای به عنوان الگو تشکیل شود و پس از آن فیلم‌های LHZA بدون به هم ریختگی مورفولوژی سطح تحت گرمایش $150^\circ C$ به نانودیوارهای اکسیدروی تغییر می‌کنند [۱۲۲ و ۱۲۳]. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

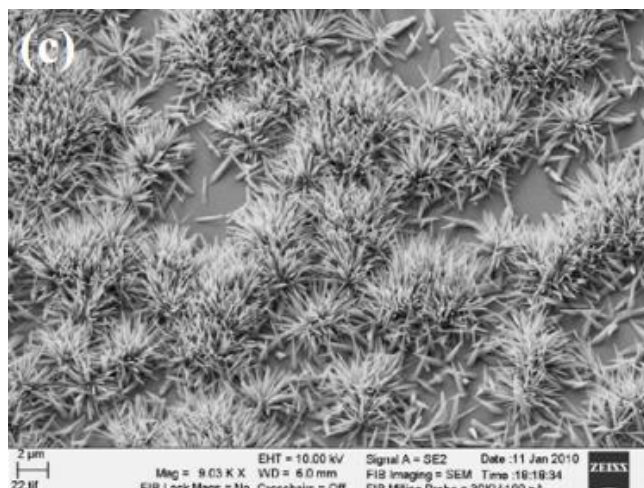
نانوورقه‌های اکسیدروی رشد یافته در شکل ۳-۱۳ نشان داده شده‌اند. ضخامت دیوارها با توجه به شکل حدود 50 nm تخمین زده شده است.



شکل ۳-۱۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوورقه‌های اکسیدروی [۱۱۸]

۳-۳-۱-۱-۴- رشد نانوگل‌های اکسیدروی به روش رشد شیمیایی آبی

نانوگل‌های اکسیدروی روی زیرلایه p-GaN با قراردادن زیرلایه در محلول آبی 0.025 M نیتрат روی و محلول آمونیوم (NH_4OH) رشد یافته‌اند. محلول آمونیوم برای کنترل PH محلول استفاده شده است. PH محلول برای رشد نانوگل‌ها حدود $10/5$ بوده است. زیرلایه در محلول به سمت پایین ظرف حاوی محلول و در دمای 90°C به مدت $3-6$ ساعت قرار گرفته است [۱۲۴]. شکل ۳-۱۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوگل‌های اکسیدروی را نشان می‌دهد طول برگ گل‌ها $2/2\text{ }\mu\text{m}$ است و قطر آنها 500 nm می‌باشد.



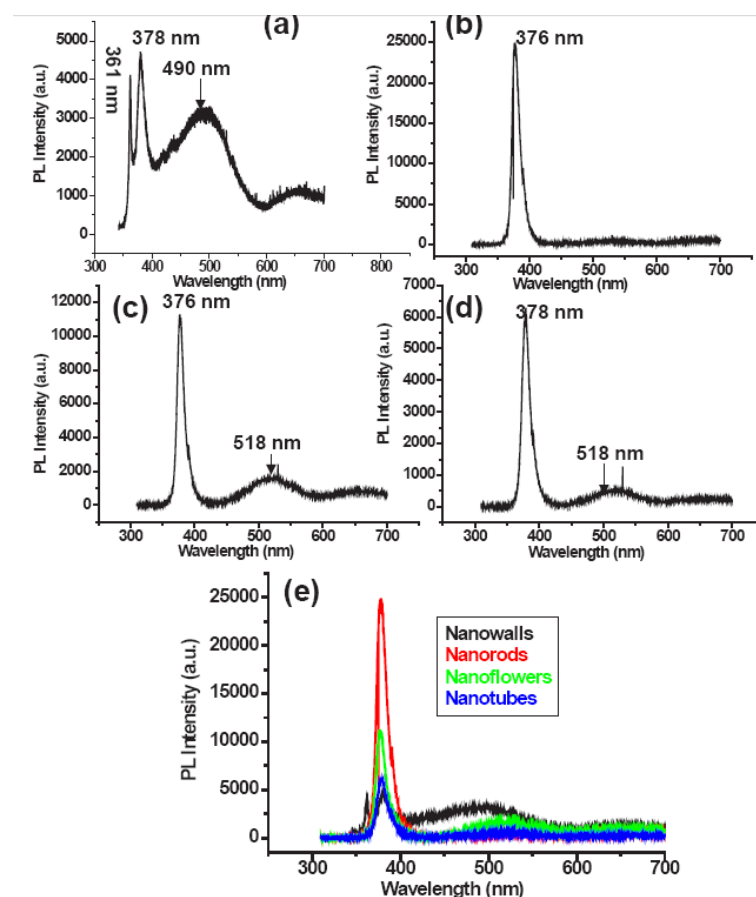
شکل ۳-۱۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوجل‌های اکسیدروی [۱۱۸]

۳-۳-۱-۲- تاثیر ساختار بر خواص لومینسانس اکسید روی [۱۲۵]

در این بخش خواص لومینسانس نانوساختارهای متفاوت اکسیدروی رشد یافته روی زیرلایه مشابه گالیم ناتراید نوع پذیرنده بررسی شده است. هدف این مطالعه بررسی تفاوت در خواص لومینسانس نانوساختارهای متفاوت اکسیدروی رشد یافته روی زیرلایه یکسان و بررسی نانوساختار با بهترین خواص لومینسانس برای استفاده در دیودهای نوری سفید بر پایه اکسیدروی است. نانوساختارهای متفاوت (نانوورقه‌ها، نانومیله‌ها، نانوجل‌ها، نانوتیوب‌ها) با روش رشد شیمیایی آبی رشد یافته‌اند.

شکل ۳-۱۵ (a) طیف فتولومینسانس نانوورقه‌های اکسیدروی را نشان می‌دهد. قله‌های گسیل فتولومینسانس در 361nm ($3/43\text{eV}$)، 387nm ($3/29\text{eV}$) و 490nm ($2/53\text{eV}$) واقع شده‌اند. مشاهدات گسیل لبه نوار در 387nm ($3/29\text{eV}$) نشان می‌دهد که نانوورقه‌های رشد یافته اکسیدروی کیفیت بلوری خوبی دارند. گسیل سطح عمیق که تقریباً در 490nm ($2/53\text{eV}$) قرار دارد، می‌تواند به نقص‌های تهی‌جای اکسیژن نسبت داده شود. شکل ۳-۱۵ (b-d) طیف فتولومینسانس نانوجل‌ها، نانومیله‌ها و نانولوله‌ها را نشان می‌دهد. یک قله شدت فتولومینسانس در 376nm ($3/29\text{eV}$) و قله پهن (محدوده مرئی از 400nm تا 700nm را می‌پوشاند) دیگر در سه نمونه نانوساختار مشاهده شده

است. گسیل در 361 nm ($3/43\text{ eV}$) در ساختار نانورقه‌ها می‌تواند به گسیل‌های لبه نوار در زیرلایه p-GaN مربوط باشد. از مقایسه طیف فتولومینسانس، همانطور که در شکل ۳-۱۵ (e) نشان داده شده است، در می‌یابیم که در بین تمامی نانوساختارهای اکسیدروی، نانومیله‌های اکسیدروی بلندترین لبه نوار اکسایتونیک گسیل فتولومینسانس را در $3/29\text{ eV}$ دارد که نشان می‌دهد نانومیله‌های اکسیدروی در مقایسه با دیگر نانوساختارها کیفیت بلوری بهتری دارند. اما در ناحیه مرئی ساختارهای نانورقه‌ای شدت فتولومینسانس بلندتری در مقایسه با دیگر نانوساختارها دارند. این نشان می‌دهد که ساختار نانو ورقه‌ها در مقایسه با دیگر نانوساختارها چگالی سطوح نقص بیشتری دارند.

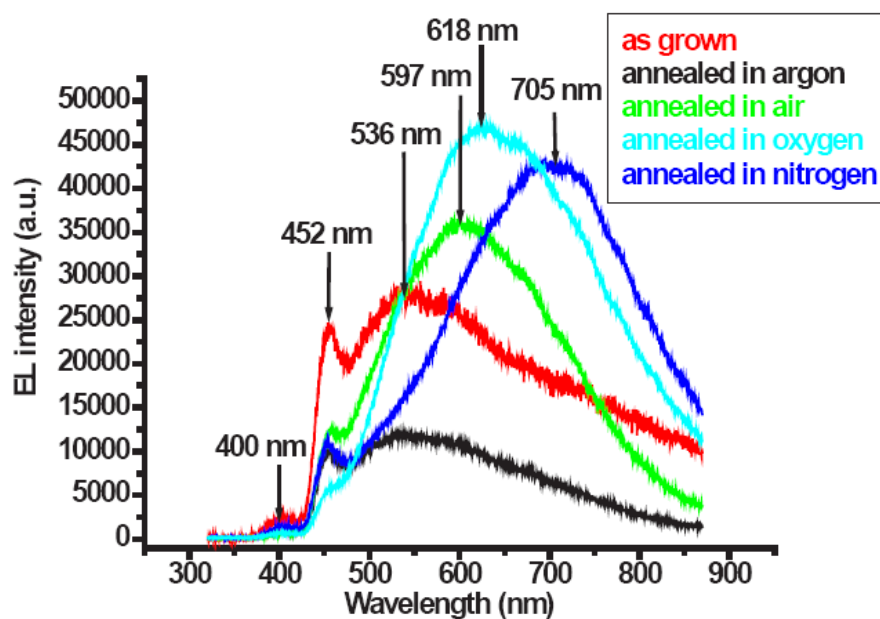


شکل ۳-۱۵ طیف فوتولومینسانس نانوساختارهای اکسیدروی (a) نانورقه‌ها، (b) نانومیله‌ها، (c) نانوگل‌ها، و (d) نانولوله‌ها روی p-GaN و (e) ترکیب طیف فوتولومینسانس تمامی نانوساختارها [۱۲۵]

۳-۳-۱-۳- تأثیر اتمسفر بازپخت بر خواص لومینسانس نانومیله‌های اکسیدروی [۱۲۶]

در این قسمت اثرات بازپخت پس از رشد را روی کیفیت نور ساطع شده از دیودهای نوری نانومیله n-ZnO/p-GaN بررسی شده است. بازپخت پس از رشد وسیله موثری برای تقویت خواص لومینسانس است. نانومیله‌های اکسیدروی با روش رشد محلول شیمیایی ساخته شده‌اند. این یک روش رشد دما پایین است و انتظار می‌رود که نانومیله‌های رشد یافته اکسیدروی نقص‌های شبکه و سطح داشته باشند و بلورینگی آنها و خواص نوری‌شان با بازپخت پس از رشد بهبود یابد. نانومیله‌های اکسیدروی رشد یافته در محیط‌های هوا، آرگون، اکسیژن و نیتروژن در دمای 600°C به مدت ۳۰ دقیقه بازپخت شده‌اند. پس از بازپخت نانومیله‌های اکسیدروی در محیط‌های متفاوت، دیود گسیلنده نور از این نانومیله‌های اکسیدروی بازپخت شده ساخته شده است. اساس گسیل‌های مرتبط با نقص‌های سطح عمیق مختلف همچنان بحث برانگیز است و کاملاً درک نشده است و علاقه زیادی برای بررسی اساس گسیل‌های سطح عمیق در اکسیدروی به طور کلی و نانوساختارهای اکسیدروی به طور خاص وجود دارد، چراکه نانوساختارها پتانسیل زیادی برای استفاده در اپتوالکترونیک دارند. برای مقایسه، دیودهای نوری نانولوله ZnO/p-GaN به عنوان مرجع در نظر گرفته شد. شکل ۳-۱۶ طیف الکترومینسانس برای دیودهای نوری برپایه نانولوله‌های اکسیدروی بدون بازپخت و بازپخت شده در اتمسفرهای آرگون، هوا، اکسیژن و نیتروژن را نشان می‌دهد. طیف الکترومینسانس با اعمال بایاس مستقیم ۲۵ ولت در الکترودها اندازه‌گیری شده است. طیف الکترومینسانس تمام دیودهای نوری پیک‌های الکترومینسانس در نواحی بنفش، بنفش-آبی و پیک غالب پهن را که در ناحیه‌های قرمز، قرمز-نارنجی، نارنجی و سبز متمرکز شده‌اند، نشان می‌دهد. در تمام دیودهای نوری قله‌های بنفش و بنفش-آبی به ترتیب در 400 nm (3.1 eV) و 452 nm (2.74 eV) متمرکز شده‌اند. قله گسیل الکترومینسانس سبز که تقریباً در 536 nm (2.31 eV) متمرکز شده است در تمامی دیودهای نوری نانولوله اکسیدروی بازپخت شده در

آرگون دیده می‌شود. قله‌های گسیل الکترومینسانس قرمز-نارنجی و نارنجی که در دیودهای نوری برپایه نانولوله‌های اکسیدروی (بازپخت شده در محیط هوا و اکسیژن) دیده شده است، در 597nm ($2/07\text{eV}$) و 618nm ($2/00\text{eV}$) متمرکز شده‌اند. همچنین پیک گسیل الکترومینسانس قرمز پهن که در دیودهای نوری برپایه نانولوله‌های اکسیدروی (بازپخت شده در محیط نیتروژن) دیده شده است در 705nm ($1/75\text{eV}$) متمرکز شده‌اند.

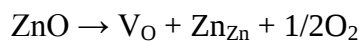


شکل ۳-۱۶ طیف الکترومینسانس برای دیودهای نوری برپایه نانولوله‌های اکسیدروی بدون بازپخت و بازپخت شده در اتمسفرهای متفاوت [۱۲۵]

از مقایسه طیف الکترومینسانس تمام دیودهای نوری در می‌یابیم که محیط‌های بازپخت نیتروژن، اکسیژن و هوا به شدت بر روی نوارهای گسیل سطوح عمیق در اکسیدروی تاثیر می‌گذارند. گسیل قرمز در اکسیدروی به اکسیژن بین‌نشین ظاهر شده در محدوده 620nm ($1/99\text{eV}$) تا 690nm ($1/79\text{eV}$) منسوب است. پیک‌های قرمز-نارنجی در طیف الکترومینسانس دیودهای نوری برپایه نانولوله‌های اکسیدروی بازپخت شده در اکسیژن و هوا در 597nm ($2/07\text{eV}$) و 618nm ($2/00\text{eV}$) قرار گرفته اند. این گسیل‌ها به اکسیژن‌های بینابینی نسبت داده می‌شوند و این به دلیل گذار سطوح عمیق روی

بینابینی به اکسیژن بینابینی می‌باشد. موقعیت تراز اکسیژن بینابینی $2/28\text{eV}$ زیر نوار رسانش و موقعیت تراز روی بینابینی به صورت تئوری در $0/22\text{eV}$ زیر نوار رسانش قرار دارد. انتظار می‌رود که گذار از روی بینابینی به اکسیژن بینابینی تقریباً $2/06\text{eV}$ باشد که این با پیک‌های قرمز-نارنجی در 2eV و $2/07\text{eV}$ مطابق دارد.

گسیل قرمز در محدوده 690nm ($1/79\text{eV}$) تا 750nm ($1/65\text{eV}$) در اکسیدروی به تهی‌جای اکسیژن نسبت داده می‌شود. همچنین گسیل قرمز در دیودهای نوری نانولوله‌های ZnO/ p-GaN که در نیتروژن بازپخت شده‌اند در 705nm (1.75eV) قرار گرفته و به تهی‌جای اکسیژن نسبت داده می‌شود. وقتی نانولوله اکسیدروی در محیط نیتروژن بازپخت می‌شود فرآیند زیر برای دفع اکسیژن اتفاق می‌افتد:



زمانیکه نانولوله‌های اکسیدروی در محیط نیتروژن بازپخت می‌شوند در این فرآیند تهی‌جای روی با روی پر می‌شود. در این حالت بیشینه نقص‌ها در ساختار به تهی‌جای اکسیژن نسبت داده می‌شود. گسیل قرمز در نانولوله‌های ZnO/ p-GaN که در نیتروژن بازپخت شده‌اند و در 705nm ($1/75\text{eV}$) قرار گرفته‌اند ممکن است به بازترکیب الکترون-حفره از تهی‌جای اکسیژن به بالای نوار ظرفیت در اکسیدروی مربوط باشد. با روش اربیتال مافین-تین^۱ خطی می‌توان تراز انرژی تهی‌جای اکسیژن را در $1/62\text{eV}$ زیر نوار رسانش محاسبه کرد. در نتیجه، تفاوت انرژی از تراز انرژی تهی‌جای اکسیژن تا بالای نوار ظرفیت $1/75\text{eV}$ است که با انرژی گسیل قرمز رنگ در اکسیدروی یکی است. با مقایسه طیف الکترومینیسانس در دیودهای نوری نانولوله‌های ZnO/ p-GaN که در نیتروژن بازپخت شده‌اند،

¹ Muffin-tin

مشاهده شده است که گسیل قرمز در اکسیدروی از 620 nm تا 750 nm از نقص یکسان نیست و این بازترکیب گسیل قرمز از سطح نقص‌های تهی‌جای اکسیژن و اکسیژن بینابینی در اکسیدروی است. گسیل قرمز در محدوده 620 nm تا 690 nm می‌تواند به نقص‌های سطح عمیق اکسیژن بینابینی در اکسیدروی نسبت داده شود. این می‌تواند به وسیله مقایسه طیف الکترومینسانس در دیودهای نوری نانولوله‌های اکسیدروی که در اکسیژن بازپخت شده‌اند و دیودهای نوری برپایه نانولوله‌های اکسیدروی رشدیافته توضیح داده شود. مشاهده می‌شود که در طیف الکترومینسانس دیودهای نوری نانولوله‌های اکسیدروی که در اکسیژن بازپخت شده‌اند، شدت گسیل قرمز در محدوده 620 nm تا 690 nm در مقایسه با شدت گسیل الکترومینسانس قرمز در دیودهای نوری برپایه نانولوله‌های اکسیدروی رشد یافته بسیار تقویت شده است.

به طور مشابه گسیل قرمز در 690 nm تا 750 nm می‌تواند به نقص‌های سطح عمیق تهی‌جای اکسیژن در اکسیدروی نسبت داده شود. این پدیده با مقایسه طیف الکترومینسانس دیودهای نوری نانولوله اکسیدروی بازپخت شده در محیط نیتروژن و دیودهای نوری برپایه نانولوله‌های اکسیدروی می‌تواند توضیح داده شود. مشاهده می‌شود که در طیف الکترومینسانس برای پایه نانولوله‌های اکسیدروی بازپخت شده در محیط نیتروژن، شدت گسیل قرمز در محدوده 690 nm تا 750 nm در مقایسه با شدت الکترومینسانس گسیل قرمز در دیودهای نوری برپایه نانولوله‌های اکسیدروی به شدت تقویت شده است. همچنین به وضوح مشاهده می‌شود که در طیف الکترومینسانس نانولوله‌های اکسیدروی بازپخت شده در محیط نیتروژن، شدت الکترومینسانس گسیل سبز، زرد و قرمز (620 nm تا 690 nm) کاهش یافته اما شدت الکترومینسانس گسیل قرمز (690 nm تا 750 nm) در مقایسه با دیودهای نوری برپایه نانولوله‌های اکسیدروی رشد یافته، به شدت افزایش یافته است. بنابراین واضح است که گسیل 620 nm تا 690 nm و 690 nm تا 750 nm اساس‌های متفاوتی دارد. گسیل قرمز در محدوده 620 nm تا 690 nm به اکسیژن بینابینی و در ناحیه 690 nm تا 750 nm به تهی‌جای اکسیژن منسوب است.

۴. سنتز نانوساختارهای اکسیدروی آلاییده با لانتانیدها

۴-۱- ساخت لایه نازک اکسیدروی به روش نهشت بخار شیمیایی

در این بخش به رشد نانو ساختارهای اکسیدروی با استفاده از روش تبخیر حرارتی شیمیایی می‌پردازیم. تکنیک تبخیر حرارتی شیمیایی یک روش ساده و کم هزینه نسبت به دیگر روش‌های رشد و البته کارآمد جهت رشد نانوساختارهای اکسیدروی می‌باشد. در ادامه، سیستم تعبیه شده برای رآکتور تبخیر حرارتی شیمیایی و روش رشد نانو ساختارها توضیح داده می‌شود. در ادامه مورفولوژی سطح، خواص ساختاری و اپتیکی نمونه‌های ساخته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، الگوی پراش اشعه ایکس، طیف فتولومینسانس بررسی می‌گردد.

۴-۱-۱- سیستم تعبیه شده جهت فرآیند تبخیر حرارتی شیمیایی

سیستم تعبیه شده برای رشد نانوساختارهای اکسیدروی، از یک کوره لوله‌ای استوانه‌ای دو منطقه‌ای، یک لوله کوارتز به طول ۱۲۰cm و قطر ۶/۵cm و سیستم انتقال و تزریق گاز تشکیل شده است. فلومترهای تعبیه شده در این سیستم، امکان فرستادن همزمان ۲ گاز را با نرخ دقیق شارش بین ۱۵ تا ۲۶۰ sccm فراهم می‌کند. پیش از شروع آزمایش، محفظه واکنش از طریق یک پمپ روتاری تا فشار ۲۰۰ میلی تور تخلیه گردید. لوله کوارتز به عنوان محفظه واکنش می‌باشد. سمت چپ لوله کوارتز به عنوان ورودی گازها در نظر گرفته شده است. انتهای دیگر لوله جهت خروج گازهای اضافی حاصل از واکنش به محیط خارج از آزمایشگاه، به یک شیلنگ خرطومی در ارتباط با پمپ روتاری متصل شده است. در دو سر لوله کوارتز برای جلوگیری از ورود گازهای اضافی و ناخالصی‌ها در طی فرآیند، از کپ‌های مخصوص و واشرهای لاستیکی از جنس سیلیکون استفاده شد. سیستم تزریق گاز شامل یکسری اتصالات و فلومترهای مخصوص جهت تعیین میزان دقیق شار گاز ورودی و همچنین ترکیب گازهای مختلف مورد نیاز با نسبت معین می‌باشد.

۴-۱-۲- آماده سازی زیر لایه‌ها

در این پژوهش از شیشه‌هایی از جنس کوارتز تخت، سیلیکون و شیشه لام معمولی به عنوان زیرلایه استفاده گردید. از زیر لایه‌های شیشه‌ای جهت لایه نشانی‌های در دمای پایین‌تر از ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد استفاده گردید و از زیرلایه های تخت کوارتز و سیلیکون جهت انجام فرآیند آزمایش در دماهای بالاتر از ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شد. زیرلایه‌های سیلیکون، کوارتز و شیشه در ابعاد $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ و $2/5\text{cm} \times 2/5\text{cm}$ برش زده شد. پیش از شروع فرآیند رشد، ابتدا زیر لایه‌ها با مواد شوینده تمیز و سپس به مدت ۱۰ دقیقه به ترتیب در محلول الکل و استون در حمام التراسونیک جهت از بین بردن چربی‌ها و ناخالصی‌ها قرار داده شدند. در مرحله بعد به مدت ۲۰ دقیقه در آب دو باریونیزه در حمام التراسونیک شستشو گردیدند. سپس زیر لایه‌ها در آون تحت حرارت ملایم خشک شدند.

۴-۱-۳- فرآیند رشد لایه‌های نازک و نانوساختارهای اکسیدروی

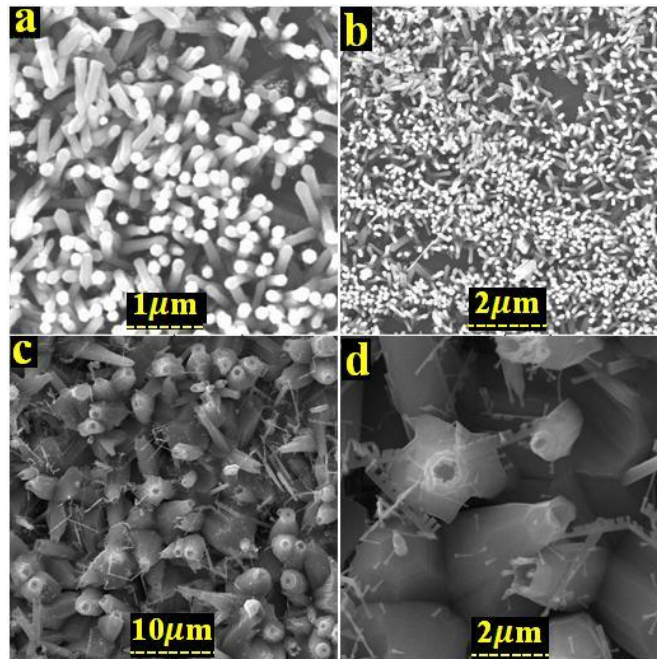
نانوساختارهای اکسیدروی توسط روش تبخیر حرارتی شیمیایی با استفاده از پودر روی خالص با خلوص ۹۹/۹۹ درصد رشد داده شدند. در این روش ماده اولیه، پودر روی و از اکسیژن خالص و گاز آرگون به ترتیب به عنوان گاز واکنش دهنده و گاز حامل استفاده شد. در این پژوهش جهت رشد نانوساختارهای اکسیدروی از هیچ کاتالیستی استفاده نشد که باعث می‌شود نمونه‌های بدست آمده از خلوص بالایی برخوردار باشند. در این روش بسته به عوامل موثر بر لایه نشانی در روش تبخیر حرارتی شیمیایی، از جمله دمای ماده اولیه، نوع زیرلایه، دمای زیرلایه، مکان قرارگیری زیرلایه، نوع و میزان شارش گازهای وارد شده به محفظه آزمایش‌های مختلفی صورت پذیرفته است.

۴-۱-۴ رشد نانوميله‌ها و ميكروساختارهاى اكسيدروى آلاييده با

يورويوم با استفاده از نهشت بخار شيميايى

نانوميله‌هاى اكسيدروى خالص و با آلايش يورويوم به روش نهشت بخار شيميايى بر روى زيرلايه سيليكون رشد داده شدند. براى اين منظور پودر روى با خلوص ۹۹/۹۹ درصد شركت مرك به همراه كلريد يورويوم شش آب $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ با خلوص ۹۹/۹۹ محصول شركت آلدریچ با نسبت $\text{Eu/Zn}=10\% \text{ at}$ درون ظرف آلومينا در مركز منطقه حرارتى كوره افقى المنتى قرار داده شد. يکى از زير لايه ها مستقيما روى پودر و ديگرى به فاصله ۱۰ سانتيمتر جلوتر از پودر اوليه قرار گرفت. بعد از بستن اتصالات گازها و خلاء دو سر لوله، ابتدا محفظه واكنش توسط يك پمپ روتارى تا فشار ۲۰۰ ميلي تور تخليه شد. سپس محفظه واكنش با فرستادن گاز آرگون با فلوى ۸۰ sccm از حضور گازهاى اضافى، همزمان با روشن بودن پمپ، پاكسازى گرديد. دماى كوره با نرخ گرمائى 8°C/min به دماى 650°C رسانيده شد. هنگامى كه دماى مواد چشمه به دماى واكنش يعنى 650°C رسيد، تركيبى از گاز اكسيژن به عنوان گاز واكنش دهنده با نرخ شارش ثابت ۱۰ sccm و گاز آرگون با نرخ شارش ۸۰ sccm به مدت ۱ ساعت به درون محفظه واكنش فرستاده شد. بخارات روى در فاز گازى با اكسيژن تركيب شده و توسط گاز حامل آرگون بر روى زيرلايه‌ها حمل گرديد. دو نمونه ديگر از نانوميله‌هاى اكسيدروى آلاييده با يورويوم براى بررسى تاثير دماى واكنش و نسبت گازها به همين روش يکى با دماى واكنش دماى 750°C و ديگرى با نسبت آرگون (۸۰ sccm) به اكسيژن (۲۰ sccm) ۴ تهيه گرديد. همچنين براى بررسى اثرات بازپخت مقدارى از نمونه ساخته شده در دماى 650°C و نسبت آرگون (۸۰ sccm) به اكسيژن (۱۰ sccm) ۸ در دماى 400°C بازپخت شد. شكل ۴-۱ تصاوير ميكروسكوپ الكترونى نمونه‌هاى رشد يافته اكسيد روى آلاييده با يورويوم را در دماى رشد 650°C و نسبت آرگون (۸۰ sccm) به اكسيژن (۱۰ sccm) ۸ نمايش مى‌دهد. تصاوير الف و ب به ترتيب نانوميله‌هاى رشد يافته با ساختار هگزاگونال در فاصله ۱۰ سانتيمترى از پودر اوليه را با بزرگنمايى زياد و كم نمايش مى‌دهند. تصاوير ج و د همچنين به ترتيب ميكروساختارهاى رشد يافته درست روى پودر

را با بزرگنمایی کم و زیاد نمایش می‌دهند. شکل الف نشان می‌دهد قطر نانومیلها بین ۱۰۰ تا ۱۵۰ نانومتر و طول آنها حدوداً یک میکرومتر است. شکل د همچنین نشان می‌دهد که اندازه متوسط میکروساختارها ۲ میکرومتر است که در کنار آنها نانوشانه‌هایی رشد کرده است.



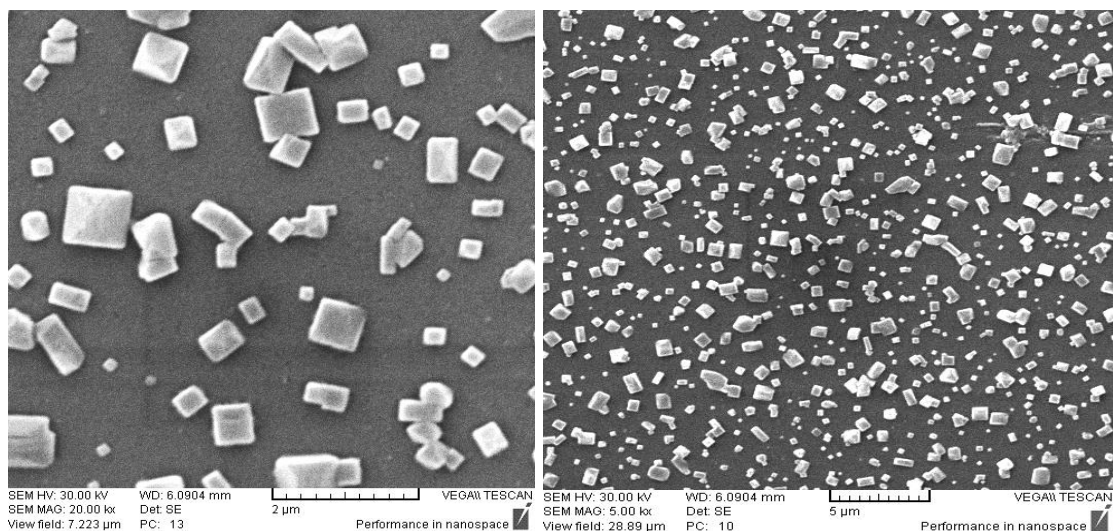
شکل ۴-۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های رشد یافته اکسیدروی در دمای رشد 650°C و نسبت آرگون به

اکسیژن ۸

۴-۱-۵- رشد نانوساختارهای مکعبی اکسیدروی

در این آزمایش مقدار ۱ گرم از پودر روی با خلوص ۹۹/۹۹ درصد درون بوتله ای از جنس آلومینا ریخته شده و در مرکز منطقه اول کوره افقی داخل لوله کوارتز قرار داده شد. زیر لایه‌های از جنس کوارتز با ابعاد ۲/۵ در ۲/۵ سانتی‌متر داخل بوتله دیگری از جنس سرامیک قرار گرفت و در ناحیه دوم کوره المنتی که قابلیت تنظیم دمایی مجزا را دارد، قرار گرفت. فاصله مکانی پودر روی اولیه تا زیرلایه های کوارتز برابر با ۲۵ سانتی متر بود. بعد از بستن اتصالات گازها و خلاء دو سر لوله، ابتدا محفظه

واکنش توسط یک پمپ روتاری تا فشار ۲۰۰ میلی تور تخلیه شد. سپس محفظه واکنش با فرستادن گاز آرگون با فلوی ۲۵۰ sccm از حضور گازهای اضافی، همزمان با روشن بودن پمپ، پاکسازی گردید. در این مرحله از آزمایش، عملیات حرارتی با توجه به برنامه داده شده به دو منطقه گرمایی کوره آغاز شد. منطقه اول کوره با نرخ گرمایی $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ به دمای 950°C (دمای تبخیر پودر Zn، 908°C می باشد) رسانیده شد. در طول این مرحله از آزمایش گاز آرگون به عنوان گاز حامل با نرخ ثابت ۱۰۰ sccm به درون محفظه فرستاده شد. دمای زیرلایه‌ها نیز با نرخ گرمایی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ به دمای 400°C رسانیده شد و در این دما باقی ماند. هنگامی که دمای مواد چشمه به دمای واکنش یعنی 950°C رسید، ترکیبی از گاز اکسیژن به عنوان گاز واکنش دهنده با نرخ شارش ثابت ۸۰ sccm و گاز آرگون با نرخ شارش ۱۰۰ sccm به مدت ۱ ساعت به درون محفظه واکنش فرستاده شد. بخارات روی در فاز گازی با اکسیژن ترکیب شده و توسط گاز حامل آرگون بر روی زیرلایه‌ها حمل گردید. سپس کوره خاموش شد و پس از رسیدن به دمای اتاق، نمونه‌ها از درون کوره خارج شدند. مشاهدات اولیه تایید کرد که لایه بسیار نازک سفید رنگی بر روی زیرلایه‌ها وجود دارد که نشان دهنده لایه‌نشانی موفقیت‌آمیز اکسیدروی بود. شکل ۲-۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های رشد داده شده در این مرحله از پژوهش را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه‌های نانوساختار مکعبی اکسیدروی رشد داده شده.

همانطور که از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص است، نانوساختارهای رشد یافته به صورت جزایر مجزا با ساختار مکعبی بوده که طول و عرض میانگین آنها در حدود ۶۰۰ نانومتر می باشد. با دقت در این ساختارها پی به می‌بریم که جزایر بزرگتر در جهت عمودی نیز رشد داشته و هرم های با قاعده مکعبی کوچکی را در سطح بستر شیشه به وجود آورده‌اند.

۴-۱-۶- رشد نانو میله‌های اکسیدروی

در این مرحله از پژوهش، به جهت تسهیل در رشد نانوساختارهای اکسیدروی به دنبال کاهش دمای فرآیند رشد (نسبت به حالت قبل که دما 950°C بود) بودیم. به همین جهت دمای 550°C به عنوان دمای رشد نانوساختارها در نظر گرفته شد. با توجه به کاهش دمای رشد، مکان زیرلایه ها نیز می بایست تغییر می‌کرد تا احتمال انباشت بخارهای روی بر روی آنها افزایش یابد. برای این منظور زیرلایه‌هایی از جنس شیشه با ابعاد $2/5$ در $2/5$ سانتیمتر در نظر گرفته شد و در فاصله افقی 2cm از پودر روی در محفظه واکنش قرار گرفت. مطابق آزمایش اول، مواد چشمه با آهنگ $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ همراه با فرستادن گاز حامل آرگون با نرخ 100 sccm حرارت داده شدند. پیش از شروع واکنش، محفظه توسط پمپ روتاری مکانیکی تا فشار 200 mTorr تخلیه گردید. با رسیدن دمای مواد چشمه به 550°C ، ترکیبی از گازهای اکسیژن با نرخ شارش 80 sccm و آرگون با نرخ 100 sccm به درون محفظه واکنش فرستاده شد. واکنش با شرایط ذکر شده به مدت یک ساعت صورت پذیرفت؛ سپس کوره الکتریکی خاموش گردید و پس از رسیدن به دمای محیط، نمونه از کوره بیرون آورده شد.

شکل ۳-۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوساختارهای رشد یافته اکسیدروی را نشان می دهد. همان طور که در شکل قابل مشاهده است، نانو میله‌هایی با جهت گیری تصادفی بر روی سطح

بستر شیشه رشد کرده‌اند. قطر این نانومیلها در بازه ۱۲۰ تا ۳۵۰ نانومتر است و ماکزیمم طول آنها برابر با ۲/۲ میکرون می‌باشد.

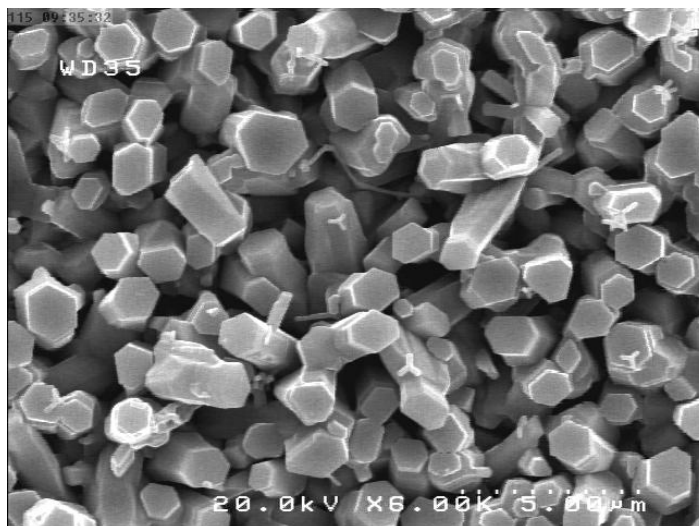


شکل ۴-۳ رشد نانومیل‌های با جهت‌گیری تصادفی بر روی بستر شیشه در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد

۴-۱-۷- رشد میکروساختارهای اکسیدروی

در این بخش از پژوهش، به جهت بررسی خواص اندازه و مورفولوژی به سنتز میکرومیل‌های اکسیدروی پرداختیم. به جهت دستیابی به این هدف، راهکاری در نحوه چینش ماده چشمه (پودر Zn) و زیرلایه‌های شیشه‌ای ارائه گردید. بدین ترتیب که به جای قرار دادن پودر روی و زیرلایه‌ها در حالت افقی نسبت به هم، زیرلایه‌ها در بالای مواد چشمه و در فاصله نزدیک ۱ سانتیمتری از آنها قرار گرفت. زیرلایه‌ها از جنس شیشه با ابعاد ۲/۵ در ۲/۵ سانتیمتر برش زده شد و سپس مطابق روش توضیح داده شده در ابتدای این فصل شستشو داده شد و تمیز گردید. پیش از شروع واکنش، محفظه توسط پمپ روتاری مکانیکی تا فشار ۲۰۰ mTorr تخلیه گردید و با شارش گاز بی اثر آرگون پاکسازی شد. مواد چشمه که حاوی ۱ گرم پودر خالص روی بود، با آهنگ دمایی ۸°C/min همراه با فرستادن گاز حامل آرگون با نرخ ۱۰۰ sccm حرارت داده شد. با رسیدن دمای مواد چشمه به ۵۵۰°C، ترکیبی از گازهای اکسیژن با نرخ شارش ۸۰ sccm و آرگون با نرخ ۱۰۰ sccm به درون محفظه واکنش فرستاده شد. این

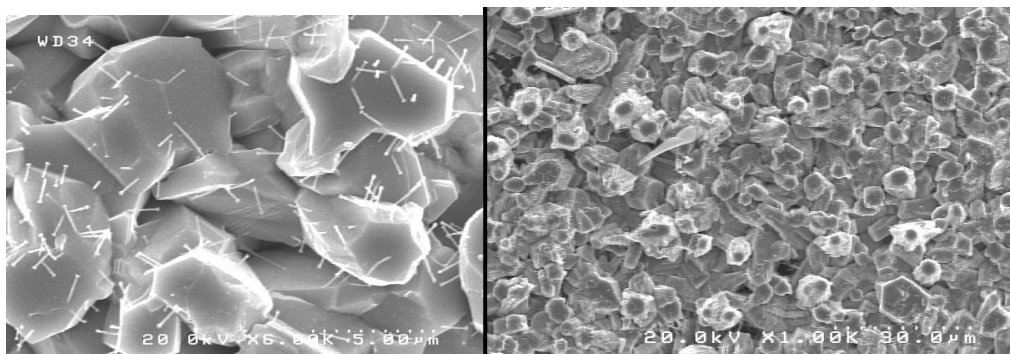
نمونه پس از رسیدن دمای کوره به 550°C ، در دو مدت زمانی ۳۰ و ۶۰ دقیقه‌ای لایه نشانی شدند. پس از خروج نمونه‌ها از درون کوره، مشاهده شد که لایه سفید رنگی از اکسیدروی بر روی بستر شیشه‌ها انباشت شده است و همانطور که انتظار می‌رفت ضخامت آنها نسبت به آزمایش گذشته بیشتر به نظر می‌رسید. شکل ۴-۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی را در حالت قرار گرفتن بستر شیشه در بالای مواد چشمه برای مدت زمان ۳۰ دقیقه نشان می‌دهد. همانطور که از تصویر مشخص است با اتخاذ این نوع چینش، تراکم رشد میکرومیله‌ها بیشتر شده است و همچنین طول و قطر آنها افزایش یافته است. این میکرومیله‌ها دارای ابتدا و انتهای هگزاگونال (شش ضلعی) می‌باشند. میانگین طول این ساختارها برابر با $3/1$ میکرون و همچنین قطر میانگین آنها $1/2$ میکرون است.



شکل ۴-۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی میکرومیله‌ها هگزاگونال اکسیدروی در حالتی که زیرلایه‌ها در بالای مواد چشمه در مدت زمان واکنش ۳۰ دقیقه قرار داده شدند.

شکل ۴-۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ساختارهای اکسیدروی را در حالت قرار گرفتن بستر شیشه در بالای مواد چشمه برای مدت زمان ۶۰ دقیقه نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است ضخامت لایه بدست آمده در این حالت بیشتر از موارد قبلی می‌باشد که به دلیل مدت زمان واکنش

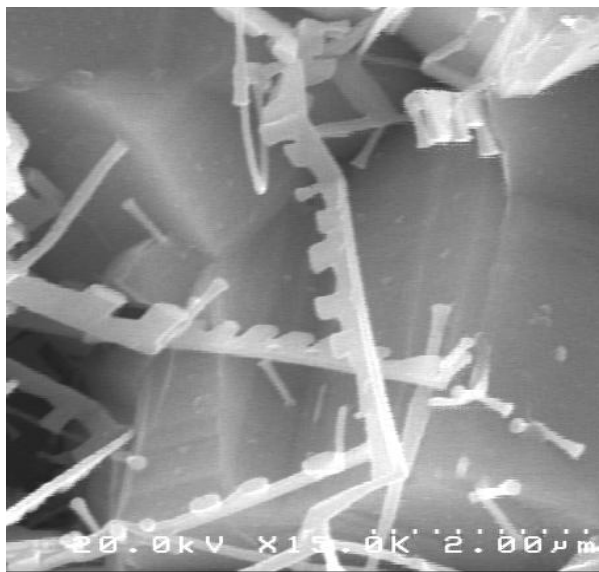
بیشتر و همچنین نوع چینش اتخاذ شده برای مواد چشمه نسبت به زیرلایه‌ها می‌باشد. با دقت در شکل سمت راست مشاهده می‌گردد که بر روی سطح ساختارهای اکسیدروی، نانومیله‌هایی با قطر کم رشد کرده‌اند که جالب به نظر می‌رسد. این نانومیله‌ها دارای میانگین طول $2/7$ میکرون و میانگین قطر 150 نانومتر می‌باشند.



شکل ۴-۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ساختارهای متراکم اکسیدروی در حالتی که زیرلایه‌ها در بالای مواد چشمه در مدت زمان واکنش 60 دقیقه قرار داده شدند. شکل سمت چپ: با مقیاس 30 میکرومتر و شکل سمت راست: با مقیاس 5 میکرومتر.

همچنین با کنکاش در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوساختارهای رشد داده شده در مدت زمان واکنش 1 ساعت و در حالت چینش زیرلایه‌ها در بالای مواد چشمه، به موارد جالب توجه‌ای از رشد نانو ساختارهای کمیاب اکسیدروی برخوردیم. شکل ۴-۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از این نانوساختارها را نشان می‌دهد که بیانگر رشد نانو شانه‌های^۱ اکسیدروی می‌باشد. طول این نانوشانه‌ها برابر با $3/3$ میکرومتر و همچنین میانگین طول و عرض هر شانه این ساختارها به ترتیب برابر 270nm و 250nm بود. این تصاویر از ساختارهای رشد یافته در کنار نمونه‌های اکسیدروی حاصل شده است.

¹ Nanocombs



شکل ۴-۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانو شانه های اکسید روی رشد یافته در کنار نمونه حاصل از چینش زیرلایه ها در بالای مواد چشمه و به مدت زمان واکنش یک ساعت.

۴-۲- تهیه نانوساختارهای اکسیدروی به روش هیدروترمال

۴-۲-۱- تهیه پودر نانو ورقه های اکسیدروی به روش هیدروترمال

برای تهیه پودر اکسیدروی میکروکره تشکیل شده از نانورقچه ها، در ابتدا محلول نیترات روی با خلوص ۹۹/۹ درصد و محلول اوره با خلوص ۹۹/۹ درصد یک مولار روی همزن مغناطیس در دمای ۶۰ درجه سلسیوس با هم مخلوط شدند تا محلول آبی شفاف را به حجم ۴۵ml با مقدار pH آغازی حدود ۶ حاصل شود. سپس محلول داخل یک اتوکلاو قرار گرفته و در دمای 120°C به مدت ۶ ساعت واکنش کامل شد. رسوب ها با سانتریفوژ جمع آوری شده و با آب DI و اتانل مطلق شستشو داده شد. در نهایت ماده خمیری حاصل در آون در 60°C خشک شده و در دمای 400°C به مدت ۲ ساعت باز پخت گردید تا پودر سفید رنگ اکسید روی فراهم شود. در این فرایند یونهای Zn^{2+} با یونهای OH^{-} و CO_3^{2-} که توسط اوره کاهش یافته اند واکنش داده و در ته بشر درون اتوکلاو کربنات هیدروکسیدروی

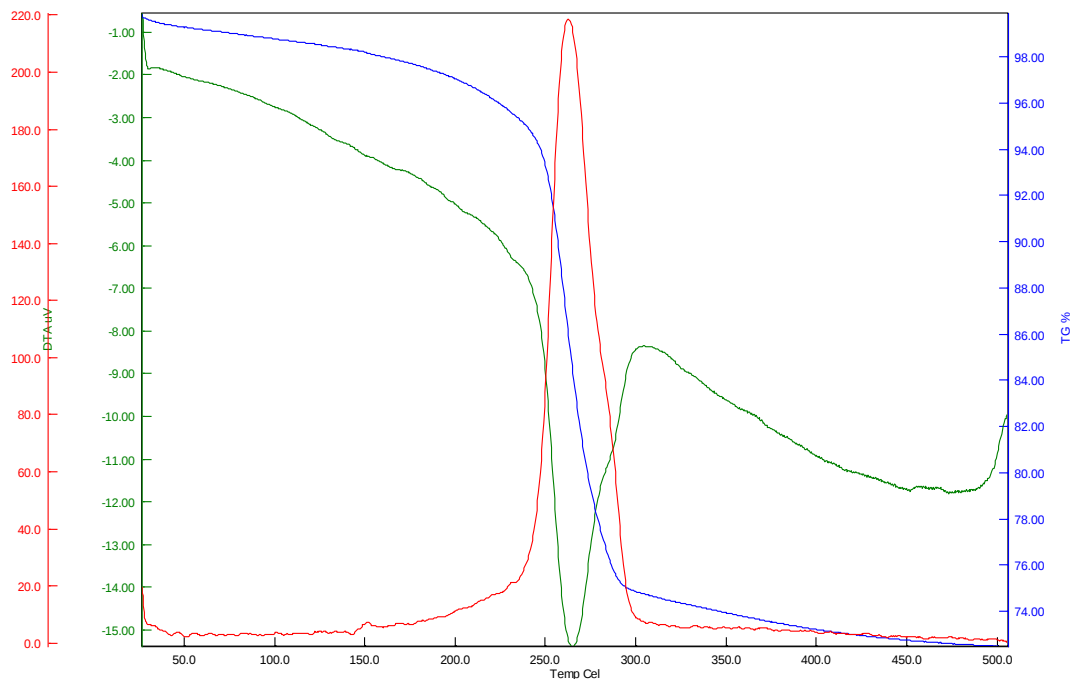
$(Zn_5(OH)_6(CO_3)_2)$ تشکیل گردیدند. با انجام بازپخت ماده حاصله به اکسیدروی تجزیه شد. برای تهیه نمونه‌های آلائیده با یوروپيوم، از یوروپيوم نیترات ۰/۲۵، ۰/۵، ۱ و ۲ مول درصد در مواد تشکیل دهنده به روش فوق استفاده شد.

مطابق با شکل ۴-۷ رفتار حرارتی کربنات روی هیدروکسید با استفاده از آنالیزهای همزمان توزین حرارتی^۱ (TGA)، حرارتی افتراقی^۲ (DTA) و مشتق توزین حرارتی^۳ (DTG) بررسی شد. برای انجام این آنالیزها دمای نمونه با نرخ ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه تا ۵۰۰ درجه سلسیوس افزایش یافت. نمودارهای آنالیزهای حرارتی به طور همزمان در شکل ۴-۷ نشان داده شده است. بر اساس نمودار TGA وزن نمونه به مقدار ۲۸٪ پس از حرارت‌دهی تا دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس کاهش یافته است. داده‌های تجزیه حرارتی نشان می‌دهد که کربنات روی هیدروکسید طی یک مرحله به یون‌های کربنات و هیدروکسید و اکسید روی تجزیه می‌شوند $(Zn_5(CO_3)_2(OH)_6 \rightarrow 5ZnO + 2CO_2 + 3H_2O)$. مقدار کاهش وزنی بدست آمده با مقادیر محاسباتی که ۲۹/۵٪ را نشان می‌دهد در توافق خوبی است. نمودارهای همزمان TGA/DTA/DTG نشان می‌دهند که بیشترین مقدار گرماگیری واکنش در ۲۶۲ درجه سلسیوس اتفاق افتاده است.

¹ Thermo gravimetric analysis (TGA)

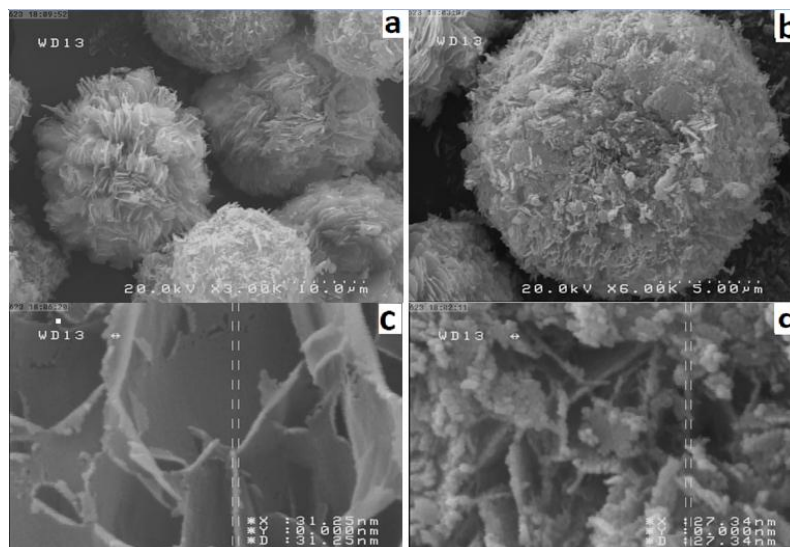
² Differential thermal analysis (DTA)

³ Differential thermo gravimetry (DTG)



شکل ۴-۷ نمودار رفتار حرارتی کربنات روی هیدروکسید با استفاده از آنالیزهای همزمان توزین حرارتی (TGA)،
حرارتی افتراقی (DTA) و مشتق توزین حرارتی (DTG)

شکل ۴-۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی را برای نمونه های خالص و آلییده با یوروپوم ۲ مول درصد اکسیدروی را نمایش می دهد. بر طبق تصاویر الف و ب ذرات بصورت میکروکره هایی با قطر تقریبی بین ۱۰ تا ۳۰ میکرومتر می باشند. تصاویر با وضوح بالاتر ج و د نشان می دهد که هر یک از میکروکره ها از نانو ورقه هایی به ضخامت تقریبی بین ۵ تا ۲۵ نانومتر تشکیل شده اند. همچنین مشاهده می شود ساختار نمونه ها با ورود آلایش تحت تاثیر قرار گرفته است.



شکل ۴-۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی میکروکره‌های تشکیل شده از نانو ورقه‌های اکسیدروی خالص و آلاییده با ۲ مول درصد یوروپوم

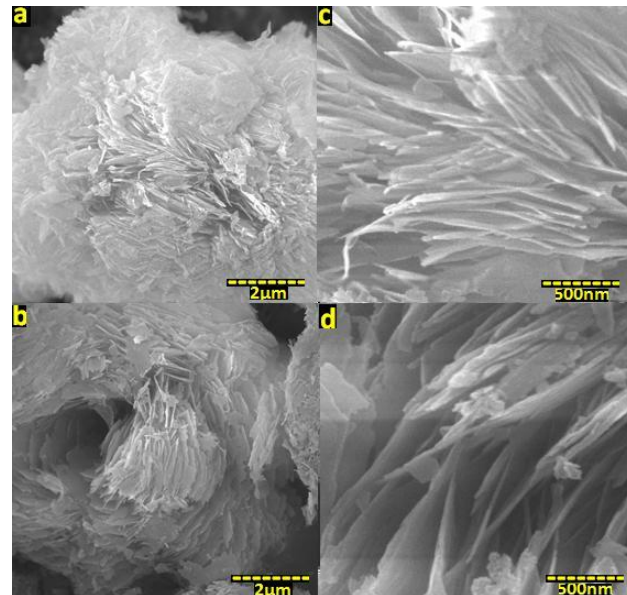
۴-۲-۲- تهیه نانو ورقه‌های اکسیدروی آلاییده با یوروپوم و

آلومینیوم به روش هیدروترمال

به روش توضیح داده شده در بخش ۴-۲-۱ نانو ورقه های اکسید روی با آلایش ۰/۵ درصد مولی یوروپوم سنتز شدند. همچنین نمونه بدون آلایش اکسیدروی به همراه نمونه‌های با آلایش اضافی ۰/۵ و ۲ مول درصد نیترات آلومینیوم برای بررسی تاثیر آلومینیوم و یوروپوم در خواص ایتیکی و ساختاری اکسیدروی به روش مشابهی تهیه گردیدند. برای بررسی تاثیر بازپخت بر خواص ایتیکی نیز نمونه اکسیدروی آلاییده با یوروپوم به مدت یک ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس در اتمسفر اکسیژن قرار گرفت.

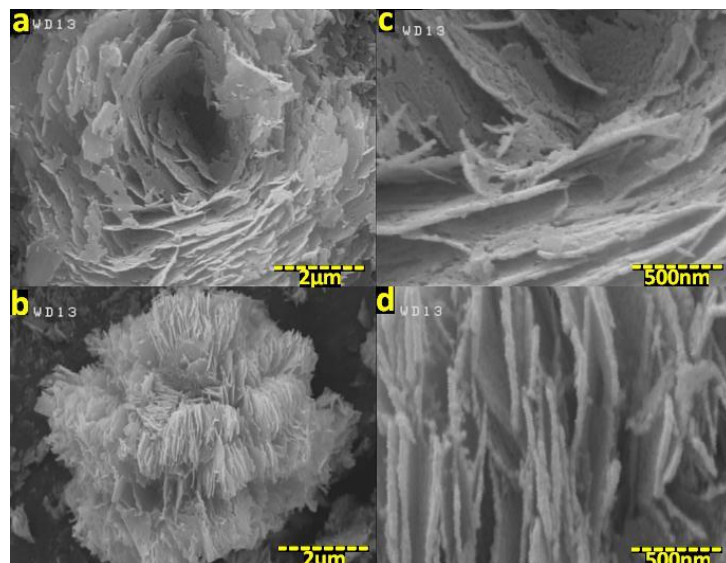
شکل ۴-۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی را برای نمونه‌های خالص و آلاییده با ۰/۵ درصد مولی یوروپوم اکسیدروی را نمایش می‌دهد. بر طبق تصاویر الف و ب ذرات بصورت میکروکره‌هایی با قطر تقریبی بین ۴ تا ۶ میکرومتر می‌باشند. تصاویر با وضوح بالاتر ج و د نشان می‌دهد که هر یک از میکروکره‌ها از نانورقه‌هایی به ضخامت تقریبی بین ۱۰ تا ۳۰ نانومتر تشکیل شده‌اند. همچنین

مشاهده می‌شود ساختار نمونه اکسیدروی خالص با ورود آلایش ۰/۵ درصد مولی یوروپيوم تغییر محسوسی نکرده است.



شکل ۴-۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی را برای نمونه‌های خالص و آلاییده با ۰/۵ درصد مولی یوروپيوم اکسیدروی

شکل ۴-۱۰ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی را برای نمونه‌های آلاییده با ۰/۵ درصد مولی آلومینیوم و ۰/۵ درصد مولی یوروپيوم اکسیدروی و همچنین ۰/۲ درصد مولی آلومینیوم و ۰/۵ درصد مولی یوروپيوم اکسیدروی را نمایش می‌دهد. تصاویر الف و ب به ترتیب بزرگنمایی پایین اکسیدروی آلاییده با ۰/۵ و ۲ درصد مولی آلومینیوم را بصورت میکروکره‌هایی با قطر تقریبی بین ۴ تا ۶ میکرومتر نشان می‌دهد. تصاویر با وضوح بالاتر ج و د نشان می‌دهد که هر یک از میکروکره‌ها از نانورقه‌هایی به ضخامت تقریبی بین ۲۰ تا ۴۰ نانومتر تشکیل شده‌اند. همچنین مشاهده می‌شود بر خلاف نمونه آلاییده با ۲ مول درصد آلومینیوم که اندکی ساختار آن تغییر کرده است، ساختار نمونه اکسیدروی با ورود آلایش ۰/۵ درصد مولی آلومینیوم تغییر محسوسی نکرده است.



شکل ۴-۱۰ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی را برای نمونه‌های آلاییده با ۰/۵ درصد مولی آلومینیوم و ۰/۵ درصد مولی یوروپیم اکسیدروی و همچنین ۰/۲ درصد مولی آلومینیوم و ۰/۵ درصد مولی یوروپیم اکسیدروی

۴-۲-۳- تهیه نانو ورقه‌های اکسیدروی آلاییده با یوروپیم و منیزیم

به روش هیدروترمال

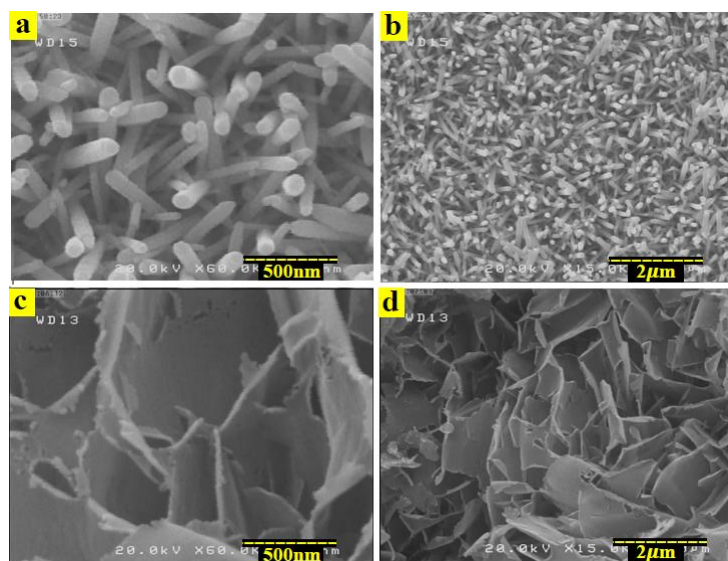
مشابه روش تهیه نانو ورقه‌های اکسیدروی آلاییده با یوروپیم، این ساختار با آلایش اضافی ۰/۵ و ۲ مول درصد نیترات منیزیم از ترکیب محلول‌های نیترات روی و اوره تهیه شد و پس از واکنش در اتوکلاو به مدت ۲ ساعت در ۴۰۰ درجه سلسوس پخت گردید. برای بررسی نقش بازپخت در خواص اپتیکی مقدار از نمونه اکسیدروی آلاییده با یوروپیم به مدت ۱ ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس در اتمسفر اکسیژن قرار گرفت.

۴-۲-۴- تهیه نانومیله‌های اکسیدروی آلاییده با یوروپیم به روش

هیدروترمال

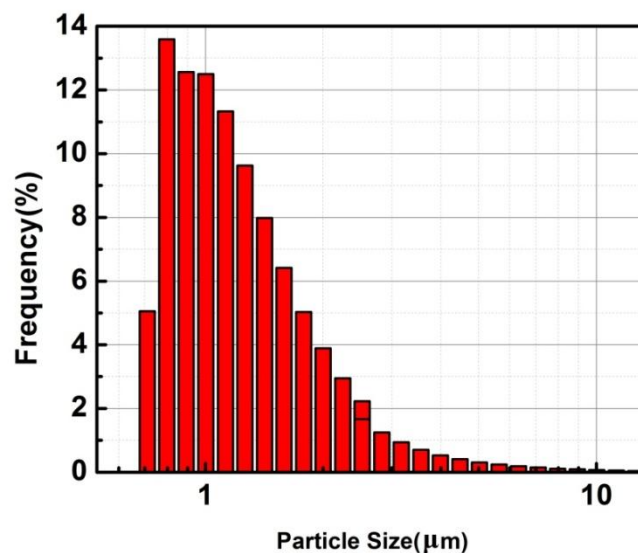
برای تهیه نمونه نانومیله‌های اکسیدروی آلاییده با یوروپیم، در ابتدا استات روی ۰/۱ مولار و نیم مول اکسید یوروپیم به متانول بروی همزن مغناطیسی اضافه شد تا محلولی به مقدار ۵۰ میلی‌لیتر حاصل شود. سپس ۲۵ میلی‌لیتر محلول ۰/۳ مولار سود به محلول فوق اضافه شده و در دمای ۶۰ درجه

سلسیوس به مدت ۲ ساعت روی همزن مغناطیس مخلوط شد تا محلول شفاف با PH ۱۰ حاصل شود. محلول حاصل درون بشری به اتوکلاو استیل با بدنه تفلونی منتقل شده و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. پودر حاصل چندین بار با آب دوبار یونیزه و الکل شستشو داده شده و در دمای اتاق خشک گردید. شکل ۴-۱۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی را برای نمونه‌های با ساختار نانومیله بدست آمده در روش اخیر و نانوصفحات اکسیدروی آلاییده با ۰/۵ درصد مولی یوروپوم حاصل از روش قبل نمایش می‌دهد. شکل‌های الف و ب تصاویر با بزرگنمایی بالا و پایین نانومیله‌های اکسیدروی را نشان می‌دهند. در حالی که شکل‌های ج و د تصاویر با بزرگنمایی بالا و پایین نانوصفحه‌های اکسیدروی را نشان می‌دهند. شکل الف نشان می‌دهد که قطر نانومیله‌ها بین ۱۰ تا ۵۰ نانومتر و طول آنها در حدود ۱ میکرومتر می‌باشد. همچنین با توجه به شکل ج مشخص است که نانورقه‌ها ضخامتی بین ۲۰ تا ۴۰ نانومتر دارند.

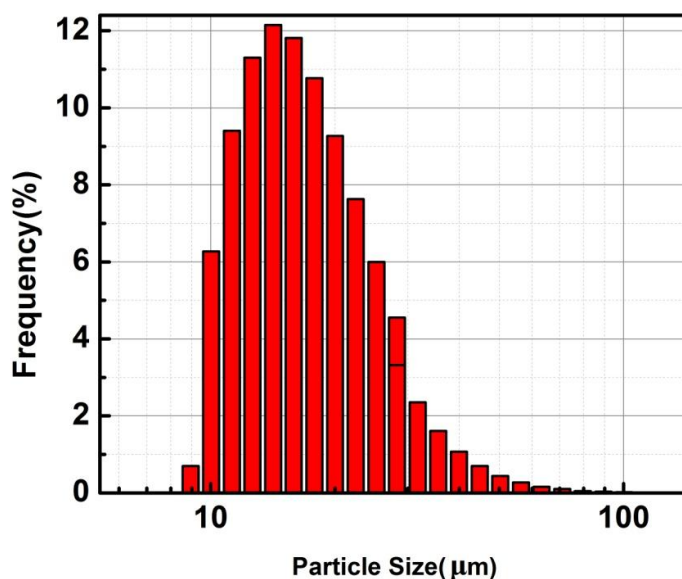


شکل ۴-۱۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های با ساختار نانومیله و نانوصفحه اکسیدروی آلاییده با ۰/۵ درصد مولی یوروپوم

توزیع اندازه ذرات نانومیلها و نانو ورقه‌های اکسیدروی آلاییده با یوروپیم به ترتیب در شکل ۴-۱۲ و شکل ۴-۱۳ نشان داده شده است. نمودارها نشان می‌دهند اندازه ذرات نانومیلها از اندازه ذرات شامل نانوصفات کوچکتر است. توزیع ذرات نانومیلها نشان می‌دهد ۱۰٪ ذرات اندازه کمتر از ۰/۷۴۱ میکرون، ۵۰٪ آنها اندازه کمتر از ۱/۰۶۶ میکرون و ۹۰٪ آنها اندازه کمتر از ۱/۵۷ میکرون دارند. توزیع ذرات نانوصفات همچنین نشان می‌دهد ۱۰٪ ذرات اندازه کمتر از ۱۰/۴۳۴ میکرون، ۵۰٪ ذرات اندازه کمتر از ۱۵/۶۲۹ میکرون و ۹۰٪ ذرات اندازه کمتر از ۲۸/۳۸۸ میکرون دارند. روش آنالیز توزیع اندازه ذرات، اندازه متوسطی از ذرات جدا از هم را نشان می‌دهد، در مورد نانومیلها مقدار محاسبه شده بطور متوسط به طول میانگین میلها اشاره دارد تا قطر میلها، که طول تقریبی آنها را ۱/۰۶۶ میکرومتر نشان می‌دهد. در مورد نانو ورقه‌ها نیز نتایج آنالیز نشان می‌دهد که میکرو ذره‌های به قطر متوسط ۱۵/۶۲۹ میکرون از به هم پیوستن نانوصفات تشکیل شده‌اند.



شکل ۴-۱۲ توزیع اندازه ذرات نانومیلها و اکسیدروی آلاییده با یوروپیم



شکل ۴-۱۳ توزیع اندازه ذرات نانو ورقه‌های اکسیدروی آلاییده با یوروپیم

۴-۲-۵- تهیه نانو ورقه‌های اکسیدروی آلاییده با دیسپروسیوم به

روش هیدروترمال

برای تهیه پودر اکسیدروی با آلایش دیسپروسیوم، در ابتدا محلول نیترات روی با خلوص ۹۹/۹ درصد و محلول اوره با خلوص ۹۹/۹ درصد یک مولار روی همزن مغناطیس در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۰ دقیقه با هم مخلوط می‌شوند تا محلول آبی شفاف را به حجم ۴۵ml تشکیل دهند. برای تهیه نمونه‌های آلاییده با دیسپروسیوم، ۱ مول درصد از نیترات دیسپروسیوم با خلوص ۹۹/۹۹ درصد محلول در ۵ml آب به محلول فوق بصورت قطره‌ای افزوده شده و هم‌زده می‌شود تا اینکه محلولی با مقدار pH آغازی حدود ۶ حاصل شود. سپس محلول داخل یک اتوکلاو قرار می‌گیرد و در 120°C به مدت ۶ ساعت واکنش کامل می‌شود. رسوب‌ها با سانتریفوژ جمع‌آوری شده و با آب دوبار یونیزه و اتانل مطلق شستشو می‌شود. در نهایت ماده خمیری حاصل در آون در 60°C خشک می‌شود و در دمای

۴۰۰°C به مدت ۲ ساعت باز پخت می‌گردد تا پودر سفید رنگ اکسیدروی با آلایش دیسپروسیوم فراهم شود. در این فرایند یونهای Zn^{2+} با یونهای OH^- و CO_3^{2-} که توسط اوره کاهش یافته‌اند واکنش داده و در ته بشر درون اتوکلاو کربنات‌هیدروکسیدروی $(Zn_5(OH)_6(CO_3)_2)$ تشکیل می‌گردد. با انجام بازپخت ماده حاصله به اکسیدروی با آلایش دیسپروسیوم تجزیه می‌گردد.

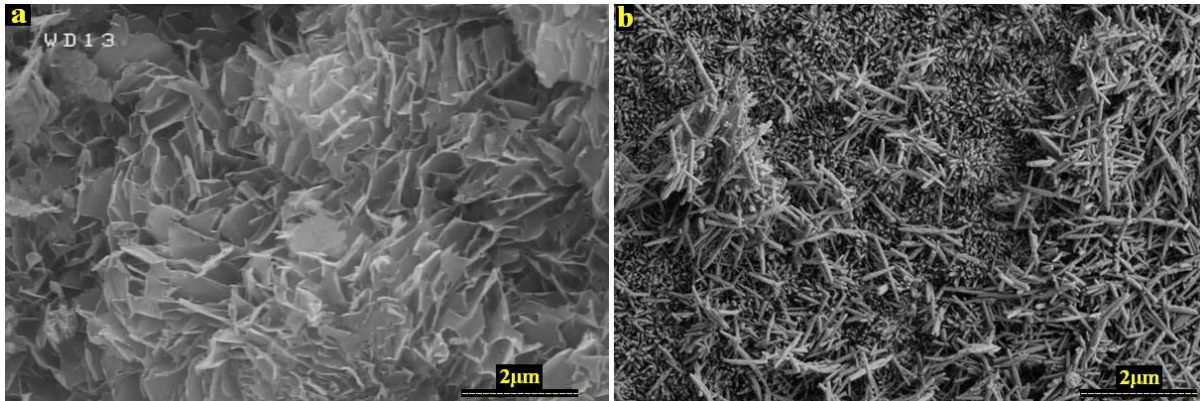
۴-۲-۶- تهیه نانو میله‌های اکسیدروی آلاییده با دیسپروسیوم و مس

به روش هیدروترمال

برای تهیه نانومیله‌های اکسیدروی، استات روی ۰/۱ مولار به متانول به روی همزن مغناطیسی اضافه شد تا محلولی به مقدار ۵۰ میلی‌لیتر حاصل شود. سپس ۲۵ میلی‌لیتر محلول ۰/۳ مولار سود به محلول فوق اضافه شده و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت روی همزن مغناطیسی مخلوط شد تا محلول شفاف با PH ۱۰ حاصل شود. محلول حاصل درون بشری به اتوکلاو استیل با بدنه تفلونی منتقل شده و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. پودر حاصل چندین بار با آب دوبار یونیزه و الکل شستشو شده و در دمای اتاق خشک گردید. نمونه‌های نانومیله اکسیدروی آلاییده با دیسپوزیم به روش فوق و افزودن مقادیر ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ درصد مولی اکسید دیسپروسیوم به محلول اولیه بدست آمد. برای بررسی تاثیر آلایش مس در خواص اپتیکی نمونه‌های نانومیله اکسیدروی آلاییده با دیسپروسیوم، ۱ درصد مولی اکسیدمس به نمونه اکسیدروی آلاییده با ۱ درصد مولی دیسپروسیوم اضافه گردید. برای بررسی تاثیر بازپخت بر خواص اپتیکی نیز نمونه اکسیدروی آلاییده با دیسپروسیوم ۱ مول درصد به مدت یک ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس در اتمسفر اکسیژن قرار گرفت.

شکل ۴-۱۴ الف و ب به ترتیب تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی را برای نمونه‌های نانوصفحه و نانومیله اکسیدروی آلاییده با دیسپروسیوم ۱ درصد مولی را نمایش می‌دهد. شکل ۴-۱۴ الف نشان می‌دهد که هر میکروذره از تعداد زیادی نانو ورقه به ضخامت بین ۳۰ تا ۵۰ نانومتر تشکیل شده است.

شکل ۴-۱۴ ب همچنان نشان می‌دهد که قطر نانومیل‌ها بین ۲۰ تا ۱۰۰ نانومتر و طول آنها در حدود ۱ میکرومتر می‌باشد.



شکل ۴-۱۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی را برای نمونه‌های نانوصفحه و نانومیل اکسیدروی آلاییده با دیسپروسیوم ۱ درصد مولی

۴-۳- ساخت لایه نازک نانومیل‌های اکسیدروی به روش سل-ژل

لایه‌های ناشی از سل-ژل می‌توانند از محلول‌های کلوئیدی توسط غوطه‌وری^۱، چرخشی^۲ یا افشاندن^۳ ساخته شوند. اکسید کلوئیدی می‌تواند از طریق فرایند چند چگالشی^۴ به همراه اسیدسازی نمک آبدار یا هیدرولیز ترکیب فلز-آلی بدست آید. محلول حاصل، که فرایند پلیمریزه شدن خود به خودی را سپری کرده، به زیرلایه شیشه‌ای مستقیماً به صورت قطرات از طریق چرخشی یا افشاندن ملحق می‌گردد. در نهایت بعد از خشک کردن بوسیله عملیات حرارتی، پوششی مقاوم بدست می‌آید.

¹ Dipping

² Spin-coating

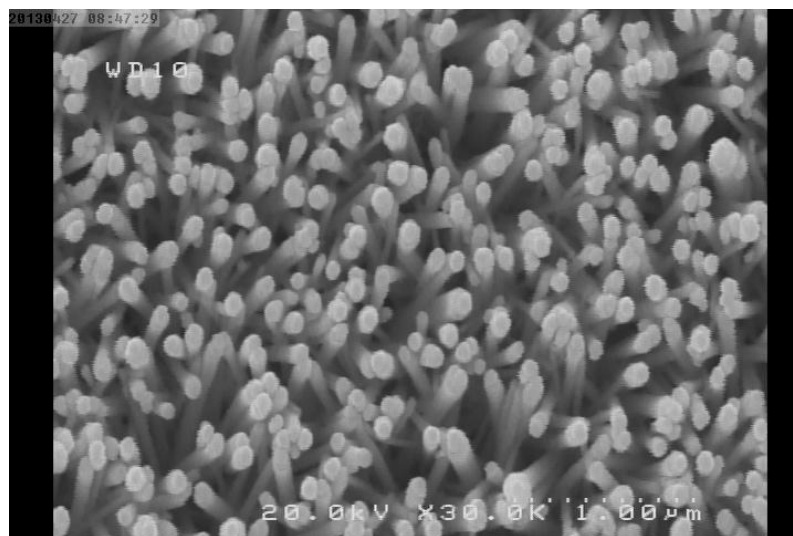
³ Spraying

⁴ Polycondensation

۴-۳-۱- تهیه لایه نازک نانومیله‌های اکسیدروی به روش لایه‌نشانی

چرخشی

برای تهیه دانه‌های اولیه رشد اکسیدروی ابتدا زیر لایه‌های شیشه‌ای در استون، اتانل و آب‌دوبار یونیزه شستشو شد. سپس یک محلول ۰/۰۵ مولار از استات روی هیدراته و ۰/۰۶ مولار از اتانل دی آمین در اتانل حل شده و به عنوان محلول لایه نشانی مورد استفاده قرار گرفت. محلول در 60°C به مدت ۲۰ دقیقه هم‌زده شد تا محلول همگن و شفاف حاصل شود. سپس زیرلایه‌ها با دستگاه لایه‌نشانی چرخشی با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ ثانیه لایه‌نشانی شد. عمل لایه‌نشانی ۵ مرتبه تکرار شد و پس از هر بار لایه‌نشانی نمونه‌ها در 180°C خشک گردید. در نهایت فیلم‌ها در 450°C به مدت ۱ ساعت باز پخت شدند. شکل ۴-۱۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لایه‌نازک نانومیله‌های اکسیدروی رشد یافته به روش لایه‌نشانی چرخشی را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لایه‌نازک نانومیله‌های اکسیدروی رشد یافته به روش لایه‌نشانی چرخشی

۴-۳-۲- آرایش لایه نازک نانومیله‌های اکسیدروی به روش لایه‌نشانی

غوطه‌وری

به روش لایه‌نشانی غوطه‌وری لایه نازک نانومیله‌های اکسیدروی رشد داده شده به روش لایه‌نشانی چرخشی با یون‌های یوروپیوم کپسوله گردید. روش کار به این صورت بود که ۰/۵ مول از کلرید یوروپیوم EuCl_3 با خلوص ۹۹/۹۹ درصد در ۲۰ میلی‌لیتر اتانل به همراه محلول ۰/۰۵ مولار از استات روی هیدراته و ۰/۰۶ مولار از اتانل دی آمین در دمای 70°C حل شده و به مدت ۲۰ دقیقه مخلوط گردید. سپس نانومیله‌های رشد یافته به روش لایه‌نشانی چرخشی در محلول سل حاصله با دستگاه لایه‌نشانی غوطه‌وری با سرعت ۳۰ میلی‌متر بر دقیقه و ماندگاری ۲ دقیقه کپسوله شد و در نهایت در آون در 180°C به مدت ۱۰ دقیقه خشک گردید. این عمل ۵ بار تکرار شد و در نهایت در کوره در دمای 500°C بازپخت شد.

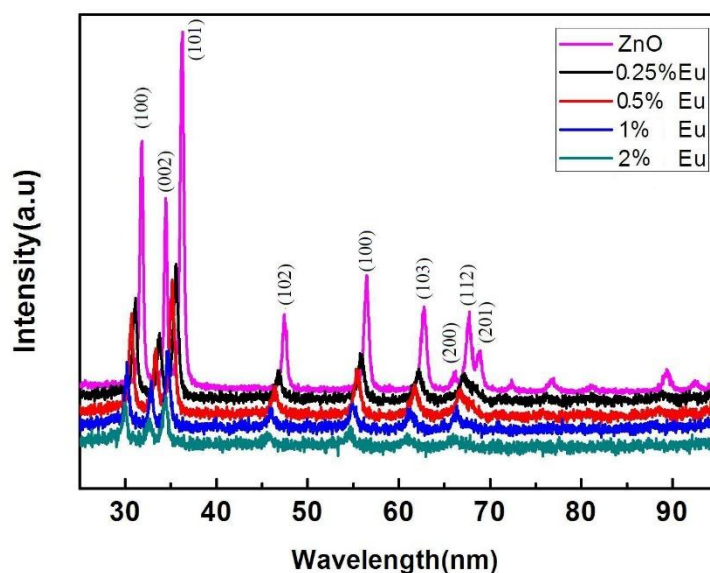
۵. مشخصه‌یابی ساختاری و اپتیکی نمونه‌های
اکسیدروی ساخته شده

۵-۱- مشخصه‌یابی میکروکره‌های اکسیدروی ساخته شده از نانو ورقه‌ها

با آلایش‌های متفاوت یوروپیوم

۵-۱-۱- مشخصه‌یابی پراش اشعه ایکس

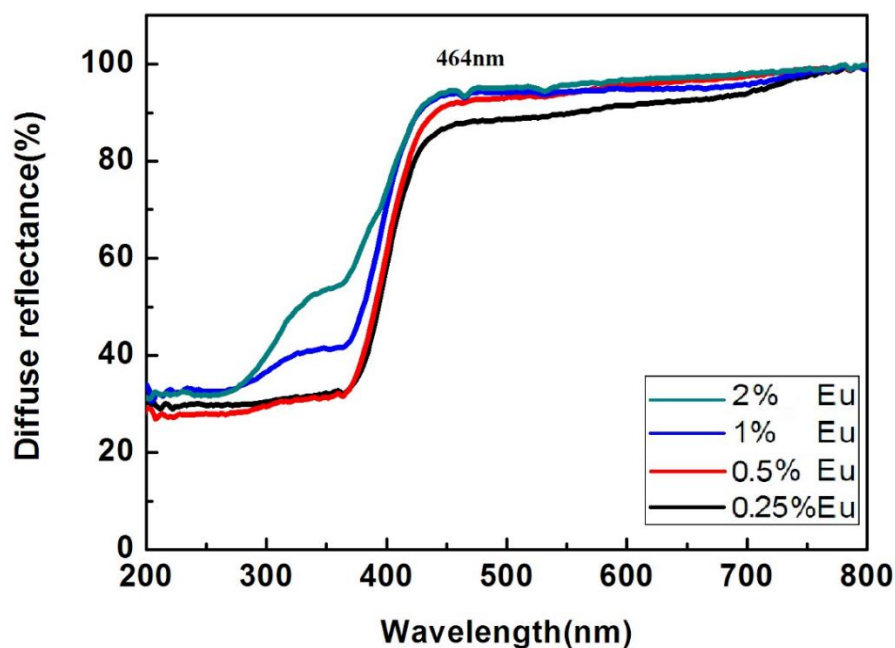
شکل ۵-۱ نمودار پراش اشعه ایکس نانو ورقه‌های بدون آلایش و آلاییده اکسیدروی با مقادیر مختلف آلایش را نمایش می‌دهد. همه قله‌های پراش اشعه ایکس حاکی از ساختار ورتزایت اکسیدروی می‌باشد. همچنین هیچ قله اضافی مرتبط با اکسید یوروپیوم یا دیگر آلاینده‌ها در طیف مشاهده نمی‌شود که نشانگر آلایش موفق یون‌های یوروپیوم بجای یون‌های روی می‌باشد. همچنین مشاهده می‌شود با افزایش مقدار آلایش یوروپیوم مکان قله‌های اصلی طیف به سمت زوایای کمتر انتقال می‌یابد. این پدیده به شعاع بزرگتر یونهای یوروپیوم (۰/۹۶ آنگسترم) نسبت به یون‌های روی (۰/۵۳ آنگسترم) وابسته است [۱۲۷]. همچنین کاهش شدت قله‌های طیف با افزایش مقدار آلایش یوروپیوم بیانگر تضعیف ساختار کریستالی اکسیدروی می‌باشد.



شکل ۵-۱ نمودار پراش اشعه ایکس نانو ورقه‌های خالص و آلاییده اکسیدروی

۵-۱-۲- مشخصه‌یابی طیف بازتاب

شکل ۵-۲ طیف بازتاب^۱ نانو ورقه‌های آلایش یافته با یوروپیم اکسیدروی را نمایش می‌دهد. بر طبق شکل روشن است با افزایش مقدار آلایش یوروپیم نمودارها بازتاب بیشتری را نشان داده و لبه جذب نیز به سمت انرژی‌های بیشتر متمایل می‌شود. این پدیده می‌تواند به اثر بورستین-موس^۲ نسبت داده شود [۱۲۸]. بر طبق این اثر در نانوساختارهای آلایش یافته اکسیدروی الکترون‌های دهنده حالت‌های پایین نوار رسانش را اشغال کرده و طبق اصل طرد پاولی^۳ الکترون‌های لایه ظرفیت باید انرژی بیشتری برای انتقال به نوار رسانش صرف کنند.



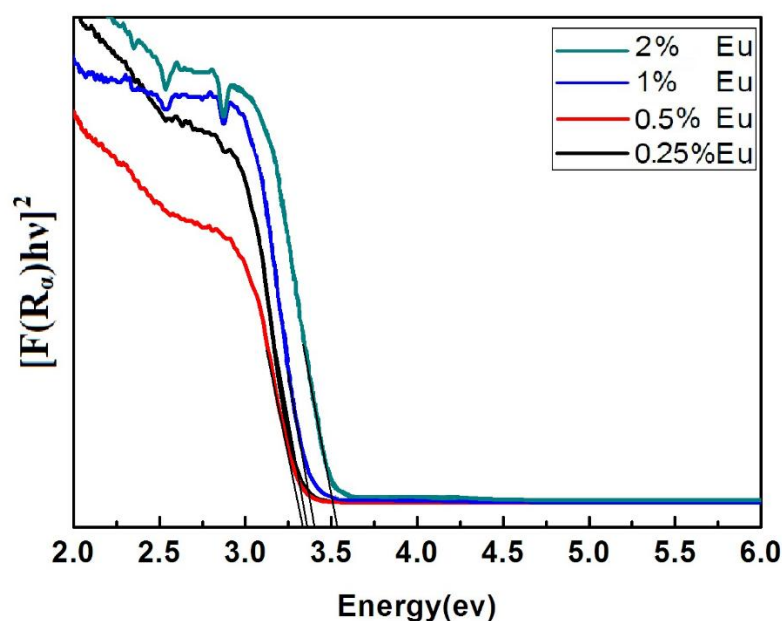
شکل ۵-۲ طیف بازتاب منتشر نانوورقه‌های آلایش یافته با یوروپیم اکسیدروی

¹ Diffuse reflectance spectra

² Burstein-Moss effect

³ Pauli principle

گاف نواری نمونه‌های اکسیدروی آلاییده با یوروپیم با استفاده از رابطه $F(R_\alpha) = (1 - R_\alpha)^2 / 2R_\alpha$ ^۱ که در آن R_α بازتاب منتشر در طیف UV/vis می‌باشد، محاسبه شده است [۱۲۹]. برای محاسبه گاف نواری $[F(R_\alpha)hv]^2$ بر حسب انرژی فوتون (hv) در شکل ۳-۵ رسم گردیده است. گاف نواری برای نمونه اکسیدروی آلایش یافته با ۰/۲۵ درصد مولی $3.37 \pm 0.01 \text{ eV}$ بدست آمد. با توجه به شکل روشن است با افزایش آلایش یوروپیم مقدار گاف نواری بقیه نمونه‌ها اندکی بیشتر می‌شود.



شکل ۳-۵ محاسبه گاف نواری با نمودار $[F(R_\alpha)hv]^2$ بر حسب انرژی فوتون (hv)

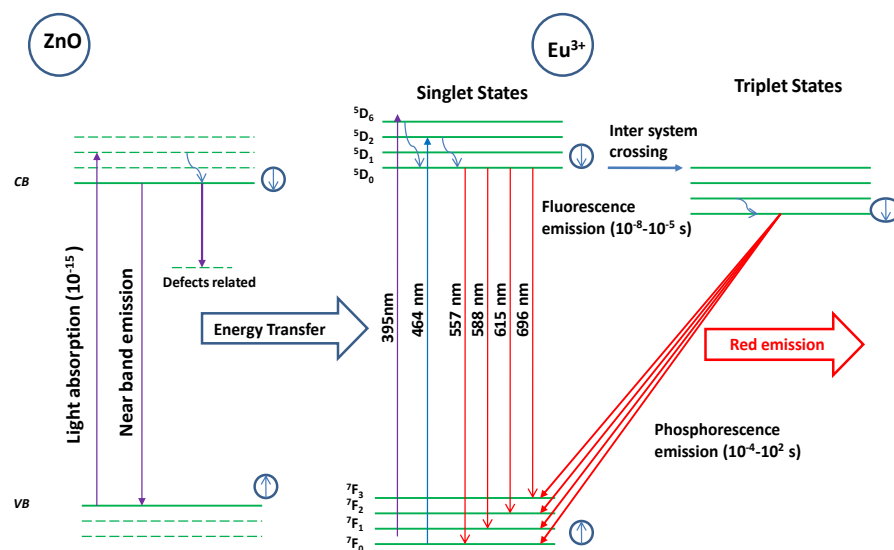
۵-۱-۳- مشخصه‌یابی فتولومینسانس

در فرایند جذب نور در نیمرساناها، الکترون‌های نوار ظرفیت با برانگیخته شدن به ترازهای ارتعاشی نوار رسانش بالا رفته سپس به طریق کاهش ارتعاشی انرژی^۲ به پایین‌ترین سطح نوار رسانش بازمی‌گردند. این فرایند واهلش کردن بسیار سریع و در حدود 10^{-12} ثانیه است. در گذار فوتون از حالت‌های برانگیخته تک تایی اسپین به حالت‌های پایه تک‌تایی یا بین هر دو تراز با حالت اسپین مشابه فرایند

^۱ Kubelka-Munk function

^۲ Vibrational relaxation

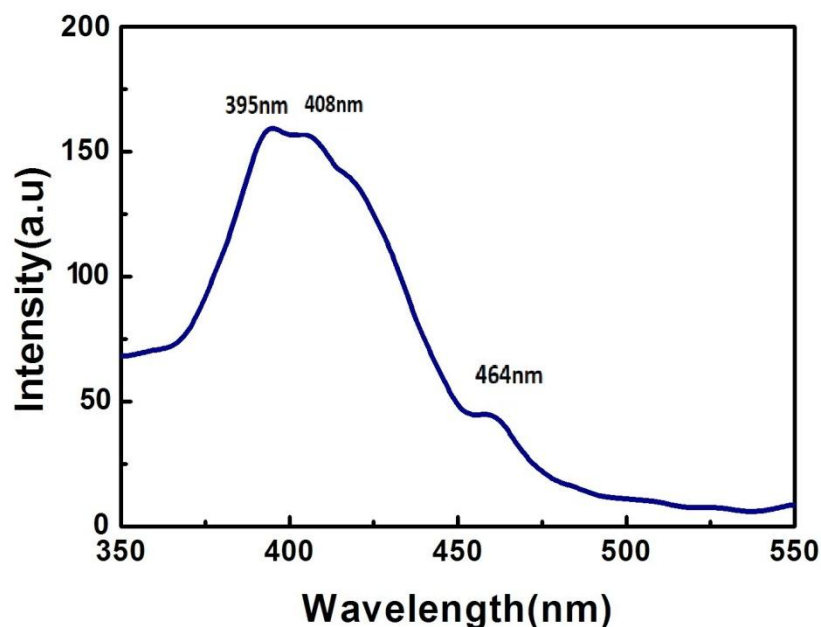
فلورسانس رخ می‌دهد. تابش فلورسانس به سرعت پس از حذف چشمه برانگیختگی افت میکند(در حدود 10^{-8} – 10^{-5} ثانیه). در این فرایند انرژی همچنین می‌تواند با یک انتقال غیرتابشی از حالت پایه تراز انرژی ارتعاشی در حالات برانگیخته الکترونی به بالاترین تراز ارتعاشی با حالت اسپین مخالف برود. از طرف دیگر، فرایند فسفرسانس نشر از حالت اسپینی سه‌تایی برانگیخته به حالت تک‌تایی پایه یا بین هر دو حالت اسپینی مخالف، با زمانی حدودی 10^{-4} تا 10^{+4} ثانیه می‌باشد. به عبارت دیگر فسفرسانس حتی می‌تواند بر خلاف پدیده فلورسانس پس از حذف یا خاموشی چشمه برانگیختگی نیز وجود داشته باشد. شکل ۴-۵ تصویر شماتیکی از گذار انرژی از ترازهای یوروپیم آلاینش شده در اکسیدروی نمایش می‌دهد. گذارهای فلورسانس و فسفرسانس نیز در شکل مشخص شده است. ترازهای انرژی لایه 4f لانتانیدها دارای پاریده یکسان است از اینرو انتقال‌های دوقطبی الکتریکی مجاز نمی‌باشد. در مورد آلاینش لانتانیدها در نیمرساناها به علت ترکیب شدن با تابع موج با پاریده فرد امکان گذار اندکی می‌تواند حاصل شود. به علت همین ممنوعیت و جذب و نشر پایین، زمان گذار در لانتانیدها می‌تواند کاملاً طولانی در حد میلی ثانیه شود. از اینرو با توجه به تطابق زمانی نشر لانتانیدها و طیف سنجی فسفرسانس بهتر است در مورد خاص لانتانیدها برای دقت بیشتر در کنار طیف‌سنجی فلورسانس از فسفرسانس نیز استفاده شود. البته با توجه به اینکه محدوده زمانی نشر نقص‌های اکسیدروی یا دیگر آلاینده‌های عناصر واسطه در حدود میکروثانیه تا نانو ثانیه می‌باشد، طیف نگاری فلورسانس ضروری می‌باشد. در مورد خاص شناسایی نشرهای ضعیف لانتانیدهای آلاینش شده در نیمرساناهایی مانند اکسیدروی با توجه به حذف نشرهای ماده میزبان در طیف نگاری فسفرسانس، این تکنیک می‌تواند کاملاً سودمند باشد.



شکل ۴-۵ شماتیکی از گذار انرژی از ترازهای یوروپیم آلیش شده در اکسیدروی

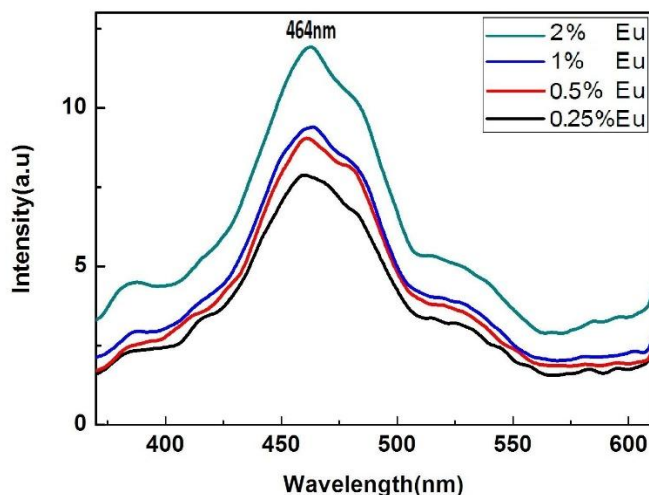
در این پروژه اندازه‌گیریهای فتولومینسانس با استفاده از دستگاه طیف‌سنج پرکین-المر^۱ مدل LS55 انجام شده است. شکل ۵-۵ طیف فتولومینسانس برانگیختگی نانو ورقه‌های اکسیدروی آلییده با ۰/۵ مول درصد یوروپیم را نشان می‌دهد که برای نشر ۶۱۵ نانومتر اندازه‌گیری شده‌اند. با توجه به شکل، طول‌موج‌های برانگیختگی ۳۹۵ نانومتر وابسته به نشر لبه نزدیک نوار و ۴۶۴ نانومتر و ۴۰۸ نانومتر که به ترتیب مربوط به گذارهای ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ، ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ ، ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ می‌باشند، دلیل نشر در ۶۱۵ نانومتر می‌باشند. با توجه به شکل مشخص است که برانگیختگی غیرمستقیم در طول موج جذب اکسیدروی از تحریک مستقیم یون‌های یوروپیم برای نشر قرمز در ۶۱۵ نانومتر موثرتر است.

¹ PerkinElmer



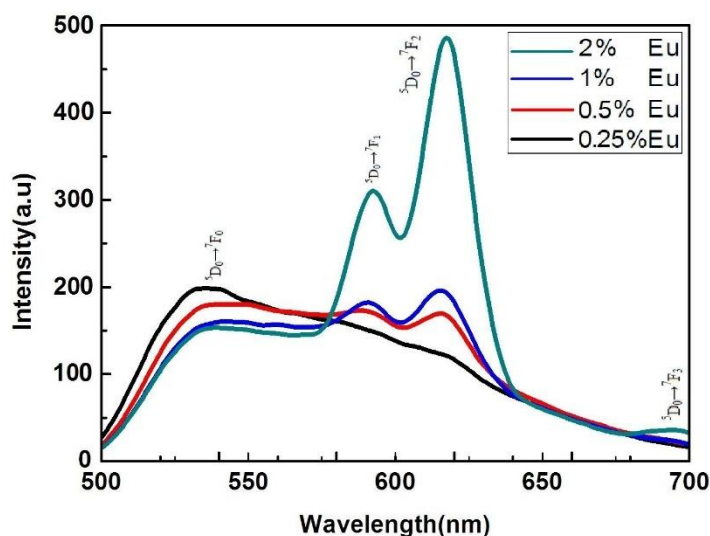
شکل ۵-۵ طیف فتولومینسانس برانگیختگی نانو ورقه‌های اکسیدروی آلاییده با ۰/۵ مول درصد یوروپیم

شکل ۵-۶ طیف فتولومینسانس نانو ورقه‌های اکسیدروی با مقادیر مختلف آلایش یوروپیم را در طول موج برانگیختگی ۳۲۵ نانومتر نشان می‌دهد. قله نشر فرابنفش در ۳۹۵ نانومتر و نشر پهن نواقص در ۴۶۴ نانومتر متمرکز شده‌اند. از آنجا که سطوح انرژی نقص‌های اکسیدروی با انرژی تشدید فوتون در گذار ${}^7F_0-{}^5D_2$ یون‌های یوروپیم بخوبی همخوانی دارد، انرژی جذب شده توسط اکسیدروی میزبان از طریق نقص‌های ذاتی می‌تواند به یون‌های یوروپیم انتقال یابد. همچنین مشاهده می‌شود با افزایش مقدار آلایش یوروپیم شدت قله نواقص در ۴۶۴ نانومتر افزایش می‌یابد که می‌تواند نتیجه آن انتقال بیشتر انرژی به یون‌های یوروپیم باشد.



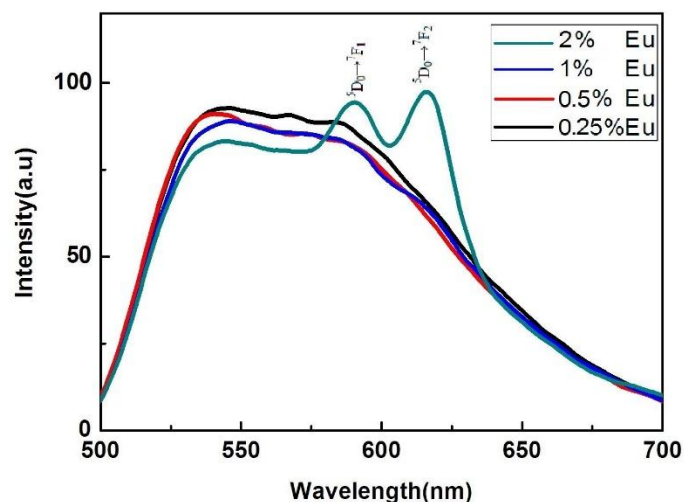
شکل ۵-۶ طیف فتولومینسانس نانورقه‌های اکسیدروی با مقادیر مختلف آرایش یوروپیم در طول موج برانگیختگی ۳۲۵ نانومتر

شکل ۵-۷ طیف فتولومینسانس نانو ورقه‌های اکسیدروی با مقادیر مختلف آرایش یوروپیم در طول موج برانگیختگی غیرمستقیم ۳۹۵ نانومتر را نشان می‌دهد. با توجه به شکل چهار قله اصلی در طول موج‌های ۵۵۷، ۵۸۸، ۶۱۵ و ۶۹۶ نانومتر مشاهده می‌شود که به ترتیب به گذارهای یونهای یوروپیم ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0-3$) نسبت داده می‌شود [۱۳۰]. در نمونه آلایده با یوروپیم ۲ درصد مولی شدت قله وابسته به گذار ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ بیشتر از دیگر قله‌هاست. نشر حاصل از ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ مربوط به گذار دوقطبی الکتریکی می‌باشد. از طرف دیگر نشر ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ به گذار دوقطبی مغناطیسی وابسته است. با توجه به شدت بیشتر قله ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ نسبت به ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ نتیجه می‌شود که یون‌های یوروپیم مکان‌های نامتقارن را در شبکه میزبان اشغال می‌کنند که این با توجه به اختلاف شعاع یونی یوروپیم و روی قابل توجیه است [۱۳۱]. مشاهده می‌شود با افزایش مقدار آرایش یوروپیم مقدار نشر حاصل از نقص‌های ذاتی اکسیدروی کاسته شده و بر میزان شدت نشر حاصل از یون‌های یوروپیم افزوده می‌شود. این پدیده با فرض قبلی که انرژی توسط نقص‌های ذاتی از اکسیدروی میزبان به یون‌های یوروپیم منتقل می‌شود سازگار است.



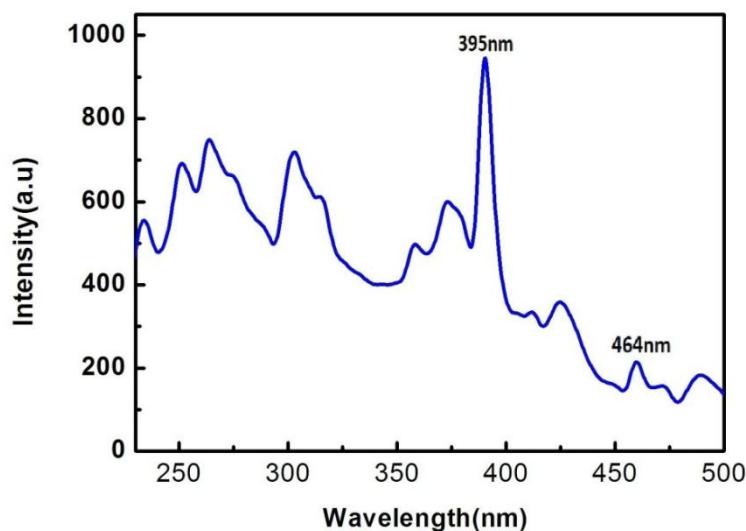
شکل ۷-۵ طیف فتولومینسانس نانو ورقه‌های اکسیدروی با مقادیر مختلف آرایش یوروپیوم در طول موج برانگیختگی غیرمستقیم ۳۹۵ نانومتر

شکل ۸-۵ طیف فتولومینسانس نانو ورقه‌های اکسیدروی با مقادیر مختلف آرایش یوروپیوم در طول موج برانگیختگی مستقیم ۴۶۴ نانومتر را نشان می‌دهد. دو قله در ۵۸۸ و ۶۱۵ نانومتر نشر قرمز یون‌های یوروپیوم وابسته به گذارهای $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ و $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ را به ترتیب نشان می‌دهند. دیگر نشرهای یون‌های یوروپیوم به علت شدت کم تحت تاثیر نشر پهن نقص‌های اکسیدروی از ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر قرار گرفته‌اند. شدت قله‌ها در برانگیختگی مستقیم یون‌های یوروپیوم در ۴۶۴ نانومتر در مقایسه با شدت قله‌ها در برانگیختگی غیرمستقیم در ۳۹۵ نانومتر تضعیف شده و حتی بعضی از آنها با نشر حاصل از نواقص ذاتی اکسیدروی همپوشانی کرده‌اند. این نتیجه نشان می‌دهد برانگیختگی غیرمستقیم یون‌های یوروپیوم از طریق جذب انرژی توسط اکسیدروی میزبان در محدوده فرابنفش و انتقال انرژی به یون‌های یوروپیوم توسط نقص‌های ذاتی اکسیدروی از برانگیختگی مستقیم یون‌های یوروپیوم موثرتر است. این نتیجه با عدم برانگیختگی موثر یون‌های لانتانیدی در لایه داخلی ۴f به علت پارته یکسان در توافق است [۱۳۲].



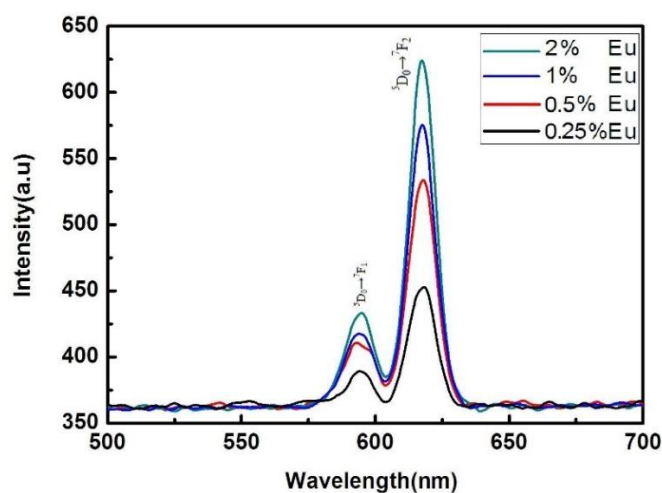
شکل ۸-۵ طیف فتولومینسانس نانو ورقه‌های اکسیدروی با مقادیر مختلف آلایش یوروپیم در طول موج برانگیختگی مستقیم ۴۶۴ نانومتر

از آنجا که طول عمر نشر لانتانیدها در محدوده میکرو تا میلی ثانیه است، برای بررسی دقیق‌تر نشر حاصل از یون‌های یوروپیم در کنار طیف‌های فلورسانس از طیف‌نگاری فسفرسانس بهره می‌گیریم. این تکنیک بویژه برای تحلیل نشرهای ضعیف یوروپیم که تحت تاثیر نشر نقص‌های اکسیدروی قرار گرفته اند بسیار موثر است. شکل ۹-۵ طیف فسفرسانس برانگیختگی نانو ورقه‌های اکسیدروی آلاییده با ۰/۵ مول درصد یوروپیم را نشان می‌دهد که برای نشر ۶۱۵ نانومتر اندازه‌گیری شده‌اند. با توجه به شکل طول موج‌های برانگیختگی ۳۹۵ نانومتر، ۴۶۴ نانومتر و ۴۰۸ نانومتر که به ترتیب مربوط به گذارهای ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ ، ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ ، ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ می‌باشند، دلیل نشر در ۶۱۵ نانومتر هستند. با توجه به شکل مشخص است که برانگیختگی غیرمستقیم در طول موج جذب اکسیدروی از برانگیختگی مستقیم یون‌های یوروپیم برای نشر قرمز در ۶۱۵ نانومتر موثرتر است.



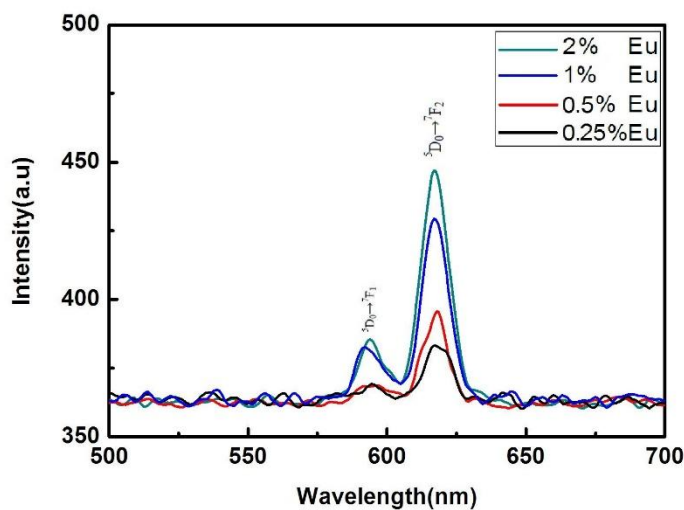
شکل ۵-۹ طیف فسفرسانس برانگیختگی نانو ورقه‌های اکسیدروی آلاییده با ۰/۵ مول درصد یوروپیم

شکل ۵-۱۰ طیف فسفرسانس نانو ورقه‌های اکسیدروی با مقادیر مختلف آلایش یوروپیم در طول موج تحریک غیرمستقیم ۳۹۵ نانومتر را نشان می‌دهد. با توجه به شکل مشخص است شدت نشرهای قرمز واقع در ۵۸۸ و ۶۱۵ نانومتر وابسته به گذارهای $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ و $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ با افزایش مقدار آلایش یوروپیم افزایش می‌یابد. با توجه به شدت بیشتر قله $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ نسبت به $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ نتیجه می‌شود که یون‌های یوروپیم مکان‌های نامتقارن را در شبکه میزبان اشغال می‌کنند [۱۳۱] که در توافق خوبی با نتایج طیف‌نگاری فلورسانس می‌باشد.



شکل ۵-۱۰ طیف فسفرسانس نانو ورقه‌های اکسیدروی با مقادیر مختلف آلایش یوروپیم در طول موج برانگیختگی غیرمستقیم ۳۹۵ نانومتر

شکل ۵-۱۱ طیف فسفرسانس نانو ورقه‌های اکسیدروی با مقادیر مختلف آلایش یوروپیم در طول موج برانگیختگی مستقیم ۴۶۴ نانومتر را نشان می‌دهد. دو قله در ۵۸۸ و ۶۱۵ نانومتر نشر قرمز یون‌های یوروپیم وابسته به گذارهای $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ و $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ را به ترتیب نشان می‌دهند. به طور واضح مشاهده می‌شود شدت نشرهای قرمز با افزایش مقدار آلایش یوروپیم افزایش می‌یابد. در توافق با نتایج طیف نشر فلورسانس، شدت قله‌ها در برانگیختگی مستقیم یون‌های یوروپیم در ۴۶۴ نانومتر در مقایسه با شدت قله‌ها در برانگیختگی غیرمستقیم در ۳۹۵ نانومتر ضعیف‌تر شده است. این نتیجه دوباره دلالت بر موثر بودن تحریک غیرمستقیم در تولید نشر قرمز تیز و قوی توسط یون‌های یوروپیم آلایش شده در اکسیدروی می‌باشد.



شکل ۵-۱۱ طیف فسفرسانس نانو ورقه‌های اکسیدروی با مقادیر مختلف آرایش یوروپیوم در طول موج برانگیختگی مستقیم ۴۶۴ نانومتر

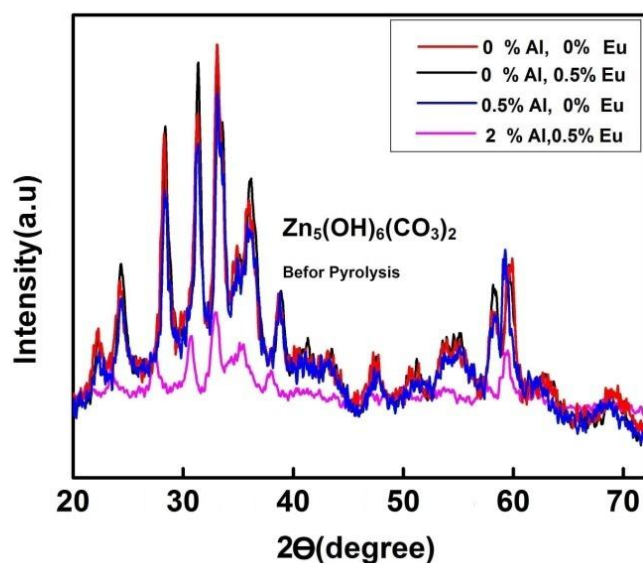
۵-۲- مشخصه‌یابی نانو ورقه‌های اکسیدروی با مقادیر مختلف آرایش

آلومینیوم و یوروپیوم

۵-۲-۱- مشخصه‌یابی پراش اشعه ایکس

شکل ۵-۱۲ نمودار پراش اشعه ایکس نانو ورقه‌های کربنات هیدروکسید روی^۱ با مقادیر مختلف آرایش همزمان آلومینیوم و یوروپیوم را نمایش می‌دهد. با توجه به طرح پراش مشاهده می‌شود برای آرایش ۲ مول درصد آلومینیوم بر خلاف نمونه‌های با آرایش کمتر ۰/۵ مول درصد، مقدار شدت قله‌های پراش بطور محسوسی کاهش یافته است. که این می‌تواند به تضعیف ساختار کریستالی با توجه به شعاع‌های متفاوت یونی آلومینیوم و یوروپیوم نسبت به روی باشد.

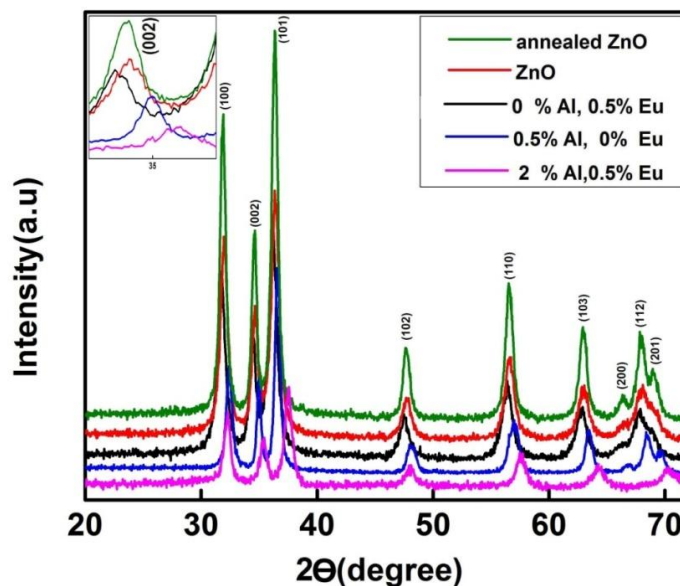
¹ Hydroxide zinc carbonate



شکل ۵-۱۲ نمودار پراش اشعه ایکس نانو ورقه‌های کربنات روی هیدروکساید با مقادیر مختلف آلایش آلومینیوم و یورپیوم

شکل ۵-۱۳ نمودار پراش اشعه ایکس نانو ورقه‌های اکسیدروی با مقادیر مختلف آلایش آلومینیوم و یورپیوم بعد از پایرولیز و همچنین نمونه بازپخت شده را نمایش می‌دهد. همه قله‌های پراش اشعه ایکس حاکی از ساختار ورتزایت اکسیدروی می‌باشد. همچنین هیچ قله اضافی مرتبط با اکسید یورپیوم، اکسید آلومینیوم یا دیگر آلاینده‌ها در طیف مشاهده نمی‌شود که نشانگر آلایش موفق یون‌های یورپیوم و آلومینیوم بجای یون‌های روی می‌باشد. شکل داخلی سمت چپ بالای تصویر موقعیت قله (۰۰۲) را نمایش می‌دهد. مشاهده می‌شود با افزایش مقدار آلایش یورپیوم به مقدار ۰/۵ درصد مولی مکان قله به سمت زوایای کمتر انتقال می‌یابد، در حالی که با افزایش مقدار آلایش آلومینیوم به مقدار ۰/۵ درصد مولی مکان قله به سمت زوایای بیشتر منتقل می‌شود. این پدیده به شعاع بزرگتر یون‌های یورپیوم (۰/۹۶ آنگسترم) و شعاع کوچکتر یون‌های آلومینیوم (۰/۵۳ آنگسترم) نسبت به یون‌های روی (۰/۷۴ آنگسترم) وابسته است. همچنین کاهش شدت قله‌های طیف با افزایش مقدار آلایش آلومینیوم به مقدار ۲ درصد مولی بیانگر تضعیف ساختار کریستالی اکسیدروی با افزایش

آلایش می‌باشد. همچنین مشاهده می‌شود در مورد نمونه اکسیدروی بازپخت شده، شدت قله‌های پراش بطور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است که می‌تواند به بهبود ساختار کریستالی اکسیدروی بعد از بازپخت منسوب شود.

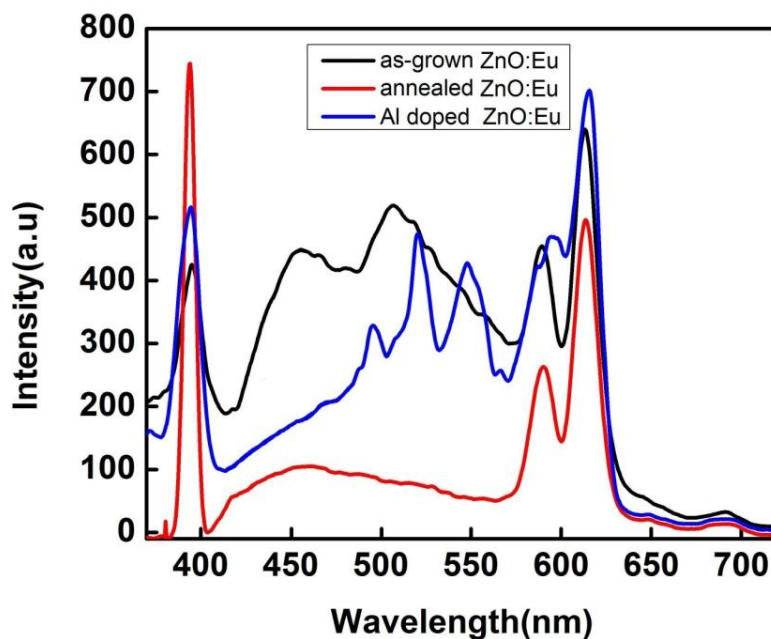


شکل ۵-۱۳ نمودار پراش اشعه ایکس نانو ورقه‌های اکسیدروی با مقادیر مختلف آلایش آلومینیوم و یورپیوم بعد از پایرولیز و همچنین نمونه بازپخت شده

۵-۲-۲- مشخصه‌یابی فتولومینسانس

شکل ۵-۱۴ طیف فتولومینسانس نمونه‌های اکسیدروی با آلایش ۰/۵ مول درصد یورپیوم، اکسیدروی با آلایش ۰/۵ مول درصد یورپیوم بازپخت شده در محیط اکسیژن و اکسیدروی با آلایش ۰/۵ مول درصد یورپیوم بعلاوه آلایش ۰/۵ مول درصد آلومینیوم را در طول موج برانگیختگی ۳۲۵ نانومتر را نشان می‌دهد. با توجه به شکل مشخص است بعد از بازپخت در محیط اکسیژن، نشر سبز وابسته به نقص‌های ذاتی و همچنین نشر قرمز وابسته به یون‌های یورپیوم کاهش یافته‌اند، درحالی که شدت قله

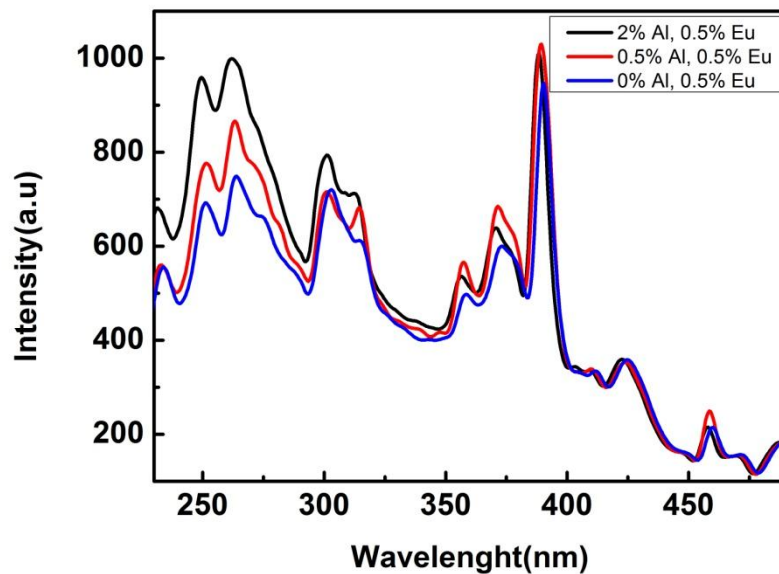
وابسته به نشر لبه نزدیک اکسیدروی افزایش یافته است که حاکی از بهبود ساختار کریستالی اکسیدروی پس از بازپخت است که سازگاری خوبی نیز با نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس نشان می‌دهد. کاهش شدت نشر سطح عمیق اکسیدروی پس از بازپخت در محیط اکسیژن دلالت بر کاهش نقص ذاتی تهی‌جای اکسیژن دارد. از دیدگاه دیگر کاهش شدت نشر قرمز یون‌های یوروپیم را می‌توان با کاهش نقص‌های تهی‌جای اکسیژن و انتقال کمتر انرژی به یون‌های یوروپیم مرتبط دانست. با توجه به شکل یک نشر فرابنفش قوی در محدوده ۳۹۰ نانومتر وابسته به گذار لبه نزدیک نوار و همچنین نشر پهن نواقص تهی‌جای اکسیژن و روی بینابینی متمرکز در ۵۱۵ و ۴۵۵ نانومتر مشاهده می‌شود. از آنجا که انرژی نقص‌های ذاتی اکسیدروی به انرژی‌های تشدید برانگیختگی یون‌های یوروپیم در طول موجهای ۴۶۴ و ۵۱۰ نانومتر وابسته به گذارهای ${}^7F_0-{}^5D_2$ و ${}^7F_3-{}^5D_2$ نزدیک است، روشن است که یون‌های یوروپیم انرژی جذب شده توسط اکسیدروی میزبان را از طریق این نواقص دریافت می‌کنند. از طرف دیگر نشر قوی قرمز وابسته به یون‌های یوروپیم در یک برانگیختی غیرمستقیم که با انرژی‌های جذب یوروپیم همخوانی ندارد، فرضیه انتقال انرژی توسط نواقص ذاتی اکسیدروی را تقویت می‌کند. همچنین مشاهده می‌شود با آلودگی آلومینیوم شدت نشر قرمز افزایش می‌یابد. این پدیده به انتقال بیشتر انرژی از طریق نقص‌های مرتبط با آلودگی آلومینیوم منسوب می‌شود. انتظار می‌رود با ورود یون‌های آلومینیوم همراه با تشکیل ترکیب اکسید آلومینیوم، نقص‌های تهی‌جایی اکسیژن و بینابینی روی افزایش یابند. پس واضح است که با افزایش آلودگی آلومینیوم شدت نشر سبز حاصل از این نقص‌ها در محدوده ۵۰۰ تا ۵۵۰ نانومتر افزایش یابد. گذار انرژی از سطوح انرژی بینابینی روی به تهی‌جای اکسیژن و همچنین تهی‌جای اکسیژن به بالای نوار ظرفیت عامل افزایش نشر سبز و در نتیجه افزایش نشر قرمز از یون‌های یوروپیم می‌باشد. افزایش شدت نشر قرمز از یون‌های یوروپیم با افزایش شدت نشر سبز تقویت کننده این نظریه است که ورود آلودگی آلومینیوم با تاثیر گذاری بر نقص‌های ذاتی تاثیر مستقیمی بر انتقال انرژی بر یون‌های یوروپیم دارد.



شکل ۵-۱۴ طیف فتولومینسانس نمونه‌های اکسیدروی با آرایش ۰/۵ مول درصد یوروپیم رشد یافته و با بازپخت در محیط اکسیژن و اکسیدروی با آرایش ۰/۵ مول درصد یوروپیم بعلاوه آرایش ۰/۵ مول درصد آلومینیوم در طول موج برانگیختگی ۳۲۵ نانومتر

شکل ۵-۱۵ طیف فتولومینسانس برانگیختگی نانو ورقه‌های اکسیدروی آلاینده ۰/۵ مول درصد یوروپیم به همراه آرایش با درصدهای مولی متفاوت آلومینیوم را نشان می‌دهد که برای نشر ۶۱۵ نانومتر اندازه‌گیری شده‌اند. با توجه به شکل، گذار در ۳۹۰ نانومتر وابسته به نشر لبه نزدیک نوار و ۴۶۴ نانومتر وابسته به گذار ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ طول موجهای اصلی برانگیختگی نشر در ۶۱۵ نانومتر می‌باشند. مشاهده می‌شود همه طیف‌های برانگیختگی بطور مشابه و با بیشینه شدت در ۳۹۰ نانومتر هستند. با توجه به شکل مشخص است که برانگیختگی غیرمستقیم در طول موج جذب اکسیدروی (۳۹۰ نانومتر) از تحریک مستقیم یون‌های یوروپیم (۴۶۴ نانومتر) برای نشر قرمز در ۶۱۵ نانومتر موثرتر است. همچنین مشاهده می‌شود با آرایش آلومینیوم طیف جذب اندکی به سمت انرژی‌های بیشتر جابجا شده

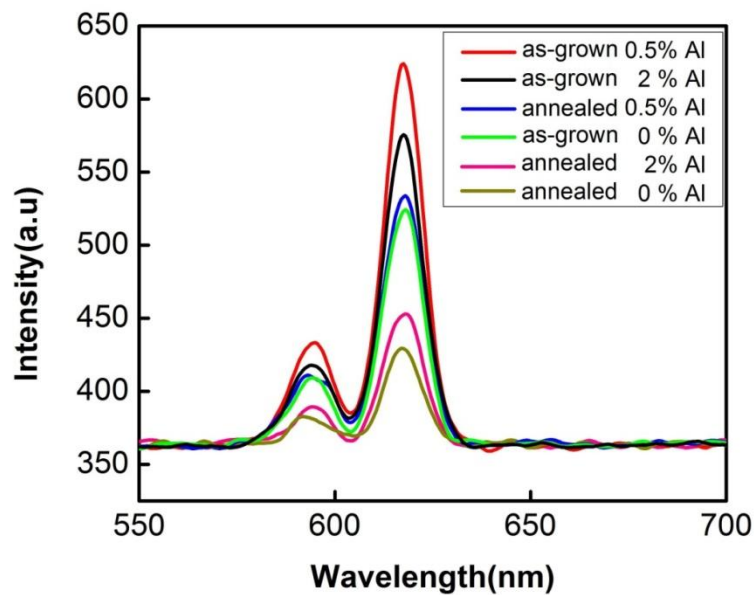
است که دلیل آن می‌تواند با توجه با نظریه بورستین-موس به بالاتر رفتن فوتون‌های جذب شده در نوار رسانش به دلیل اصل طرد پاولی باشد [۱۲۸].



شکل ۵-۱۵ طیف فتولومینسانس برانگیختگی نانو ورقه‌های اکسیدروی آلاییده ۰/۵ مول درصد یوروپیم به همراه آلایش با درصدهای مولی متفاوت آلومینیوم

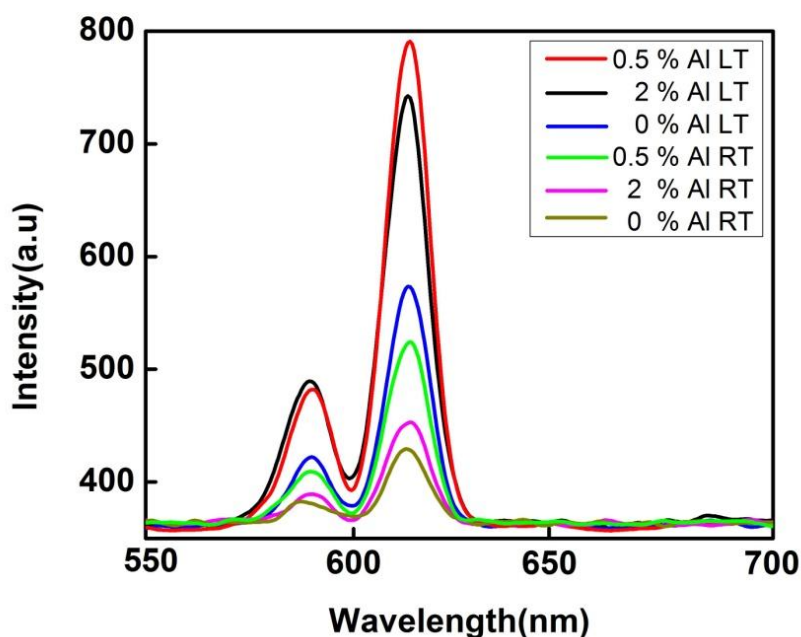
از آنجا که طول عمر نشر لانتانیدها در محدوده میکرو تا میلی ثانیه است، برای بررسی دقیق‌تر نشر حاصل از یون‌های یوروپیم در کنار طیف‌های فلورسانس از طیف‌نگاری فسفرسانس که زمانی خاموشی آن با عمر نشر لانتانیدها همخوانی خوبی دارد، بهره می‌گیریم. این تکنیک بویژه برای تحلیل نشرهای ضعیف یوروپیم که تحت تاثیر نشر نقص‌های اکسیدروی قرار گرفته‌اند بسیار موثر است. همچنین با توجه به اینکه زمان نشر وابسته به اکسیدروی در محدوده نانو ثانیه است در طیف‌نگاری فسفرسانس فقط نشرهای مرتبط با یون‌های یوروپیم مشاهده می‌شود. شکل ۵-۱۶ طیف فسفرسانس نمونه‌های آلاییده با یوروپیم اکسیدروی رشد یافته و بازپخت شده را برای مقادیر مختلف آلایش آلومینیوم در طول موج برانگیختگی غیرمستقیم ۳۹۰ نانومتر نشان می‌دهد که در توافق خوبی با طیف برانگیختگی می‌باشد. با توجه به شکل دو قله اصلی در طول موجهای ۵۸۸ و ۶۱۵ نانومتر وابسته به گذارهای ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ و ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ برای نشر قرمز یونهای یوروپیم مشاهده می‌شود. با توجه به اینکه شدت نشر

حاصل از $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ مربوط به گذار دوقطبی الکتریکی، از شدت نشر $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ وابسته به گذار دوقطبی مغناطیسی بیشتر است نتیجه می‌شود که یون‌های یوروپیوم مکان‌های نامتقارن را در شبکه میزبان اکسیدروی اشغال می‌کنند که این با توجه به اختلاف شعاع یونی یوروپیوم و روی قابل توجیه است. از آنجا که نمونه‌های اکسیدروی میکروکره‌هایی هستند که خود از نانو ورقه‌های متعدد تشکیل شده‌اند، وجود نقص‌های سطحی زیاد همچون تهی‌جای اکسیژن دلیل دیگری بر قرار گرفتن یون‌های یوروپیوم در جایگاه‌های نامنظم است. با توجه به شکل مشخص است شدت نشرهای قرمز واقع در ۵۸۸ و ۶۱۵ نانومتر با افزایش مقدار آلاینش آلومینیوم تا ۰/۵ درصد مولی افزایش می‌یابد که سازگار با نتایج طیف فلورسانس به دلیل انتقال انرژی از طریق نقص‌های بوجود آمده به یون‌های یوروپیوم می‌باشد. در حالی که مشاهده می‌شود با افزایش بیشتر آلاینش آلومینیوم تا ۲ درصد مولی شدت نشرهای قرمز کاهش می‌یابد که می‌تواند به تشکیل توده‌های ترکیبات آلومینیوم وابسته باشد. با افزایش مقدار آلومینیوم از مقدار بحرانی، اتمهای آلومینیوم می‌توانند جایگاه‌های بین نشین را پر کرده یا تشکیل ترکیب اکسید آلومینیوم دهند که باعث خرابی ساختار بلوری اکسیدروی می‌شود و از طرف دیگر با افزایش پراکندگی باعث کاهش نشر می‌گردد. بعلاوه مشاهده می‌شود در نمونه‌های بازپخت شده شدت نشر قرمز کاهش یافته است که می‌توان آنرا به کاهش نقص‌های ذاتی اکسیدروی در حین فرایند بازپخت ارتباط داد. البته برای مقایسه بیشتر اثر همزمان آلاینش آلومینیوم و بازپخت روی نمونه اکسیدروی آلاینده با یوروپیوم نیز بررسی شده است.



شکل ۵-۱۶ طیف فسفرسانس نمونه‌های آلاییده با یوروپیوم اکسیدروی رشد یافته و بازپخت شده برای مقادیر مختلف آلایش آلومینیوم در طول موج برانگیختگی غیرمستقیم ۳۹۰ نانومتر

شکل ۵-۱۷ طیف فسفرسانس نمونه‌های آلاییده با یوروپیوم اکسیدروی را برای درصدهای متفاوت آلایش آلومینیوم در دمای اتاق (۳۰۰ درجه کلوین) و نیتروژن مایع (۷۷ درجه کلوین) تحت طول موج برانگیختگی غیرمستقیم ۳۹۰ نانومتر نشان می‌دهد. با توجه به شکل مشاهده می‌شود با کاهش دما تا ۷۷ درجه کلوین موقعیت گذارهای نشر قرمز همچنان در ۵۸۸ و ۶۱۵ نانومتر باقی می‌ماند. هرچند به دلیل کاهش ارتعاشات غیر تابشی، شدت نشر قرمز بطور محسوسی افزایش می‌یابد.



شکل ۵-۱۷ طیف فسفرسانس نمونه‌های آلاییده با یوروپیوم اکسیدروی برای درصدهای متفاوت آلایش آلومینیوم در دمای اتاق (۳۰۰ درجه کلوین) و نیتروژن مایع (۷۷ درجه کلوین) تحت برانگیختگی غیرمستقیم ۳۹۰ نانومتر

تغییرات مقاومت نمونه‌های آلاییده با یوروپیوم اکسیدروی برای مقادیر مختلف آلایش آلومینیوم به روش پروب چهار نقطه ای^۱ اندازه گیری شده است. با افزایش آلایش آلومینیوم تا ۰/۵ درصد مولی ابتدا مقاومت الکتریکی به مقدار کمینه خود $8.6 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ کاهش یافت. اگرچه با افزایش بیشتر آلایش آلومینیوم مقدار مقاومت نمونه‌ها بطور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت. هنگامی مقدار آلایش آلومینیوم از مقدار خاصی افزایش پیدا می‌کند تنها بخشی از یون‌های آلومینیوم جایگزین یونهای روی می‌شوند و بقیه تشکیل ترکیباتی مانند اکسید آلومینیوم داده یا در مرز دانه‌ها توزیع می‌شوند بطوری که به علت پدیده پراکندگی^۲ حاملها، باعث افزایش مقاومت نمونه‌ها می‌گردند. در آلایش در مقادیر مناسب هنگامی یون Al^{3+} جایگزین یون Zn^{2+} می‌شود الکترون اضافی تولید شده باعث افزایش تعداد حاملها

^۱ Four-point probe

^۲ Scattering

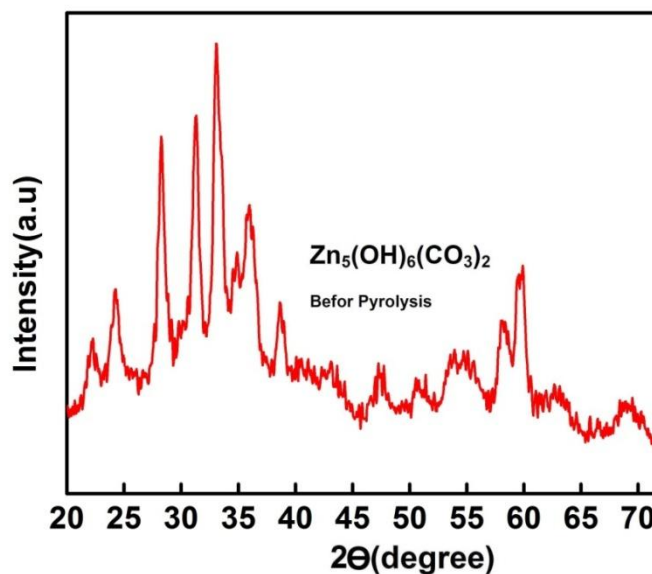
شده و مقاومت نمونه در نتیجه کاهش می‌یابد. مقایسه رفتار رسانندگی نمونه‌ها با طیف‌های فتولومینسانس نشان می‌دهد نمونه‌های با مقاومت کمتر، نشر نقص‌های عمیق و همچنین نشرلانتانیدی شدیدتری دارند. در تحلیل این موضوع چنانچه قبلاً نیز اشاره شد با آلودگی آلومینیوم مقدار نقص‌های تهی‌جای اکسیژن و بینابینی روی افزایش یافته و علاوه بر نشر سبز قویتر به علت انتقال انرژی به یون‌های یوروپیوم شاهد شدت نشر قرمز بیشتری در نمونه‌های اکسیدروی آلوده با یوروپیوم هستیم. از طرفی افزایش تعداد حامل‌ها با آلودگی آلومینیوم نیز در انتقال انرژی و در نتیجه نشر قرمز قویتر کاملاً مؤثر است.

۵-۳- مشخصه‌یابی نانو ورقه‌های آلوده اکسیدروی با یوروپیوم و مقادیر

مختلف آلودگی منیزیم

۵-۳-۱- مشخصه‌یابی پراش اشعه ایکس

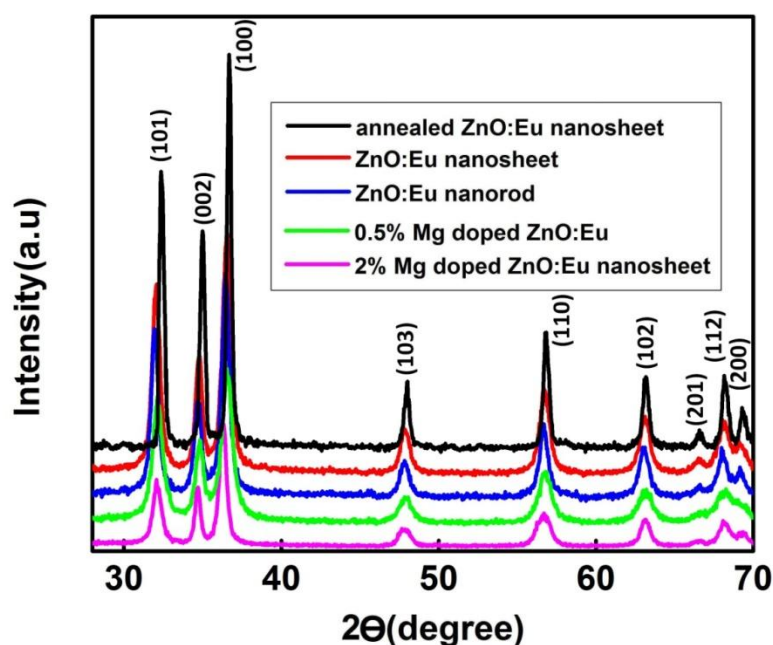
شکل ۵-۱۸ نمودار پراش اشعه ایکس نانو ورقه‌های کربنات هیدروکسید روی را نمایش می‌دهد که با یک فرایند اضافی بازپخت به آسانی به اکسیدروی تغییر می‌یابد.



شکل ۵-۱۸ نمودار پراش اشعه ایکس نانو ورقه‌های کربنات روی هیدروکساید

شکل ۵-۱۹ نمودار پراش اشعه ایکس نانو ورقه‌های آلاییده یوروپیم اکسیدروی با مقادیر مختلف آلایش منیزیم بعد از پایرولیز را نشان می‌دهد، برای مقایسه نمونه بازپخت شده و همچنین نمونه نانومیله‌های اکسیدروی با آلایش یوروپیم نیز آورده شده است. با توجه به قله‌های پراش اشعه ایکس (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۲۰۰)، (۱۱۲) و (۲۰۱) ساختار نمونه‌ها، اکسیدروی ورتزایت می‌باشد. همچنین هیچ قله اضافی مرتبط با اکسید یوروپیم، اکسید منیزیم یا دیگر آلاینده‌ها در طیف مشاهده نمی‌شود که نشانگر آلایش موفق یون‌های یوروپیم و منیزیم بجای یون‌های روی می‌باشد. با توجه به شعاع یونی نزدیک یون‌های منیزیم (۷۲/۰ آنگسترم) و روی (۷۴/۰ آنگسترم) با آلایش منیزیم ۰/۵ درصد مولی نمونه‌های آلاییده یوروپیم اکسیدروی، قله‌های پراش جابجایی از خود نشان نمی‌دهند. با توجه به این نزدیکی شعاع یونی منیزیم به روی نسبت به یون‌های یوروپیم (۹۶/۰ آنگسترم)، یون‌های منیزیم در شرایط مساوی تمایل بیشتری به جانشینی یون‌های روی دارند و

یون‌های یوروپیوم ممکن است به صورت ترکیب اکسید یوروپیوم در نمونه ظاهر شوند. از اینرو تعیین مقدار بحرانی آلاینش منیزیم می‌تواند بسیار مهم باشد. مشاهده می‌شود، شدت قله‌های پراش با افزایش مقدار آلاینش منیزیم به مقدار ۲ درصد مولی کاهش می‌یابد که بیانگر تضعیف ساختار کریستالی اکسیدروی با افزایش آلاینش منیزیم می‌باشد. همچنین مشاهده می‌شود در مورد نمونه اکسیدروی بازپخت شده، شدت قله‌های پراش بطور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است که می‌تواند به بهبود ساختار کریستالی اکسیدروی بعد از بازپخت نسبت داده شود.



شکل ۵-۱۹ نمودار پراش اشعه ایکس نانو ورقه‌های آلاینده یوروپیوم اکسیدروی با مقادیر مختلف آلاینش منیزیم

۵-۳-۲- مشخصه‌یابی فتولومینسانس

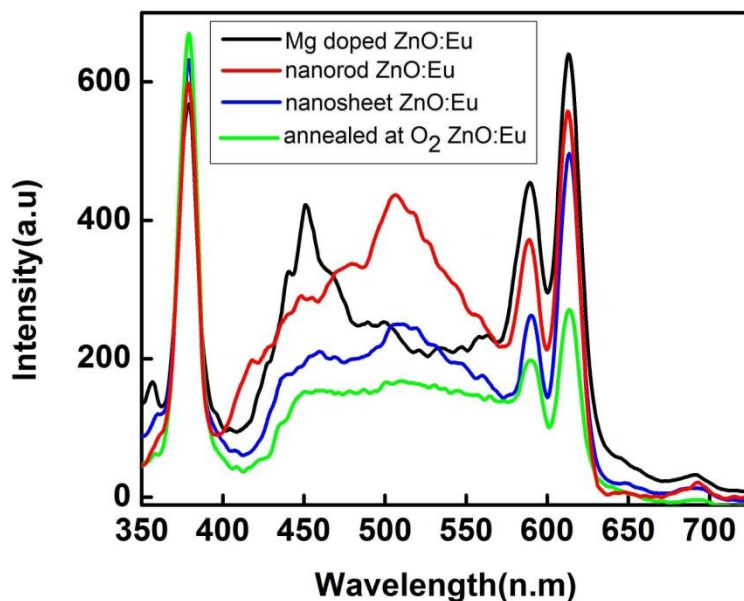
از تکنیک فتولومینسانس برای بررسی تاثیر آلاینش منیزیم، ریخت شناسی و بازپخت در محیط اکسیژن بر روی نواقص ذاتی و خواص اپتیکی اکسیدروی آلاینده با یوروپیوم استفاده شده است. شکل ۵-۲۰ طیف فتولومینسانس (مد فلورسانس) نمونه‌های نانومیله و نانو ورقه اکسیدروی با آلاینش ۵/۱ مول درصد یوروپیوم را در طول موج برانگیختگی ۳۲۵ نانومتر در دمای اتاق نشان می‌دهد. با توجه به شکل یک

نشر فرابنفش قوی در محدوده ۳۸۰ نانومتر وابسته به گذار لبه نزدیک نوار و همچنین یک نشر پهن نواقص در ۵۱۵ و ۴۶۶ نانومتر مشاهده می‌شود. نشر سبز در ۵۱۵ نانومتر وابسته به گذار به تهی‌جای اکسیژن و نشر آبی وابسته به گذار انرژی از نوار رسانش به تهی‌جای روی و همچنین از تراز بینابینی روی به بالای نوار ظرفیت می‌باشد. انرژی این نقص‌های ذاتی اکسیدروی به انرژی‌های تشدید برانگیختگی یون‌های یوروپیم در طول موجهای ۴۶۴ و ۵۱۰ نانومتر وابسته به گذارهای ${}^7F_0-{}^5D_2$ و ${}^7F_3-{}^5D_2$ نزدیک است، از اینرو روشن است که یون‌های یوروپیم انرژی جذب شده توسط اکسیدروی میزبان را از طریق این نواقص دریافت می‌کنند. با توجه به شکل مشخص است بعد از بازپخت در محیط اکسیژن، نشر آبی و سبز وابسته به نقص‌های ذاتی و همچنین نشر قرمز وابسته به یون‌های یوروپیم بطور محسوسی کاهش یافته‌اند، درحالی که شدت قله وابسته به نشر لبه نزدیک اکسیدروی افزایش یافته است. این حاکی از بهبود ساختار کریستالی اکسیدروی پس از بازپخت است که سازگاری خوبی نیز با نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس نشان می‌دهد. کاهش شدت نشر سطح عمیق اکسیدروی پس از بازپخت در محیط اکسیژن دلالت بر کاهش نقص ذاتی تهی‌جای اکسیژن دارد، از دیدگاه دیگر کاهش شدت نشر قرمز یون‌های یوروپیم را می‌توان با کاهش نقص‌های تهی‌جای اکسیژن و انتقال کمتر انرژی به یون‌های یوروپیم مرتبط دانست. بعلاوه در نمونه نانومیل‌های اکسیدروی یک نشر سبز قوی وابسته به گذار بین حفره‌های تولید شده^۱ و تهی‌جای اکسیژن یک بار یونیزه^۲ مشاهده می‌شود. نانو میل‌ها با نسبت سطح به حجم بالایی که دارند مستعد حضور نقص‌های سطحی همچون تهی‌جای اکسیژن می‌باشند. مشاهده می‌شود با توجه به حضور این نقص‌های سطحی، نشر سبز در نمونه اکسیدروی نانومیل از نمونه نانو ورقه قویتر می‌باشد. مقدار بیشتر این نواقص سطحی تاثیر مستقیمی بر انتقال انرژی از اکسید روی میزبان بر یون‌های یوروپیم و در نتیجه تولید نشر قرمز شدیدتر دارد. با

^۱ Photo-excited holes

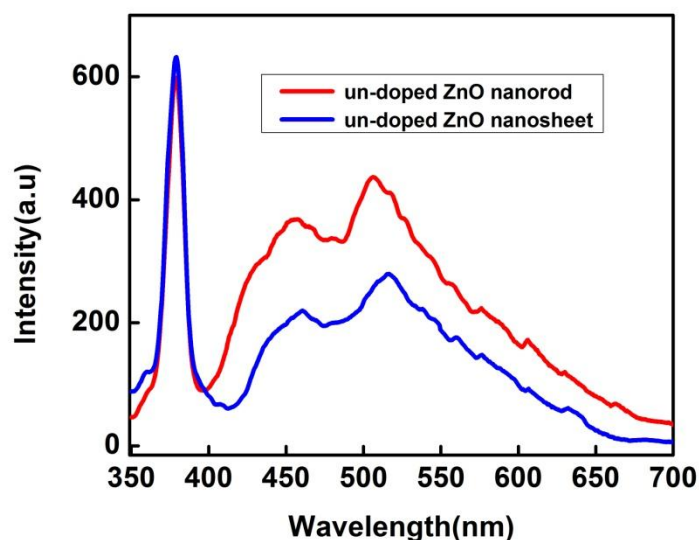
^۲ Singly ionized oxygen vacancy

آلایش منیزیم شدت نشر آبی به علت گذار از نوار رسانش به تراز گیرنده منیزیم و همچنین از تراز انرژی روی بینابینی به نوار ظرفیت افزایش می‌یابد. از طرفی همچنین مشاهده می‌شود با آلایش منیزیم شدت نشر قرمز نیز افزایش یافته است. این پدیده به انتقال بیشتر انرژی از طریق نقص‌های مرتبط با آلایش منیزیم منسوب می‌شود. انتظار می‌رود با ورود یون‌های منیزیم همراه با تشکیل ترکیب اکسید منیزیم، نقص‌های تهی‌جای اکسیژن و بینابینی روی افزایش یابند. افزایش شدت نشر قرمز در کنار نشر آبی با آلایش منیزیم نشان می‌دهد در کنار نقص‌های ذاتی، نقص‌های غیرذاتی حاصل از آلایش نیز در انتقال انرژی به یون‌های یوروپیوم موثر هستند. میزان آلایش منیزیم همچنین اثر مستقیمی بر نقص‌های ذاتی اکسیدروی دارد. با آلایش منیزیم در ساختار اکسیدروی و ترکیب با یون‌های اکسیژن بینابینی مقدار این نقص‌ها در ساختار کاهش می‌یابد، این بررسی نشان می‌دهد که نقص‌های اکسیژن بینابینی تاثیری در انتقال انرژی به یون‌های یوروپیوم ندارند. با توجه به شکل مشخص است شدت نشرهای قرمز واقع در ۵۸۸ و ۶۱۵ نانومتر با افزایش مقدار آلایش منیزیم تا ۰/۵ درصد مولی افزایش می‌یابد. در حالی که مشاهده می‌شود با افزایش بیشتر آلایش منیزیم تا ۲ درصد مولی شدت نشرهای قرمز کاهش می‌یابد که می‌تواند به بی‌نظمی بیشتر در ساختار وابسته باشد. با افزایش مقدار منیزیم از مقدار بحرانی، اتم‌های منیزیم می‌توانند جایگاه‌های بین‌نشین را پر کرده یا تشکیل ترکیب اکسید منیزیم دهند که باعث افزایش بی‌نظمی در ساختار بلوری اکسید روی شود و از طرف دیگر با افزایش پراکندگی باعث کاهش نشر گردد.



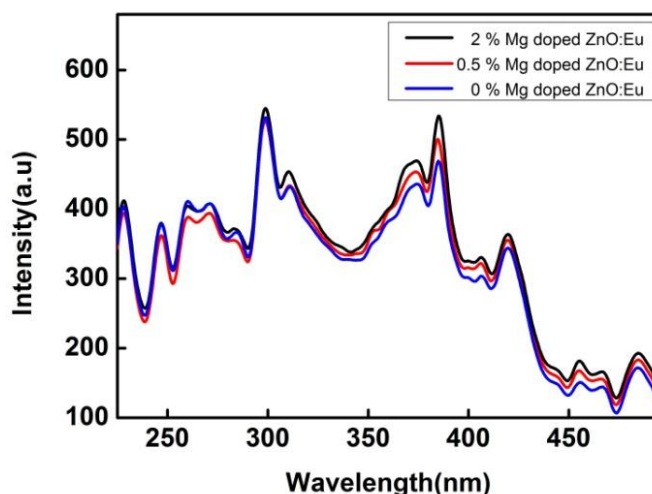
شکل ۵-۲۰ طیف فتولومینسانس (مد فلورسانس) نمونه‌های نانومیل و نانو ورقه اکسیدروی با آرایش ۵/۰ مول درصد یوروپیم در طول موج برانگیختگی ۳۲۵ نانومتر

در مقایسه با نمودار شکل ۵-۲۰ در مورد نمونه‌های اکسیدروی آلاییده با یوروپیم، شکل ۵-۲۱ طیف فتولومینسانس نمونه‌های نانومیل و نانو ورقه اکسیدروی بدون آرایش را در طول موج برانگیختگی ۳۲۵ نانومتر در دمای اتاق نشان می‌دهد. با توجه به شکل، مشخص است بدون آرایش یوروپیم نشر قرمز حذف شده است. مشاهده می‌شود در نمونه‌های بدون آرایش نیز یک نشر فرابنفش قوی در محدوده ۳۸۰ نانومتر وابسته به گذار لبه نزدیک نوار و همچنین یک نشر پهن نواقص در ۵۱۵ و ۴۶۶ نانومتر همچنان مشاهده می‌شود.



شکل ۵-۲۱ فتولومینسانس نمونه‌های نانومیل و نانو ورقه اکسیدروی بدون آرایش در طول موج برانگیختگی ۳۲۵ نانومتر

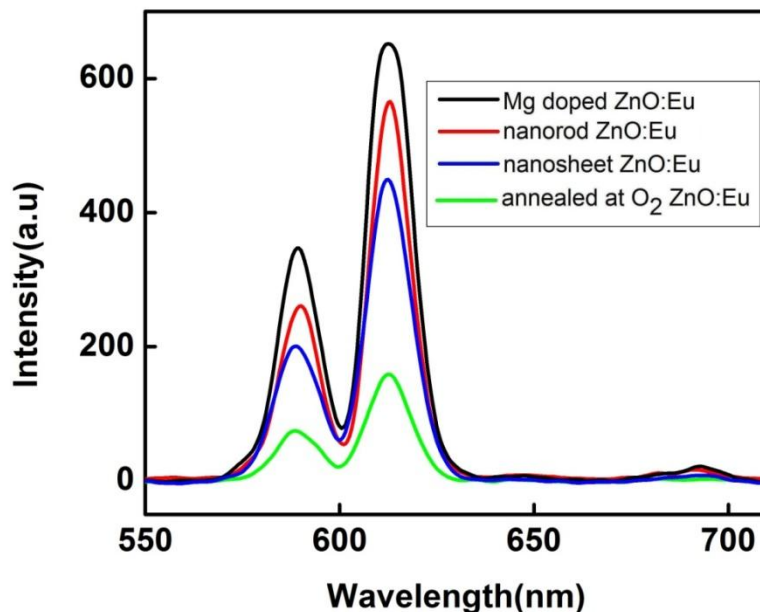
شکل ۵-۲۲ طیف فتولومینسانس برانگیختگی نانو ورقه‌های اکسیدروی آلاییده با یوروپیم ۰/۵ مول درصد به همراه آرایش با درصدهای مولی متفاوت منیزیم را نشان می‌دهد که برای نشر ۶۱۵ نانومتر اندازه‌گیری شده‌اند. با توجه به شکل، گذار در ۳۸۰ نانومتر وابسته به نشر لبه نزدیک نوار و ۴۶۴ نانومتر وابسته به گذار ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ طول موج‌های اصلی برانگیختگی نشر در ۶۱۵ نانومتر می‌باشند. مشاهده می‌شود همه طیف‌های برانگیختگی بطور مشابه و با بیشینه شدت در ۳۸۰ نانومتر می‌باشند. با توجه به شکل مشخص است که برانگیختگی غیرمستقیم در طول موج جذب اکسیدروی (۳۸۰ نانومتر) از برانگیختگی مستقیم یون‌های یوروپیم (۴۶۴ نانومتر) برای نشر قرمز در ۶۱۵ نانومتر موثرتر است. همچنین مشاهده می‌شود با آرایش آلومینیوم طیف جذب اندکی به سمت انرژی‌های بیشتر جابجا شده است که دلیل آن می‌تواند با توجه با نظریه بورستین-موس به بالاتر رفتن فوتون‌های جذب شده در نوار رسانش به دلیل اصل طرد پاولی باشد [۱۲۸].



شکل ۵-۲۲ طیف فتولومینسانس برانگیختگی نانو ورقه های اکسیدروی آلاییده با یوروپیم ۰/۵ مول درصد به همراه آلایش با درصد های مولی متفاوت منیزیم

همچون موارد قبل برای بررسی دقیق تر نشر حاصل از یون های یوروپیم در کنار طیف های فلورسانس از طیف نگاری فسفرسانس استفاده شده است. شکل ۵-۲۳ طیف فسفرسانس نمونه های نانو صفحه آلاییده با یوروپیم و منیزیم اکسیدروی رشد یافته و بازپخت شده و همچنین نمونه نانومیله آلاییده با یوروپیم اکسیدروی را در طول موج برانگیختگی غیرمستقیم ۳۸۰ نانومتر نشان می دهد که در توافق خوبی با طیف برانگیختگی می باشد. در مقایسه با نمونه بازپخت شده، نمونه بدون بدون بازپخت و بویژه نمونه آلاییده با منیزیم نانو ورقه های اکسیدروی نشر قرمز قویتری دارند که نشان دهنده نقش موثر نقص های ذاتی و غیرذاتی اکسیدروی در انتقال انرژی به یون های یوروپیم می باشد. با توجه به شکل دو قله اصلی در طول موج های ۵۸۸ و ۶۱۵ نانومتر وابسته به گذارهای $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ و $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ برای نشر قرمز یون های یوروپیم مشاهده می شود. با توجه به اینکه شدت نشر حاصل از $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ مربوط به گذار دوقطبی الکتریکی، از شدت نشر $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ وابسته به گذار دوقطبی مغناطیسی بیشتر است نتیجه می شود که یون های یوروپیم مکان های نامتقارن را در شبکه اکسیدروی میزبان اشغال می کنند

که این با توجه به اختلاف شعاع یونی یوروپیوم و روی قابل توجیه است. از آنجا که نانو میله‌ها نسبت به نانوصفات نسبت سطح به حجم و در نتیجه نقص‌های سطحی بیشتری دارند، انتقال انرژی بیشتری در آنها صورت می‌گیرد و در نتیجه مقدار نشر قرمز از یون‌های یوروپیوم بیشتر است.



شکل ۵-۲۳ طیف فسفرسانس نمونه‌های نانو صفحه آلاینده با یوروپیوم و منیزیم اکسیدروی رشد یافته و بازپخت شده و همچنین نمونه نانومیله آلاینده با یوروپیوم اکسیدروی در طول موج برانگیختگی غیرمستقیم ۳۸۰ نانومتر

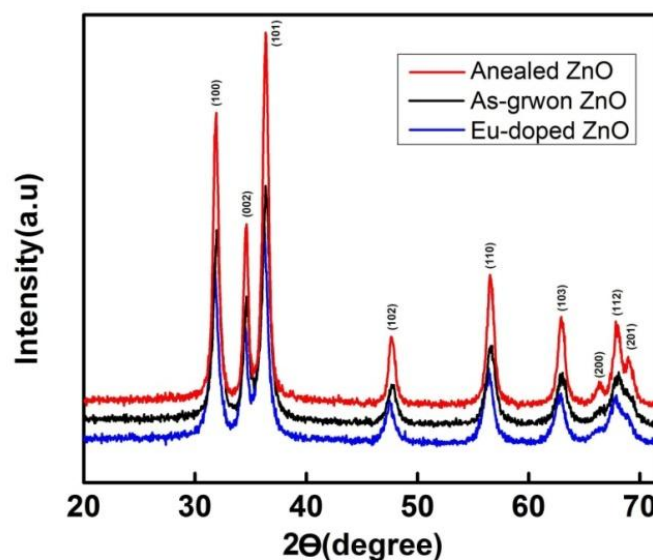
۵-۴- مشخصه‌یابی نانومیله‌ها و میکروساختارهای رشد یافته اکسیدروی

آلاینده با یوروپیوم به روش نهشت بخار شیمیایی

۵-۴-۱- مشخصه‌یابی پراش اشعه ایکس

شکل ۵-۲۴ نمودار پراش اشعه ایکس نانو میله‌های اکسیدروی قبل و بعد از بازپخت و همچنین همراه با آلاینش یوروپیوم را که به روش نهشت بخار شیمیایی رشد یافته‌اند، نشان می‌دهد. با توجه به قله‌های پراش اشعه ایکس ساختار نمونه‌ها، اکسید روی ورتزایت می‌باشد. هیچ قله اضافی مرتبط با اکسید یوروپیوم یا دیگر آلاینده‌ها در طیف مشاهده نمی‌شود که نشانگر آلاینش موفق یون‌های یوروپیوم

بجای یون‌های روی می‌باشد. مشاهده می‌شود با آرایش یوروپیوم مکان قله‌های اصلی طیف به سمت زوایای کمتر انتقال می‌یابد. این پدیده به شعاع بزرگتر یون‌های یوروپیوم (۰/۹۶ آنگسترم) نسبت به یون‌های روی (۰/۷۴ آنگسترم) وابسته است. با آرایش یوروپیوم مشاهده می‌شود علاوه بر جابجایی قله‌ها به زوایای کمتر شدت آنها نیز کاهش یافته است. همچنین مشاهده می‌شود در مورد نمونه اکسیدروی بازپخت شده، شدت قله‌های پراش بطور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است که می‌تواند به بهبود ساختار کریستالی اکسیدروی بعد از بازپخت نسبت داده شود.

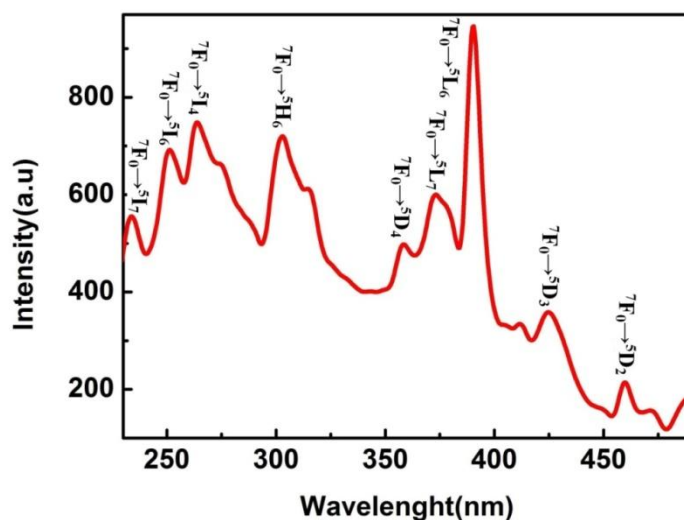


شکل ۵-۲۴ نمودار پراش اشعه ایکس نانو میله‌های اکسیدروی قبل و بعد از بازپخت و همچنین همراه با آرایش یوروپیوم رشد یافته به روش نهشت بخار شیمیایی

۵-۴-۲- مشخصه‌یابی فتولومینسانس

شکل ۵-۲۵ طیف فتولومینسانس برانگیختگی نانو میله‌های اکسیدروی آلائیده با یوروپیوم ۰/۵ مول درصد را نشان می‌دهد که برای نشر ۶۱۵ نانومتر اندازه‌گیری شده است. با توجه به شکل، گذار در ۳۹۰ نانومتر وابسته به نشر لبه نزدیک نوار طول موج اصلی برانگیختگی غیرمستقیم و گذار در طول موج‌های

۴۲۵ و ۴۶۴ نانومتر وابسته به گذارهای ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ و ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ طول موج‌های اصلی برانگیختگی مستقیم نشر در ۶۱۵ نانومتر می‌باشند. با توجه به شکل مشخص است که برانگیختگی غیر مستقیم در طول موج جذب اکسیدروی (۳۹۰ نانومتر) از برانگیختگی مستقیم یون‌های یوروپیم (۴۰۸ و ۴۶۴ نانومتر) برای نشر قرمز در ۶۱۵ نانومتر موثرتر است.

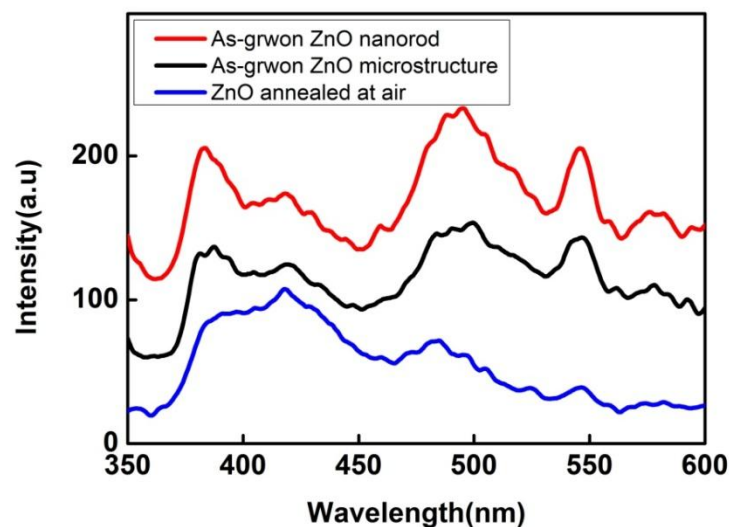


شکل ۵-۲۵ طیف فتولومینسانس برانگیختگی نانو میله‌های اکسیدروی آلاییده با یوروپیم ۰/۵ مول درصد برای نشر ۶۱۵ نانومتر

شکل ۵-۲۶ طیف فتولومینسانس (مد فلورسانس) نمونه‌های نانومیله اکسیدروی قبل و بعد از بازپخت و همچنین نمونه میکروساختار را در طول موج برانگیختگی ۳۲۵ نانومتر در دمای اتاق نشان می‌دهد. با توجه به شکل یک نشر فرابنفش در محدوده ۳۸۰ نانومتر وابسته به گذار لبه نزدیک نوار و همچنین یک نشر پهن نواقص با مرکزیت در ۴۳۰، ۵۰۰ و ۵۳۰ نانومتر مشاهده می‌شود.

نشر سبز در ۵۰۰ نانومتر وابسته به گذار از تهی‌جای اکسیژن و نشر آبی وابسته به گذار انرژی از نوار رسانش به تهی‌جای روی و همچنین از تراز بینابینی روی به بالای نوار ظرفیت می‌باشد. انرژی نشر آبی در ۴۳۰ نانومتر نزدیک به انرژی تشدید برانگیختگی یون‌های یوروپیم در طول موج ۴۲۵ نانومتر وابسته به گذار ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ می‌باشد. انرژی نشر سبز نیز در ۵۰۰ و ۵۳۰ نانومتر به انرژی‌های تشدید

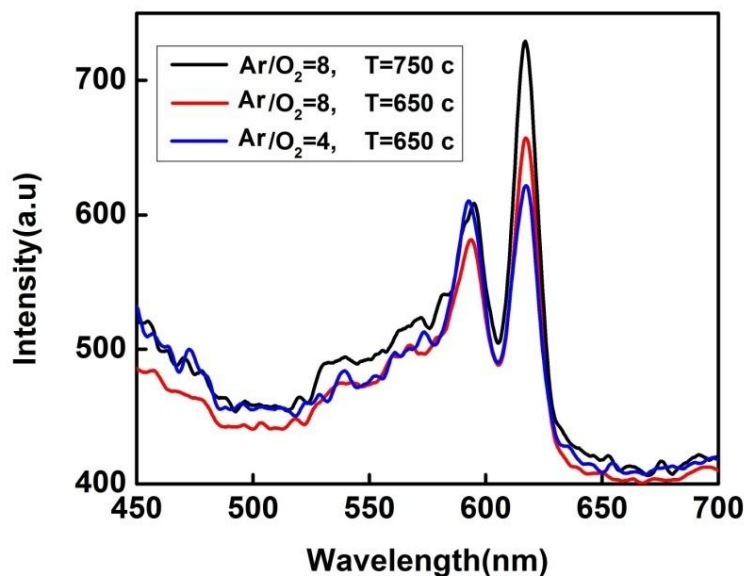
برانگیختگی یون‌های یوروپیم در طول موج ۴۶۴ و ۵۱۰ نانومتر وابسته به گذارهای 7F_3 – 7F_0 – 5D_2 نزدیک است. از اینرو روشن است که یون‌های یوروپیم انرژی جذب شده توسط اکسیدروی میزبان را از طریق این نواقص دریافت می‌کنند. با توجه به شکل مشخص است بعد از بازپخت در هوا، نشر آبی و سبز وابسته به نقص‌های ذاتی و همچنین نشر قرمز وابسته به یون‌های یوروپیم بطور محسوسی کاهش یافته‌اند. همچنین با توجه با اینکه گروه‌های هیدروکسیل در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس از بین می‌روند، پس از بازپخت، نشر زرد وابسته به آنها در ۵۷۰ نانومتر خاموش می‌گردد. نانو میله‌ها با نسبت سطح به حجم بالایی که دارند مستعد حضور نقص‌های سطحی همچون تهی‌جای اکسیژن می‌باشند. مشاهده می‌شود با توجه به حضور این نقص‌های سطحی نشر آبی و سبز در نمونه اکسیدروی نانومیله از نمونه میکروساختار قویتر می‌باشد. با توجه به نزدیکی انرژی نقص‌های ذاتی اکسیدروی به انرژی‌های گذار یوروپیم، مقدار بیشتر این نواقص سطحی تاثیر مستقیمی بر انتقال انرژی از اکسیدروی میزبان بر یون‌های یوروپیم و در نتیجه تولید نشر قرمز شدیدتر دارد.



شکل ۵-۲۶ طیف فتولومینسانس (مد فلورسانس) نمونه‌های نانومیله اکسیدروی قبل و بعد از بازپخت و همچنین نمونه میکروساختار در طول موج برانگیختگی ۳۲۵ نانومتر

شکل ۵-۲۷ طیف فلورسانس نانومیله‌های اکسیدروی با آلاینش ۰/۵ مول درصد یوروپیوم ساخته شده در شرایط مختلف رشد در طول موج برانگیختگی غیرمستقیم ۳۹۰ نانومتر را نشان می‌دهد که در توافق خوبی با طیف برانگیختگی می‌باشد. با توجه به شکل دو قله اصلی در طول موج‌های ۵۸۸ و ۶۱۵ نانومتر وابسته به گذارهای $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ و $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ برای نشر قرمز یون‌های یوروپیوم مشاهده می‌شود. نشر حاصل از $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ مربوط به گذار دوقطبی الکتریکی و نشر $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ وابسته به گذار دوقطبی مغناطیسی می‌باشد. در نمونه نانومیله رشد یافته با نسبت آرگون به اکسیژن ۸ شدت نشر حاصل از گذار $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ بیشتر از نشر وابسته به گذار $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ می‌باشد که نتیجه می‌شود یون‌های یوروپیوم مکان‌های نامتقارن را در شبکه اکسیدروی میزبان اشغال می‌کنند. به این ترتیب نسبت شدت $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ به شدت $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ عاملی از نامتقارنی ساختار چیدمان یون‌های یوروپیوم می‌باشد. با توجه به شکل مشاهده می‌شود با کاهش نسبت آرگون به اکسیژن تا عدد ۴ نسبت شدت $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ به شدت $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ نیز کاهش می‌یابد که نشانگر افزایش تقارن قرارگیری یون‌های یوروپیوم در ساختار می‌باشد. برای توجیه این موضوع می‌توان به کاهش نقص‌های تهی‌جای اکسیژن با افزایش نسبت گاز اکسیژن اشاره کرد. بعلاوه مشاهده می‌گردد با افزایش دمای سنتز نانومیله‌های اکسیدروی آلاینده با

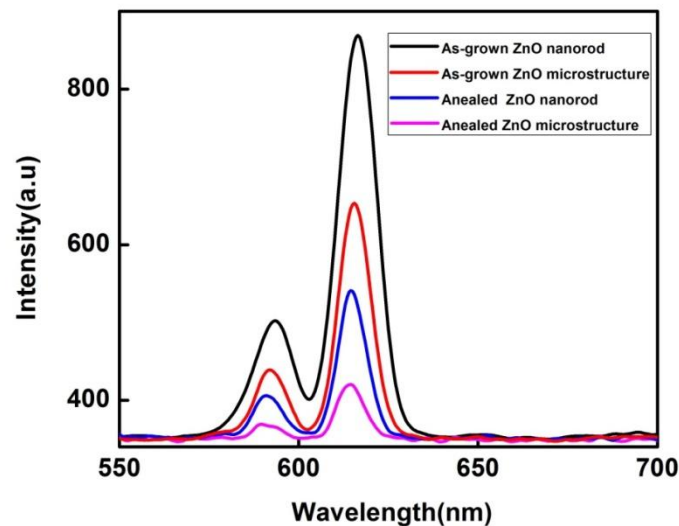
یوروپیم به ۷۵۰ درجه سلسیوس، مقدار شدت نشر قرمز از یون‌های یوروپیم افزایش می‌یابد که می‌تواند به جایگیری بیشتر یون‌های یوروپیم در ساختار اکسیدروی مرتبط باشد.



شکل ۵-۲۷ طیف فلورسانس نانومیله‌های اکسیدروی با آلیش ۰/۵ مول درصد یوروپیم ساخته شده در شرایط مختلف رشد در طول موج برانگیختگی غیرمستقیم ۳۹۰ نانومتر

شکل ۵-۲۸ طیف فسفرسانس نمونه‌های آلائیده با یوروپیم اکسیدروی رشد یافته و بازپخت شده را در طول موج برانگیختگی غیرمستقیم ۳۹۰ نانومتر نشان می‌دهد که در توافق خوبی با طیف برانگیختگی می‌باشد. همچون طیف فلورسانس دو قله اصلی در طول موج‌های ۵۸۸ و ۶۱۵ نانومتر وابسته به گذارهای $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ و $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ برای نشر قرمز یون‌های یوروپیم را نشان می‌دهد. از آنجا که نانو میله‌ها نسبت به میکروساختارها نسبت سطح به حجم و در نتیجه نقص‌های سطحی بیشتری دارند، انتقال انرژی بیشتری به یون‌های یوروپیم در آنها صورت می‌گیرد و در نتیجه مقدار نشر قرمز بیشتر از یون‌های یوروپیم در این نمونه‌ها مطابق شکل مورد انتظار است. همچنین مشاهده می‌شود پس از بازپخت نمونه‌ها، با توجه به کاهش نقص‌های ذاتی همچون تهی‌جای اکسیژن و گروه‌های هیدروکسیل

مقدار شدت نشر قرمز از یون‌های یوروپیم به علت کاهش انتقال انرژی، بطور قابل توجهی کاهش می‌یابد.



شکل ۵-۲۸ طیف فسفرسانس نمونه‌های آلاییده با یوروپیم اکسیدروی رشد یافته و بازپخت شده در طول موج برانگیختگی غیرمستقیم ۳۹۰ نانومتر

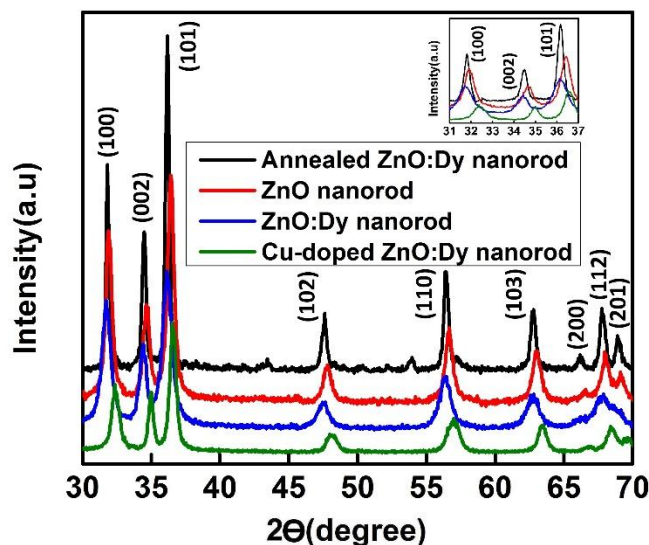
۵-۵-۵ مشخصه‌یابی نانو میله‌ها و نانو ورقه‌های اکسیدروی آلاییده با

دیسپروسیوم

۵-۵-۱-۱ مشخصه‌یابی پراش اشعه ایکس

شکل ۵-۲۹ نمودار پراش اشعه ایکس نانو میله‌های آلاییده اکسیدروی با دیسپروسیوم قبل و پس از بازپخت را نشان می‌دهد. برای بررسی تاثیر نقش آلایش دیسپروسیوم و مس در ساختار کریستالی، نمودارهای پراش نمونه‌های آلاییده با دیسپروسیوم و مس، نیز آورده شده است. با توجه به قله‌های پراش اشعه ایکس، ساختار نمونه‌ها، اکسیدروی ورتزایت می‌باشد. همچنین هیچ قله اضافی مرتبط با اکسید دیسپروسیوم، اکسید مس یا دیگر آلاینده‌ها در طیف مشاهده نمی‌شود که نشانگر آلایش موفق یون‌های دیسپروسیوم و مس بجای یون‌های روی می‌باشد. مشاهده می‌شود با آلایش دیسپروسیوم

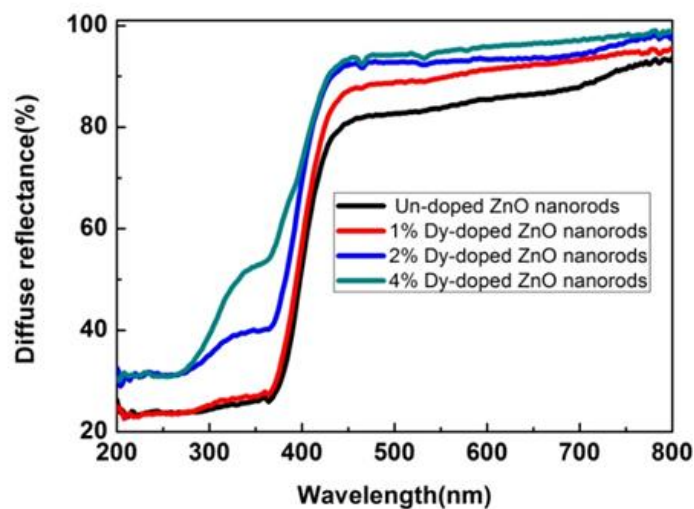
نسبت به نمونه‌های بدون آلاینش اکسیدروی، قله‌های پراش به سمت زوایای کمتر جابجا می‌شوند که با توجه به شعاع یونی بزرگتر یون‌های دیسپروسیوم ($0.91/\text{\AA}$ آنگسترم) نسبت به یون‌های روی ($0.74/\text{\AA}$ آنگسترم) قابل توجیه است. همچنین با توجه به نزدیکی شعاع یونی یون‌های مس ($0.73/\text{\AA}$ آنگسترم) و روی، یون‌های مس نسبت به یون‌های دیسپروسیوم در شرایط مساوی تمایل بیشتری به جانشینی یون‌های روی دارند و یون‌های دیسپروسیوم ممکن است به صورت ترکیب اکسید دیسپروسیوم در نمونه ظاهر شوند. از این رو تعیین مقدار بحرانی آلاینش مس می‌تواند بسیار مهم باشد. در مورد نمونه اکسیدروی بازپخت شده نیز شدت قله‌های پراش بطور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است که می‌تواند به بهبود ساختار کریستالی اکسیدروی بعد از بازپخت نسبت داده شود.



شکل ۵-۲۹ نمودار پراش اشعه ایکس نانو میله‌های آلاینده اکسیدروی با دیسپروسیوم قبل و پس از بازپخت

۵-۲- مشخصه‌یابی طیف بازتاب

شکل ۵-۳۰ طیف بازتاب^۱ نانو میله‌های خالص و آلاینش یافته با مقادیر متفاوت دیسپروسیوم اکسیدروی را نمایش می‌دهد. بر طبق شکل روشن است با افزایش مقدار آلاینش دیسپروسیوم نمودارها بازتاب بیشتری را نشان داده و لبه جذب نیز به سمت انرژی‌های بیشتر متمایل می‌شود. این پدیده می‌تواند به اثر بورستین-موس^۲ نسبت داده شود. بر طبق این اثر در نانوساختارهای آلاینش یافته اکسیدروی الکترون‌های دهنده حالت‌های پایین نوار رسانش را اشغال کرده و طبق اصل طرد پاولی^۳ الکترون‌های لایه ظرفیت باید انرژی بیشتری برای انتقال به نوار رسانش صرف کنند [۱۲۸].



شکل ۵-۳۰ طیف بازتاب نانو میله‌های خالص و آلاینش یافته با دیسپروسیوم اکسیدروی

گاف نواری نمونه‌های اکسیدروی آلاینده با دیسپروسیوم با استفاده از رابطه $F(R_a) = (1 - R_a)^2 / 2R_a$ ^۴ که در آن R_a بازتاب منتشر در طیف UV/vis می‌باشد. برای محاسبه گاف نواری $[F(R_a)hv]^2$ بر حسب انرژی فوتون (hv) در شکل ۵-۳۱ رسم شده است. گاف نواری برای نمونه اکسیدروی بدون آلاینش

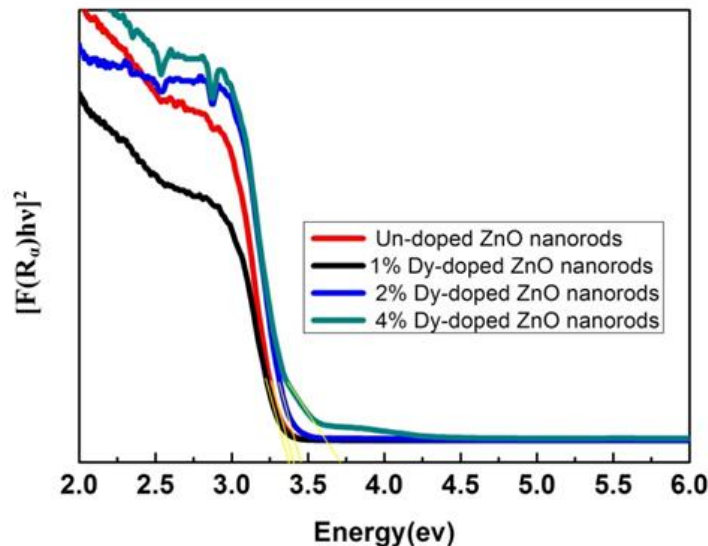
^۱ Diffuse reflectance spectra

^۲ Burstein-Moss effect

^۳ Pauli principle

^۴ Kubelka-Munk function

۳/۳۶ الکترون ولت بدست آمد. با توجه به شکل روشن است با افزایش آلایش دیسپروسیوم مقدار گاف نواری اندکی بیشتر می شود.

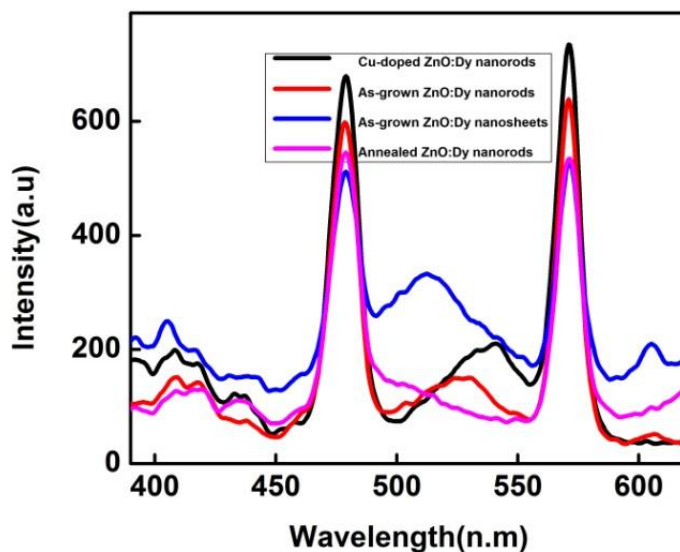


شکل ۳۱-۵ گاف نواری نمونه های اکسیدروی آلاییده با دیسپروسیوم

۵-۳- مشخصه یابی طیف فتولومینسانس

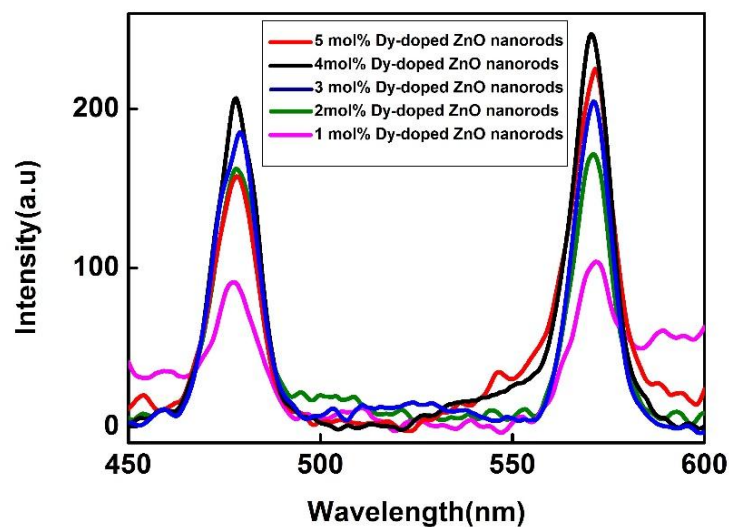
از تکنیک فتولومینسانس برای بررسی تاثیر آلایش مس، ریخت شناسی و بازپخت در محیط اکسیژن بر روی نواقص ذاتی و خواص اپتیکی اکسیدروی آلاییده با دیسپروسیوم استفاده شده است. شکل ۳۲-۵ طیف فتولومینسانس نمونه های نانومیل و نانو ورقه اکسیدروی با آلایش ۱ مول درصد دیسپروسیوم را در طول موج برانگیختگی ۳۸۴ نانومتر در دمای اتاق نشان می دهد. با توجه به شکل دو نشر قوی در طول موج های ۴۸۱ و ۵۸۳ نانومتر وابسته به گذارهای دیسپروسیوم ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ و ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ مشاهده می شود. با توجه به شکل همچنین مشخص است بعد از بازپخت در محیط اکسیژن، نشر وابسته به گذارهای دیسپروسیوم بطور محسوسی کاهش یافته اند. کاهش شدت نشر یون های دیسپروسیوم پس از بازپخت در محیط اکسیژن دلالت بر کاهش نقص ذاتی تهی جای اکسیژن دارد، از

دیدگاه دیگر کاهش شدت نشر قرمز یون‌های دیسپروسیوم را می‌توان با کاهش نقص‌های تهی‌جای اکسیژن و انتقال کمتر انرژی به یون‌های دیسپروسیوم مرتبط دانست. بعلاوه مشاهده می‌شود در نمونه نانومیله‌های اکسیدروی شدت نشر یون‌های دیسپروسیوم از نمونه‌های نانو ورقه بیشتر است. نانو میله‌ها با نسبت سطح به حجم بالایی که دارند مستعد حضور نقص‌های سطحی همچون تهی‌جای اکسیژن می‌باشند. مقدار بیشتر این نواقص سطحی تاثیر مستقیمی بر انتقال انرژی از اکسیدروی میزبان بر یون‌های دیسپروسیوم و در نتیجه تولید نشر شدیدتر دارد. همچنین با توجه به طول موج برانگیختگی ۳۸۴ نانومتر که با مقادیر برانگیختگی یون‌های دیسپروسیوم متفاوت است، این فرضیه که انرژی توسط نقص‌های ذاتی اکسیدروی به یون‌های دیسپروسیوم منتقل می‌شود، تقویت می‌شود. با آرایش مس شدت نشر سبز به علت گذار از نوار رسانش به تراز مرتبط با آرایش مس افزایش می‌یابد. همچنین مشاهده می‌شود با آرایش مس شدت نشر یون‌های دیسپروسیوم نیز افزایش می‌یابد. این پدیده به انتقال بیشتر انرژی از طریق نقص‌های مرتبط با آرایش مس به یون‌های دیسپروسیوم منسوب می‌شود. انتظار می‌رود با ورود یون‌های مس، نقص‌های تهی‌جای اکسیژن و بینابینی روی افزایش یابند. افزایش شدت نشر یون‌های دیسپروسیوم در کنار نشر سبز با آرایش مس نشان می‌دهد در کنار نقص‌های ذاتی، نقص‌های غیرذاتی حاصل از آرایش نیز در انتقال انرژی به یون‌های دیسپروسیوم موثر هستند.



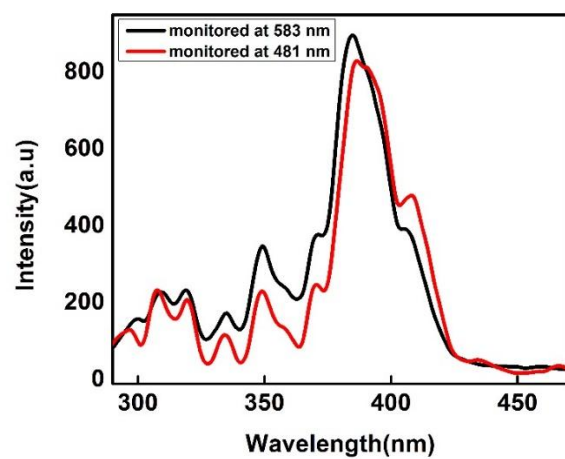
شکل ۵-۳۲ طیف فتولومینسانس نمونه‌های نانومیل و نانو ورقه اکسیدروی با آلایش ۱ مول درصد دیسپروسیوم در طول موج برانگیختگی ۳۸۴ نانومتر

شکل ۵-۳۳ طیف فتولومینسانس نمونه‌های نانومیل اکسیدروی با آلایش‌های متفاوت دیسپروسیوم را در طول موج برانگیختگی ۳۸۴ نانومتر در دمای اتاق نشان می‌دهد. با توجه به شکل مشخص است با افزایش آلایش دیسپروسیوم تا ۴ درصد مولی شدت نشر یون‌های دیسپروسیوم در طول موج‌های ۴۸۱ و ۵۸۳ نانومتر وابسته به گذارهای دیسپروسیوم $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ و $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ افزایش یافته ولی برای مقادیر بیشتر از آن شدت نشر به تدریج کاهش می‌یابد. بعد از آلایش ۴ مول درصد اتم‌های دیسپروسیوم مکان‌های بین شبکه‌ای را پر می‌کنند و از طرفی ترکیب اکسید دیسپروسیوم نیز تشکیل می‌گردد. به این ترتیب ساختار کریستالی تضعیف شده و همچنین به دلیل پراکندگی بیشتر مقدار نشر کاهش می‌یابد.



شکل ۳۳-۵ طیف فتولومینسانس نمونه‌های نانومیله اکسیدروی با آلایش‌های متفاوت دیسپروسیوم در طول موج برانگیختگی ۳۸۴ نانومتر

شکل ۳۴-۵ طیف فتولومینسانس برانگیختگی نانو میله‌های اکسیدروی آلاییده با ۱ مول درصد دیسپروسیوم را نشان می‌دهد که برای نشر ۴۸۱ و ۵۸۳ نانومتر اندازه‌گیری شده است. برای هر دو نشر ۴۸۱ و ۵۸۳ نانومتر، مهمترین طول موج‌های برانگیختگی در ۳۸۴ نانومتر وابسته نشر لبه نزدیک نوار، ۴۰۸ و ۳۴۹ نانومتر اندازه‌گیری شدند. طیف‌ها دلالت بر برانگیختگی غیرمستقیم موثرتر یون‌های دیسپروسیوم توسط اکسیدروی میزبان نسبت به برانگیختگی مستقیم دارد.



شکل ۳۴-۵ طیف فتولومینسانس برانگیختگی نانو میله‌های اکسیدروی آلاییده با ۱ مول درصد دیسپروسیوم برای نشر ۴۸۱ و ۵۸۳ نانومتر

بحث و نتیجه‌گیری

در انجام این پروژه نانومیله‌ها، نانورقه‌ها و میکروساختارهای اکسیدروی آلایش شده با عناصر لانتانیدی یوروپیم و دیسپروسیوم به روشهای سل-ژل، هیدروترمال و نهشت بخار شیمیایی ساخته شدند. نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس حاکی از ساختار ورتزایت نمونه‌های اکسیدروی بود. همچنین هیچ قله اضافی مرتبط با اکسید یوروپیم، اکسید دیسپروسیوم یا دیگر آلاینده‌ها در طیف مشاهده نشد، که نشانگر آلایش موفق یون‌های لانتانیدی بجای یون‌های روی بود. مشاهده شد با افزایش مقدار آلایش یوروپیم یا دیسپروسیوم مکان قله‌های اصلی طیف به سمت زوایای کمتر انتقال می‌یابد که با شعاع بزرگتر یون‌های لانتانیدی نسبت به یون‌های روی قابل توجیه است. همچنین کاهش شدت قله‌های طیف با افزایش مقدار آلایش یوروپیم و دیسپروسیوم بیانگر تضعیف ساختار کریستالی اکسیدروی بود. نتایج طیف‌های فتولومینسانس نشان داد برانگیختگی غیرمستقیم یون‌های یوروپیم و دیسپروسیوم از طریق جذب انرژی توسط اکسیدروی میزبان در محدوده فرابنفش و انتقال انرژی به یون‌های لانتانیدی توسط نقص‌های اکسیدروی از برانگیختگی مستقیم یون‌های یوروپیم موثرتر است. این نتیجه با عدم برانگیزش موثر یون‌های لانتانیدی در لایه داخلی ۴f به علت پارته یکسان در توافق است. برای بررسی نقش نقص‌های ذاتی اکسیدروی درانتقال انرژی به یون‌های لانتانیدی و نشر توسط این عناصر نمونه‌های رشد یافته تحت اتمسفر اکسیژن بازپخت گردیدند. بعد از بازپخت در محیط اکسیژن، نشر سبز وابسته به نقص‌های ذاتی و همچنین نشر قرمز وابسته به یون‌های یوروپیم کاهش یافته‌اند، درحالی که شدت قله وابسته به نشر لبه نزدیک اکسیدروی افزایش یافت، که حاکی از بهبود ساختار کریستالی اکسیدروی پس از بازپخت بود. کاهش شدت نشر سطح عمیق اکسیدروی پس از بازپخت در محیط اکسیژن دلالت بر کاهش نقص ذاتی تهی‌جای اکسیژن دارد، از دیدگاه دیگر کاهش شدت نشر قرمز یون‌های یوروپیم را می‌توان با کاهش نقص‌های تهی‌جای اکسیژن و انتقال کمتر انرژی به یون‌های یوروپیم مرتبط دانست. همچنین جهت بررسی نقش آلایش در انتقال انرژی و نشر یون‌های لانتانیدی،

آلومینیوم و منیزیم در نمونه‌های با آلودگی یوروپیوم و همچنین مس به نمونه‌های آلوده با دیسپروسیوم اضافه گردیدند. مشاهده شد با آلودگی آلومینیوم، منیزیم و مس شدت نشر قرمز توسط یون‌های یوروپیوم و نشر آبی و سبز توسط یون‌های دیسپروسیوم افزایش می‌یابد. این پدیده به انتقال بیشتر انرژی از طریق نقص‌های مرتبط با آلودگی منسوب می‌شود. در نمونه نانومیله‌های اکسیدروی نسبت به نمونه نانو ورقه‌های اکسیدروی نشر سبز قوی‌تری مشاهده گردید که با توجه به نسبت سطح به حجم بالاتر و افزایش نقص‌های سطحی قابل توجه بود. مقدار بیشتر این نواقص سطحی تاثیر مستقیمی بر انتقال انرژی از اکسید روی میزبان بر یون‌های لانتانیدی و در نتیجه تولید نشر شدیدتر از آنها داشت. همچنین مشاهده شد شدت نشر لانتانیدی در نمونه‌های نانومتری نسبت به ابعاد بزرگتر میکرومتری قویتر است. یکی از دلایل این موضوع تعداد بیشتر نقص‌های سطحی در نمونه‌های نانومتری می‌باشد و دلیل دیگر می‌تواند به کاهش زمان بازترکیب با توجه به محدودیت کوانتومی در نمونه‌های نانو منسوب شود. به طور کلی نتایج نشان دادند که با تقویت یا تضعیف نقص‌های ذاتی و غیر ذاتی با استفاده از بازپخت، آلودگی یا تغییر مرفولوژی و ساختار می‌توان انتقال انرژی از اکسیدروی میزبان به یون‌های لانتانیدی را تغییر داد و در نتیجه نشرهای قوی و تیز در این عناصر تولید کرد.

پیشنهادهای و کارهای آینده

با توجه به مطالعات صورت گرفته در این رساله می‌توان در ادامه راه، تحقیقات زیر را انجام داد:

۱- آلاینش دیگر لانتانیدها در شبکه اکسیدروی، گالیم ناتراید یا آلومینیوم ناتراید جهت تولید

رنگ‌های اصلی قوی در طیف مرئی یا مادون قرمز

۲- بررسی نقش ساختارهای متفاوت اکسیدروی در انتقال انرژی از طریق نقص‌های مربوطه به

یون‌های لانتانیدی

۳- بررسی نقش اتمسفرهای مختلف بازپخت در نقص‌های اکسیدروی و انتقال انرژی از طریق این

نقص‌ها

۴- ساخت دیودهای گسیلنده نوری با ساختار اکسیدروی نوع n آلاینده با یون‌های لانتانیدی

-
- [1] Z. L. Wang, J. Phy. Condens. Matter. 16 (2004) 829.
 - [2] T. Kogure, Y. Bando, J. Electron Microsc. 47 (1993) 7903.
 - [3] C. Jagadish, S. J. Pearton, Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures, Elseviser Ltd, (2006).
 - [4] C. W. Litton, D. C. Reynolds, T. C. Collins. Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Applications. 2011 Wiley.
 - [5] A. B. M. A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y. W. Ok, T. Y. Seong, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 550.
 - [6] A. Ashrafi, C. Jagadish, J. Appl. Phys. 102 (2007) 071101.
 - [7] C. H. Bates, W. B. White, R. Roy, Science 137(1962) 993.
 - [8] O. Dulub, L. A. Boatner, U. Diebold, Surf. Sci. 519 (2002) 201.
 - [9] J. C. Phillips, Bonds and Bands in Semiconductors, Academic, New York, (1973).
 - [10] D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 3rd Edition, CRC Press, New York, (1992).
 - [11] E. H. Kisi, M. M. Elcombe, Acta Cryst. C. 45 (1989) 1867.
 - [12] L. Gerward, J. S. Olsen, J. Synchrotron Radiat. 2 (1995) 233.
 - [13] S. K. Kim, S. Y. Seong, C. R. Cho, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 562.
 - [14] C. H. Bates, W. B. White, R. Roy, Science 137 (1962) 993.
 - [15] C. W. Litton, T. C. Collins, and D. C. Reynolds, Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Applications, 1st ed. Wiley, (2011).
 - [16] C. Yuen, S. F. Yu, S. P. Lau, Rusli, T. P. Chen, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 241111.
 - [17] N. H. Alvi, M. Riaz, G. Tzamalīs, O. Nur, and M. Willander, Solid State Electronics, 54 (2010) 536.
 - [18] U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Take, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoc, J. Appl. Phys. 98 (2005) 041301.
 - [19] M. Willander, et al. Nanotechnology 20 (2009) 332001.

-
- [20] P. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties, (2010), 775p.
- [21] D. Vogel, P. Krüger, J. Pollmann, Phys. Rev. B. 52 (1995) R14316.
- [22] N. H. Alvi, K. ul Hasan, O. Nur and M. Willander, Nanoscale Research Letters. 6 (2011) 130.
- [23] Y. Q. Chen, J. Jiang, Z. Y. He, Y. Su, D. Cai, L. Chen, Mater. Lett. 59 (2005) 3280.
- [24] S. Yamauchi, Y. Goto, T. Hariu, J. Cryst. Growth. 260 (2004) 1.
- [25] A. Janotti, C. G. Van de Walle, Phys. Rew. B. 76 (2007) 165202.
- [26] F. Tuomisto, K. Saarinen, D. C. Look, G. C. Farlow, Phys. Rev. B, 72 (2005) 085206.
- [27] M. Gomi, N. Oohira, K.Ozaki, and M. Koyano, Japan. J. Appl. Phys. 42 (2003) 481.
- [28] A. B. Djurisic, Y. H. Leung, Small. 2 (2006) 944.
- [29] P. Klason, T. M. Borseth, Q. X. Zhao, B. G. Svensson, A. Y. Kuznetsov, M. Willander, Sol. Stat. Commun. 145 (2008) 321.
- [30] T. M. Borseth, B. G. Svensson, A. Y. Kuznetsov, P. Klason, Q. X. Zhao, M. Willander, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 262112.
- [31] C. H. Ahn, Y. Y. Kim, D. C. Kim, S. K. Mohanta, and H. K. Cho, J. Appl. Phys. 105 (2009) 013502.
- [32] M. K. Wu, Y. T. Shih, W. C. Li, H. C. Chen, M. J. Chen, H. Kuan, J. R. Yang, M. Shiojiri, IEEE Photon. Technol. Lett. 20 (2008) 1772.
- [33] S. J. An, and G. C. Yi, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 123109.
- [34] L. Zhao, C. S. Xu, Y. X. Liu, C. L. Shao, Y. C. Liu, Appl. Phys. B 92 (2008) 185.
- [35] S. J. An, and G. C. Yi, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 123109.
- [36] Ya. I. Alivov, E. V. Kalinina, A. E. Cherenkov, D. C. Look, B. M. Ataev, A. K. Omaev, M. V. Chukichev, D. M. Bagnall, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 4719.
- [37] J. B. You, X. W. Zhang, S. G. Zhang, J. X. Wang, P. P. Chow, Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 201102.
- [38] K. Liu, M. Sakurai, M. Aono, Sensors. 10 (2010) 8604.

-
- [39] T. P. Yang, H. C. Zhu, J. M. Bian, J. C. Sun, X. Dong, B. L. Zhang, H. W. Liang, X. P. Li, Y. G. Cui, G. T. Du, *Material Research Bulletin*. 43 (2008) 3614.
- [40] M. Riaz, A. Fulati, G. Amin, N. H. Alvi, O. Nur, and M. Willander, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 034309.
- [41] D. Li, Y. H. Leung, A. B. Djurisic, Z. T. Liu, M. H. Xie, S. L. Shi, S. J. Xu, W. K. Chan, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 1601.
- [42] Z. Fan, P. Chang, E. C. Walter, C. Lin, H. P. Lee, R. M. Penner, J. G. Lu, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 6128.
- [43] Y. W. Heo, D. P. Norton, S. J. Pearton, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 073502.
- [44] Y. H. Leung, K. H. Tam, A. B. Djurisic, M. H. Xie, W. K. Chan, L. Ding, W. K. Ge, *J. Cryst. Growth*. 283 (2005) 134.
- [45] N. Y. Garces, L. Wang, L. Bai, N. C. Giles, L. E. Halliburton, G. Cantwell, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 622.
- [46] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 6189.
- [47] A. van Dijken, E. Meulen Kamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *J. Phys. Chem. B*. 104 (2000) 1715.
- [48] Q. X. Zhao, P. Klason, M. Willander, H. M. Zhong, W. Lu, J. H. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 211912.
- [49] M. Liu, A. H. Kitai, P. Mascher, *J. Lumin.* 54 (1992) 35.
- [50] D. C. Reynold, D. C. Look, B. Jogai, H. Morkoc, *Sol. Stat. Comm.* 101, 643 (1997).
- [51] C. Klingshirn, *Phys. Stat. Sol. (b)* 244 (2007) 3027.
- [52] W. M. Kwok, Y. H. Leung, A. B. Djurisic, W. K. Chan, D. L. Phillips, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 093108.
- [53] R. B. M. Cross, M. M. D. Souza, E. M. S. Narayanan, *Nanotechnology*. 16 (2005) 2188.
- [54] S. A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 2287.
- [55] R. Dingle, *Phys. Rev. Lett.* 23 (1969) 579.
- [56] O. F. Schirmer, and D. Zwingel, *Sol. Stat. Commun.* 8 (1970) 1559.
- [57] D. Zwingel, *J. Lumin.* 5 (1972) 385.

-
- [58] S. J. Young, L. H. Ji, S. J. Chang, T. H. Fang, T. J. Hsueh, T. H. Meen, I. C. Chen, *Nanotechnology*. 18 (2007) 225603.
- [59] A. A. Kaplyanskii, R. M. Macfarlane, *Spectroscopy of solids containing rare earth ions*. North-Holland, Amsterdam, (1987).
- [60] G. Blasse, B. C. Grabmeier, *Luminescent materials*. Springer-Verlag Telos, Berlin, (1994).
- [61] G. Liu, B. Jacquier B, *Spectroscopic properties of rare earths in optical materials*. Springer Series in Material Science, vol 83. Springer-Verlag, Berlin, (2005)
- [62] S. V. Eliseeva, J. C. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 189.
- [63] S. Hu^{ff}ner, *Optical spectra of transparent rare earth compounds*. Academic, New York (1978).
- [64] W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, *The phosphor handbook*. CRC Press, Boca Raton, (2007).
- [65] P. Urquhart. *Iee Proceedings-J Optoelectronics*. 135 (1988) 385-402.
- [66] Kenyon, A.J *Progress in Quantum Electronics*. 26 (2002) 225-284.
- [67] G. C. Righini, M. Ferrari, *Rivista Del Nuovo Cimento*. 28 (2005) 1-53.
- [68] M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer, *Luminescent Minerals*, in *Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials*, Springer: Berlin; New York. (2005) p. 62.
- [69] A. D. McNaught, A.R. Wilkinson, *Compendium of Chemical Terminology*. 2nd ed. John Wiley & Sons (1997).
- [70] T. W. MacElwee, et al. *IEEE International Conference on Group IV Photonics*, 3rd ed, (2006) p. 216-218.
- [71] O. M. Ntwaeaborwa, P. H. Holloway, *Nanotechnology*. 16 (2005) 865-868.
- [72] B. Garrido, et al. *Applied Physics Letters*. 89 (2006) 16.
- [73] X. F. Song, et al. *Journal of the Electrochemical Society*. 157 (2010) 34-38.
- [74] W. Pan, et al. *Journal of Rare Earths*. 26 (2008) 207-210.
- [75] C. M. Zhang, et al. *Journal of Materials Chemistry*. 20 (2010) 6674-6680.
- [76] K. Binnemans, *Chem. Rev.* 109 (2009) 4283–4374.
- [77] S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.* 10 (1942) 214.
- [78] G. A. Crosby, R. E. Whan, R. M. Alire, *J. Chem. Phys.* 34 (1961) 743.
- [79] M. Kleinerman, *Bull. Am. Phys. Soc.* 9 (1964) 265.
- [80] V. Misra, H. Mishra, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 244701.

-
- [81] C. Yang, L. M. Fu, Chem. Int. Ed. 43 (2004) 5010.
- [82] A. D'Aleo, A. Picot, A. Beeby, Inorg. Chem. 47 (2008) 10258.
- [83] W. M. Faustino, O. L. Malta, G. F. de Sa, J. Chem. Phys. 122 (2005) 054109.
- [84] S. Fery-Forgues, D. Lavabre, J. Chem. Educ. 76 (1999) 1260.
- [85] M. H. Werts, R. T. F. Jukes, J. W. Verhoeven, Chem. Phys. 4 (2002) 1542.
- [86] Gin Jose, PhD. Thesis. M G University, Kottayam, Kerala. (2001).
- [87] R. Reisfeld, Structure & Bonding; 22 (1975) 123-175.
- [88] J. C. Bünzli, Chem. Rev. 110 (2010) 2729.
- [89] S. V. Eliseeva, J. C. Bünzli, Chem. Soc. Rev. 39 (2010) 189.
- [90] J. C. Bünzli, Accounts of Chemical Research 39 (2006) 53.
- [91] S. Petoud, J. C. Bünzli, T. Glanzman, C. Piguet, Journal of Luminescence. 82 (1999) 69.
- [92] M. Matsuoka, S. Tohno, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 96.
- [93] S. Coffa et al., Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 93.
- [94] H. Przybylinska et al., Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 490.
- [95] D. Hansen et al., Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 1244.
- [96] J. Gruber et al., J. Appl. Phys. 89 (2001) 7973.
- [97] H. Lozykowski, W. Jadwisieniczak, I. Brown, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 1129.
- [98] W. Jadwisieniczak et al., J. Appl. Phys. 89 (2001) 4384.
- [99] U. Vetter et al., Diam. Relat. Mat. 12 (2003) 1182.
- [100] G. Franzò et al., J. Appl. Phys 81 (1997) 2784.
- [101] K. Takahei, R. Hogg and A. Taguchi, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 422 (1996) 267.
- [102] M. Godlewski, K. Swiatek, B. Monemar, J. Luminescence 58 (1994) 303.
- [103] Y. Jiaqi, S. Yongrong, J. Phys. C: Solid State Phys. 21 (1988) 3381.
- [104] C. Görrler-Walrand, K. Binnemans, Science B.V. 25 (1998) 101–264.
- [105] N. Vinh et al., Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 066401.
- [106] Naveed ul Hassan Alvi, Luminescence Properties of ZnO Nanostructures and Their Implementation as White Light Emitting Diodes (LEDs), PhD thesis, Linköping, Sweden

June, (2011).

- [107] P. Chang, Z. Fan, W. Tseng, D. Wang, W. Chiou, J. Hong, *Mater.* 16 (2004) 5133.
- [108] C.Y Lee, T. seng, T.Y. Li, S.Y. Lin, P. Tamkang, *J. Sci. Eng.* 6 (2003) 127.
- [109] J. Park, H. H. Choi, K. Siebein, R. K Singh, *J. Cryst. Growth* 258 (2003) 342.
- [110] P. Sangpour, M. Roozbehi, O. Akhavan, A.Z. Moshfegh, *Current Nanoscience.* 5 (2009) 479.
- [111] S. R. Hejazi, H. R. M. Hosseini, M. S. Ghamsari, *Journal of Alloys and Compounds.* 455 (2008) 353.
- [112] Nicolas Pohardy, Master thesis, University of Barcelona Spain (2010).
- [113] C. J. Lee, T. J. Lee, S. C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, H. J. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 3648.
- [114] H. T. Ng, J. Han, T. Yamada, P. Nguyen, Y. P. Chen, M. Meyyappan, *Nano. Lett.* 4 (2004) 1247.
- [115] B.E. Warren, "X-ray diffraction", Addison-Wesley, Reading MA, (1969).
- [116] B. D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", Wiley, USA, (1976).
- [117] M. R. Movaghar Garabagh, M.Sc. Thesis, Sahand University of Technology, (2008).
- [118] N. H. Alvi, Syed M. Usman Ali, S. Hussain, O. Nur, and M. Willander, *Scripta Materiala* 64 (2011) 697.
- [119] M. Wang, C. H. Ye, Y. Zhang, G. M. Hua, H. X. Wang, and M. G. Kong, *J. Cryst. Growth* 291 (2006) 33.
- [120] E. L. Greene, M. Law, H. T. Dawud, M. Montano, J. Goldberger, G. Somorjai, P. Yang, *Nano Lett.* 5 (2005) 123.
- [121] B. Meyer, and D. Marx, *Phys. Rev. B.* 67 (2003) 035403.
- [122] E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura, H. Imai, *J. Coll. Inter. Science* 272 (2004) 39.
- [123] E. Hosono, S. Fujihara, and T. Kimura, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 88.
- [124] Y. J. Kim, J. Yoo, B. H. Kwon, Y. J. Hong, C. H. Lee, and G. C. Yi, *Nanotechnology.* 19 (2008) 315202.
- [125] N. H. Alvi, M. Riaz, G. Tzamalīs, O. Nur, M. Willander, *Semiconductor Science and Technology.* 25 (2010) 065004.

-
- [126] N. H. Alvi, M. Willander, O. Nur, Superlattices and Microstructures. 47 (2010) 754.
- [127] J. Yang, X. Li, J. Lang, L. Yang, et al., Mat.Sci.Semicond.Process. 14 (2011) 247–252.
- [128] E. Burstein, Phys. Rev. 93 (1954) 632.
- [129] M. Pal, U. Pal, J. M. Gracia, J. F. Pérez-Rodríguez, Nanoscale Res. Lett. 7 (2012) 1.
- [130] Y. P. Du, Y.W. Zhang, L.D. Sun, C.H. Yan, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 12234.
- [131] I. Atsushi, K. Yoshihiko, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 253106.
- [132] V. Natarajan, M.K. Bhide, A.R. Dhobale, et al., Mater. Res. Bull. 39 (2004) 2065.

Abstract

In this Thesis Europium and Dysprosium doped ZnO nanostructures were synthesized by chemical vapor deposition and hydrothermal methods. Effects of Al, Cu and Mg doping, morphology and annealing in different ambient on structural and optical properties of ZnO nanostructures were investigated using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), particle size analysis (PSA), thermo gravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA), differential thermo gravimetry (DTG), diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and photoluminescence spectroscopy (PL). This study recommends that both of intrinsic and extrinsic defects facilitate energy transfer (ET) from the ZnO host to La^{3+} ions and consequently have efficient role on producing intense lanthanides emission at indirect excitation. The results also showed that annealing process improved the crystal structure of ZnO nanostructures due to decrease of surface defects; however decreased energy transfer and lanthanid emission because of diminishing in defects. In addition in ZnO nanorods sample with more surface area in comparison with ZnO nanosheets and microstructure samples, deep level emissions are enhanced.

Key Words: ZnO, Nanostructure, Intrinsic Defect, Doping, Photoluminescence, Energy Transfer.



Shahrood University

Faculty Physics

**Investigation of optical properties of lanthanides
doped ZnO semiconductor nano structure for
optoelectronic application**

Mehrdad Najafi

Supervisor: Dr. Hamid Haratizadeh

Date: March 2015