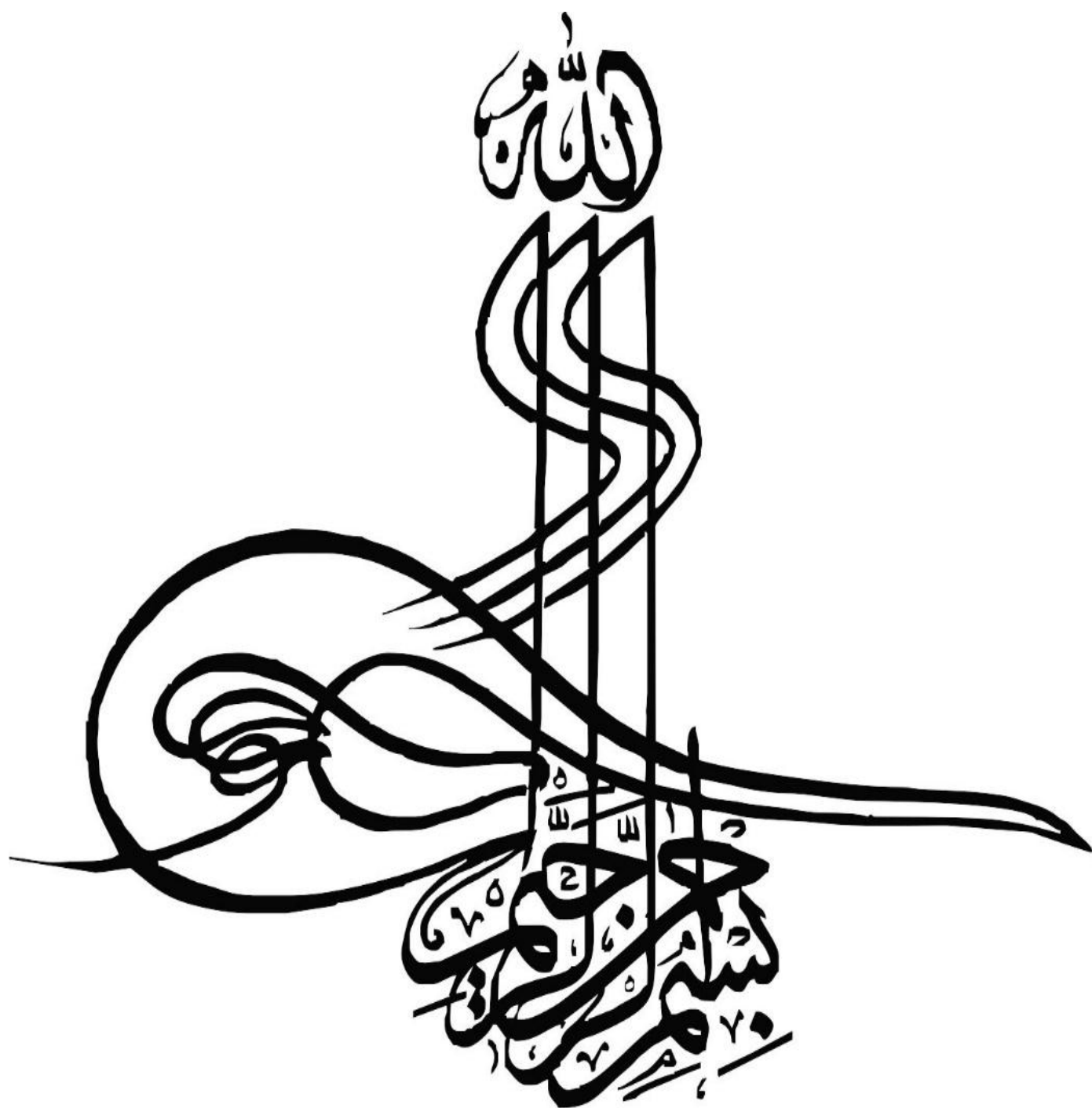






دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک

گرایش: نانو فیزیک

عنوان:

بررسی خواص فیزیکی نانو ساختارهای نیمرسانای

اکسید مس

دانشجو:

زهرا تفکری شوقی

استاد راهنما:

پروفسور حسین عشقی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ماه ۱۳۹۳

تشکر و قدر دانی

سپاسگزار خداوندی هستم که سر آغاز زندگیم از اوست.
تقدیم به مقدس‌ترین واژه‌ها در لغت نامه‌ی دلم:
مادر مهربانم که زندگیم را مدیون مهر و عطوفت او می‌دانم.
پدر فداکارم که همیشه بردبارانه حامی من بوده است.
و

همسر عزیزم که نشانه‌ی لطف الهی در زندگی من است.

و استاد گرامی‌ام جناب آقای دکتر عشقی که سپیدی را بر تخته سیاه زندگیم
نگاشت.
ره‌آوردی گران سنگ‌تر از این ارزان نداشتم تا به خاک پایتان نثار کنم، باشد که
حاصل تلاشم نسیم گونه، غبار خستگی‌تان را بزدايد.

امروز هستی‌ام به امید شماست

و فردا کلید باغ بهشت‌م به رضای شما.

چکیده

در این تحقیق تجربی مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، اپتیکی، ترمو الکتریکی و الکتریکی و هم چنین خواص فوتورسانش نانو ساختارهای نیمرسانای اکسید مس (CuO) رشد داده شده به روش افشانه تجزیه حرارتی را بر روی زیرلایه شیشه مورد بررسی قرار داده‌ایم. برای مشخصه یابی نمونه‌ها از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، دستگاه طیف سنج نوری (UV-Vis) و اندازه گیری جریان-ولتاژ استفاده کرده‌ایم.

نمونه‌های مورد مطالعه در این تحقیق با استفاده از پیش ماده‌ی استات مس تهیه شدند. در این تحقیق پارامترهای گوناگونی مورد بررسی قرار گرفتند که عبارتند از: اثر تغییر دمای زیرلایه (۳۱۵، ۳۷۵ و 440°C)، غلظت محلول (۰/۰۵، ۰/۱۰ و ۰/۱۵M)، حجم محلول (۴۰، ۵۰ و ۷۰ml) و نیز تغییر زیرلایه. هم چنین در پایان هر بخش به مطالعه خواص فوتورسانش لایه‌ها تحت تابش نور مرئی پرداخته شده است.

تصاویر FESEM حاکی از شکل گیری ذرات و رشته‌هایی در مقیاس نانو و ذراتی گل مانند است. نتایج طیف‌های پراش پرتو ایکس نشانگر شکل گیری نمونه‌ها با ساختار بس بلوری مونوکلینیک در راستای رشد ترجیحی (۰۰۲) و (۱۱۱) می‌باشد. بررسی خواص فوتو رسانایی نمونه‌ها نشان دهنده‌ی آن است که مورفولوژی سطح، کیفیت بلوری و ابعاد بلورک‌ها بر حساسیت نوری آن‌ها تاثیر گذار است.

کلید واژه: اکسید مس (CuO)، افشانه تجزیه حرارتی، نانو ساختار، لایه نازک، مورفولوژی، خواص ساختاری، خواص اپتیکی، خواص ترمو الکتریکی و الکتریکی، اثر فوتو رسانش.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه:

۱- تفکری شوقی، زهرا؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۳)، « بررسی اثر دمای زیرلایه بر خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی در نانوساختارهای اکسید مس (CuO) تهیه شده به روش افشانه تجزیه حرارتی »، کنفرانس سالانه فیزیک ایران، ۲۱-۱۷ شهریور، دانشگاه سیستان و بلوچستان (زاهدان)

۲- کنفرانس بین المللی نانو تکنولوژی (دانشگاه تربیت مدرس تهران)

Z. Tafakori Shoughi, H. Eshghi, (2014) "An Investigation on the effect of molar concentration on structural, Optical and Electrical properties of Nano-structured CuO deposited by spray pyrolysis", proceedings of 5th International congress on Nanoscience & Nanotechnology (ICNN5), 22-24 October, Tehran, Iran

۳- تفکری شوقی، زهرا؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۳)، « بررسی خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار اکسید مس (CuO) تهیه شده به روش افشانه تجزیه حرارتی؛ اثر فوتو رسانش »، بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران به همراه هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، ۲۵-۲۳ دی ماه، (دانشگاه شهید بهشتی تهران)

فهرست مطالب

۱- فصل اول: مقدمه‌ای بر ویژگی‌های نانو ساختارهای اکسید مس (CuO) و مروری بر مقالات

صفحه

۱-۱ مقدمه.....	۲
۲-۱ اکسید مس.....	۲
۳-۱ مروری بر خواص فیزیکی نانو ساختارهای اکسید مس (CuO).....	۴
۱-۳-۱ بررسی اثر دمای زیرلایه.....	۴
۲-۳-۱ بررسی اثر غلظت محلول.....	۱۳

۲- فصل دوم: معرفی برخی روش‌های مشخصه یابی نانو ساختارها

۱-۲ مقدمه.....	۲۲
۲-۲ مورفولوژی سطح.....	۲۲
۱-۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی.....	۲۲
۳-۲ مشخصه یابی ساختاری، طیف پراش پرتو ایکس (XRD).....	۲۴
۴-۲ مشخصه یابی اپتیکی.....	۲۵
۱-۴-۲ ضریب جذب.....	۲۶
۲-۴-۲ گاف نواری.....	۲۷
۵-۲ مشخصه یابی ترمو الکتریکی و الکتریکی.....	۲۷
۶-۲ مشخصه یابی به منظور مطالعه اثر فوتو رسانایی.....	۲۹

۳- فصل سوم: مراحل آزمایشگاهی تهیه لایه‌های نازک نانو ساختار اکسید مس

۱-۳ مقدمه.....	۳۲
۲-۳ معرفی روش افشانه تجزیه حرارتی.....	۳۲
۳-۳ مراحل آزمایشگاهی تهیه لایه‌های نازک نانو ساختار اکسید مس (CuO).....	۳۴
۱-۳-۳ آماده سازی زیرلایه.....	۳۴

۳-۳-۲ تهیه محلول جهت ساخت لایه‌های اکسید مس..... ۳۴

۳-۳-۳ پارامترهای مورد بررسی در لایه نشانی..... ۳۵

۴- فصل چهارم: بحث و بررسی نتایج مشخصه یابی نمونه‌ها

۴-۱ مقدمه..... ۳۸

۴-۲ بررسی اثر دمای زیرلایه بر خواص فیزیکی نانو ساختارهای اکسید مس (CuO)..... ۳۸

۴-۲-۱ مورفولوژی سطح..... ۳۸

۴-۲-۲ خواص ساختاری لایه‌ها..... ۳۹

۴-۲-۳ خواص اپتیکی نمونه‌ها ۴۱

۴-۲-۴ خواص ترموالکتریکی و الکتریکی نمونه‌ها..... ۴۴

۴-۲-۵ خواص فوتو رسانایی..... ۴۷

۴-۳ بررسی اثر غلظت محلول اولیه بر خواص فیزیکی نانو ساختارهای اکسید مس (CuO)..... ۴۹

۴-۳-۱ مورفولوژی سطح لایه‌ها..... ۴۹

۴-۳-۲ خواص ساختاری لایه‌ها..... ۵۰

۴-۳-۳ خواص اپتیکی لایه‌ها..... ۵۲

۴-۳-۴ خواص ترمو الکتریکی و الکتریکی نمونه‌ها..... ۵۵

۴-۳-۵ خواص فوتو رسانایی..... ۵۷

۴-۴ بررسی اثر تغییر حجم محلول اولیه بر خواص فیزیکی نانو ساختارهای اکسید مس (CuO) با

استفاده از زیرلایه شیشه..... ۵۹

۴-۴-۲ مطالعه مورفولوژی سطح..... ۵۹

۴-۴-۳ خواص ساختاری لایه‌ها..... ۶۰

۴-۴-۳ خواص اپتیکی لایه‌ها..... ۶۲

۴-۴-۴ خواص ترمو الکتریکی و الکتریکی نمونه‌ها..... ۶۵

۵-۴-۴	خواص فوتو رسانایی نمونه‌ها.....	۶۷
۵-۴	بررسی اثر تغییر حجم محلول بر خواص فیزیکی نانو ساختارهای اکسید مس رشد یافته بر روی لایه واسط اکسید مس.....	۶۹
۱-۵-۴	مطالعه مورفولوژی سطح.....	۶۹
۲-۵-۴	خواص ساختاری لایه‌ها.....	۷۰
۳-۵-۴	خواص اپتیکی لایه‌ها.....	۷۲
۴-۵-۴	خواص ترمو الکتریکی و الکتریکی نمونه‌ها.....	۷۴
۵-۵-۴	خواص فوتو رسانایی نمونه‌ها.....	۷۷
	نتیجه گیری.....	۸۱
	منابع.....	۸۵
	پیشنهادهات.....	۸۸

- شکل ۱-۱ سلول واحد اکسید مس (CuO)..... ۳
- شکل ۲-۱ پودر خالص اکسید مس (CuO)..... ۳
- شکل ۳-۱ طیف XRD نانوساختارهای اکسید مس در دماهای متفاوت..... ۵
- شکل ۴-۱ طیف جذب لایه‌های اکسید مس مورد بررسی..... ۶
- شکل ۵-۱ نمودار $h\nu\alpha^2$ بر حسب $(h\nu)$ ۷
- شکل ۶-۱ تغییرات اندازه ذرات و گاف نواری با تغییر دما..... ۸
- شکل ۷-۱ تغییرات رسانندگی لایه‌های نازک اکسید مس رانشانی شده در دماهای متفاوت زیر لایه..... ۸
- شکل ۸-۱ تصاویر FESEM نانوساختارهای اکسید مس در دماهای: (a) ۲۵۰، (b) ۳۰۰، (c) ۳۵۰ و (d) ۴۰۰°C..... ۱۰
- شکل ۹-۱ الگوی XRD نانوساختارهای اکسید مس در دماهای ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰°C..... ۱۱
- شکل ۱۰-۱ تصاویر مربوط به SEM نانوساختارهای لایه نشانی شده در دماهای متفاوت..... ۱۲
- شکل ۱۲-۱ نمودار پراش پرتو ایکس برای لایه‌های نازک اکسید مس (CuO)..... ۱۴
- شکل ۱۳-۱ تغییرات ضخامت لایه بر حسب غلظت لایه‌های نازک اکسید مس..... ۱۵
- شکل ۱۴-۱ طیف عبور اپتیکی لایه‌های نازک اکسید مس (CuO)..... ۱۵
- شکل ۱۵-۱ (الف) ضریب خاموشی و (ب) ضریب جذب لایه‌های CuO **Error! Bookmark not defined.**
- شکل ۱۶-۱ تغییرات $h\nu\alpha^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی $(h\nu)$ برای لایه‌های CuO برای غلظت‌های مختلف..... ۱۷
- شکل ۱۷-۱ الگوی پراش XRD برای نمونه‌های تهیه شده در غلظت‌های مختلف..... ۱۸
- شکل ۱۸-۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانو ساختارهای اکسید مس برای غلظت‌های متفاوت..... ۱۹
- شکل ۱-۲ (الف) میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی در دانشگاه تهران و (ب) نمایی شماتیک از..... ۲۳

- شکل ۲-۲: نمایی شماتیک از پراش پرتو ایکس در یک بلور..... ۲۴
- شکل ۳-۲: دستگاه پراش پرتو ایکس مورد استفاده جهت مطالعه ساختار لایه ها در دانشگاه دامغان. ۲۵
- شکل ۴-۲: دستگاه طیف سنج مدل (Shimadzu UV-Vis 1800) موجود در دانشگاه شاهرود..... ۲۶
- شکل ۵-۲: نمایی شماتیک از طرح مدار و صفحات با دماهای سرد (C) و داغ (H) جهت انجام اثر سبک..... ۲۸
- شکل ۶-۲: دستگاه پتانسیومتر آنالیز الکتروشیمیایی مدل (Behpajoooh- BHP2063t) موجود در دانشگاه شاهرود..... ۲۹
- شکل ۷-۲: نمایی از سیستم نوردهی توسط لامپ هالوژن جهت بررسی رفتار فوتو رسانایی..... ۳۰
- شکل ۱-۳: (الف) دستگاه افشانه تجزیه حرارتی مدل (Spray Coating System.S.C.S.86)..... ۳۳
- شکل ۲-۳: محلول استات مس به دست آمده جهت لایه نشانی..... ۳۵
- شکل ۱-۴: تصاویر FESEM مربوط به لایه‌های تهیه شده در دماهای ۳۱۵، ۳۷۵ و ۴۴۰°C..... ۳۹
- شکل ۲-۴: طیف XRD نانوساختارهای اکسید مس رشد یافته در دماهای زیر لایه ای متفاوت ۳۱۵، ۳۷۵ و ۴۴۰°C..... ۴۰
- شکل ۳-۴: نمودار تغییرات اندازه بلورک‌ها و میکرو کرنش‌ها بر حسب تغییر دمای زیرلایه..... ۴۱
- شکل ۴-۴: طیف عبور اپتیکی لایه‌های نازک اکسید مس (CuO)..... ۴۲
- شکل ۵-۴: طیف جذب لایه‌های نازک اکسید مس مورد مطالعه..... ۴۲
- شکل ۶-۴: نمودار تغییرات $h\nu\alpha^2$ را بر حسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) جهت تعیین گاف نواری..... ۴۳
- شکل ۷-۴: نمودار تغییرات گاف نواری و اندازه بلورک مربوط به لایه‌های نازک CuO..... ۴۴
- شکل ۸-۴: نمودار تغییرات ولتاژ بر حسب دما وابسته به آزمایش سبک برای نمونه های مورد مطالعه..... ۴۵
- شکل ۹-۴: نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ لایه‌های اکسید مس مورد مطالعه..... ۴۶
- شکل ۱۰-۴: نمودار تغییرات مقاومت ورقه‌ای بر حسب دمای زیرلایه..... ۴۶

- شکل ۴-۱۱: نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای نمونه T۳۱۵..... ۴۷
- شکل ۴-۱۲: نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای نمونه T۳۷۵..... ۴۸
- شکل ۴-۱۳: نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای نمونه T۴۴۰..... ۴۸
- شکل ۴-۱۴: (الف) جریان الکتریکی عبوری در نمونه های مورد مطالعه و (ب) مقدار محاسبه شده..... ۴۹
- شکل ۴-۱۵: تصاویر FESEM لایه های نازک اکسید مس برای نمونه های تهیه شده با غلظت های مختلف..... ۵۰
- شکل ۴-۱۶: طیف XRD لایه های اکسید مس مورد مطالعه..... ۵۱
- شکل ۴-۱۷: نمودار تغییرات اندازه بلورک و میکرو کرنش بر حسب تغییرات غلظت محلول اولیه..... ۵۲
- شکل ۴-۱۸: طیف عبور اپتیکی لایه های نازک اکسید مس (CuO)..... ۵۲
- شکل ۴-۱۹: نمودار تغییرات جذب مربوط به نمونه های مورد بررسی..... ۵۳
- شکل ۴-۲۰: نمودار تغییرات $h\nu\alpha^2$ را بر حسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) جهت تعیین گاف نواری اپتیکی..... ۵۴
- شکل ۴-۲۱: تغییرات گاف نواری و اندازه بلورک وابسته به نمونه های مورد مطالعه..... ۵۴
- شکل ۴-۲۲: نمودار تغییرات ولتاژ بر حسب دما وابسته به آزمایش سیبک در نمونه های مورد مطالعه..... ۵۵
- شکل ۴-۲۳: نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ لایه های اکسید مس (CuO)..... ۵۶
- شکل ۴-۲۴: نمودار تغییرات مقاومت ورقه ای برای نمونه های مورد مطالعه..... ۵۷
- شکل ۴-۲۵: نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای نمونه M۰۵..... ۵۷
- شکل ۴-۲۶: نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای نمونه M۱۰..... ۵۸
- شکل ۴-۲۷: نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای نمونه M۱۵..... ۵۸

- شکل ۴-۲۸: (الف) جریان الکتریکی عبوری در نمونه های مورد مطالعه و (ب) مقدار محاسبه شده..... ۵۹
- شکل ۴-۲۹: تصاویر FESEM لایه های نازک برای نمونه های تهیه شده در حجم های مختلف ۶۰
- شکل ۴-۳۰: طیف XRD لایه های نازک اکسید مس رشد یافته در حجم های ۴۰، ۵۰ و ۷۰ ml ۶۱
- شکل ۴-۳۱: نمودار تغییرات اندازه بلورک و میکرو کرنش بر حسب تغییرات حجم محلول ۶۲
- شکل ۴-۳۲: طیف عبور اپتیکی لایه های اکسید مس مورد نظر..... ۶۲
- شکل ۴-۳۳: نمودار مقادیر جذب نمونه های مورد مطالعه..... ۶۳
- شکل ۴-۳۴: نمودار تغییرات $h\nu\alpha()^2$ را بر حسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) جهت تعیین گاف نواری اپتیکی..... ۶۴
- شکل ۴-۳۵: نمودار تغییرات گاف نواری و اندازه بلورک وابسته به نمونه های مورد مطالعه..... ۶۴
- شکل ۴-۳۶: (الف) نمودار تغییرات ولتاژ بر حسب دما وابسته به آزمایش سبیک برای نمونه های مورد مطالعه..... ۶۵
- شکل ۴-۳۷: نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ لایه های نازک اکسید مس..... ۶۶
- شکل ۴-۳۸: نمودار تغییرات مقاومت ورقه ای اندازه گیری شده..... ۶۶
- شکل ۴-۳۹: نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای نمونه ۷۴۰..... ۶۷
- شکل ۴-۴۰: نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای نمونه ۷۵۰..... ۶۷
- شکل ۴-۴۱: نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای نمونه ۷۷۰..... ۶۸
- شکل ۴-۴۲: (الف) جریان الکتریکی عبوری در نمونه های مورد مطالعه و (ب) مقدار محاسبه شده ۶۸
- شکل ۴-۴۳: تصاویر FESEM لایه های نازک برای نمونه های مورد مطالعه..... ۶۹
- شکل ۴-۴۴: طیف XRD لایه های نازک اکسید مس رشد یافته در حجم های مختلف..... ۷۰

- شکل ۴-۴۵: نمودار تغییرات اندازه بلورک و میکرو کرنش بر ای نمونه‌های مورد بررسی..... ۷۱
- شکل ۴-۴۶: طیف عبور اپتیکی لایه‌های اکسید مس مورد نظر..... ۷۲
- شکل ۴-۴۷: طیف جذب لایه‌های نازک اکسید مس مورد مطالعه..... ۷۳
- شکل ۴-۴۸: نمودار تغییرات $h\nu\alpha()^2$ را بر حسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) جهت تعیین گاف نواری اپتیکی..... ۷۳
- شکل ۴-۴۹: نمودار تغییرات گاف نواری و اندازه بلورک وابسته به نمونه‌های مورد مطالعه..... ۷۴
- شکل ۴-۵۰: نمودار تغییرات ولتاژ بر حسب دما وابسته به آزمایش سبک برای نمونه‌های مورد مطالعه..... ۷۵
- شکل ۴-۵۱: نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ لایه‌های اکسید مس مورد مطالعه..... ۷۶
- شکل ۴-۵۲: نمودار تغییرات مقاومت ورقه‌ای برای لایه‌های اکسید مس مورد نظر..... ۷۶
- شکل ۴-۵۳: نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای نمونه 1layer..... ۷۷
- شکل ۴-۵۴: نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای نمونه S_{40} ۷۸
- شکل ۴-۵۵: نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای نمونه S_{50} ۷۸
- شکل ۴-۵۶: نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای نمونه S_{70} ۷۹
- شکل ۴-۵۷: (الف) جریان الکتریکی عبوری در نمونه‌های مورد مطالعه و (ب) مقدار محاسبه شده..... ۸۰

فهرست جدول‌ها

صفحه

جدول ۱-۱ پارامترهای ساختاری برای صفحه (۰۰۲) برای دماهای متفاوت.....	۶
جدول ۲-۱ پارامترهای الکتریکی لایه های نازک اکسید مس در دماهای متفاوت.....	۹
جدول ۳-۱ پارامترهای ساختاری برای صفحه (۰۰۲) لایه اکسید مس در دماهای مختلف.....	۱۲
جدول ۴-۱ شرایط لایه نشانی لایه‌های نازک اکسید مس.....	۱۴
جدول ۵-۱ پارامترهای اپتیکی لایه‌های نازک اکسید مس.....	۱۷
جدول ۱-۴: مشخصات ساختاری محاسبه شده برای صفحه بلوری (۰۰۲).....	۴۰
جدول ۲-۴: مقادیر گاف نواری به دست آمده برای نمونه‌های مختلف.....	۴۳
جدول ۳-۴: مقادیر محاسبه شده برای ضریب سیبک در نمونه‌های مورد مطالعه.....	۴۵
جدول ۴-۴: مشخصات ساختاری محاسبه شده برای صفحه بلوری (۰۰۲).....	۵۱
جدول ۵-۴: مقادیر گاف نواری اپتیکی به دست آمده برای لایه‌ها.....	۵۴
جدول ۶-۴: مقادیر ضرایب سیبک برای لایه‌های مورد مطالعه.....	۵۶
جدول ۷-۴: مشخصات ساختاری محاسبه شده برای صفحه بلوری (۰۰۲).....	۶۱
جدول ۸-۴: مقادیر گاف نواری اپتیکی به دست آمده برای نمونه‌ها.....	۶۴
جدول ۹-۴: مقادیر محاسبه شده برای ضرایب سیبک در نمونه‌های مورد نظر.....	۶۵
جدول ۱۰-۴: مشخصات ساختاری محاسبه شده برای صفحه بلوری (۰۰۲).....	۷۱
جدول ۱۱-۴: مقادیر گاف نواری به دست آمده برای نمونه‌های مختلف.....	۷۴
جدول ۱۲-۴: مقادیر حاصل از محاسبه‌ی ضریب سیبک.....	۷۵

۱ فصل اول

مقدمه ای بر ویژگی های نانوساختارهای

اکسید مس و مروری بر مقالات

نانو تکنولوژی و نانوساختارها

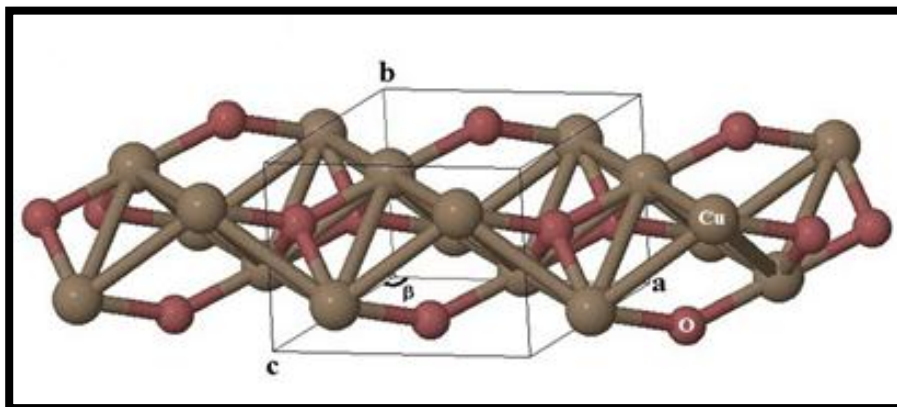
پیشوند نانو در کلمه نانو تکنولوژی به معنای یک میلیاردم (1×10^{-9}) است. نانو تکنولوژی با ساختارهای متنوعی از مواد سروکار دارد که ابعادی در محدوده ی یک میلیارد متر دارند. فناوری نانو، یکی از فناوری های نو ظهور در جهان است که تا کنون دستاوردهای زیادی در حوزه های صنعتی از جمله الکترونیک، فیزیک، نساجی، نفت، گاز، پتروشیمی و صنعت ساختمان و... بدست آورده است.

نانوساختار ساختاری از اندازه ی متوسط بین ساختارهای میکروسکوپی و مولکولی است که حداقل در یکی از ابعاد خود کمتر از 100 nm است [۱]. از نگاهی دقیق، نانو ذرات و نانو ساختارها، ساختارهایی هستند که به اندازه ی کافی کوچک اند و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آنها، تفاوت های آشکاری با خصوصیات معمولشان در حالت کپه ای دارد. نانوساختارها به صورت تک بعدی و کروی وجود دارند که در بین آنها نانو ساختارهای تک بعدی (شامل نانو سیم ها، نانو لوله ها و...) به علت خواص ویژه ای که دارند مورد توجه قرار گرفته است. از جمله کاربرد های آنها می توان به سطح موثر بالا و ترابرد الکترونی بهتر در این ساختارها اشاره کرد. این خواص در کاربردهایی نظیر فتو کاتالیست ها و سلولهای خورشیدی و حسگرهای گازی تاثیر بسزایی دارند.

۲-۱ اکسید مس

اکسید مس (CuO) نیمرسانایی با نوع P می باشد که در فازهای (Cu_2O , cuprite) با گاف نواری در حدود ۲eV و (CuO , tenorite) با گاف نواری در حدود ۱/۲-۲/۱eV وجود دارد [۲].

اکسید مس (CuO) دارای ساختار مونوکلینیک بوده (شکل ۱-۱) و ثابت های شبکه ای آن به ترتیب عبارتند از $a=4/684 \text{ \AA}$ ، $b=3/423 \text{ \AA}$ ، $c=5/129 \text{ \AA}$ و زاویه بین بردارهای شبکه a و c برابر $\beta=99/50^\circ$ می باشد [۳].



شکل ۱-۱ سلول واحد اکسید مس (CuO)

اکسید مس دارای رنگ قهوه‌ای تیره و متمایل به سیاه است (شکل ۱-۲). این تیرگی ناشی از باریکی گاف نواری و گذارهای مستقیم بین نواری می‌باشد [۴ و ۵]. این امر موجب جذب بالای نور مرئی و استفاده از آن در قطعات اپتیکی می‌باشد. هم چنین اکسید مس (CuO) به دلایلی نظیر فراوانی ماده اولیه، غیر سمی بودن، تولید آسان و توانایی تغییر و بهینه سازی خواص آن با استفاده از روش‌های مختلف مورد توجه بسیار قرار گرفته است.



شکل ۲-۱ پودر خالص اکسید مس (CuO)

ساخت لایه‌های نازک و نانوساختارهای اکسید مس توسط روش‌های مختلف فیزیکی و شیمیایی هم چون کند و پاش (اسپاترینگ) [۶]، سل - ژل [۲]، اکسایش حرارتی [۹]، رسوب بخار شیمیایی (CVD) [۷]، افشانه تجزیه حرارتی [۸]، رسوب گذاری حمام شیمیایی (CBD) [۴] و غیره گزارش شده است.

به دلیل جذب بالا، فراوانی و ارزانی تولید اکسید مس، این ماده مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است که می‌توان به کاربردهایی نظیر سلول‌های خورشیدی بر پایه CuO [۱۰] حسگری گازهایی همچون گاز CO و گاز اکسیژن [۱۱]، H_2O_2 [۱۲]، آمونیاک [۱۳] و الکتروود پیل‌های لیتیم اشاره کرد [۱۴]. از آن‌جا که در این تحقیق به بررسی خواص لایه‌های نازک نانو ساختارهای نیم‌رسانای اکسید مس (CuO)، که به روش اسپری پایرولیز رشد داده شده‌اند، پرداخته‌ایم، در ادامه خلاصه‌ای از کارهای انجام شده در این زمینه اشاره شده است.

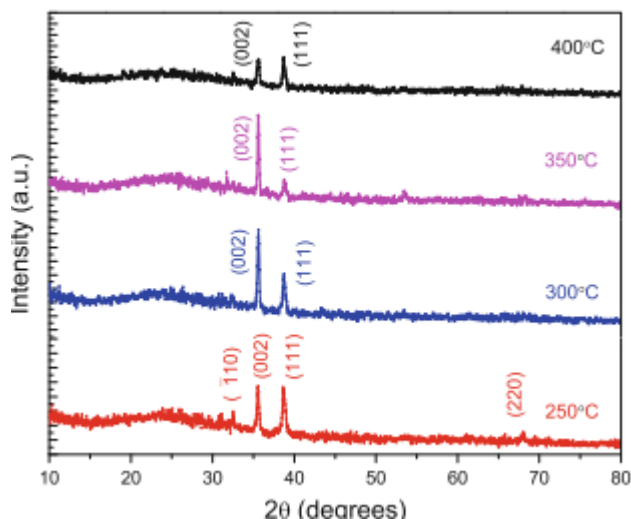
۳-۱ مروری بر خواص فیزیکی نانو ساختارهای اکسید مس (CuO)

نانوساختارهای اکسید مس توسط گروه‌های مختلفی از محققان به روش‌های متفاوتی مورد ساخت و مشخصه‌یابی قرار گرفته‌اند. در این تحقیقات اثر پارامترهای مختلف از جمله: دمای زیرلایه [۱۵ و ۱۳]، غلظت محلول [۱۶ و ۱۷] و اثر تغییر زیرلایه [۱۸] مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

۱-۳-۱ بررسی اثر دمای زیرلایه

گوپلا کریشنا و همکاران [۱۵]، اثر دمای زیرلایه را بر خواص نانوساختارهای اکسید مس بررسی کرده‌اند. در این تحقیق لایه‌های نازک اکسید مس سیاه رنگ، در دماهای مختلف از 250°C تا 400°C ، به روش افشانه تجزیه حرارتی، با استفاده از کلرید مس به عنوان پیش ماده و با آهنگ 5 ml/min لایه نشانی شدند.

شکل ۳-۱ طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌های مورد نظر را در دماهای مختلف زیرلایه نشان می‌دهد.



شکل ۳-۱ طیف XRD نانوساختارهای اکسید مس در دماهای متفاوت [۱۵]

همانطور که از شکل ۳-۱ پیداست، نمونه‌ها دارای ساختار بلوری مونوکلینیک با قله‌های مشخص در فاز CuO می‌باشند. طیف پراش، صفحات ترجیحی (۰۰۲) و (۱۱۱) را در مقادیر 2θ به ترتیب در زوایای 35.5° و 38.7° نشان می‌دهد. هم چنین قله‌های ضعیف‌تر دیگری در راستاهای (۱۱۰) و (۲۲۰) مشاهده شده است. با افزایش دمای زیرلایه تا 350°C ، شدت قله‌ی (۱۱۱) به تدریج کاهش می‌یابد در حالیکه شدت قله‌ی (۰۰۲) رو به افزایش گذارده است. قله‌های ضعیف (۱۱۰) و (۲۲۰) با افزایش دمای زیرلایه ناپدید شده‌اند که ممکن است مربوط به تفاوت رفتاری رشد نمونه‌ها از جمله ترکیب فاز و جهت گیری بلوری در دماهای بالاتر زیرلایه باشد.

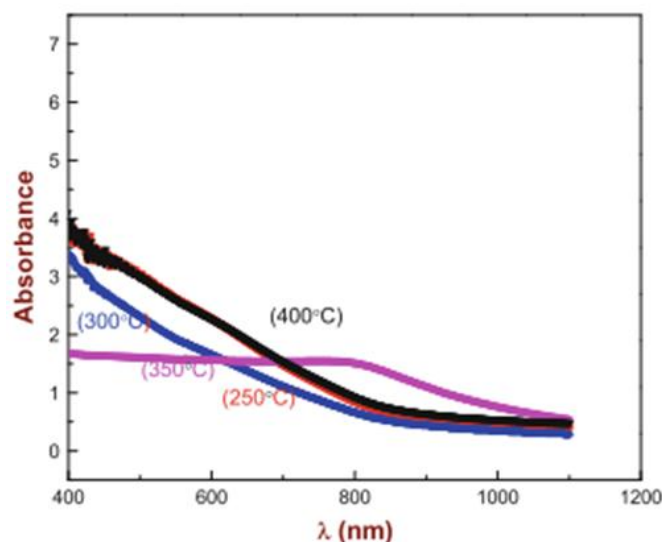
با توجه به نتایج بدست آمده، دمای 350°C بهترین دمای مربوط به مشخصات ساختاری ماده و نمونه‌ی لایه نشانی شده در دمای 350°C دارای بالاترین میزان بلورینگی در راستای صفحات (۰۰۲) می‌باشد. جدول ۱-۱ نتایج حاصل از محاسبه‌ی اندازه بلورک (D)، چگالی در رفتگی (δ)، تراکم میکرو کرنش (ϵ) و تعداد بلورک‌ها بر واحد سطح (N) را در جهت (۰۰۲) نشان می‌دهد.

جدول ۱-۱ پارامترهای ساختاری برای صفحه (۰۰۲) برای دماهای متفاوت [۱۵]

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

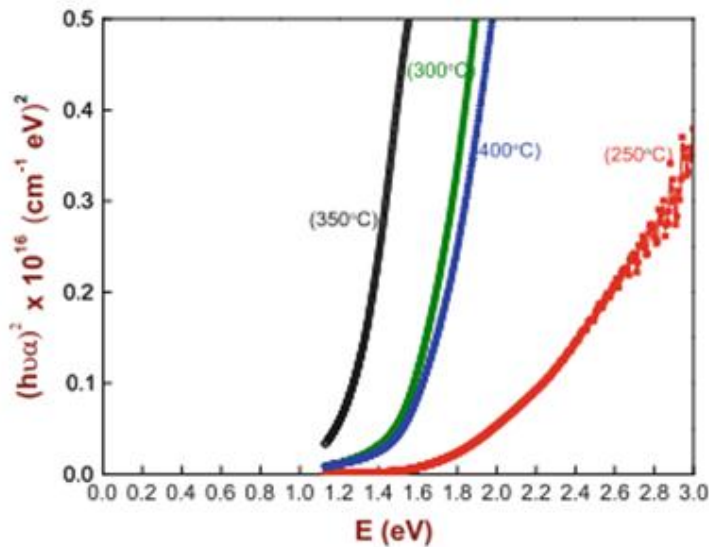
این نتایج گویای آن است که اندازه‌ی بلورک‌ها با افزایش دما تا 350°C افزایش و پس از آن کاهش یافته است. افزایش سایز بلوری باعث کاهش مرزدانه‌ها و در نتیجه کاهش نواقص در ساختار لایه می‌شود. هم‌چنین تراکم در رفتگی‌ها و میکروکرنش‌ها نیز تا دمای 350°C کاهش پیدا کرده است و سپس با کاهش ابعاد بلورک‌ها رو به فزونی گذارده است.

شکل ۴-۱ طیف جذب این لایه‌های نازک اکسید مس را در بازه‌ی $400\text{--}1100\text{ nm}$ نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که لایه‌ها، به عنوان ماده‌ای شفاف در ناحیه $850\text{--}1100\text{ nm}$ رفتار می‌کنند و از جذب اندکی برخوردارند در حالیکه در ناحیه نور مرئی ($400\text{--}700\text{ nm}$) کدر هستند و جذب نسبتاً بالایی دارند.



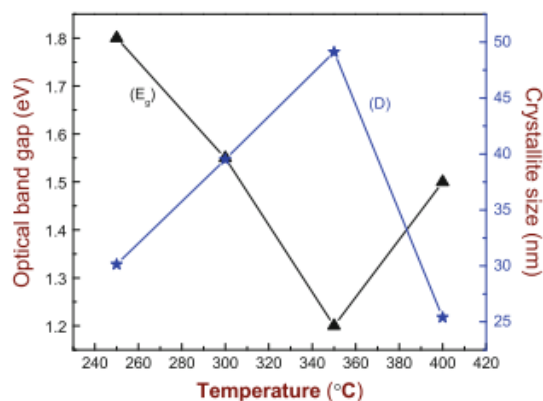
شکل ۴-۱ طیف جذب لایه‌های اکسید مس مورد بررسی [۱۵]

جذب نور در نیم‌رسانا تحت تاثیر گاف اپتیکی است که ناشی از ضریب جذب اپتیکی لایه $(E_g - \alpha h\nu)^n$ می‌باشد که در آن n بستگی به نوع گذار اپتیکی دارد؛ $n=0/5$ برای گذار مستقیم و $n=2$ برای گذار غیر مستقیم. از آنجا که CuO به عنوان نیم‌رسانایی با گذار مستقیم شناخته می‌شود بنابراین برای تعیین گاف اپتیکی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ رسم شده است. شکل (۱-۵).



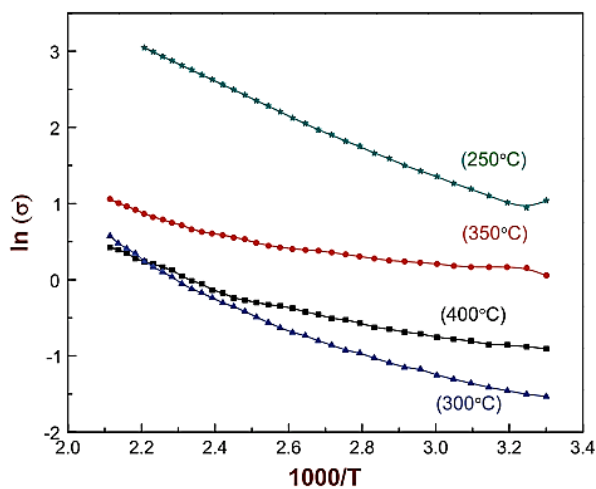
شکل ۵-۱ نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $(h\nu)$ [۱۵]

شکل ۱-۶ تغییرات گاف اپتیکی و اندازه بلورکها در این لایه‌ها را نشان می‌دهد. نتایج گویای آن است که با افزایش دمای زیرلایه تا دمای 350°C ، ابعاد بلورکها افزایش و پس از آن کاهش یافته است. در حالیکه گاف اپتیکی رفتاری معکوس را از خود نشان داده است به طوری‌که، نمونه‌ی رشد یافته در دمای 350°C از بیشترین رسانندگی الکتریکی برخوردار بوده و نیز دارای بیشترین اندازه بلورک است که این امر می‌تواند وابسته به اثر محدودیت کوانتومی باشد.



شکل ۶-۱ تغییرات اندازه ذرات و گاف نواری با تغییر دما [۱۵]

به منظور بررسی تغییرات دمایی رسانندگی الکتریکی در لایه‌های نازک اکسید مس رشد یافته، از دو گیره‌ی طلا برای اتصال دو سر نمونه استفاده شده است. برای همه‌ی لایه‌ها، طول و فاصله بین دو پایه‌ی اتصال ۲/۵cm در نظر گرفته شد. در شکل ۷-۱ منحنی $\ln \sigma$ بر حسب $1000/T$ ترسیم شده است.



شکل ۷-۱ تغییرات رسانندگی لایه‌های نازک اکسید مس روشنایی شده در دماهای متفاوت زیرلایه [۱۵].

به وضوح دیده می‌شود که رسانندگی الکتریکی با افزایش دما رو به افزایش گذارده است که نشان دهنده‌ی رفتار خاصیت نیمرسانایی در لایه‌های اکسید مس رشد یافته است. با استفاده از شیب منحنی در شکل ۷-۱، انرژی فعالسازی (انرژی لازم برای عبور حامل‌ها از مرز دانه‌های بلورک‌ها) با استفاده از

رابطه زیر محاسبه گردید:

$$E_a = (\text{Slope} \times 1000 \times k) / (1/6 \times 10^{-19}) \text{ eV}$$

که در آن k ثابت بولتزمن می‌باشد. همان‌طور که در جدول ۱-۲ مشاهده می‌شود انرژی فعالسازی نمونه تا دمای رشد 350°C کاهش و پس از آن افزایش یافته است که می‌تواند ناشی از افزایش اندازه بلورک‌ها در نمونه‌ها باشد. رشد دانه‌ها در نتیجه‌ی افزایش دمای زیرلایه باعث کاهش پراکندگی مرزدانه‌ها و افزایش رسانندگی الکتریکی لایه‌هاست [۲۲].

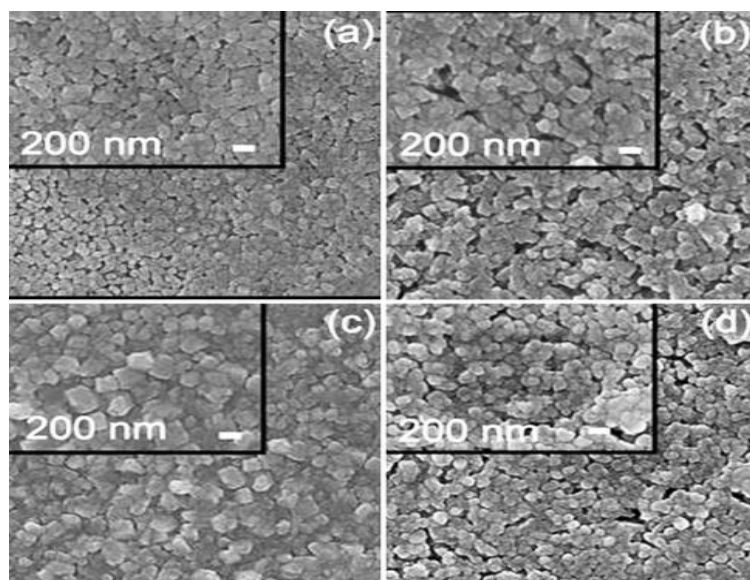
جدول ۱-۲ نتایج حاصل از محاسبه‌ی پارامترهایی از جمله ضریب هال (R_H)، چگالی حامل‌ها، تحرک، مقاومت ویژه و انرژی فعالسازی حامل‌ها در نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

جدول ۱-۲ پارامترهای الکتریکی لایه‌های نازک اکسید مس در دماهای متفاوت [۱۵]

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

نوع رسانش لایه‌ها با استفاده از علامت ضریب هال تعیین شده‌اند که برای همه نمونه‌ها از نوع P بوده است. مقاومت ویژه فیلم‌ها تا دمای رشد 350°C کاهش یافته و پس از آن به مقدار زیادی افزایش یافته است.

خصوصیات اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک مستقیماً تحت تأثیر خواص سطح لایه‌ها می‌باشند [۲۳]. بنابراین جهت بررسی سطوح لایه‌های نازک اکسید مس، از تصاویر FESEM نمونه‌های تهیه شده در دماهای مختلف زیرلایه استفاده شده است. شکل ۱-۸ تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی تهیه شده از نمونه‌های تحت بررسی را نشان می‌دهد.



شکل ۸-۱ تصاویر FESEM نانوساختارهای اکسید مس در دماهای: (a) ۲۵۰، (b) ۳۰۰، (c) ۳۵۰ و (d) ۴۰۰°C

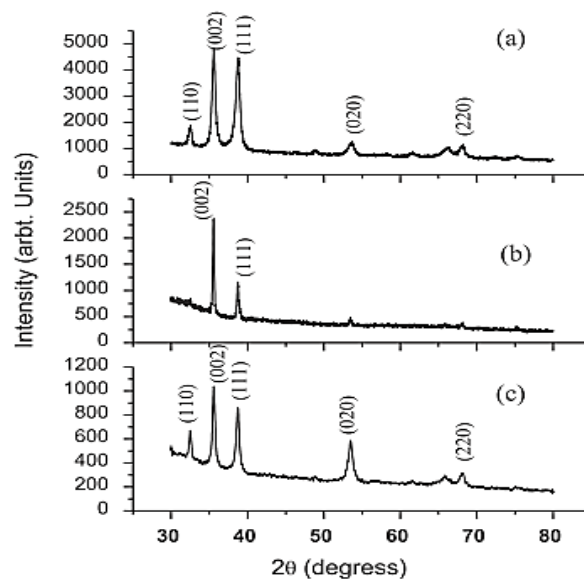
[۱۵]

سطح زیرلایه‌ها، همگن بوده و این همگنی با افزایش دما رو به بهبود است. لایه‌ها چسبندگی خوبی به سطح زیرلایه داشته و در هم فشرده می‌باشند. سطح لایه‌های روشنایی شده غیر یکنواخت بوده و دانه‌های شبه دوزنقه‌ای با اندازه‌های بین ۲۵ تا ۵۰ nm وجود دارند. افزایش اندازه دانه‌ها تا دمای ۳۵۰°C تأییدی بر نتایج حاصل از مشخصه‌یابی طیف XRD می‌باشد.

اقبال سینگ و همکاران [۱۳]، نیز اثر دمای زیرلایه را بر خواص لایه‌های نازک اکسید مس (CuO) مورد بررسی قرار دادند. در این مقاله، نانو ساختارهای اکسید مس روی زیر لایه‌ی شیشه به روش افشانه تجزیه حرارتی، در دماهای ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰°C رشد داده شده‌اند. از کوپریک نیترات به عنوان ماده اولیه استفاده شد. در طی این فرآیند غلظت محلول ۲ مولار، حجم محلول ۱۰۰ ml، آهنگ لایه نشانی ۵ ml/min و فاصله نازل از سطح زیرلایه ۲۵ cm در نظر گرفته شده است.

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های مورد نظر در شکل ۹-۱ نشان داده شده است. نتایج به دست

آمده گویای آن است که، فیلم‌ها به صورت بس بلوری با ساختار مونوکلینیک رشد پیدا کرده‌اند.



شکل ۹-۱ الگوی XRD نانوساختارهای اکسید مس در دماهای ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰°C [۱۳]

الگوی پراش قله برجسته‌ای را در صفحه (۰۰۲) واقع در زاویه‌ی 35.5° و قله‌ی مشابه دیگری در صفحه‌ی (۱۱۱) واقع در زاویه‌ی 38.7° نشان می‌دهد. هم‌چنین قله‌های ضعیف تری در صفحات بلوری (۰۲۰) و (۲۲۰) نیز دیده می‌شوند که گویای تفاوت رفتاری نمونه‌های رشد یافته در دماهای متفاوت زیرلایه از جمله جهت گیری بلوری و ترکیب فاز و... است. کاهش شدت قله‌ها بعد از دمای 350°C متاثر از کم شدن ضخامت لایه‌ها که خود ناشی از تبخیر عناصر اولیه، قبل از رسیدن به سطح زیرلایه است، می‌باشد [۲۴].

جدول ۳-۱ مقادیر پارامترهای شبکه، اندازه بلورک‌ها، کرنش، ضخامت لایه‌ها و چگالی در رفتگی‌ها را برای جهت ترجیحی (۰۰۲) ارائه می‌دهد. همانطور که پیداست، میانگین اندازه بلورک‌ها (D) در نمونه‌ی رشد یافته در دمای 300°C ، کوچکترین مقدار (۱۸nm) و در دمای 350°C به بیشینه مقدار (۳۸nm) رسیده است. نمونه‌ها بر حسب افزایش دمای رشد به ترتیب C۱، C۲ و C۳ نامگذاری شده‌اند.

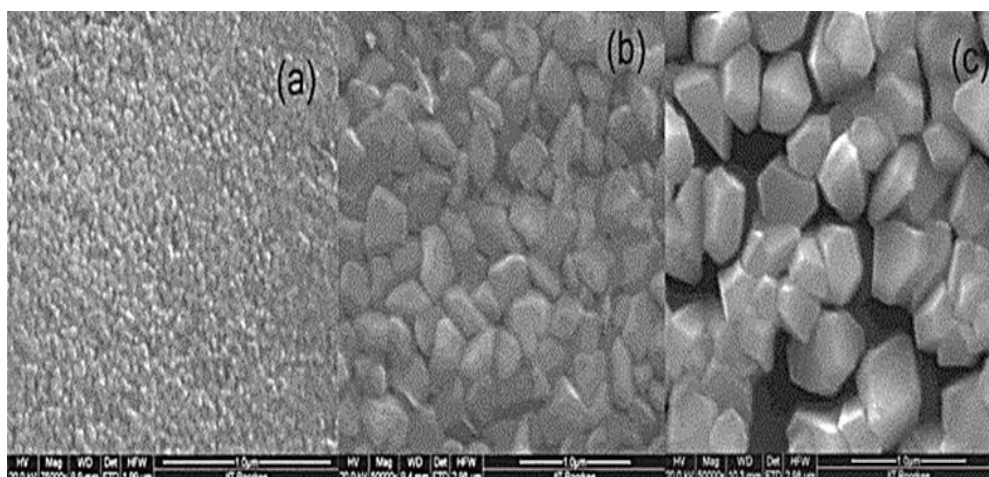
افزایش اندازه بلورک (D)، ممکن است مربوط به کاهش مرزبندی دانه‌ها و مقدار نواقص موجود در فیلم‌های نازک اکسید مس (CuO) و هم‌چنین افزایش توانایی اتم‌ها برای حرکت به سمت جایگاه

های پایدار در شبکه اتمی باشد.

جدول ۳-۱ پارامترهای ساختاری برای صفحه (۰۰۲) لایه اکسید مس در دماهای مختلف [۱۳]

Property	C1	C2	C3
a (Å)	4.676	4.682	4.698
b (Å)	3.427	3.427	3.425
c (Å)	5.114	5.115	5.116
β (°)	99.282	99.070	99.278
Cell volume (Å ³)	80.877	81.045	81.242
Non uniform strain (ε)	0.0103	0.0149	0.0152
Average crystallite size (nm) XRD	18	38	21
Thickness (± 0.02 μm)	0.49	0.42	0.39
Dislocation density (δ) $\times 10^{-4}$ nm ⁻²	4.0	2.9	3.3

شکل ۱-۱۰ تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی SEM سطح لایه‌های نازک اکسید مس (CuO) را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۱۰ تصاویر مربوط به SEM نانو ساختارهای لایه نشانی شده در دماهای ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰°C [۱۳]

لایه‌ها همگی دارای سطحی هموار، متراکم و همراه با ترک‌هایی مابین نانو ذرات به هم چسبیده می‌باشند. لایه‌های رونشانی شده همگن، متراکم و دارای منافذی هستند. سطح نمونه با دمای پائین‌تر صاف و چگال بوده، در حالیکه نمونه‌ها با دمای بالاتر زبر و ناصاف هستند.

میانگین ابعاد دانه برای نمونه رشد یافته در دمای ۳۰۰°C، ۲۲۵nm محاسبه شده است. ابعاد ذراتی که جزئی از این دانه هستند بسیار کوچکتر از اندازه‌ی دانه می‌باشد. بنابراین، افزایش اندازه‌ی دانه‌ها می‌تواند

با افزایش دمای زیرلایه مرتبط باشد به طوریکه مشاهده شده است، با افزایش دمای لایه‌ها تا ۳۵۰ و ۴۰۰ °C ابعاد دانه‌ها از ۲۲۵ تا ۵۰۰ nm تغییر یافته است. افزایش دمای زیرلایه منجر به افزایش اندازه دانه‌ها و تغییر ساختار لایه‌ها شده است.

انتظار می‌رود که افزایش فرآیند بلورینگی با افزایش در دمای زیرلایه تا ۳۵۰ °C، همانطور که به وسیله پراش XRD نشان داده شد، منجر به کاهش نواقص و در نتیجه کاهش پراکندگی حامل‌های بار شود. می‌توان نتیجه گرفت که افزایش اندازه بلورک، باعث کاهش بلندی سد پتانسیل در مرز دانه‌ها شده، که این امر موجب تحرک بیشتر بارهای حامل و در نتیجه افزایش رسانندگی است. هم چنین به خوبی واضح است که رسانندگی نوع p در اکسید مس مربوط به تهی جای‌های یون مثبت است که این امر به دلیل ارتباط مستقیم بین رسانندگی با چگالی حفره‌هاست. حفره‌ها به وسیله‌ی اکسیژن‌های درون شبکه‌ای و تهی جای‌های یون مثبت بر رسانندگی الکتریکی تأثیر می‌گذارند. فلزیم به ذکر است که اثر دمای زیرلایه به عنوان یک پارامتر مهم بر روی تراکم حامل‌ها، افزایشی را در تهی جای‌های یون مثبت لایه‌ها در حین رشد آن‌ها فراهم می‌سازد.

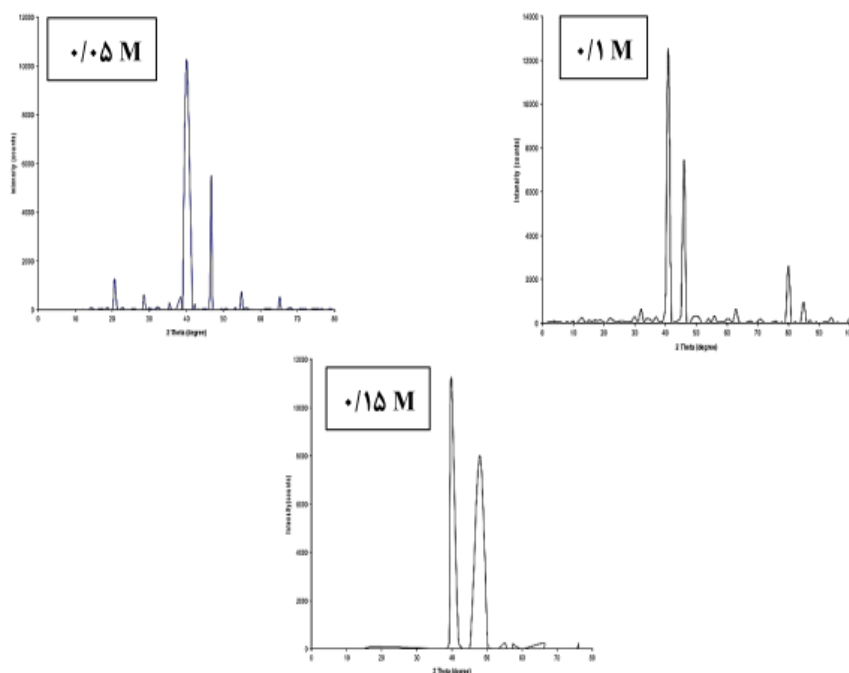
۲-۳-۱ بررسی اثر غلظت محلول

کومار و همکاران [۱۷]، اثر تغییر غلظت را بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های اکسید مس (CuO) را مورد بررسی قرار دادند. آنها پیش ماده کلرید مس را در غلظت‌های متفاوت ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۱۵M، با استفاده از روش افشانه تجزیه حرارتی بر روی زیر لایه شیشه، رونشانی کردند. شرایط لایه نشانی لایه‌ها در جدول ۴-۱ خلاصه شده است.

جدول ۴-۱ شرایط لایه نشانی لایه‌های نازک اکسید مس [۱۷]

Spray parameter	Values
$\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.05M to 0.15M
Solvent	Double distilled water
Substrate temperature	400°C
Carrier Gas	Compressed air
Rate of Spray	4ml / m
Angular distance	25cm

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها برای غلظت‌های متفاوت در شکل ۱-۱۱ نشان داده شده است.



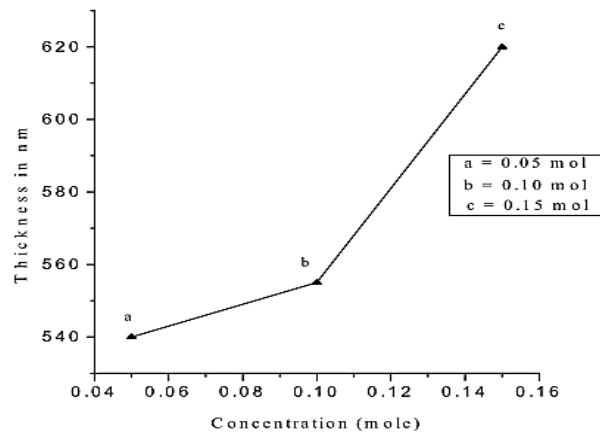
شکل ۱-۱۱ نمودار پراش پرتو ایکس برای لایه‌های نازک اکسید مس (CuO) [۱۷]

وجود قله‌های تیز متعدد در همه‌ی نمونه‌ها بیانگر ماهیت بس بلوری و ساختار مونوکلینیک لایه

های نازک اکسید مس می‌باشد [۲۵]. هم چنین جهت گیری برای تمامی نمونه‌ها، صفحه‌ی بلوری

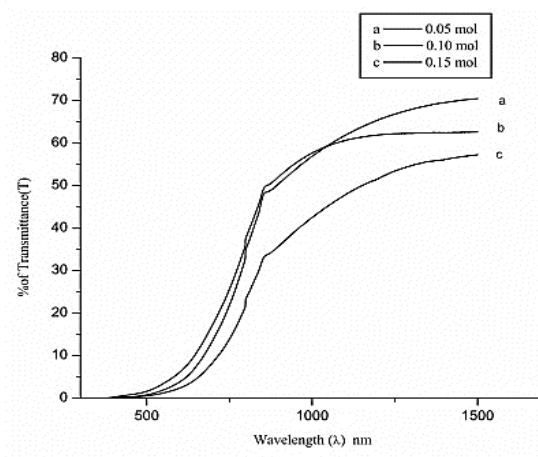
(۱۱۱) می‌باشد.

شکل ۱-۱۲ تغییرات ضخامت لایه‌ها را برحسب تغییرات غلظت مولی آنها نشان می‌دهد که با افزایش غلظت مولی محلول پیش ماده‌ی کلرید مس ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، ضخامت لایه‌ها نیز افزایش یافته‌اند.



شکل ۱-۱۲ تغییرات ضخامت لایه بر حسب غلظت لایه‌های نازک اکسید مس [۱۷]

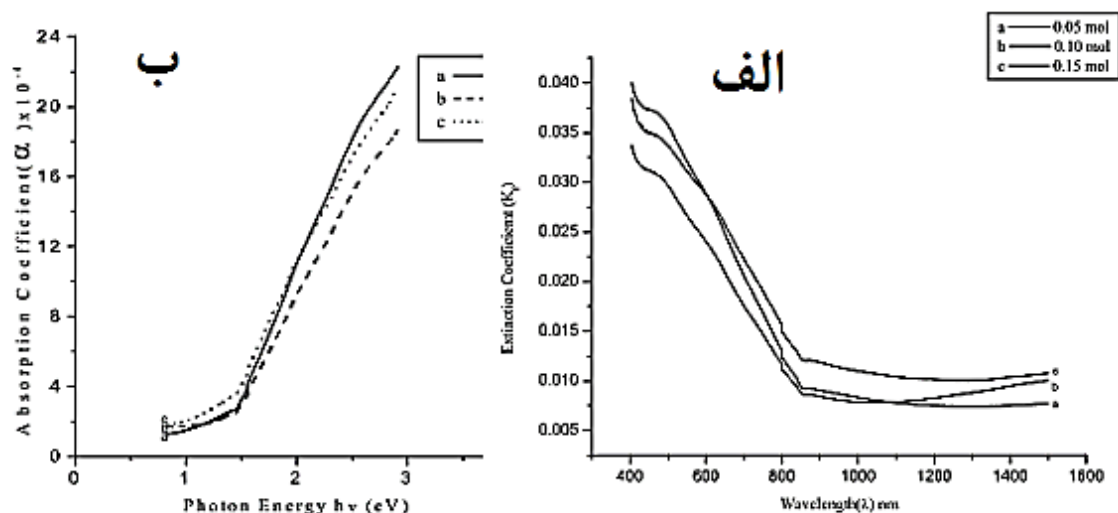
شکل ۱-۱۳ طیف عبور اپتیکی لایه‌های نازک اکسید مس را در دمای اتاق و در بازه‌ی ۳۰۰-۱۶۰۰ nm نشان می‌دهد.



شکل ۱-۱۳ طیف عبور اپتیکی لایه‌های نازک اکسید مس (CuO) [۱۷]

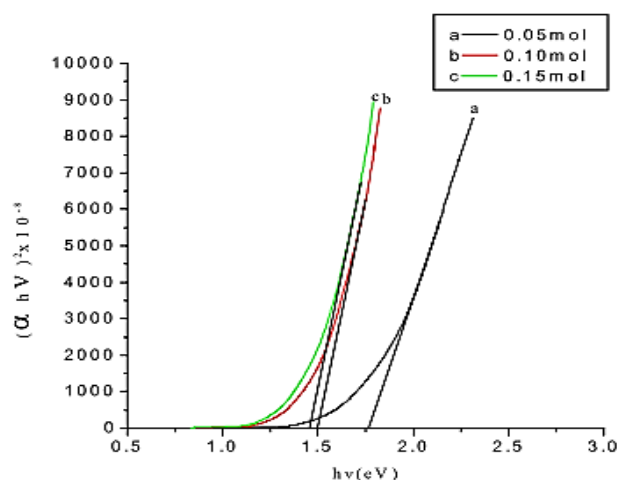
همانطور که پیداست میزان طیف عبور اپتیکی در ناحیه مرئی، با افزایش مقدار غلظت مولی کاهش یافته است به طوریکه برای نمونه با کمترین غلظت، بیشترین مقدار را داراست. این امر می‌تواند ناشی از ضخامت لایه‌ها در اثر افزایش غلظت باشد.

با استفاده از اطلاعات حاصل از داده‌های اپتیکی ضریب خاموشی (K_f) و ضریب جذب (α) محاسبه شده است. شکل ۱۴-۱ (الف)، نشان دهنده تغییرات ضریب خاموشی با توجه به مقدار طول موج است که با افزایش طول موج، کاهش می‌یابد. ضریب جذب نیز در شکل ۱۴-۱ (ب) نمایش داده شده که در انرژی‌های پائین ناچیز بوده و با افزایش انرژی اپتیکی افزایش پیدا کرده است. هم چنین تغییرات خطی را در لبه‌ی جذب نشان می‌دهد که گواهی بر گذار مستقیم بودن طیف عبوری نور است [۲۶].



شکل ۱۴-۱ (الف) ضریب خاموشی و (ب) ضریب جذب لایه‌های CuO [۱۷]

برای تعیین بزرگی گاف نواری مستقیم ماده از ترسیم نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) برای لایه‌های CuO استفاده شده است (شکل ۱۵-۱). نتایج این تحلیل در جدول ۵-۱ ارائه گردیده است. مشاهده می‌شود که گاف نواری لایه‌های اکسید مس با افزایش غلظت مولی محلول، کاهش یافته‌اند. این تغییرات در بازه‌ی ۱/۴۵eV تا ۱/۷۶eV قرار دارد که به دلیل جذب هرچه بیشتر در گستره‌ی نور مرئی و فروسرخ نور خورشید برای استفاده در زمینه کاربرد سلول‌های خورشیدی، مناسب است.



شکل ۱۴-۱ تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) برای لایه‌های CuO برای غلظت‌های مختلف [۱۷]

جدول ۵-۱ پارامترهای اپتیکی لایه‌های نازک اکسید مس [۱۷]

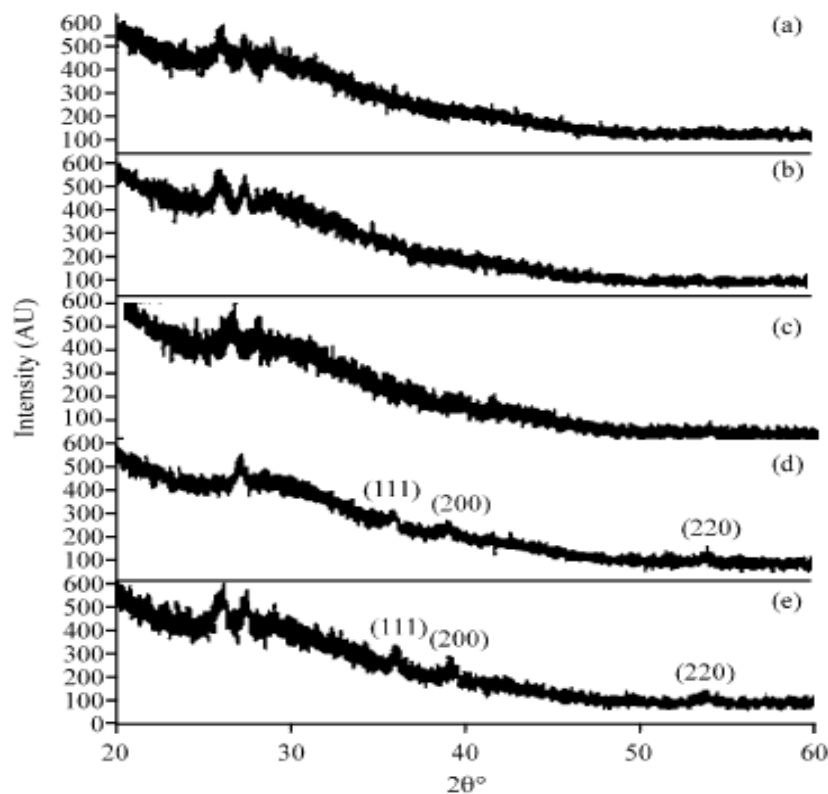
Concentration (mol)	Transmittance (% T)	Band gap energy (eV)
0.05	70.4661	1.76
0.10	62.6410	1.50
0.15	57.24448	1.45

سرینیواسا و همکارانش [۱۶]، نیز اثر غلظت محلول پیش ماده را مورد مطالعه قرار دادند. در این تحقیق از استات مس یک آبه $(\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ به عنوان ماده اولیه و ساخت ۵۰ ml محلول اسپری بهره گرفته‌اند. محلول‌ها با غلظت‌های معین ۰/۰۲، ۰/۰۴، ۰/۰۶، ۰/۰۸ و ۰/۱ M تهیه گردیده و به ترتیب C۱، C۲، C۳، C۴ و C۵ نام گذاری شده‌اند.

لایه‌های نازک اکسید مس در دمای بهینه‌ی ۴۹۳ K بر روی زیرلایه شیشه‌ای روشانی شدند. مشخص شد که لایه‌ها همگی از چسبندگی خوبی بر روی شیشه برخوردار هستند. انتظار می‌رود در طی فرآیند تجزیه حرارتی، واکنش شیمیایی به صورت زیر رخ داده باشد:

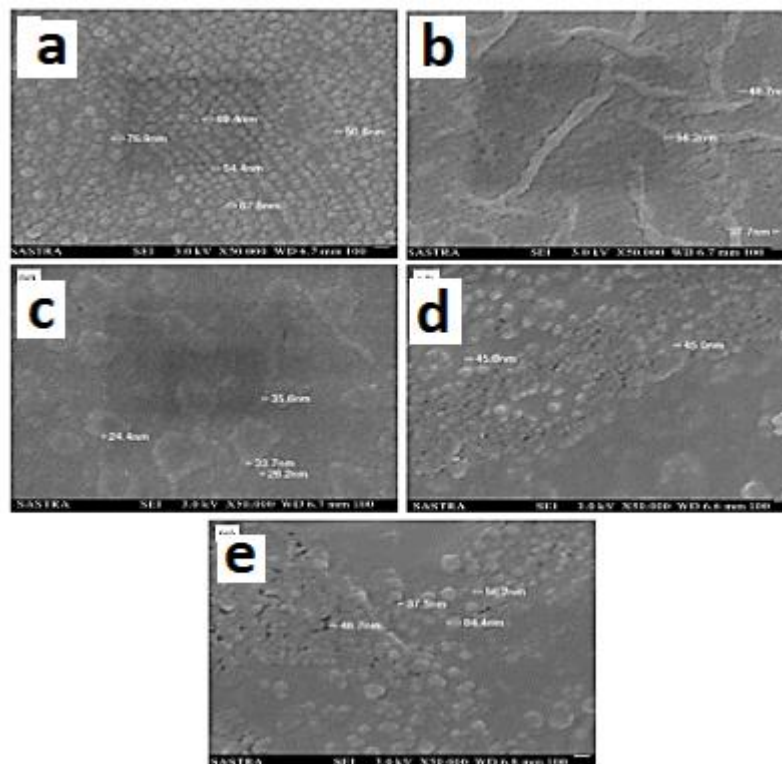


جهت بررسی ساختار نمونه‌های تهیه شده از پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شده است. مشخصه یابی پراش پرتو ایکس (XRD) لایه‌های نازک در بازه‌ی 2θ در زوایای 20° – 70° انجام گرفته است (شکل ۱-۱۶). چنانچه پیداست نمونه‌های C۱، C۲، C۳ دارای قله‌ی قابل تشخیصی نبوده که نشان دهنده‌ی ماهیت آمورف در این نمونه‌هاست. اما در نمونه‌های C۴ و C۵، مشخص شده است که لایه‌ها دارای ماهیتی بس بلوری با ساختار مونوکلینیک می‌باشند. در شدت قله‌های پراش، با افزایش غلظت محلول پیش ماده از ۰/۰۸ به ۰/۱M افزایش اندکی مشاهده می‌شود.



شکل ۱-۱۵ الگوی پراش XRD برای نمونه‌های تهیه شده در غلظت‌های مختلف [۱۶]

تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های مورد بررسی در شکل ۱-۱۷ نشان داده شده‌اند.



شکل ۱-۱۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانو ساختارهای اکسید مس برای غلظت‌های متفاوت [۱۶]

این تصاویر حاکی از آن است که لایه‌ها از نانو ساختارهایی همگن با نانو دانه‌های کروی در اندازه‌ای مختلف (۸۰-۲۰ nm) شکل یافته‌اند. چنانچه پیداست، با افزایش غلظت محلول، اندازه‌ی دانه‌ها نیز افزایش یافته است که به خوبی با اندازه بلورک‌های محاسبه شده از پراش پرتو ایکس با استفاده از رابطه‌ی شرر هماهنگ می‌باشد. رسانندگی نوع P لایه‌های نازک نانوساختار در نمونه‌های C۴ و C۵ با استفاده از روش سبک مورد تأیید قرار گرفته‌اند.

۲ فصل دوم

معرفی برخی روش های مشخصه یابی

نانو ساختارها

۱-۲ مقدمه

در فناوری نانو، پس از مرحله ی ساخت نانو ساختارها و رشد لایه های نازک، مهم ترین مرحله، مشخصه یابی آنهاست. نمونه های به دست آمده باید از نظر مورفولوژی سطح، مشخصه یابی های ساختاری، اپتیکی، الکتریکی به منظور به کارگیری آنها در قطعات گوناگون هم چون حسگرهای گازی، حسگرهای نوری، سلول های خورشیدی و غیره مورد بررسی قرار گیرند. در ادامه به معرفی هر یک از این مشخصه یابی ها و دستگاه های به کار گرفته شده در این پایان نامه اشاره شده است.

۲-۲ مورفولوژی سطح

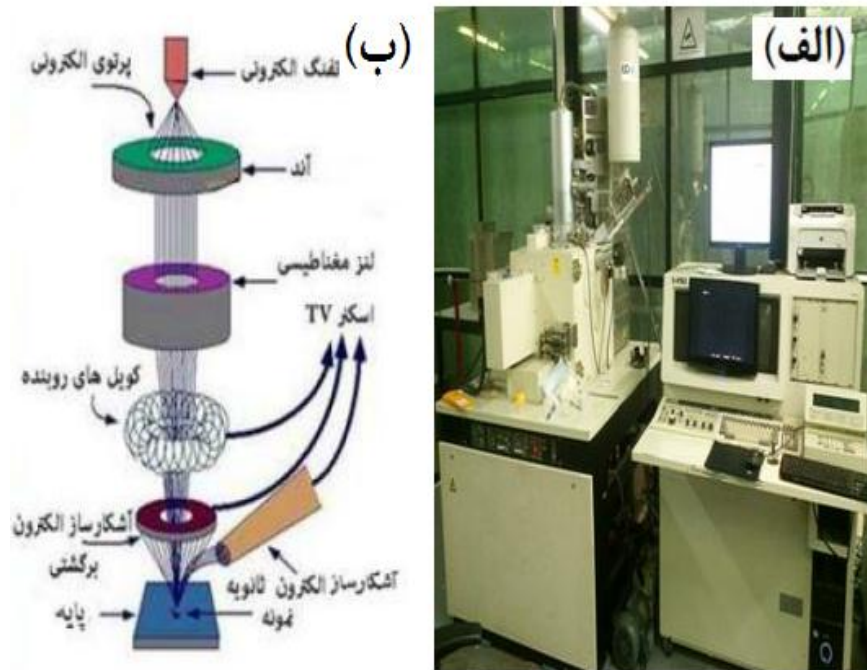
۱-۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۱

تصویربرداری به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) روشی است که برای آنالیز سطحی نمونه ها مورد استفاده قرار می گیرد. مورفولوژی سطح، شامل اندازه و حالت دانه ها، وجود ترکیبات، شکل گیری بافت سطحی و غیره، اطلاعاتی هستند که می توان به کمک تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی (SEM) بدست آورد [۱]. شکل ۱-۲ نمایی از این میکروسکوپ را نشان می دهد.

منبع الکترونی (تفنگ الکترونی) در نوع معمولی این میکروسکوپ ها از نوع انتشار گسیل گرمایی فیلامان یا رشته تنگستنی است. اما در نوع گسیل میدانی این میکروسکوپ ها از اعمال یک میدان الکتریکی برای تولید پرتو الکترونی استفاده می شود که مبتنی بر پدیده تونل زنی می باشد. الکترون ها بین $1-30 \text{ keV}$ شتاب داده می شوند. محفظه ای که در آن پرتوهای الکترونی، تولید شده و گسیل می شوند، باید دارای خلأ نسبتاً بالایی باشد تا فلز نوک تیزی که به عنوان تفنگ الکترونی در آن وجود دارد اکسید نشود. الکترون های خارج شده را می توان به کمک میدان های مغناطیسی (موسوم به لنز

¹ Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

مغناطیسی) کانونی کرد و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد. وقتی که باریکه الکترونی با نمونه برخورد می‌کند، الکترون‌ها توسط فرایندهای پراکندگی و جذب، انرژی خود را از دست می‌دهند. الکترون‌های ثانویه حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا توپوگرافی سطح نمونه هستند. در حالیکه الکترون‌های پس پراکنده حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده می باشد.



شکل ۱-۲ (الف) میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی در دانشگاه تهران و (ب) نمایی شماتیک از

ساختار داخلی میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

در آماده سازی نمونه مواد نارسانا، معمولاً سطح نمونه با لایه نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش داده می‌شوند. دلیل این کار ایجاد اتصال الکتریکی بین نمونه و پایه است. نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM Hitachi S.4160) به همراه طرح آن در شکل ۱-۲(الف) نشان داده شده است.

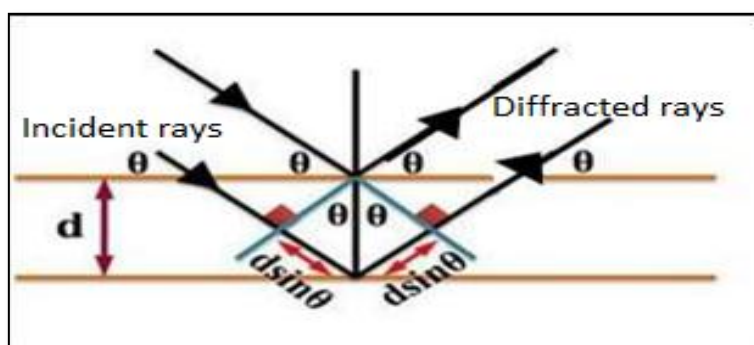
۳-۲ مشخصه یابی ساختاری، طیف پراش پرتو X (XRD)^۱

ناحیه پرتو X در طیف الکترومغناطیس در محدوده بین پرتو γ و پرتو فرابنفش قرار دارد. روش پراش پرتو ایکس روشی غیر مستقیم و غیرمخرب برای تعیین نوع فازهای بلوری، جهت گیری صفحات بلوری، ثابت های شبکه ای و اندازه بلورکها (در نمونه های بس بلوری) است.

شکل ۳-۲ پراش سنج^۲ (XRD; Bruker AXS) با گسیل خط طیفی $\text{CuK}\alpha$ ($1/50.45^\circ \text{A}$) که جهت مشخصه یابی ساختارهای نمونه های مورد مطالعه استفاده کرده ایم را نشان می دهد. قله های موجود در پراش پرتو ایکس به صورت مستقیم وابسته به فواصل بین اتمی می باشند. برای مجموعه ای معین از صفحات شبکه همراه با فاصله بین صفحه ای d، شرایطی که پراش رخ می دهد می تواند با استفاده از قانون براگ تعیین شود [۱۹]:

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

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



شکل ۲-۲ نمایی شماتیک از پراش پرتو ایکس در یک بلور

^۱ X- Ray Diffraction

^۲ Diffractomete

با داشتن زاویه پراش تمام پهنا در نیمه‌ی بیشینه (β) یا ^۱(FWHM) می‌توان اندازه بلورک‌ها(D)،

چگالی در رفتگی‌ها(δ) و میکرو کرنش‌های بلوری(ε) را از طریق روابط ذیل محاسبه کرد[۱۵]:

$$D = (0.94\lambda)/(\beta \cos \theta) \quad (۲-۲)$$

$$\delta = 1/D^2 \quad (۳-۲)$$

$$\varepsilon = (\lambda/D \sin \theta) - (\beta/\tan \theta) \quad (۴-۲)$$



شکل ۲-۳ دستگاه پراش پرتو ایکس مورد استفاده جهت مطالعه ساختار لایه ها در دانشگاه دامغان

۲-۴ مشخصه یابی اپتیکی

روش طیف سنجی نوری (اسپکتروفتومتری) یکی از روش‌های طیف سنجی می‌باشد.

این روش جهت تعیین میزان عبور ، بازتاب و جذب نور از یک ماده در طول موج های

مختلف می‌باشد. شکل ۲-۴ تصویری از دستگاه طیف سنج مدل (Shimadzu UV-Vis)

را که در بازه‌ی طول موج nm ۱۱۰۰-۳۰۰ جهت مشخصه یابی در لایه‌های نازک

¹ Full Width at Half Maximum

مورد مطالعه، استفاده شده است را نشان می‌دهد.

استفاده از اطلاعات حاصل از این دستگاه می‌توان به محاسبه برخی پارامترهای اپتیکی نظیر ضریب جذب، گاف نواری اپتیکی و ... پرداخت.



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

۱-۴-۲ ضریب جذب

میزان جذب یک لایه نازک توسط ضریب جذب (α) تعیین می‌شود که معمولاً با یکای cm^{-1}

بیان می‌گردد. این کمیت را می‌توان به کمک قانون بیر از طریق معادله

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{(1-R)^2}{T}\right) \quad (۵-۲)$$

محاسبه نمود.

که در آن d ضخامت نمونه، R بازتاب و T ضریب عبور لایه مورد نظر می‌باشد [۲۰].

۲-۴-۲ گاف نواری اپتیکی

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

$$\alpha h\nu = A(E - E_g)^m \quad (۶-۲)$$

که در آن A مقداری ثابت وابسته به نوع ماده و m تابع نوع گذار اپتیکی غالب می‌باشد. بسته به اینکه گذار مستقیم یا غیر مستقیم باشد m به ترتیب 0.5 و 2 را اختیار می‌کند [۱۵]. در مواد با گذار اپتیکی مجاز می‌توان نمودار $(\alpha h\nu)^2$ را برحسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) ترسیم کرد و از عرض از مبدأ نمودار به ازای $\alpha=0$ ، گاف نواری اپتیکی را تعیین نمود.

۵-۲ مشخصه یابی ترمو الکتریکی و الکتریکی

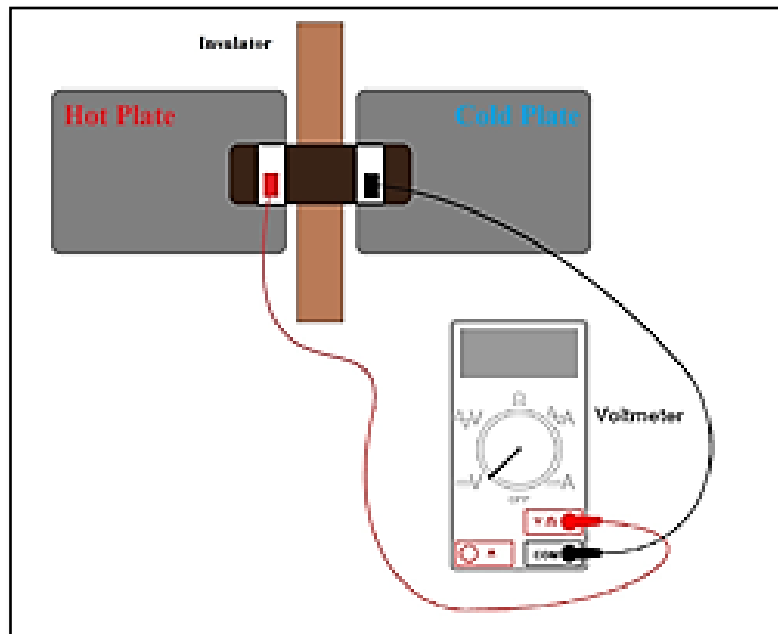
(الف) به منظور تعیین نوع حامل‌ها در نمونه‌های مورد بررسی می‌توان از خاصیت ترموالکتریک لایه‌ها به روش سیبک استفاده کرد. اثر سیبک، ناشی از حضور یک میدان الکتریکی (E) در اثر گرادیان دمایی ثابت (∇T) بین دو پایانه رسانا گفته می‌شود. ضریب تناسب بین این میدان الکتریکی و گرادیان دمایی به ضریب سیبک (S) موسوم است که به صورت زیر ارائه می‌شود [۲۱].

$$E = S\nabla T \quad (۷-۲)$$

در مواد نیمرسانا ضریب سیبک می‌تواند تعیین کننده نوع حامل‌های اکثریت ماده باشد، به طوریکه علامت مثبت نشان دهنده نوع p و علامت منفی نمایانگر نوع n بودن ماده است.

برای بررسی اثر سیبک از روش صفحه داغ استفاده کرده‌ایم. در این روش لایه نیمرسانا از یک سمت بر روی صفحه‌ای داغ با قابلیت تنظیم دما قرار گرفته و از سمت دیگر بر روی صفحه‌ای قرار می‌گیرد که دمای آن ثابت بوده و به عنوان صفحه سرد عمل می‌نماید. با استفاده از ولت سنچ و قرار گرفتن پایانه

مثبت ولت سنج بر روی قسمتی از لایه واقع بر صفحه سرد و پایانه منفی بر صفحه گرم، اختلاف پتانسیل به وجود آمده همراه با دمای آن خوانده می‌شود. شکل ۲-۵ نمایی شماتیک از طرح مدار به کار گرفته شده را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۵: نمایی شماتیک از طرح مدار و صفحات با دماهای سرد (C) و داغ (H) جهت انجام اثر سبیک

(ب) به منظور مشخصه یابی جریان-ولتاژ (I-V) نمونه‌ها از دستگاه پتانسیومتر آنالیز الکتروشیمیایی (Behpajoooh- BHP2063t) موجود در آزمایشگاه نانو فیزیک در دانشگاه شاهرود استفاده کردیم (شکل ۲-۶). با اعمال ولتاژ در یک بازه‌ی معین، جریان عبوری از نمونه‌ها در سیستم ثبت شده و جهت رسم نمودار I-V به کامپیوتر متصل به دستگاه فرستاده می‌شود. می‌توان از با استفاده از شیب نمودار I-V، مقاومت لایه را محاسبه نمود. در صورتیکه ضخامت لایه‌ها (d)، مشخص باشد می‌توانیم

$$\rho = R_{sh} \times d \quad (۲-۸)$$

مقاومت ویژه (ρ) را نیز محاسبه کنیم :



شکل ۶-۲: دستگاه پتانسیومتر آنالیز الکتروشیمیایی مدل (Behpajoooh- BHP2063t) موجود در دانشگاه شاهرود

۶-۲ مشخصه یابی به منظور مطالعه اثر فوتورسانایی

جهت بررسی خواص فوتورسانایی نمونه‌ها، از یک لامپ هالوژن تجاری ۲۰ وات، با قطر ۵۰ میلی متری به عنوان چشمه‌ی نور استفاده شده است. این لامپ به فاصله‌ی ۳۰ cm از محل قرارگیری نمونه تعبیه گردیده و نمونه‌های مورد نظر پس از اتصال به دستگاه مشخصه یاب جریان-ولتاژ، تحت تابش نور به مدت ۶۰s قرار می‌گیرند. در شکل ۷-۲ نمای از سیستم تهیه شده جهت بررسی خواص فوتورسانایی لایه‌ها تحت تابش ارائه شده است.

قطعات نیم رسانا می‌توانند به عنوان آشکارسازهای فوتونی عمل کرده و سیگنال‌های نوری را به سیگنال‌های الکتریکی تبدیل کنند. در واقع یک نیم رسانا با اتصالات اهمی در هر دو انتهای تیغه وقتی تحت تابش نور قرار می‌گیرد، زوج الکترون-حفره تولید می‌کند که در نتیجه‌ی آن افزایش در رسانندگی به وجود می‌آید. افزایش رسانندگی تحت تابش عمدتاً به دلیل افزایش در تعداد حامل‌هاست که این حامل‌های ایجاد شده توسط نور باعث تولید جریان نوری می‌شوند [۲۷].



شکل ۷-۲: نمایی از سیستم نوردهی توسط لامپ هالوژن جهت بررسی رفتار

لایه‌های اکسید مس مورد مطالعه

۳ فصل سوم

مراحل آزمایشگاهی تهیه لایه های

نانوساختار اکسید مس

۱-۳ مقدمه

ساخت لایه‌های نازک و نانو ساختارها توسط روش‌های گوناگون انجام می‌شود. در حالت کلی روش‌های لایه نشانی را می‌توان به دو گروه عمده تقسیم بندی نمود:

۱- روش فیزیکی: در این روش اتم‌ها به صورت مستقیم در یک فاز گازی از ماده‌ی مولد

جابه‌جا شده و بر روی یک زیرلایه رانشانی می‌شوند.

۲- روش شیمیایی: این روش برای تهیه لایه‌های نازک خود به سه رده‌ی اصلی طبقه بندی

می‌شود:

➤ رانشانی بخار شیمیایی^۱ (CVD)

➤ آبکاری^۲

➤ لایه نشانی شیمیایی مرطوب^۳

ما در این تحقیق از روش افشانه تجزیه حرارتی که یکی از روش‌های شیمیایی مرطوب است به دلیل عدم نیاز به شرایط خلأ و امکان لایه‌نشانی در فضای باز در تهیه نمونه‌های خود استفاده کرده‌ایم که در ادامه به شرح جزئیات آن می‌پردازیم.

۲-۳ معرفی روش افشانه تجزیه حرارتی

تجزیه گرمایی یک ترکیب که منجر به رو نشانی یک محصول پایدار میگردد تجزیه حرارتی نامیده میشود. افشانه تجزیه حرارتی بطور کلی با افشاندن محلولی همراه با نمک دربر دارنده اتم‌های مورد نیاز ترکیب بر روی زیر لایه ای داغ سر و کار دارد. فرایند افشانه تجزیه حرارتی یکی از راحت ترین و ارزان ترین روش‌های رانشانی لایه های نازک و نانو ساختارها می‌باشد. با وجود سادگی فرایند، جهت بالا

¹ Chemical Vapor Deposition

² Electroplating

³ Wet-Chemical Deposition

بردن کیفیت لایه های تهیه شده، بایستی پارامترهای فراوانی تنظیم و بهینه گردند. این امر نیازمند آشنایی به سازوکار حاکم بر واکنش شیمیایی می باشد. علاوه بر این آثار پارامترهای مختلف نظیر دمای زیر لایه، فشار گاز حامل، غلظت محلول اسپری، نرخ شارش محلول و غیره بایستی مورد مطالعه قرار گیرد. شکل ۳-۱ (الف) نمایی از دستگاه افشانه تجزیه حرارتی مدل (Spray Coating System. S.C.S.86) و شکل ۳-۱ (ب) نمایی شماتیک از فرایند افشانه تجزیه حرارتی را نشان می دهد.



شکل ۳-۱ (الف) دستگاه افشانه تجزیه حرارتی مدل (Spray Coating System.S.C.S.86)

در دانشگاه شاهرود و (ب) نمایی شماتیک از فرایند افشانه تجزیه حرارتی

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

۳-۳ مراحل آزمایشگاهی تهیه لایه های نانو ساختار اکسید مس (CuO)

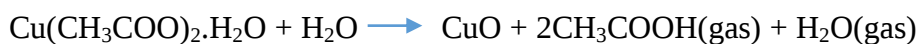
۱-۳-۳ آماده سازی زیر لایه

برای تهیه نمونه های لایه نازک اکسید مس، شیشه به عنوان زیر لایه مورد استفاده قرار گرفته است. در فرایند ساخت لایه های نازک عاری بودن زیر لایه از هر نوع ناخالصی امری ضروری می باشد. جهت تمیز کاری سطح زیر لایه شیشه مراحل زیر انجام گرفته است:

- ۱- شستشوی زیر لایه (شیشه) در محلول جوشان آب و صابون به مدت ده دقیقه
- ۲- شستشوی زیر لایه در محلول جوشان آب مقطر و اتانول به مدت پانزده دقیقه
- ۳- شستشوی زیر لایه با استفاده از دستگاه الترا سونیک و محلول استون و اتانول به مدت حدود ۸ دقیقه
- ۴- خشک سازی زیر لایه شیشه با استفاده از گاز نیتروژن و هوا

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

برای تهیه ی لایه های نانو ساختار اکسید مس از پودر یک آبه استات مس (H_2O). $Cu(CH_3COO)_2$ به جرم مولی $199/65 \text{ gr/mol}$ حل شده در آب سه بار تقطیر استفاده کرده ایم. انتظار می رود طی فرایند تجزیه حرارتی، ساز و کار واکنش شیمیایی به صورت زیر رخ دهد [۱۶]:



برای تهیه حجم مشخصی از محلول مورد نیاز با غلظت مشخص برای لایه نشانی بایستی از فرمول زیر بهره ببریم:

$$X \text{ gr} = (199/65 \text{ gr/mol}) \times (1000 \text{ ml}) / (\text{غلظت محلول (mol)}) \times (\text{حجم محلول (ml)})$$

که در رابطه فوق X مقدار ماده ای است که باید برای آماده سازی محلول توسط ترازو اندازه گیری

شود. در شکل ۳-۲ تصویری از محلول استات مس تهیه شده ارائه گردیده است. محلول استات مس، دارای رنگ آبی و شفاف است.



شکل ۳-۲ محلول استات مس به دست آمده جهت لایه نشانی به رنگ آبی

۳-۳-۳ پارامترهای مورد بررسی در لایه نشانی

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

۱- دمای زیر لایه (۳۱۵، ۳۷۵ و 440°C) مرتبط با بخش ۲-۴

۲- غلظت محلول پیش ماده (۰/۰۵، ۰/۱۰ و ۰/۱۵ M) در دمای 440°C مرتبط با بخش ۳-۴

۳- حجم محلول (۴۰، ۵۰ و ۷۰ ml) در دمای 440°C مرتبط با بخش ۴-۴

۴- تغییر زیرلایه مرتبط با بخش ۵-۴

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

شده‌اند عبارتند از:

۱- فاصله نازل تا زیر لایه ۳۵ cm

۲- فشار گاز حامل (هوای خشک) ۲ bar

۳- آهنگ لایه نشانی ۳ ml/min

۴ فصل چهارم

بحث و بررسی نتایج مشخصه یابی

نمونه‌ها

۱-۴ مقدمه

در این فصل خواص ساختاری، مورفولوژی، خواص اپتیکی و الکتریکی و هم چنین اثر فوتورسانایی نانوساختارهای اکسید مس (CuO) تهیه شده به روش افشانه تجزیه حرارتی را مورد مطالعه قرار داده‌ایم. در بخش ۲-۴ به بررسی نتایج به دست آمده از تأثیر دمای زیرلایه و در بخش ۴-۳ به بررسی تأثیر تغییر در غلظت محلول پیش ماده بر خواص لایه‌های تهیه شده می‌پردازیم. تغییر حجم محلول و تغییر زیرلایه، پارامترهای دیگری هستند که به ترتیب در بخش ۴-۴ به مطالعه‌ی آن‌ها پرداخته‌ایم.

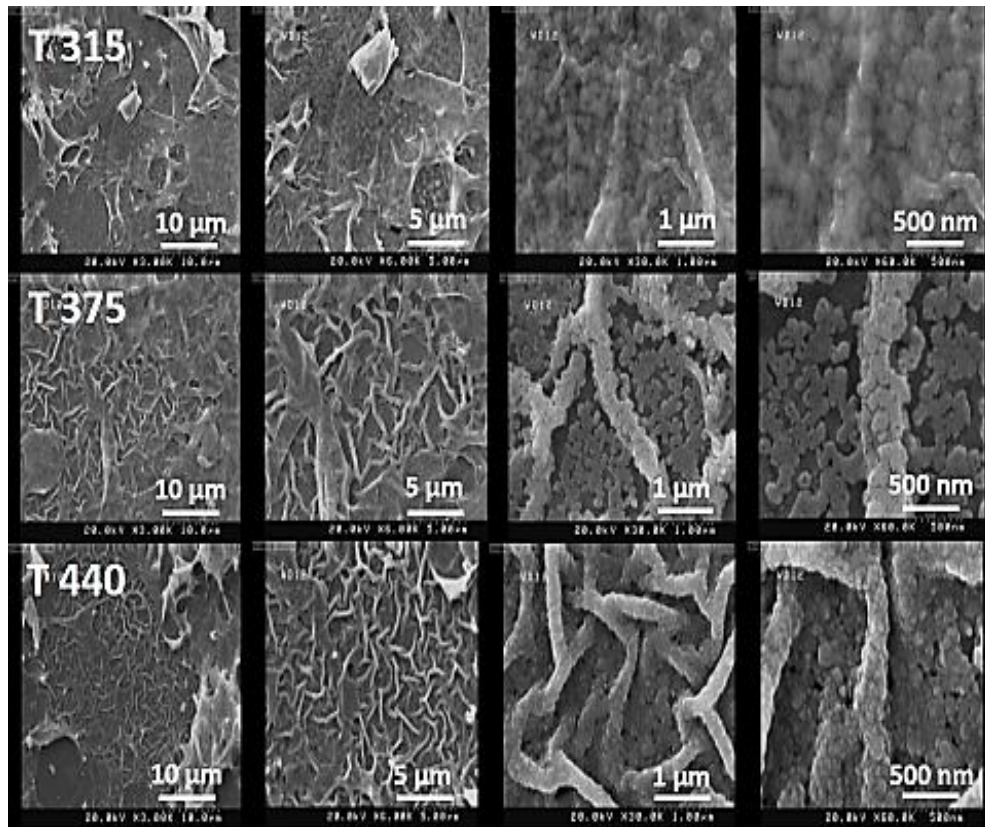
۲-۴ بررسی اثر دمای زیرلایه بر خواص فیزیکی نانوساختارهای اکسید مس (CuO)

در این بخش به مطالعه خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید مس تهیه شده در دماهای متفاوت ۳۱۵، ۳۷۵ و ۴۴۰ °C می‌پردازیم که با افشاندن ۵۰ ml محلول اولیه استات مس با آهنگ ۳ ml/min بر روی زیرلایه شیشه رونشانی شده‌اند. نمونه‌های تهیه شده با توجه به دمای لایه نشانی به ترتیب T۳۱۵، T۳۷۵ و T۴۴۰ نامگذاری شدند.

۱-۲-۴ مورفولوژی سطح

شکل ۱-۴ تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه‌ها را در مقیاس‌های ۱۰، ۵ و ۱ میکرون و ۵۰۰ nm نشان می‌دهد. تصویر نمونه T۳۱۵ نشان دهنده سطحی نسبتاً یکنواخت همراه با منافذی در مقیاس نانو و میکرون در سطح لایه است در حالیکه نمونه T۳۷۵ دارای سطحی ناهموار همراه با رشته‌هایی با قطری حدود ۳۶۰ nm است که خود با دانه‌هایی به ابعاد حدود ۱۰۰ nm پوشیده شده‌اند. نمونه T۴۴۰ سطوحی متخلخل داشته و همراه با رشته‌هایی زنجیر مانند با قطر تقریبی ۲۰۰ nm می‌باشد که با دانه‌بندی‌هایی به ابعاد ۵۰ nm پوشیده شده‌اند.

همانطور که از تصاویر پیداست نمونه T_{440} دارای بیشترین تخلخل سطحی همراه با بیشترین رشته‌های در هم تنیده و با کمترین قطر دانه بندی است.

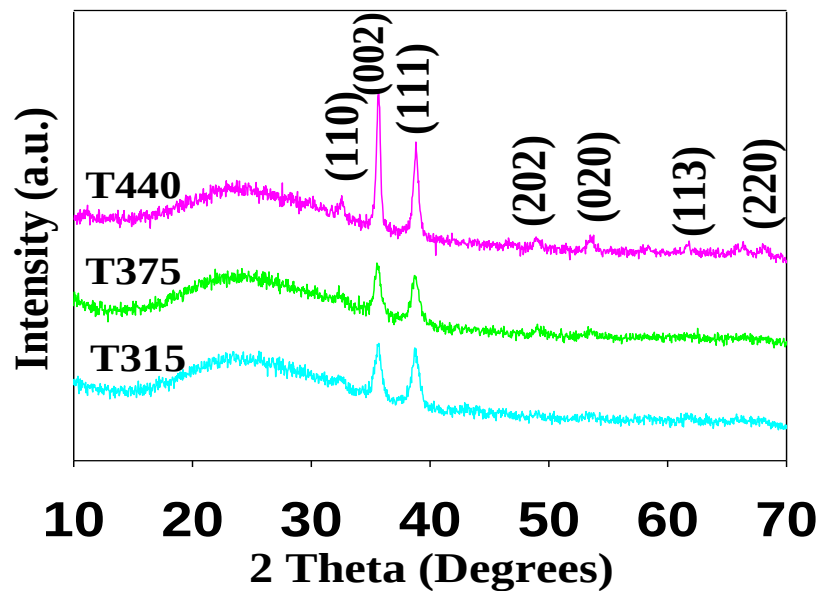


شکل ۴-۱: تصاویر FESEM مربوط به لایه‌های تهیه شده در دماهای ۳۱۵، ۳۷۵ و 440°C

۴-۲-۲ خواص ساختاری لایه‌ها

طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در شکل ۴-۲ نشان داده شده اند. نمودار پراش در نمونه‌های T_{315} و T_{375} حاکی از تشکیل ساختار بس بلوری با ساختار مونوکلینیک در راستای صفحات ترجیحی (۰۰۲) و (۱۱۱)، باشدت‌های قابل مقایسه با یکدیگر واقع در زوایای $35/56^{\circ}$ و $38/74^{\circ}$ می باشند. نمونه T_{440} نیز دارای ساختاری مشابه بوده با این تفاوت که میزان رشد در راستای بلوری (۰۰۲) بیشتری از دو نمونه دیگر است. این نمونه همچنین دارای قله‌های ضعیف دیگری از جمله در راستاهای (۱۱۰) در زاویه $32/56^{\circ}$ و (۰۲۰) در زاویه $53/85^{\circ}$ می باشد که در نمونه‌های دیگر

مشاهده نشده است. این نتایج نشانگر آن است که با بالا رفتن دمای زیرلایه، بلورینگی لایه‌ی رشد داده شده رو به بهبود گذارده است.



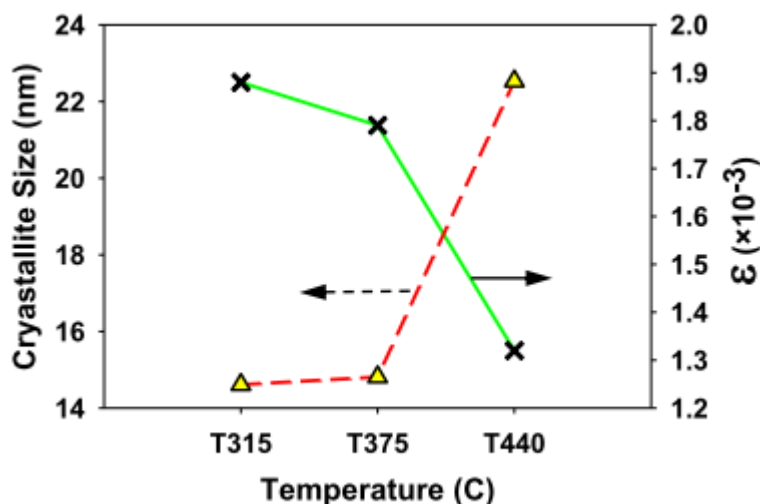
شکل ۴-۲: طیف XRD نانوساختارهای اکسید مس رشد یافته در دماهای زیر لایه‌ای متفاوت ۳۱۵، ۳۷۵ و ۴۴۰°C

جهت بررسی دقیق‌تر خواص ساختاری سطوح لایه‌ها، به محاسبه‌ی اندازه بلورک‌ها (D)، چگالی در رفتگی‌ها (δ) و کرنش‌های بلوری (ϵ) وابسته به زاویه پراش صفحه ترجیحی (002) با استفاده از معادلات (۲-۱) الی (۲-۳) پرداخته‌ایم.

جدول ۴-۱: مشخصات ساختاری محاسبه شده برای صفحه بلوری (002)

نمونه	β (rad)	D (nm)	$\delta (\times 10^{-2} \text{ nm}^{-2})$	$\epsilon (\times 10^{-3})$
T315	۰/۰۱۰۵	۱۴/۶۱	۰/۴۶۹	۱/۸۸
T375	۰/۰۱۰۳	۱۴/۸۱	۰/۴۵۶	۱/۷۹
T440	۰/۰۰۶۸	۲۲/۵۳	۰/۱۹۷	۱/۳۲

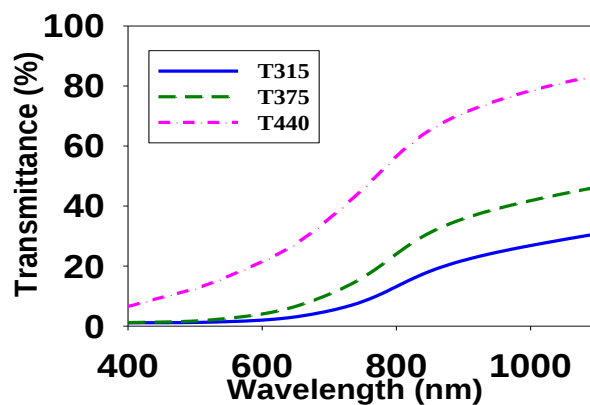
در شکل ۳-۴ تغییرات اندازه بلورک‌ها و میکرو کرنش‌ها باتوجه به دمای زیرلایه نشان داده شده است. با توجه به نتایج حاصل از این نمودار می‌توان دریافت که با افزایش دمای زیرلایه، اندازه بلورک‌ها افزایش یافته است. چنانچه پیداست این روند در مورد ناراستی‌های بلوری (میکرو کرنش‌ها) به صورت عکس رخ داده است. این نتایج نشانگر آن است که نمونه T_{440} در مقایسه با دو نمونه‌ی دیگر از کمترین مقدار کرنش و نیز چگالی در رفتگی بلوری برخوردار است.



شکل ۳-۴: نمودار تغییرات اندازه بلورک‌ها و میکرو کرنش‌ها بر حسب تغییر دمای زیرلایه

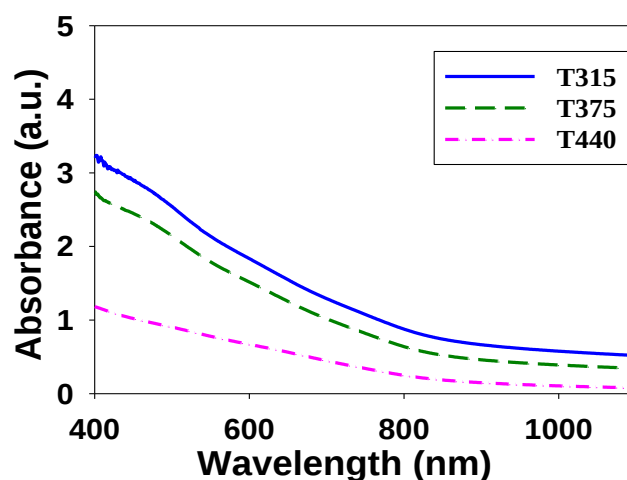
۳-۲-۴ خواص اپتیکی نمونه‌ها

شکل ۴-۴ طیف عبور اپتیکی و نمونه‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار ملاحظه می‌شود که در ناحیه مرئی ($400-700\text{nm}$) نمونه T_{315} از کمترین عبور و نمونه T_{440} از بیشترین میزان عبور برخوردار می‌باشد. این تغییرات می‌تواند با بزرگی ابعاد بلورک‌ها، تراکم ناراستی‌های بلوری در نمونه، که در میزان پراکندگی نور مؤثرند و هم چنین ضخامت لایه‌ها در ارتباط باشد.



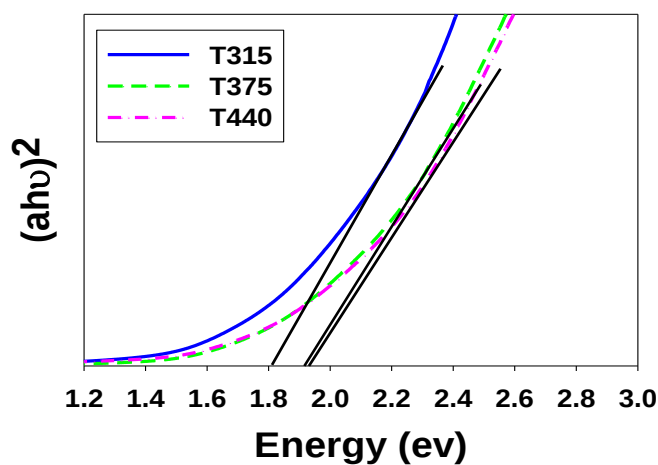
شکل ۴-۴: طیف عبور اپتیکی لایه‌های نازک اکسید مس (CuO) تهیه شده در دماهای متفاوت زیرلایه

نمودار مقادیر جذب به دست آمده برای نمونه‌های تهیه شده در دماهای مختلف زیرلایه در شکل ۴-۵ نمایش داده شده است. مشاهده می‌شود نمونه T315 نسبت به سایر نمونه‌ها در گستره‌ی نور مرئی (۴۰۰-۷۰۰ nm) دارای جذب بالاتری بوده و نمونه T440 دارای جذب پایین تری است. این تفاوت در جذب نمونه‌ها می‌تواند به میزان تخلخل سطحی نمونه‌ها که در تصاویر FESEM آن‌ها ظاهر گردیده و هم چنین جذب حامل‌های آزاد (بخش ۴-۲-۴) و نیز بزرگی گاف نواری مربوط باشد. افزایش مقدار جذب نمونه‌ها در محدوده‌ی نور مرئی نشان دهنده‌ی جذب فوتون‌ها در این گستره‌ی طول موجی و مناسب بودن این لایه‌ها برای استفاده در لایه‌های جاذب نور مرئی می‌باشد.



شکل ۴-۵: طیف جذب لایه‌های نازک اکسید مس مورد مطالعه

بنابر گزارشات منتشر شده، لایه‌های نازک اکسید مس (CuO) به عنوان یک نیم‌رسانای با گذار مجاز مستقیم بین نواری عمل می‌کند [۱۵]. بنابراین جهت تعیین گاف نواری اپتیکی نمونه‌ها با ترسیم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ را برحسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) و از طریق برون‌یابی داده‌ها در گستره خطی در ناحیه انرژی بالا با محور افقی ($\alpha=0$)، می‌توان بزرگی گاف نواری مستقیم اپتیکی نمونه را تعیین نمود. شکل ۴-۶ نمودار حاصل از انجام این عملیات جهت تعیین گاف نواری اپتیکی را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۶: نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ را برحسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) جهت تعیین گاف نواری

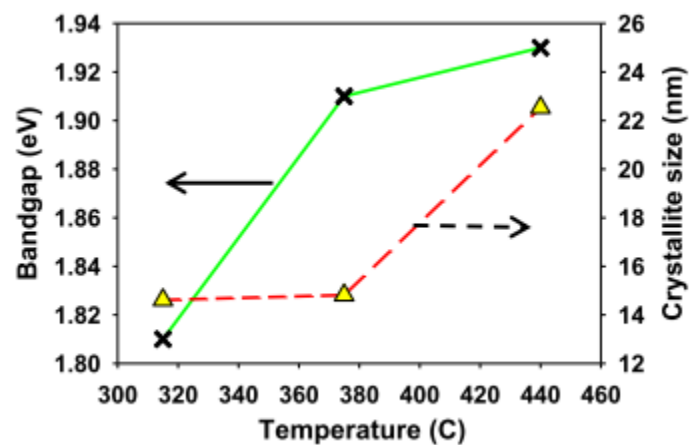
اپتیکی در نمونه‌های رشد یافته در دماهای زیرلایه‌ای متفاوت

در جدول ۴-۲ مقادیر گاف نواری اپتیکی (E_g) به دست آمده برای لایه‌ها و شکل ۴-۷ نحوه تغییرات آن ارائه شده است. همان گونه که مشاهده نمونه T۴۴۰ دارای بزرگترین گاف نواری اپتیکی بوده و روند کاهشی گاف نواری تا نمونه T۳۱۵ ادامه یافته است.

جدول ۴-۲: مقادیر گاف نواری به دست آمده برای نمونه‌های مختلف

نمونه	T۳۱۵	T۳۷۵	T۴۴۰
E_g (eV)	۱/۸۱	۱/۹۰	۱/۹۳

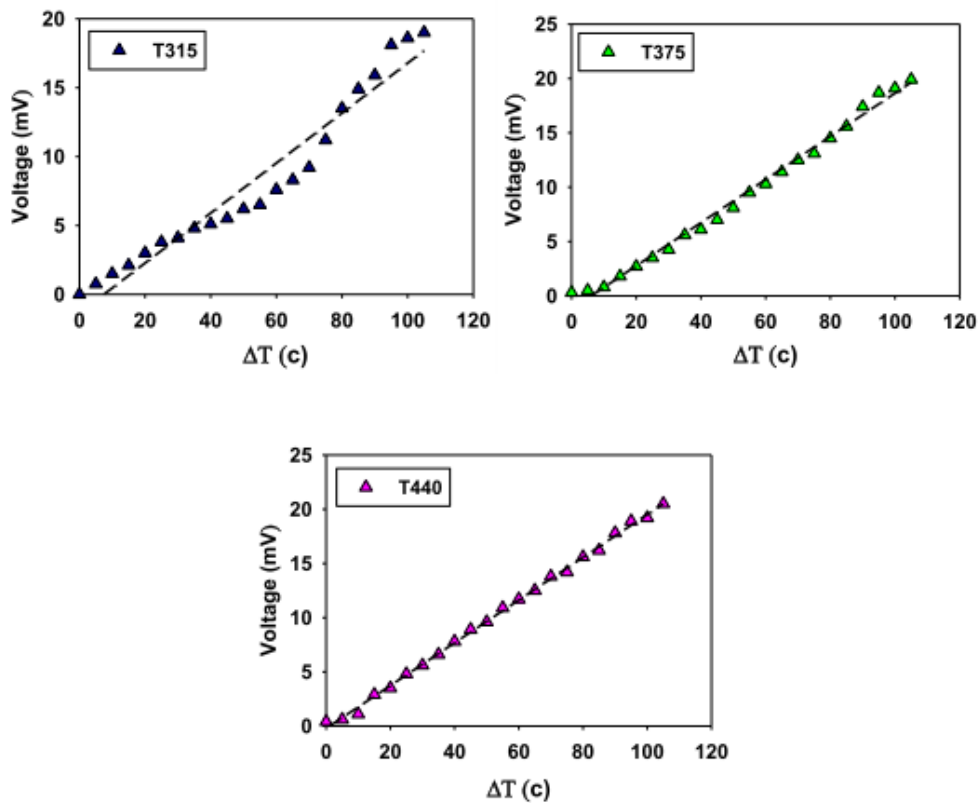
در شکل ۷-۴ نمودار تغییرات مربوط به گاف نواری به همراه تغییرات ابعاد بلورک‌ها برای هر کدام از نمونه‌ها نشان داده شده است. این نتایج حاکی از آن است که نمونه با بزرگترین ابعاد بلورک (نمونه T۴۴۰) دارای بزرگترین گاف نواری (۱/۹۳ eV) و نمونه با کوچکترین ابعاد بلورک (نمونه T۳۱۵) دارای کوچکترین گاف نواری (۱/۸۱ eV) می‌باشد. این تغییرات می‌تواند با توجه به تراکم ناراستی‌های بلوری (شامل دررفتگی‌ها و کرنش‌ها عمدتاً ناشی از وجود تهی‌جای‌های اتم‌های مس در شبکه) که در جدول ۴-۱ ارایه گردیده است و منجر به تشکیل دنباله نواری وابسته به ترازهای شبه-پذیرنده در نزدیکی لبه نواری ماده باشد.



شکل ۷-۴: نمودار تغییرات گاف نواری و اندازه بلورک مربوط به لایه‌های نازک CuO

۴-۲-۴ خواص ترموالکتریکی و الکتریکی نمونه‌ها

به منظور تعیین نوع حامل‌های بار (نوع n یا p) و هم‌چنین ضریب سیبک (S) نمونه‌های مورد بررسی از خاصیت ترموالکتریک موسوم به اثر سیبک (ایجاد اختلاف پتانسیل در اثر گرادیان دمایی بین دو پایانه) استفاده گردید. شکل ۴-۸ نتایج حاصل از اندازه‌گیری ولتاژ ایجاد شده در اثر تغییرات دمای اعمالی را در نمونه‌ها نشان می‌دهد. علامت ولتاژهای به وجود آمده در اثر تغییرات دما مؤید این موضوع می‌باشد که هر سه نمونه، نیمرسانای نوع p می‌باشند.



شکل ۴-۸: نمودار تغییرات ولتاژ بر حسب دما وابسته به آزمایش سیبک برای نمونه‌های مورد مطالعه

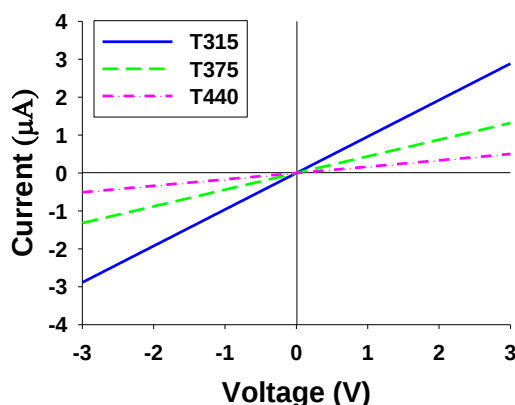
مقادیر محاسبه شده برای ضریب سیبک در جدول ۴-۳ ارائه شده است.

جدول ۴-۳: مقادیر محاسبه شده برای ضریب سیبک در نمونه‌های مورد مطالعه

نمونه	T315	T375	T440
$S = \Delta V / \Delta T$	۰/۱۴۳	۰/۳۱۰	۰/۳۴۴

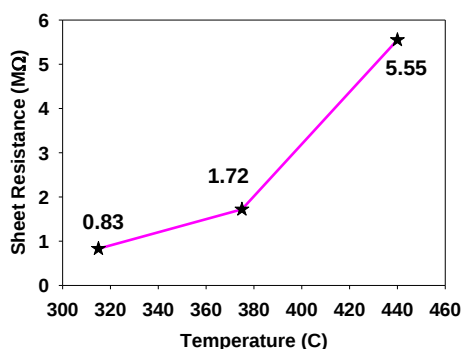
شکل ۴-۹ نتایج حاصل از اندازه‌گیری مشخصه‌ی جریان بر حسب ولتاژ ($I-V$) را در یک سامانه‌ی دو الکترودی در یک نمونه‌ی مربعی شکل با ابعاد $1 \times 1 \text{ cm}^2$ نشان می‌دهد. نتایج حاکی از رفتار خطی و متقارن بین اتصال رسانای نقره و لایه‌نازک اکسید مس در اثر اعمال ولتاژ منبع می‌باشد. با افزایش دمای زیرلایه شاهد کاهش جریان عبوری از لایه‌ها نسبت به ولتاژهای یکسان در نمونه‌های تهیه شده

در دماهای مختلف هستیم. با توجه به این موضوع که عامل رسانش در لایه‌های اکسید مس، حفره‌های وابسته به تهی جای‌های اتم مس می‌باشد، ممکن است افزایش دما سبب جای گیری بیشتر اتم‌های مس در ساختار بلوری اکسید مس شده باشد. از این رو شاهد کاهش رسانندگی الکتریکی هستیم.



شکل ۹-۴: نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ لایه‌های اکسید مس مورد مطالعه

می‌توان با استفاده از معکوس شیب مشخصه جریان-ولتاژ مقاومت ورقه‌ای نمونه‌ها را محاسبه نمود. نتایج محاسبه مقاومت ورقه‌ای نمونه‌ها در شکل ۱۰-۴ ارائه شده است.

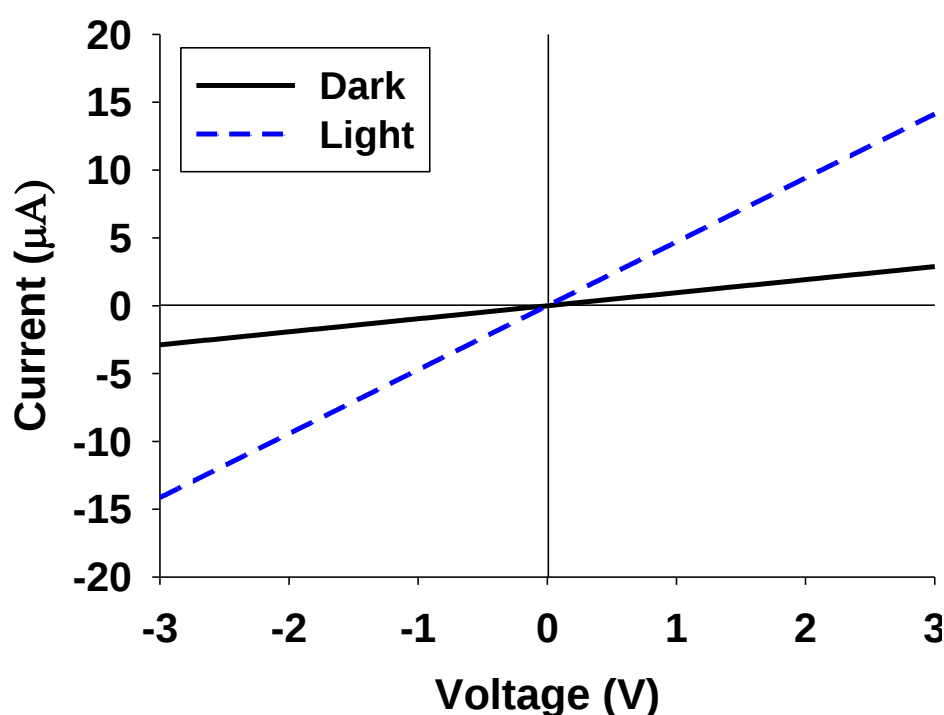


شکل ۱۰-۴: نمودار تغییرات مقاومت ورقه‌ای بر حسب دمای زیرلایه

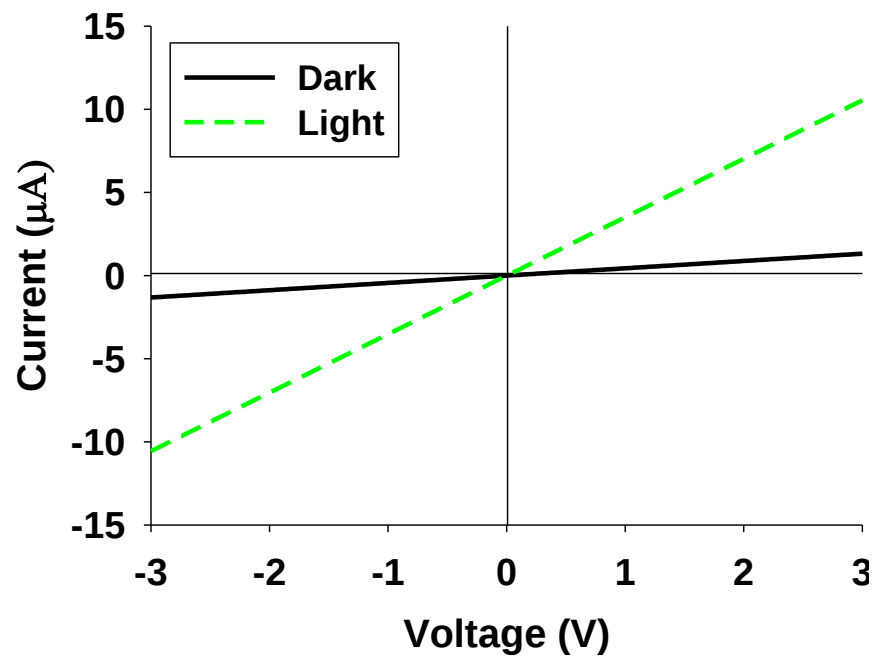
در حالت کلی نتایج حاصل از تحلیل اندازه‌گیری مقاومت ورقه‌ای نمونه‌ها حاکی از افزایش مقاومت ورقه‌ای (R_{sh}) نمونه‌ها با افزایش دمای زیرلایه تا دمای 440°C است. افزایش مقاومت ورقه‌ای و هم چنین کاهش جریان عبوری لایه‌ها بر اثر اعمال ولتاژ به خوبی با رفتار اپتیکی لایه‌ها مطابقت دارد.

۴-۲-۵ خواص فوتورسانایی

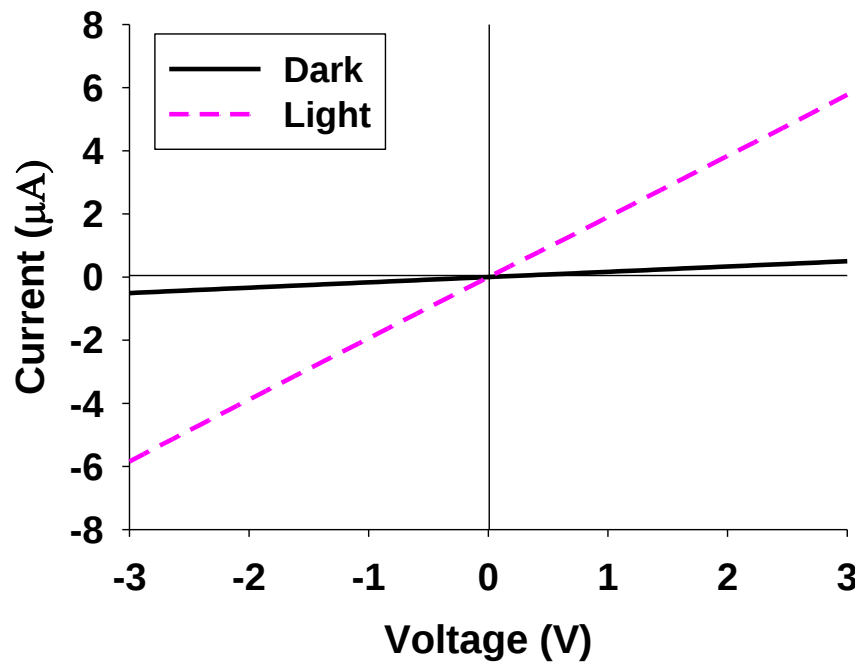
شکل‌های ۴-۱۱، ۴-۱۲ و ۴-۱۳ نمودار تغییرات جریان-ولتاژ این نمونه‌ها را تحت تابش برای لامپ هالوژن با ولتاژ اعمالی ۳۷ نشان می‌دهند. چنانچه پیداست هر سه نمونه نسبت به تابش نور واکنش نشان داده و پس از تابش، جریان الکتریکی بیشتری از نمونه‌ها عبور کرده است. این موضوع با توجه به تولید زوج الکترون-حفره‌های تشکیل شده در لایه‌ها بر اثر تابش فوتون‌های نوری در شرایط $h\nu \geq E_g$ امری قابل انتظار است. به منظور مطالعه دقیق‌تر در این مورد که کدام یک از نمونه‌ها از بیشترین حساسیت نوری برخوردار است مقادیر جریان الکتریکی عبوری از نمونه‌ها به ازای ولتاژ اعمالی ۳۷ را در شکل ۴-۱۴ نشان داده ایم.



شکل ۴-۱۱ نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای نمونه T۳۱۵

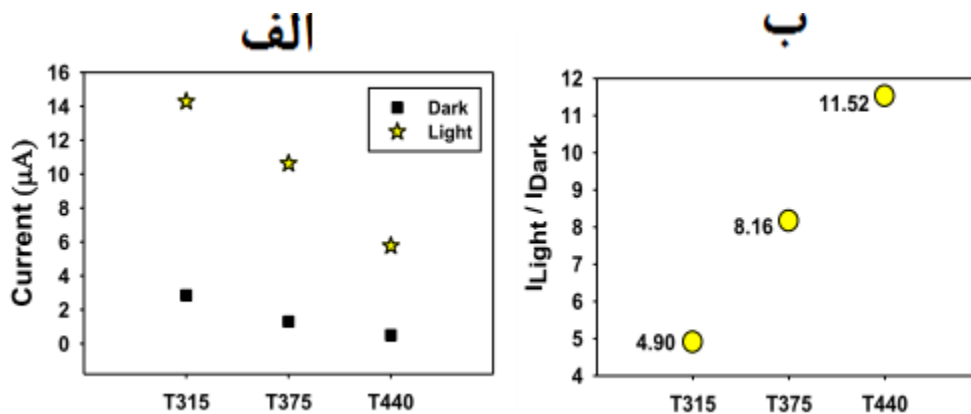


شکل ۱۲-۴ نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای نمونه T۳۷۵



شکل ۱۳-۴ نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای نمونه T۴۴۰

همانطور که پیداست نمونه T_{440} از بیشترین تغییرات نسبی جریان الکتریکی در شرایط نورتابی به تاریکی ($I_{\text{Light}}/I_{\text{Dark}}=11/52$) و نمونه T_{315} از کمترین مقدار ($4/90$) برخوردار است. این تغییرات می تواند ناشی از تاثیر عوامل مختلف از جمله میزان تخلخل سطح، میزان جذب اپتیکی و بزرگی اندازه بلورک های ایجاد شده در لایه مورد مطالعه باشد.



شکل ۴-۱۴: (الف) جریان الکتریکی عبوری در نمونه های مورد مطالعه و (ب) مقدار محاسبه شده

برای نسبت تغییرات جریان الکتریکی پس از نورتابی به جریان الکتریکی در تاریکی

۳-۴ بررسی اثر غلظت محلول اولیه بر روی خواص فیزیکی لایه های نانوساختار

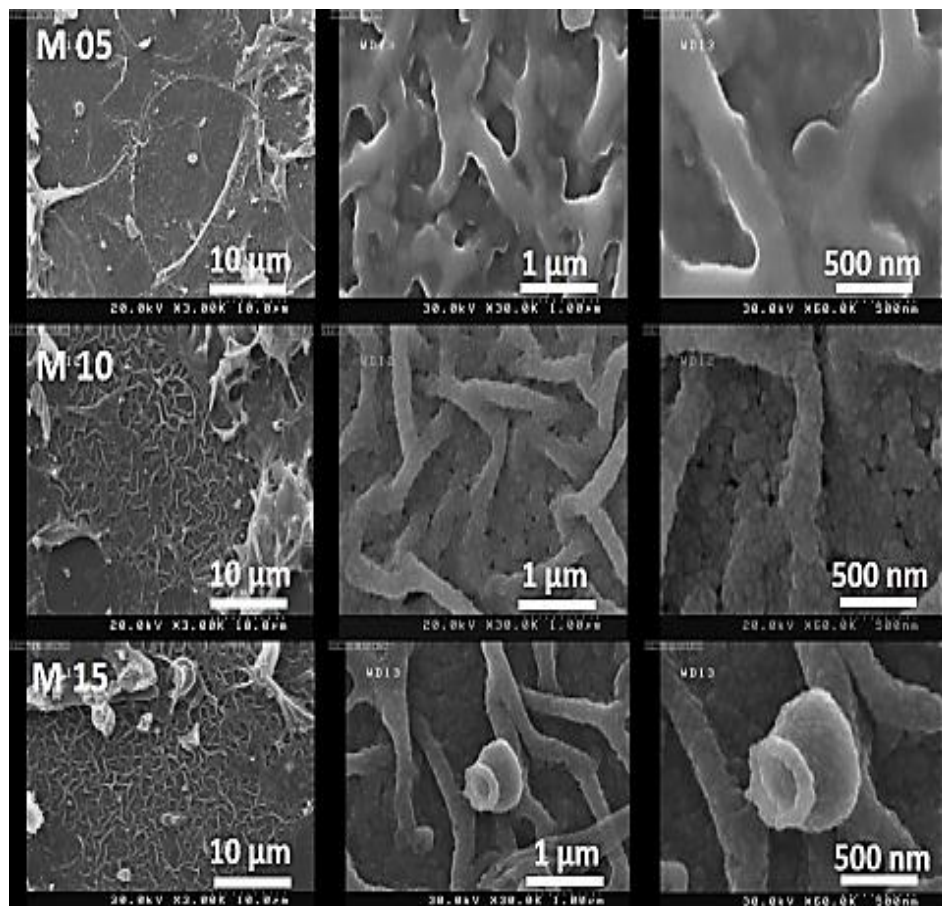
اکسید مس (CuO)

در این بخش به مطالعه خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید مس تهیه شده با غلظت های مختلف محلول اولیه می پردازیم. نمونه های مورد نظر با افشاندن ۵۰ ml محلول با غلظت های ۰/۰۵، ۰/۱۰ و ۰/۱۵ M استات مس در دمای 440°C بر روی زیر لایه شیشه تهیه شدند. لایه های تهیه شده با توجه به غلظت محلول پیش ماده به ترتیب $M_{0.5}$ ، $M_{1.0}$ و $M_{1.5}$ نامگذاری شدند.

۱-۳-۴ مورفولوژی سطح لایه ها

شکل ۴-۱۵ تصاویر FESEM مربوط به نمونه ها را در مقیاس های ۵۰۰ nm، ۱ و ۱۰ میکرون نشان می دهد. تصویر نمونه $M_{0.5}$ نشان دهنده ی سطحی غیر هموار همراه با تخلخل پایین می باشد

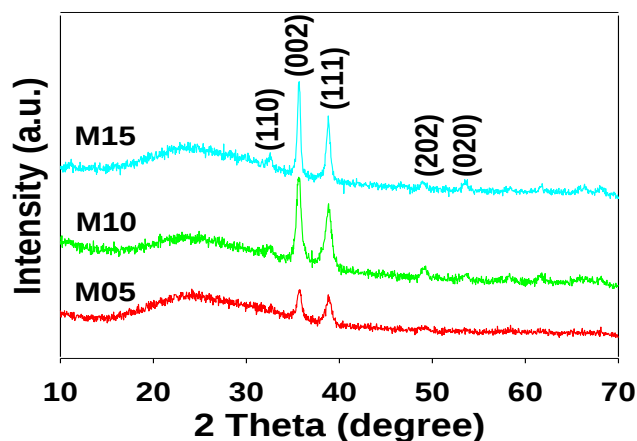
که از میزان حفره‌های کمتری برخوردار است. نمونه M10 دارای سطحی متخلخل بوده و با رشته‌هایی زنجیر مانند به قطر ۲۰۰ nm پوشیده شده است. در نمونه M15 سطح با رشته‌هایی با قطر کوچکتر نسبت به M10 پوشیده شده است. در نمونه M15 علاوه بر ساختارهای تشکیل دهنده سطح، شاهد شکل‌گیری ذراتی گل مانند با قطر تقریبی ۵۰۰ nm و کوچکتر هستیم.



شکل ۴-۱۵: تصاویر FESEM لایه‌های نازک اکسید مس برای نمونه‌های تهیه شده با غلظت‌های مختلف

۴-۳-۲ خواص ساختاری لایه‌ها

طیف XRD نمونه‌ها در شکل ۴-۱۶ نشان داده شده است. الگوی پراش در این نمونه‌ها حاکی از ساختارهای بس بلوری با ساختار مونوکلینیک و صفحات ترجیحی (۰۰۲) و (۱۱۱)، با شدت‌های قابل مقایسه با یکدیگر، به ترتیب واقع در زوایای $35/56^\circ$ و $38/74^\circ$ است.



شکل ۴-۱۶: طیف XRD لایه‌های اکسید مس مورد مطالعه

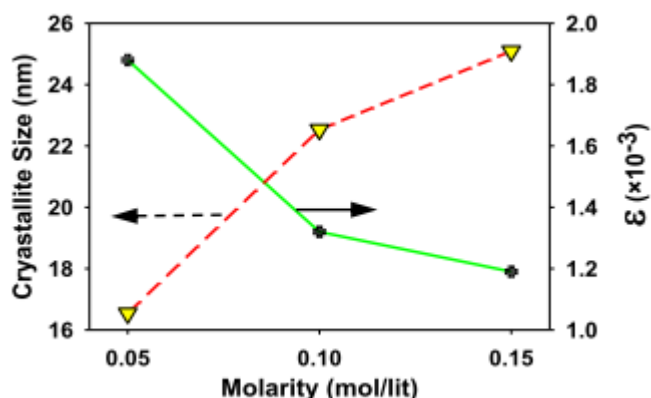
برای بررسی دقیق‌تر خواص ساختاری از مقدار وابسته به اندازه بلورک‌ها بلورک (D)، چگالی در رفتگی‌ها (δ) و کرنش‌های بلوری (ϵ) وابسته به زاویه پراش صفحه ترجیحی (002) استفاده کرده‌ایم. نتایج حاصل از محاسبات در جدول ۴-۴ برای صفحه بلوری (002) ارائه شده است.

جدول ۴-۴: مشخصات ساختاری محاسبه شده برای صفحه بلوری (002)

نمونه	β (rad)	D (nm)	$\delta (\times 10^{-2} \text{ nm}^{-2})$	$\epsilon (\times 10^{-3})$
M۰۵	۰/۰۰۹۲	۱۶/۵۴	۰/۳۶۶	۱/۸۸
M۱۰	۰/۰۰۶۸	۲۲/۵۳	۰/۱۹۷	۱/۳۲
M۱۵	۰/۰۰۶۰	۲۵/۰۹	۰/۱۵۹	۱/۱۹

چنانچه در شکل ۴-۱۷ نشان داده شده است، می‌توان دریافت که اندازه بلورک‌ها با افزایش غلظت محلول پیش ماده، افزایش یافته است. این روند در مورد ناراستی‌های بلوری (میزان کرنش و در رفتگی‌های بلوری) به طور معکوس صورت گرفته است. این روند تغییرات با میزان پهن شدگی و نیز ارتفاع نسبی قله‌های پراش در نمونه‌ها سازگار است. چنانچه نتایج نشان می‌دهند، نمونه M۱۵ دارای

بزرگترین اندازه بلورک و کمترین میزان کرنش و نیز در رفتگی بلوری برخوردار است.



شکل ۴-۱۷: نمودار تغییرات اندازه بلورک و میکروکرنش بر حسب تغییرات غلظت محلول اولیه

۳-۳-۴ خواص اپتیکی لایه‌ها

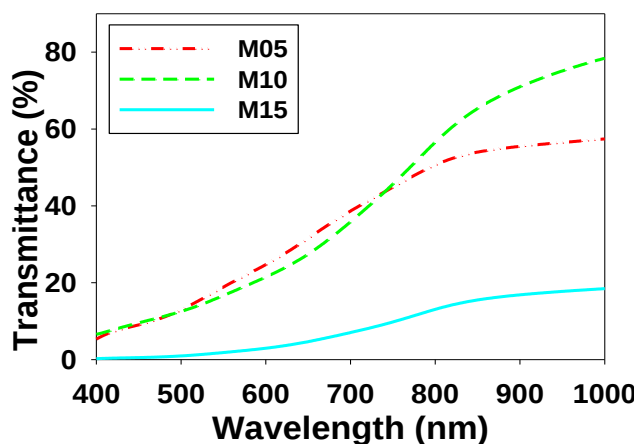
شکل ۴-۱۸ طیف عبور اپتیکی لایه‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. با توجه به این طیف‌ها

ملاحظه می‌شود که با افزایش غلظت محلول پیش ماده شاهد کاهش درصد نور عبوری از لایه‌ها

هستیم به طوری که نمونه‌ی M۰۵ دارای بالاترین میزان عبور و نمونه‌ی M۱۵ دارای کمترین میزان

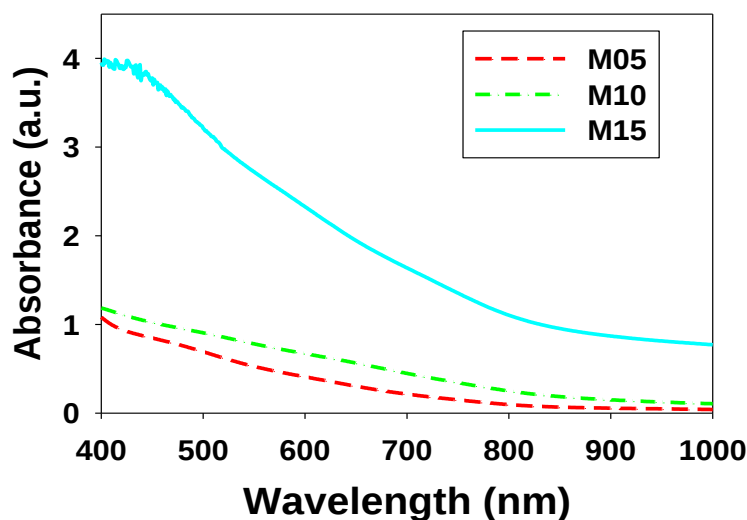
عبور می‌باشد. مشاهده می‌شود که در صد عبور نمونه‌های M۰۵ و M۱۰ به یکدیگر نزدیک بوده و در

محدوده‌ی نور مرئی (۴۰۰-۷۰۰ nm) تقریباً با یکدیگر برابرند.



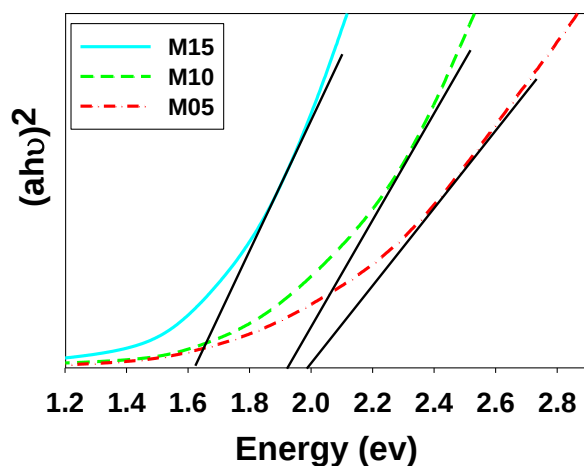
شکل ۴-۱۸: طیف عبور اپتیکی لایه‌های نازک اکسید مس (CuO)

نمودار تغییرات جذب لایه‌ها در شکل ۴-۱۹ ترسیم شده است. ملاحظه می‌شود که نمونه‌ی M۱۵ در مقایسه با دو نمونه‌ی دیگر در تمامی ناحیه‌ی طیفی مطالعه شده، از جذب بیشتری برخوردار بوده و علاوه بر این در نزدیکی لبه جذب از تغییرات سریعتری برخوردار می‌باشد.



شکل ۴-۱۹: نمودار تغییرات جذب مربوط به نمونه‌های مورد بررسی

جهت تعیین گاف نواری اپتیکی نمونه‌ها، با ترسیم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ را برحسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) و از طریق برون‌یابی داده‌ها در گستره خطی در ناحیه انرژی بالا با محور افقی ($\alpha=0$)، بزرگی گاف نواری مستقیم اپتیکی نمونه‌ها مشخص شده است. شکل ۴-۲۰ نمودار حاصل از انجام این عملیات جهت تعیین گاف نواری اپتیکی را نشان می‌دهد. در جدول ۴-۵ مقادیر گاف نواری اپتیکی به دست آمده برای لایه‌ها ارائه شده است. چنانچه مشاهده می‌شود با افزایش غلظت محلول پیش ماده شاهد کاهش گاف نواری اپتیکی نمونه‌ها از $1/98\text{eV}$ برای نمونه M۰۵ به $1/62\text{eV}$ متعلق به نمونه M۱۵ هستیم.

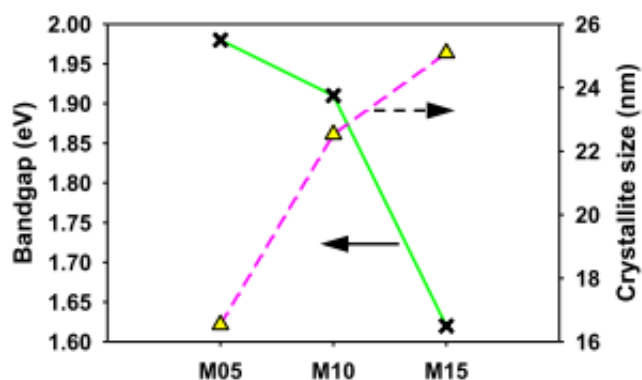


شکل ۴-۲۰: نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ را برحسب انرژی فوتون فرودی $(h\nu)$ جهت تعیین گاف نواری اپتیکی

جدول ۴-۵: مقادیر گاف نواری اپتیکی به دست آمده برای لایه‌ها

نمونه	M۰۵	M۱۰	M۱۵
E_g (eV)	۱/۹۸	۱/۹۱	۱/۶۲

در شکل ۴-۲۱ نمودار تغییرات گاف نواری اپتیکی و اندازه بلورک وابسته به نمونه‌های تهیه شده با غلظت‌های متفاوت محلول پیش ماده ترسیم شده است.



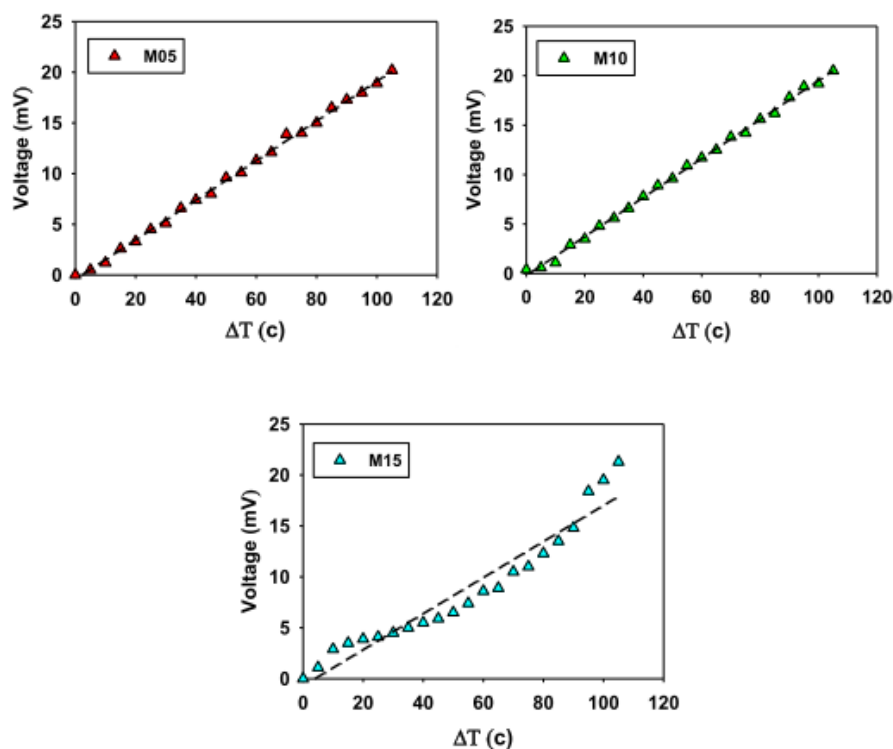
شکل ۴-۲۱ تغییرات گاف نواری و اندازه بلورک وابسته به نمونه‌های مورد مطالعه

مشاهده می‌شود که با روند افزایش اندازه بلورک‌ها، گاف نواری اپتیکی نمونه‌ها کاهش یافته است. این

امر می‌تواند گویای کنترل گاف نواری نمونه‌ها توسط اندازه ذرات، متناظر با اثر محدودیت کوانتومی، باشد.

۴-۳-۴ خواص ترموالکتریکی و الکتریکی لایه‌ها

به منظور تعیین نوع رسانندگی الکتریکی (نوع n یا p) نمونه‌ها از خاصیت ترموالکتریک موسوم به اثر سبک (ایجاد اختلاف پتانسیل در اثر گرادیان دمایی بین دو پایانه) استفاده گردید. شکل ۴-۲۲ نتایج حاصل از اندازه‌گیری ولتاژ ایجاد شده در اثر تغییرات دمای اعمالی در لایه‌های اکسید مس را نشان می‌دهد. علامت ولتاژهای به وجود آمده در اثر تغییرات غلظت نشان دهنده‌ی این موضوع است که هر سه نمونه، نیمرسانای نوع p می‌باشند.



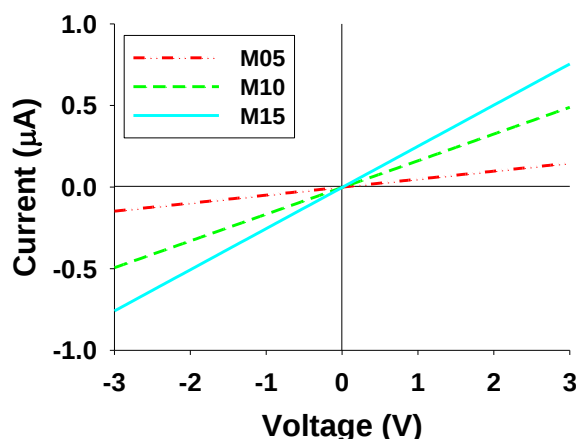
شکل ۴-۲۲: نمودار تغییرات ولتاژ بر حسب دما وابسته به آزمایش سبک در نمونه‌های مورد مطالعه

مقادیر محاسبه شده برای ضریب سبک در جدول ۴-۶ ارائه گردیده است.

جدول ۴-۶: مقادیر ضرایب سبک برای لایه‌های مورد مطالعه

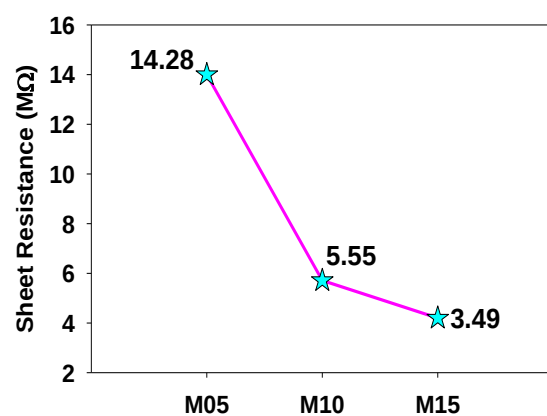
نمونه	M۰.۵	M۱.۰	M۱.۵
$S=\Delta V/\Delta T$	۰/۳۸۸	۰/۳۴۴	۰/۱۵۲

شکل ۴-۲۳ نتایج حاصل از اندازه‌گیری مشخصه‌ی جریان بر حسب ولتاژ (I-V) را در یک سامانه‌ی دو الکترودی در یک نمونه‌ی مربعی شکل با ابعاد ۱cm نشان می‌دهد. نتایج حاکی از رفتار خطی و متقارن لایه‌های نازک اکسید مس در اثر اعمال ولتاژ مستقیم منبع می‌باشد. با افزایش غلظت محلول پیش ماده از M۰.۵ به M۱.۵، شاهدافزایش جریان عبوری از لایه‌ها به ازای ولتاژهای یکسان هستیم.



شکل ۴-۲۳: نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ لایه‌های اکسید مس (CuO)

نتایج حاصل از محاسبه‌ی مقاومت ورقه‌ای نمونه‌ها در شکل ۴-۲۴ ارائه شده است. با توجه به مقادیر اندازه‌گیری شده، شاهد کاهش مقاومت ورقه‌ای نمونه‌ها نسبت به افزایش غلظت محلول اولیه هستیم. این کاهش مقاومت را با توجه به افزایش ابعاد بلورک‌ها و کاهش میزان کرنش لایه‌ها، همچنین تغییر ریخت شناسی سطح لایه، می‌توان به بهبود بلورینگی و تغییر ماهیت سطح وابسته دانست.

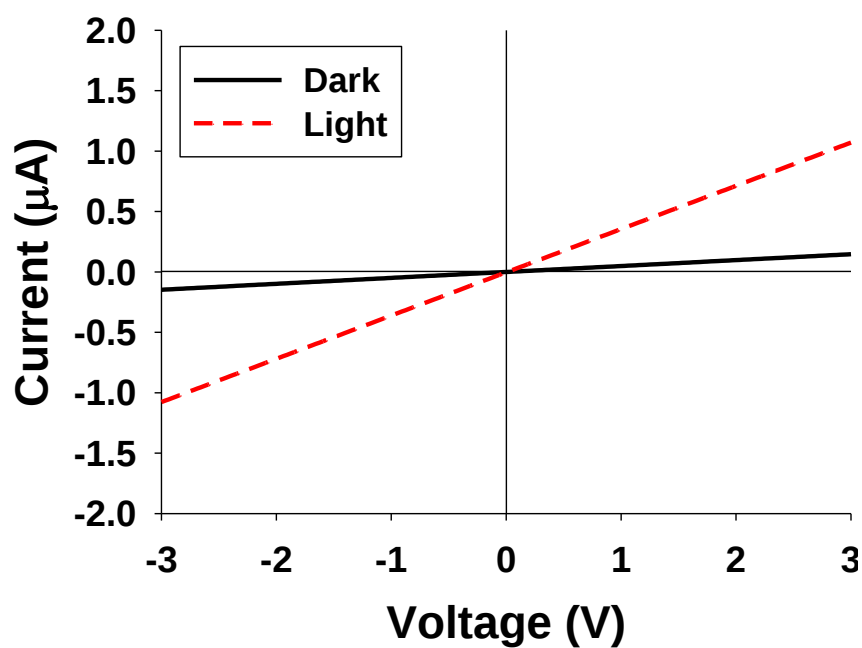


شکل ۴-۲۴ نمودار تغییرات مقاومت ورقه‌ای برای نمونه‌های مورد مطالعه

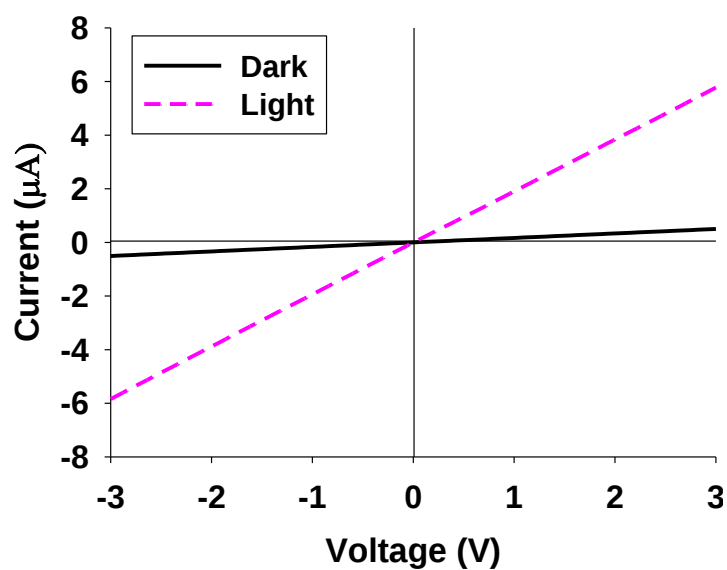
۴-۳-۵ خواص فوتورسانایی

نمودار تغییرات جریان-ولتاژ نمونه‌ها تحت تابش برای لامپ هالوژن با ولتاژ اعمالی ۳۷ در

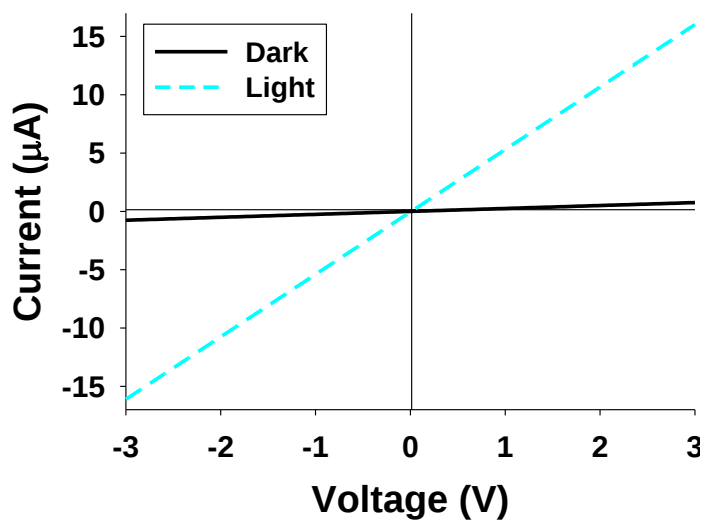
شکل‌های ۴-۲۵، ۴-۲۶ و ۴-۲۷ ترسیم شده‌اند.



شکل ۴-۲۵ نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای نمونه M۰۵



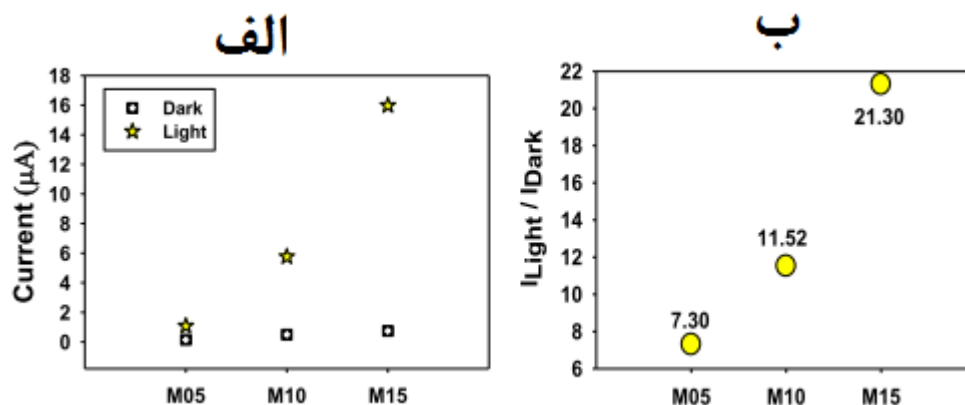
شکل ۴-۲۶ نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای نمونه M۱۰



شکل ۴-۲۷ نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای نمونه M۱۵

چنانچه پیداست هر سه نمونه نسبت به تابش نور واکنش نشان داده و پس از تابش، جریان الکتریکی بیشتری از نمونه ها عبور کرده است. این موضوع با توجه به تولید زوج الکترون-حفره های تشکیل شده در لایه ها بر اثر تابش فوتون های نوری در شرایط $h\nu \geq E_g$ امری قابل انتظار است. همان طور که از شکل ۴-۲۸ پیداست نمونه ی M۱۵ از بیشترین تغییرات جریان بر اثر نورتابی به

جریان در حالت تاریکی و نمونه‌ی M۰۵ از کمترین تغییرات برخوردار است.



شکل ۴-۲۸: (الف) جریان الکتریکی عبوری در نمونه‌های مورد مطالعه و (ب) مقدار محاسبه شده

برای نسبت تغییرات جریان الکتریکی پس از نورتابی به جریان الکتریکی در تاریکی

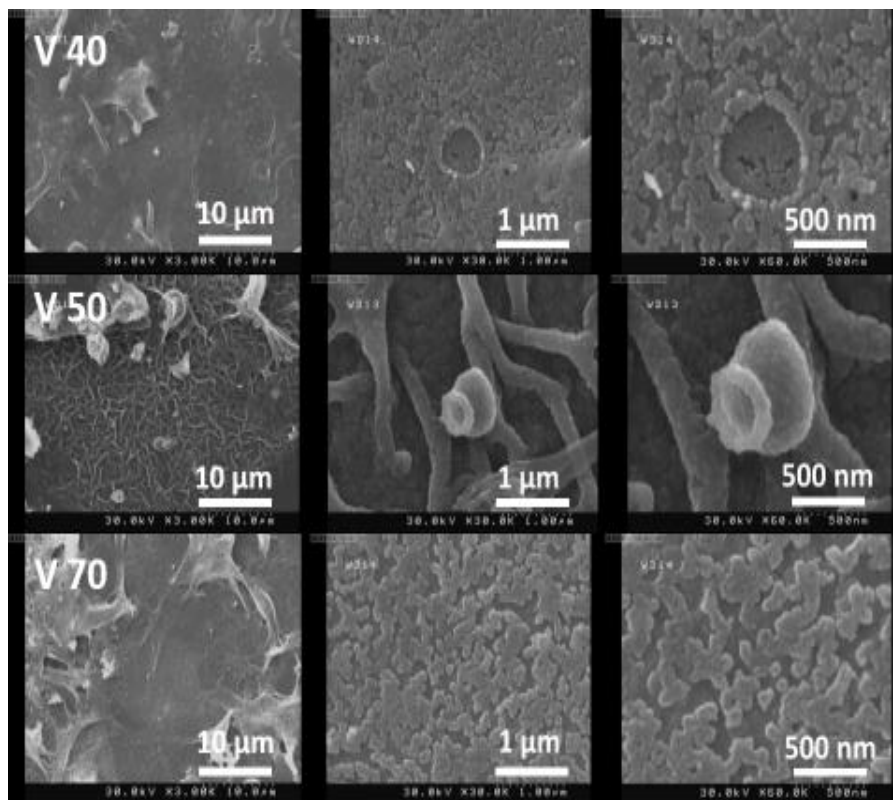
۴-۴ بررسی اثر تغییر حجم محلول بر خواص فیزیکی نانوساختارهای اکسید

مس (CuO) با استفاده از زیرلایه‌ی شیشه

در این بخش به مطالعه‌ی خواص فیزیکی لایه‌های اکسید مس تهیه شده به روش افشانه تجزیه حرارتی می‌پردازیم که با افشاندن محلول استات مس با آهنگ ۳ml/min در حجم‌های مختلف محلول (۴۰، ۵۰ و ۷۰ml) بر روی زیر لایه شیشه در دمای ۴۴۰ °C رسوب گذاری شده اند. نمونه‌های تهیه شده با توجه به حجم محلول اولیه به ترتیب ۷۴۰، ۷۵۰ و ۷۷۰ نام گذاری شدند.

۴-۴-۱ مطالعه مورفولوژی سطح

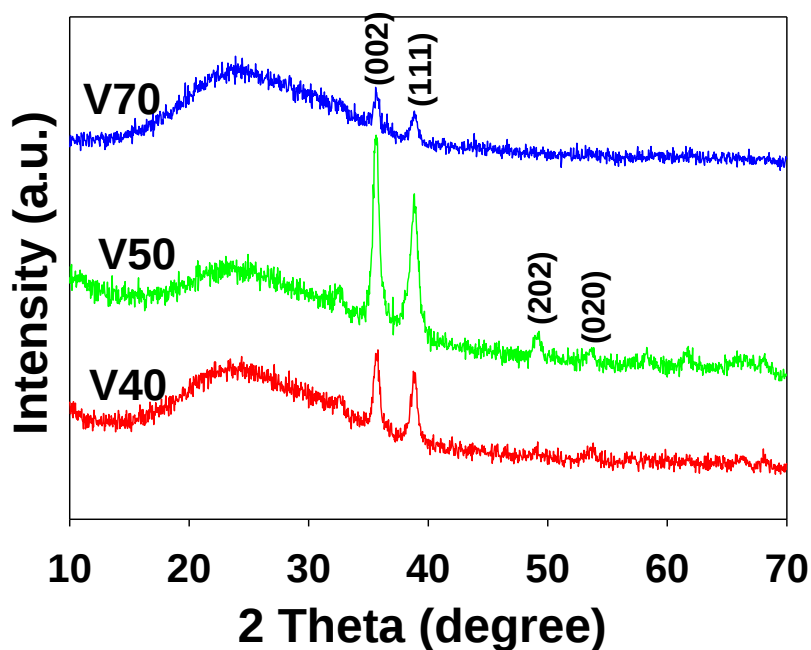
شکل ۴-۲۹ تصاویر FESEM نمونه‌ها را در مقیاس‌های ۵۰۰nm، ۱ و ۱۰ میکرون نشان می‌دهد. نمونه‌های ۷۴۰ و ۷۷۰ دارای سطحی یکنواخت و پوسته‌ای شکل همراه با منافذی در لایه با دانه هایی به ابعاد (به ترتیب) ۵۰ و ۱۰۰ nm می‌باشند. در حالیکه نمونه ۷۵۰ دارای سطحی متخلخل همراه با رشته هایی در هم تنیده و اشکالی گل مانند است که آن را با دو نمونه دیگر متمایز می‌کند.



شکل ۴-۲۹: تصاویر FESEM لایه‌های نازک برای نمونه‌های تهیه شده در حجم‌های مختلف

۴-۲-۴ خواص ساختاری لایه‌ها

طیف XRD نمونه‌ها در شکل ۴-۳۱ نشان داده شده است. نتایج به دست آمده حاکی از ساختارهای بس بلوری با ساختار مونوکلینیک و صفحات ترجیحی (۰۰۲) و (۱۱۱) واقع در زوایای $35/56^\circ$ و $38/74^\circ$ می‌باشد. همانطور که در شکل نشان داده شده است، نمونه $V50$ از قله‌هایی باریکتر و مرتفع‌تر در مقایسه با نمونه‌های $V40$ و $V70$ برخوردار می‌باشد. این نمونه همچنین دارای قله‌های ضعیف دیگری در راستاهای (۲۰۲) در زاویه $48/86^\circ$ و (۰۲۰) در زاویه $53/85^\circ$ می‌باشد. این نتایج نشانگر آن است که این نمونه مناسب‌ترین شرایط بلورینگی را داراست.



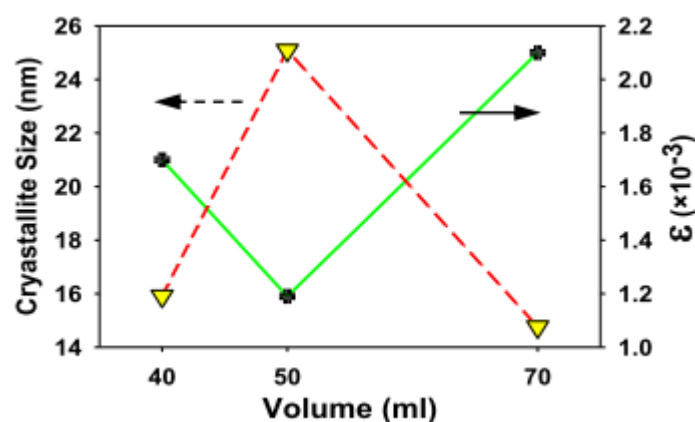
شکل ۴-۳: طیف XRD لایه‌های نازک اکسید مس رشد یافته در حجم‌های ۴۰، ۵۰ و ۷۰ ml

برای بررسی دقیق‌تر خواص ساختاری از مقدار وابسته به اندازه بلورک‌ها (D)، چگالی در رفتگی‌ها (δ) و کرنش‌های بلوری (ϵ) وابسته به زاویه پراش صفحه ترجیحی (002) استفاده کرده‌ایم. نتایج حاصل از محاسبات در جدول ۴-۷ برای صفحه بلوری (002) ارائه شده است.

جدول ۴-۷: مشخصات ساختاری محاسبه شده برای صفحه بلوری (002)

نمونه	β (rad)	D (nm)	δ ($\times 10^{-2} \text{ nm}^{-2}$)	ϵ ($\times 10^{-3}$)
V40	۰/۰۰۹۶	۱۵/۹۱	۰/۳۹۱	۱/۷۰
V50	۰/۰۰۶۰	۲۵/۰۹	۰/۱۵۹	۱/۱۹
V70	۰/۰۱۰۳	۱۴/۷۶	۰/۴۸۵	۲/۱۰

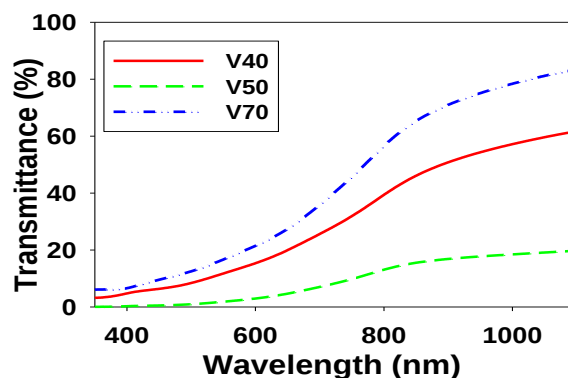
چنانچه در شکل ۳۱-۴ نشان داده شده است، ملاحظه می شود که اندازه بلورک ها با افزایش حجم محلول تا ۵۰ ml افزایش یافته و با بیشتر شدن حجم آن کاهش یافته است. این روند در مورد ناراستی های بلوری (کرنش) به صورت معکوس صورت گرفته است. این روند تغییرات با میزان پهن شدگی و نیز ارتفاع نسبی قله های پراش در نمونه ها سازگار است. چنانچه تحلیل محاسبات نشان می دهد در مقایسه با دیگر نمونه ها، نمونه ی ۷۵۰ از بزرگترین ابعاد بلورکی و کوچکترین مقدار کرنش و نیز در رفتگی بلوری برخوردار است.



شکل ۳۱-۴: نمودار تغییرات اندازه بلورک و میکروکرنش بر حسب تغییرات حجم محلول

۳-۴-۴ خواص اپتیکی لایه ها

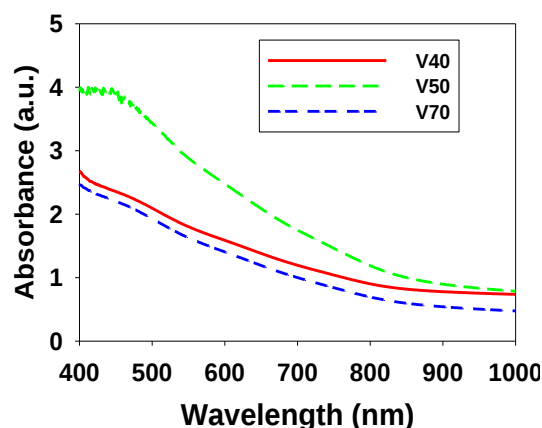
شکل ۳۲-۴ طیف عبور اپتیکی لایه های مورد مطالعه را نشان می دهد.



شکل ۳۲-۴: طیف عبور اپتیکی لایه های اکسید مس مورد نظر

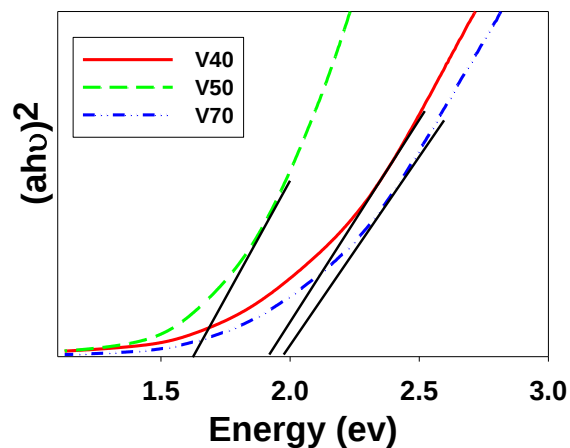
با توجه به طیف‌ها ملاحظه می‌شود که با افزایش حجم محلول برای لایه نشانی شاهد درصد نور عبوری از لایه‌ها هستیم به گونه‌ای که نمونه‌ی ۷۷۰ دارای بالاترین میزان عبور نور و نمونه ۷۵۰ دارای کمترین میزان عبور است. این تغییرات می‌تواند متأثر از میزان فلز-گونی / عایق-گونی (جذب توسط حامل‌های آزاد) نمونه‌ها باشد که در بخش ۴-۴-۴ به آن پرداخته‌ایم.

نمودار مقادیر جذب به دست آمده برای نمونه‌های مورد مطالعه در شکل ۴-۳۳ نمایش داده شده است. مشاهده می‌شود که میزان جذب نمونه‌ی ۷۵۰ دارای بیشترین مقدار بوده و مقادیر وابسته به دو نمونه دیگر دارای مقداری تقریباً یکسان است.



شکل ۴-۳۳: نمودار مقادیر جذب نمونه‌های مورد مطالعه

جهت تعیین گاف نواری اپتیکی نمونه‌ها، با ترسیم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ را برحسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) و از طریق برون‌یابی داده‌ها در گستره خطی در ناحیه انرژی بالا با محور افقی ($\alpha=0$)، بزرگی گاف نواری مستقیم اپتیکی نمونه‌ها مشخص شده است. شکل ۴-۳۴ نمودار حاصل از انجام این عملیات جهت تعیین گاف نواری اپتیکی را نشان می‌دهد. در جدول ۴-۸ مقادیر گاف نواری اپتیکی به دست آمده برای لایه‌ها ارائه شده است. با افزایش حجم محلول تا ۵۰ ml، شاهد کاهش گاف نواری و از آن پس برای نمونه‌ی با حجم ۷۰ ml شاهد افزایش گاف نواری اپتیکی هستیم.

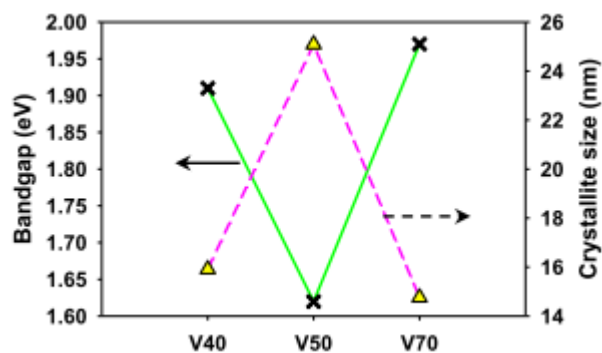


شکل ۴-۳۴ نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ را برحسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) جهت تعیین گاف نواری اپتیکی

جدول ۴-۸ مقادیر گاف نواری اپتیکی به دست آمده برای نمونه‌ها

نمونه	V۴۰	V۵۰	V۷۰
E_g (eV)	۱/۹۱	۱/۶۲	۱/۹۷

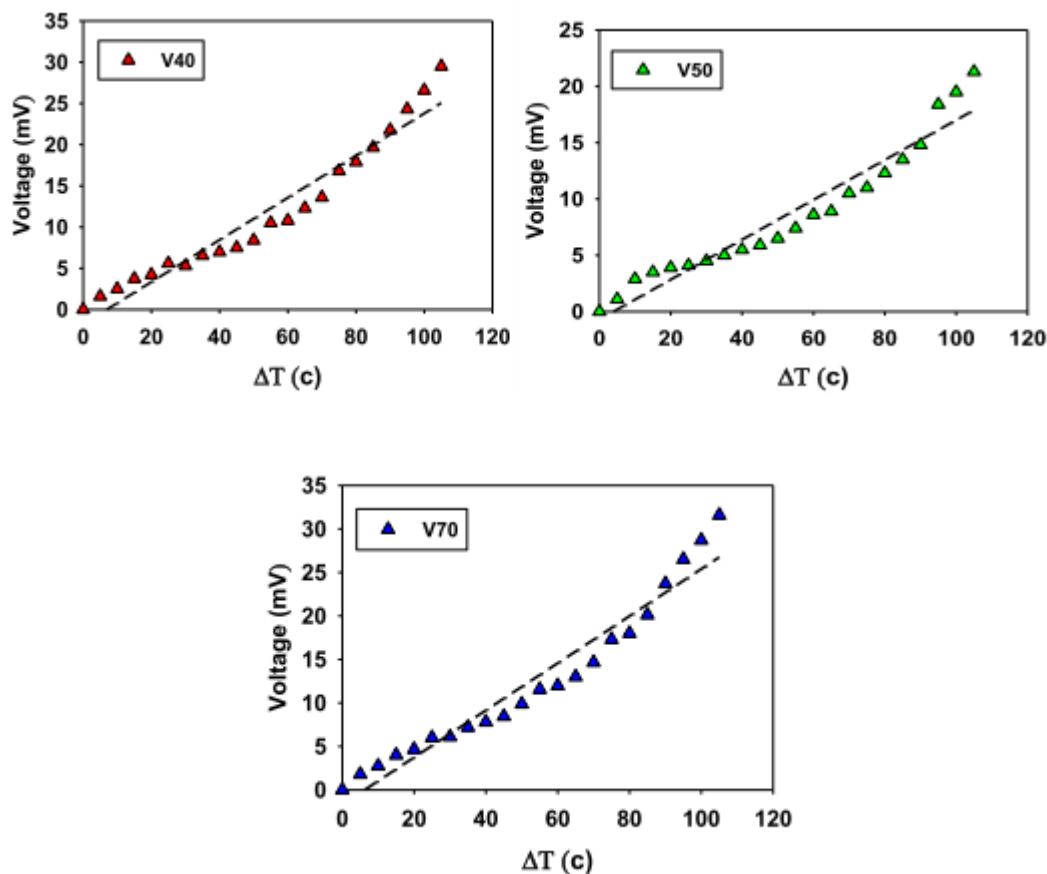
در شکل ۴-۳۵ نمودار تغییرات گاف نواری اپتیکی و اندازه بلورک وابسته به نمونه‌های تهیه شده با حجم‌های مختلف محلول ترسیم شده است. مشاهده می‌شود با روند افزایش و کاهش در ابعاد بلورک‌ها، گاف نواری اپتیکی نمونه‌ها تغییر می‌کند. این امر می‌تواند گویای کنترل گاف نواری نمونه‌ها توسط اندازه ذرات، متناظر با اثر محدودیت کوانتومی، باشد.



شکل ۴-۳۵: نمودار تغییرات گاف نواری و اندازه بلورک وابسته به نمونه‌های مورد مطالعه

۴-۴-۴ خواص ترموالکتریکی و الکتریکی نمونه‌ها

شکل ۴-۳۶ نتایج حاصل از اندازه‌گیری ولتاژ ایجاد شده در اثر تغییرات دمای اعمالی را نشان می‌دهد (آزمایش سیبک). علامت ولتاژهای به وجود آمده در اثر تغییرات دما نشان دهنده‌ی این موضوع است که هر سه نمونه، نیم‌رسانای نوع p می‌باشند.



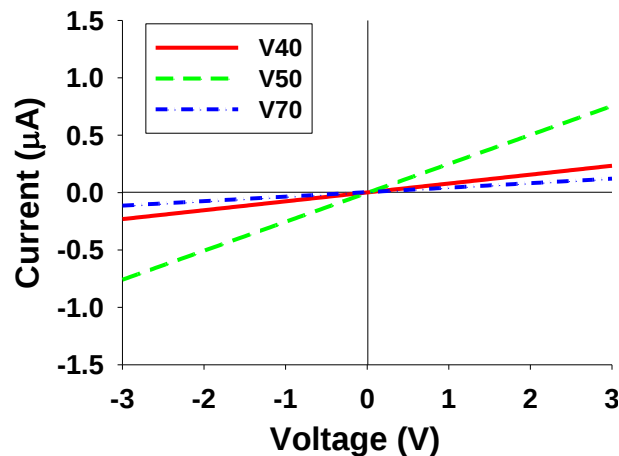
شکل ۴-۳۶: (الف) نمودار تغییرات ولتاژ بر حسب دما وابسته به آزمایش سیبک برای نمونه‌های مورد مطالعه

مقادیر محاسبه شده برای ضریب سیبک در جدول ۴-۹ ارائه گردیده است.

جدول ۴-۹: مقادیر محاسبه شده برای ضرایب سیبک در نمونه‌های مورد نظر

نمونه	V۴۰	V۵۰	V۷۰
$S=\Delta V/\Delta T$	۰/۲۴۴	۰/۱۵۲	۰/۲۷۵

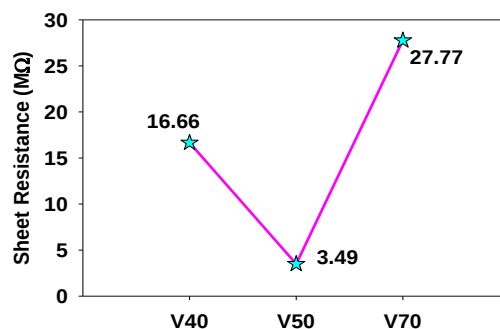
شکل ۴-۳۷ نتایج حاصل از اندازه گیری مشخصه ی جریان بر حسب ولتاژ (I-V) را در یک سامانه ی دو الکترودی در یک نمونه ی مربعی شکل با ابعاد $1 \times 1 \text{ cm}^2$ نشان می دهد.



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

نتایج حاکی از رفتار خطی و متقارن لایه های نازک اکسید مس در اثر اعمال ولتاژ مستقیم منبع می باشد. با افزایش حجم محلول تا ۵۰ ml، شاهد افزایش جریان عبوری از لایه ها به ازای ولتاژهای یکسان و پس از آن شاهد کاهش جریان عبوری هستیم.

شکل ۴-۳۸ مقادیر به دست آمده برای مقاومت نمونه ها را نشان می دهد. با توجه به افزایش ابعاد دانه بندی و کاهش میزان کرنش لایه ها تا حجم ۵۰ ml، می توان کاهش میزان مقاومت ورقه ای را به بهبود کیفیت بلورینگی و کاهش میزان پراکندگی حامل ها دانست.

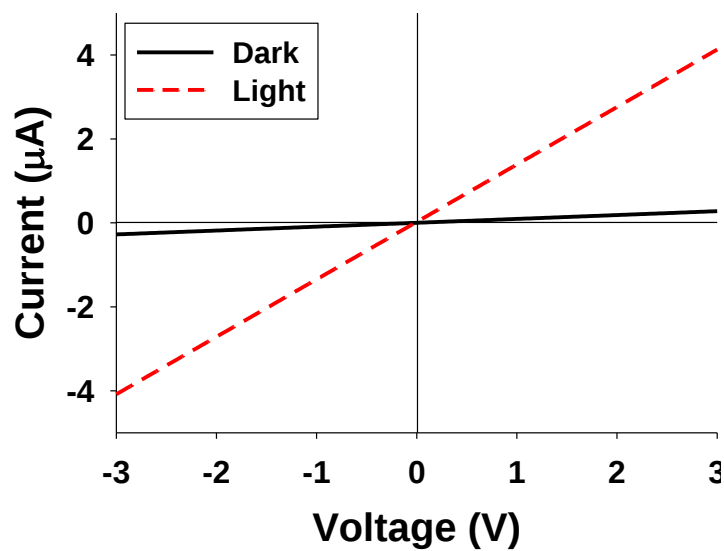


شکل ۴-۳۸: نمودار تغییرات مقاومت ورقه ای اندازه گیری شده

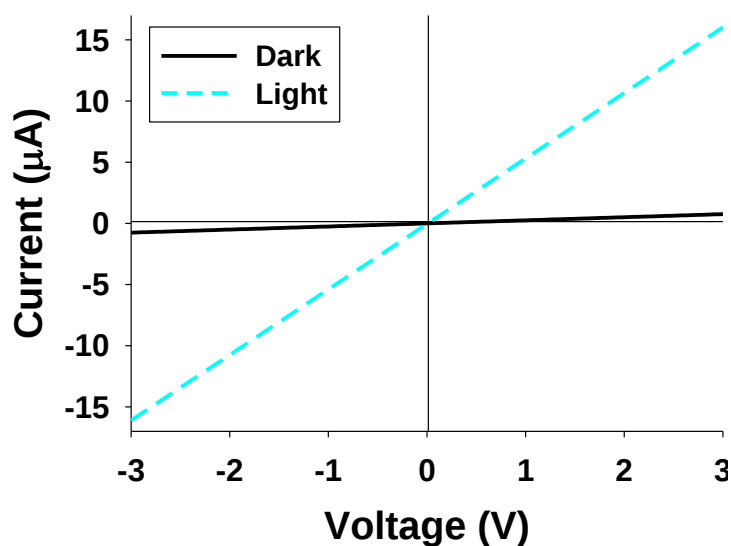
۴-۴-۵ خواص فتورسانایی نمونه‌ها

نمودار تغییرات جریان- ولتاژ نمونه ها تحت تابش برای لامپ هالوژن با ولتاژ اعمالی ۳۷ در

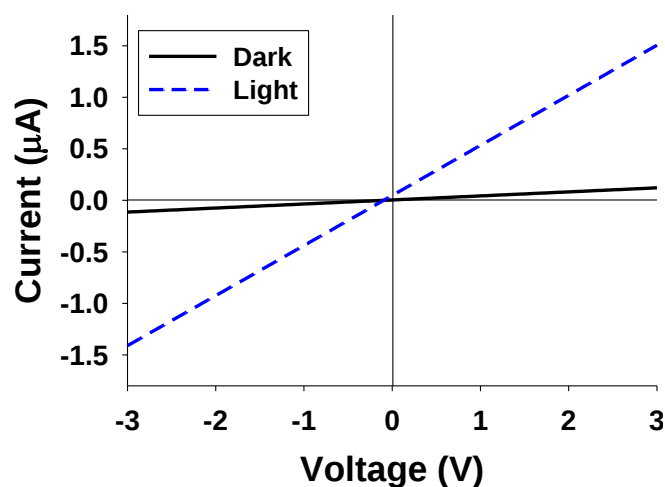
شکل‌های ۴-۳۹، ۴-۴۰ و ۴-۴۱ ترسیم شده اند.



شکل ۴-۳۹: نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای نمونه ۴۰-۷

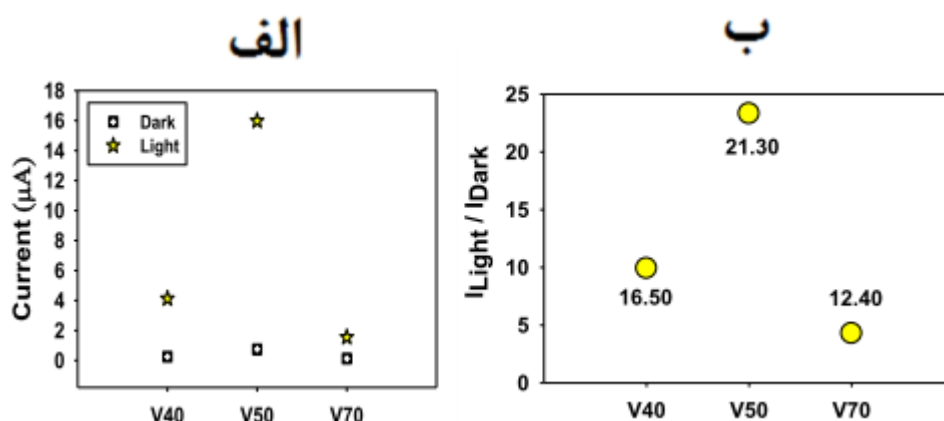


شکل ۴-۴۰: نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای نمونه ۵۰-۷



شکل ۴-۴۱: نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای نمونه ۷۷۰

چنانچه پیداست هر سه نمونه نسبت به تابش نور واکنش نشان داده و پس از تابش، جریان الکتریکی بیشتری از نمونه ها عبور کرده است. این موضوع با توجه به تولید زوج الکترون-حفره های تشکیل شده در لایه ها بر اثر تابش فوتون های نوری در شرایط $h\nu \geq E_g$ امری قابل انتظار است. همانطور که از شکل ۴-۴۲ مشاهده می شود تغییرات جریان بعد از نورتابی در نمونه ی ۷۵۰ در مقایسه با دو نمونه ی دیگر بیشتر است. این امر می تواند ناشی از ابعاد بلورک ها و افزایش تخلخل سطح لایه ها جهت جذب و برهم کنش با فوتون های فرودی باشد.



شکل ۴-۴۲ (الف) جریان الکتریکی عبوری در نمونه های مورد مطالعه و (ب) مقدار محاسبه شده

برای نسبت تغییرات جریان پس از نورتابی به جریان در تاریکی

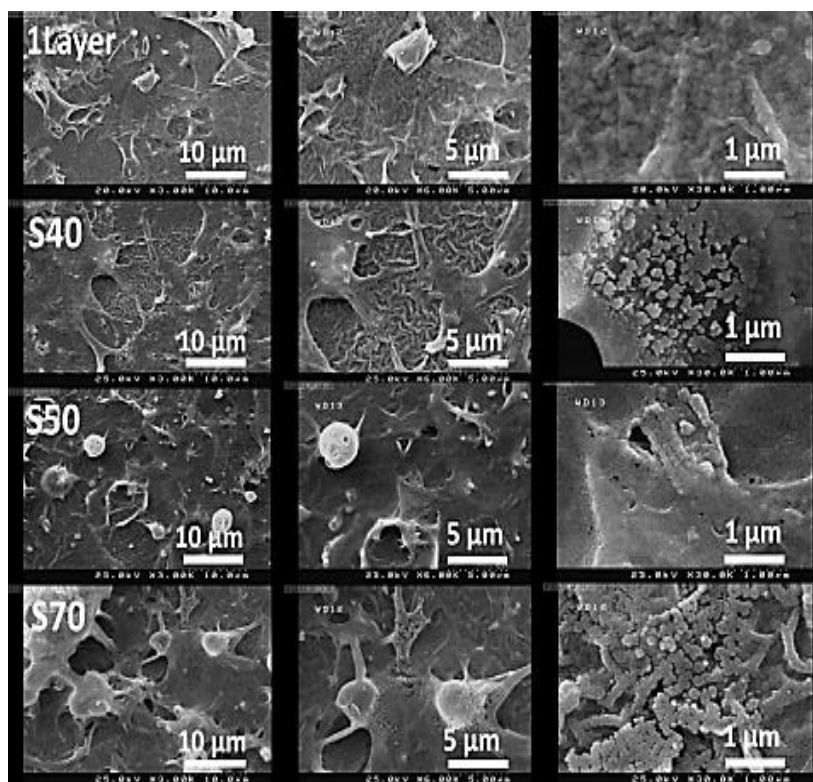
۵-۴ بررسی اثر تغییر حجم محلول لایه‌های نازک نیمرسانای اکسید مس رشد

یافته بر روی لایه‌ی واسط CuO

در این بخش نیز به بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید مس تهیه شده به روش افشانه تجزیه حرارتی می‌پردازیم که مانند بخش قبلی با افشاندن محلول استات مس با آهنگ 3 ml/min در حجم‌های مختلف محلول (40°C ، 50°C و 70°C) در دمای 440°C لایه‌نشانی شده‌اند با این تفاوت که از یک لایه‌ی واسط نیمرسانای اکسید مس که بر روی زیرلایه شیشه‌ای لایه نشانی شده است استفاده کردیم. وجود این لایه به دلیل دارا بودن ساختار بلوری می‌تواند در کیفیت رشد لایه فوقانی موثر باشد. نمونه‌های تهیه شده با توجه به محلول اولیه به ترتیب $\text{S}40^\circ$ ، $\text{S}50^\circ$ و $\text{S}70^\circ$ نامگذاری شدند.

۴-۵-۱ مطالعه‌ی مورفولوژی سطح نمونه‌ها

شکل ۴-۴۳ تصاویر FESEM نمونه‌ها را در مقیاس‌های 1° ، 5° و 10° میکرون نشان می‌دهد.

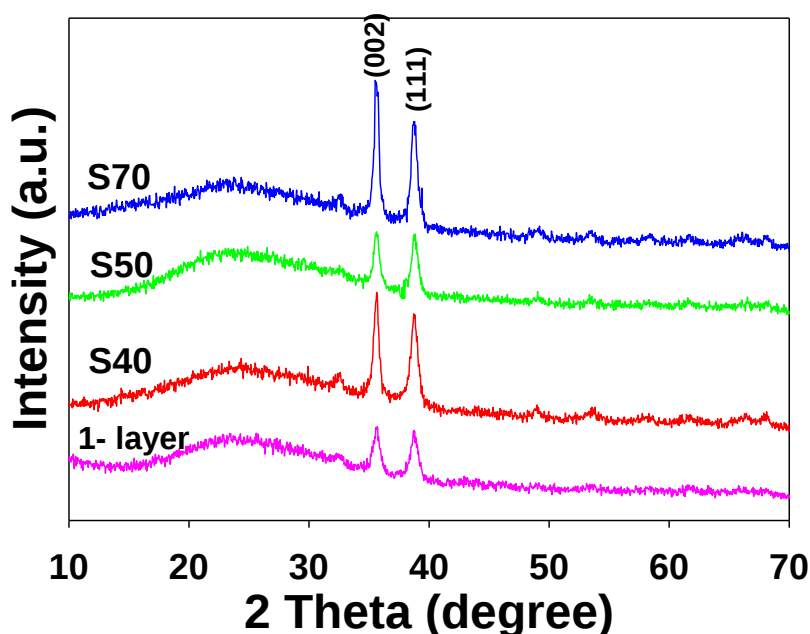


شکل ۴-۴۳: تصاویر FESEM لایه‌های نازک برای نمونه‌های تهیه شده بر روی لایه واسط

نمونه تک لایه دارای سطحی نسبتاً هموار و یکنواخت می‌باشد. نمونه S۴۰ و S۵۰ دارای سطحی غیر هموار و متخلخل هستند با این تفاوت که نمونه S۴۰ دارای رشته‌هایی در هم تنیده است ولی نمونه S۵۰ اشکالی گل مانند را نیز در بر می‌گیرد. نمونه S۷۰ سطحی متخلخل داشته و هم چنین دارای حفره‌هایی با عمق بیشتر نسبت به سایر نمونه‌هاست.

۴-۵-۲ خواص ساختاری لایه‌ها

طیف XRD نمونه‌های مورد مطالعه در شکل ۴-۴۴ نشان داده شده است. نتایج حاصل حاکی از ساختارهای بس بلوری با ساختار مونوکلینیک و صفحات رشد ترجیحی (۰۰۲) و (۱۱۱) به ترتیب در زوایای $35/56^\circ$ و $38/74^\circ$ می‌باشد. همانطور که پیداست، نمونه‌ی تک لایه دارای کمترین رشد بلوری است و نمونه‌های دیگر که بر روی این زیرلایه رشد یافته‌اند از رشد بلوری بهتری برخوردارند، به طوری که نمونه S۷۰ دارای بهترین بلورینگی در مقایسه با سایر نمونه‌هاست.



شکل ۴-۴۴: طیف XRD لایه‌های نازک اکسید مس رشد یافته در حجم‌های مختلف

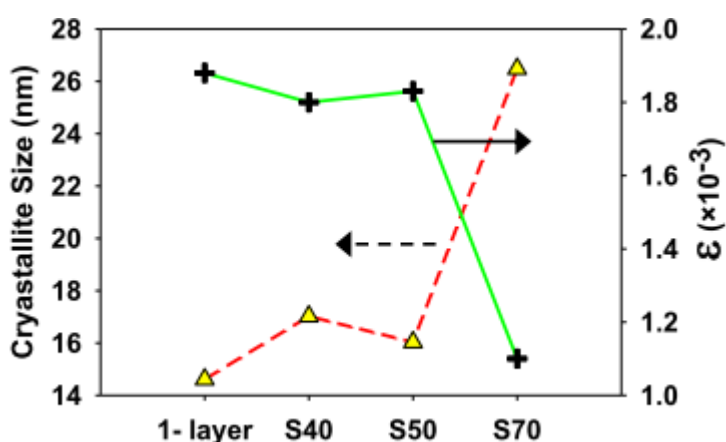
بر روی زیرلایه اکسید مس

برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری از مقدار وابسته به اندازه بلورکها (D)، چگالی در رفتگی ها (δ) و کرنش های بلوری (ϵ) وابسته به صفحات رشد ترجیحی (۰۰۲) استفاده کرده ایم. نتایج حاصل از محاسبات در جدول ۴-۱۰ برای صفحه بلوری (۰۰۲) ارائه شده است.

جدول ۴-۱۰: مشخصات ساختاری محاسبه شده برای صفحه بلوری (۰۰۲)

نمونه	$\beta(\text{rad})$	D (nm)	$\delta (\times 10^{-2} \text{ nm}^{-2})$	$\epsilon (\times 10^{-3})$
تک لایه	۰/۰۱۰۵	۱۴/۶۱	۰/۴۶۹	۱/۸۸
S۴۰	۰/۰۰۸۹	۱۷/۰۲	۰/۳۴۵	۱/۸۰
S۵۰	۰/۰۰۹۵	۱۶/۰۳	۰/۳۸۹	۱/۸۳
S۷۰	۰/۰۰۵۷	۲۶/۴۸	۰/۱۴۳	۱/۱۰

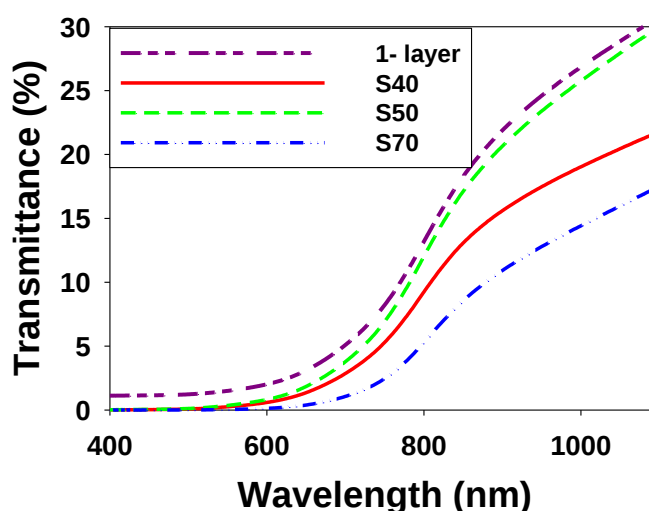
چنانچه در شکل ۴-۴۵ مشاهده می شود، اندازه بلورکها در نمونه های دو لایه ای نسبت به نمونه ی تک لایه افزایش یافته است. این روند در مورد ناراستی های بلوری (کرنش) به طور معکوس صورت گرفته که با میزان پهن شدگی و نیز ارتفاع نسبی قله های پراش سازگار است. می توان مشاهده کرد که نمونه ی S۷۰ از بزرگترین ابعاد بلورکی و کوچکترین مقدار کرنش و نیز در رفتگی بلوری برخوردار می باشد.



شکل ۴-۴۵: نمودار تغییرات اندازه بلورک و میکروکرنش برای نمونه های مورد بررسی

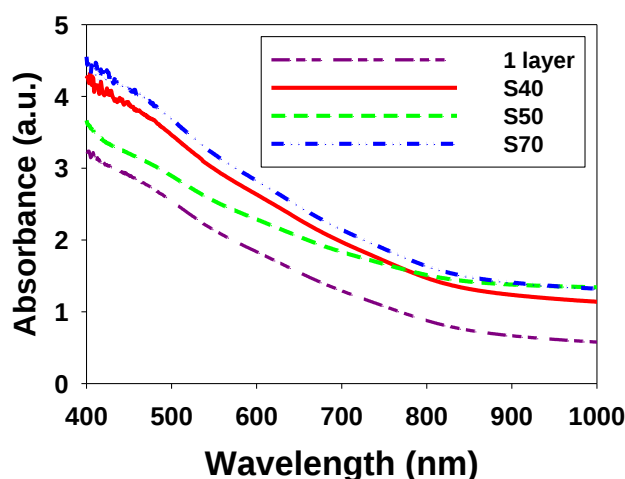
۴-۵-۳ خواص اپتیکی نمونه‌ها

شکل ۴-۴ طیف عبور اپتیکی لایه‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. همانطور که انتظار می‌رود نمونه تک لایه در مقایسه با نمونه‌های دو لایه‌ای، دارای بالاترین درصد عبور نور است. مشاهده می‌شود که در نمونه‌های دو لایه‌ای در اثر تغییرات حجم، نمونه S۵۰ از بیشترین عبور و نمونه S۷۰ از کمترین میزان عبور برخوردار می‌باشد. این تغییرات می‌تواند متأثر از جذب حامل‌های آزاد باشد که در رسانندگی الکتریکی نمونه‌ها پدیدار می‌شود (بخش ۴-۵-۴).



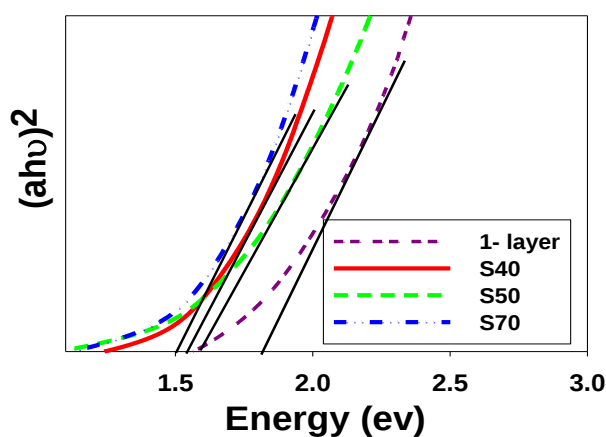
شکل ۴-۴: طیف عبور اپتیکی لایه‌های اکسید مس مورد نظر

نمودار جذب به دست آمده برای نمونه‌های تهیه شده در حجم‌های مختلف و هم چنین نمونه‌ی تک لایه در شکل ۴-۴۷ نمایش داده شده است. ملاحظه می‌شود که نمونه‌ی S۷۰ از بیشترین مقدار و نمونه‌ی S۵۰ از کمترین میزان جذب برخوردار است. این تفاوت در جذب می‌تواند با میزان ناهمواری‌های سطوح لایه‌ها و نیز تراکم حامل‌های آزاد نمونه‌ها در ارتباط باشد.



شکل ۴-۴۷: طیف جذب لایه‌های نازک اکسید مس مورد مطالعه

جهت تعیین گاف نواری اپتیکی نمونه‌ها، با ترسیم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ را برحسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) و از طریق برون‌یابی داده‌ها در گستره خطی در ناحیه انرژی بالا با محور افقی ($\alpha=0$)، بزرگی گاف نواری مستقیم اپتیکی نمونه‌ها مشخص شده است. شکل ۴-۴۸ نمودار حاصل از انجام این عملیات جهت تعیین گاف نواری اپتیکی را نشان می‌دهد. در جدول ۴-۱۱ مقادیر گاف نواری اپتیکی به دست آمده برای لایه‌ها ارائه شده است. در نمونه‌های دو لایه‌ای، با افزایش حجم محلول تا ۵۰ ml، شاهد افزایش گاف نواری و از آن پس برای نمونه‌ی با حجم ۷۰ ml شاهد کاهش گاف نواری اپتیکی هستیم.

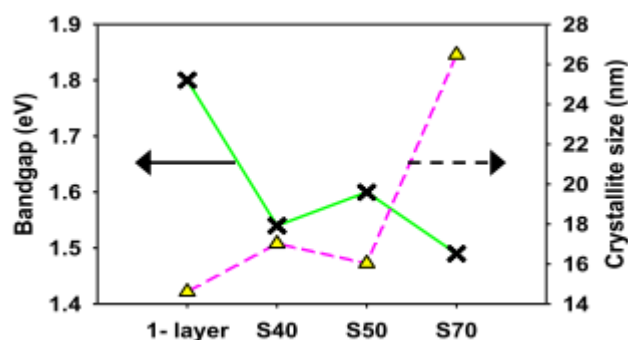


شکل ۴-۴۸: نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ را برحسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) جهت تعیین گاف نواری اپتیکی

جدول ۴-۱۱: مقادیر گاف نواری به دست آمده برای نمونه‌های مختلف

نمونه	تک لایه	S۴۰	S۵۰	S۷۰
E_g (eV)	۱/۸۱	۱/۵۴	۱/۶۰	۱/۴۹

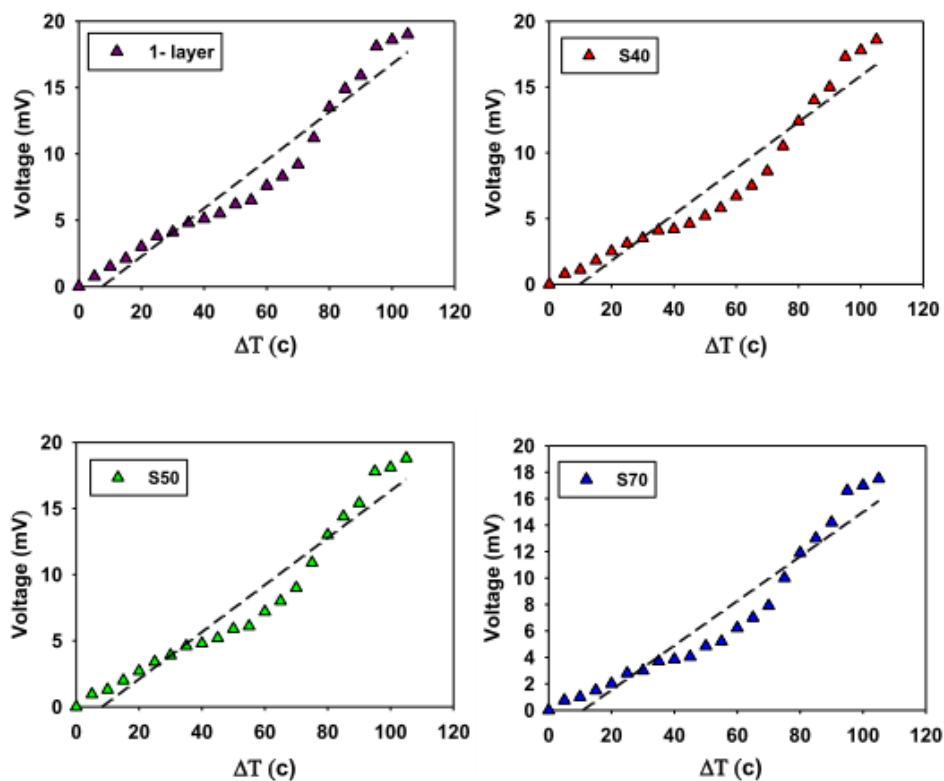
شکل ۴-۴۹ نحوه تغییرات گاف نواری و اندازه بلورک‌ها را نشان می‌دهد. نمونه‌ی تک لایه در مقایسه با سایر نمونه‌ها دارای بزرگترین و نمونه‌ی S۷۰ دارای کوچکترین گاف نواری می‌باشد. که این نتایج به خوبی با تغییرات بزرگی اندازه بلورک‌ها در توافق است. این امر می‌تواند گویای کنترل گاف نواری نمونه‌ها توسط اندازه ذرات، متناظر با اثر محدودیت کوانتومی، باشد.



شکل ۴-۴۹ نمودار تغییرات گاف نواری و اندازه بلورک وابسته به نمونه‌های مورد مطالعه

۴-۵-۴ خواص الکتریکی و ترموالکتریکی

به منظور تعیین نوع رسانندگی الکتریکی (نوع n یا p) نمونه‌ها از خاصیت ترموالکتریک موسوم به اثر سیبک (ایجاد اختلاف پتانسیل در اثر گرادیان دمایی بین دو پایانه) استفاده گردید. شکل ۴-۵۰ نتایج حاصل از اندازه‌گیری ولتاژ ایجاد شده در اثر تغییرات دمای اعمالی را نشان می‌دهد. علامت ولتاژهای به وجود آمده نشان دهنده‌ی این موضوع است که هر سه نمونه، نیمرسانای نوع p می‌باشند.



شکل ۴-۵۰: نمودار تغییرات ولتاژ بر حسب دما وابسته به آزمایش سیبک برای نمونه‌های مورد مطالعه، به

همراه نمودار برازشی بر داده‌ها مبتنی بر معادله $\Delta V = S \Delta T$

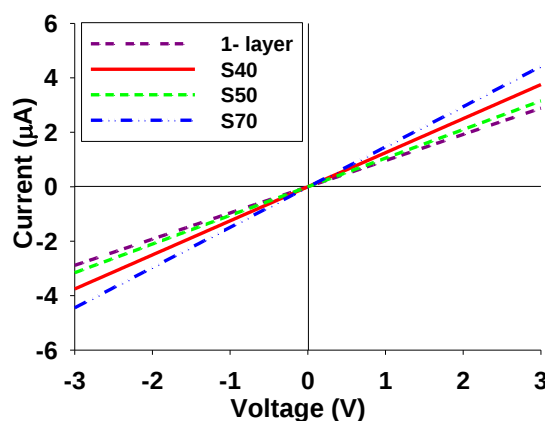
مقادیر حاصل از محاسبه ضریب سیبک در جدول ۴-۱۲ ارائه شده است.

جدول ۴-۱۲: مقادیر حاصل از محاسبه ضریب سیبک

نمونه	تک لایه	S۴۰	S۵۰	S۷۰
$S = \Delta V / \Delta T$	۰/۱۴۳	۰/۱۸۰	۰/۱۷۱	۰/۱۴۰

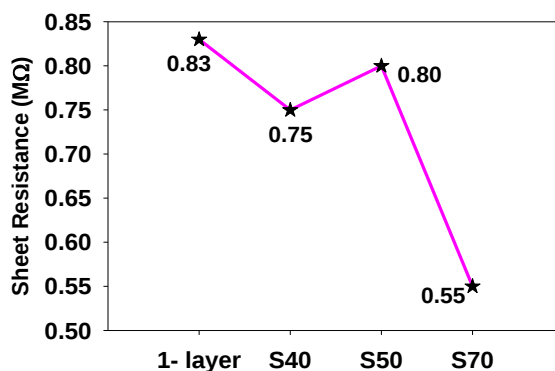
شکل ۴-۵۱ نتایج حاصل از اندازه‌گیری مشخصه‌ی جریان بر حسب ولتاژ ($I-V$) را در یک سامانه‌ی دو الکترودی در یک نمونه‌ی مربعی شکل با ابعاد $1 \times 1 \text{ cm}^2$ نشان می‌دهد. نتایج حاکی از رفتار خطی و متقارن بین اتصال رسانای نقره و لایه‌های نازک اکسید مس در اثر اعمال ولتاژ منبع می‌باشد. با افزایش حجم محلول تا ۵۰ ml در نمونه‌های دو لایه‌ای، شاهد کاهش جریان عبوری و در حجم ۷۰ ml

شاهد افزایش جریان عبوری نسبت به ولتاژهای یکسان هستیم. هم چنین ملاحظه می شود که جریان عبوری در نمونه ی تک لایه در مقایسه با سایر نمونه ها کمترین مقدار را داراست.



شکل ۴-۵۱: نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ لایه های اکسید مس مورد مطالعه

می توان با استفاده از معکوس شیب مشخصه ی جریان- ولتاژ مقاومت ورقه ای نمونه ها را محاسبه نمود. نتایج محاسبه ی مقاومت ورقه ای نمونه ها در شکل ۴-۵۲ ارائه شده است.



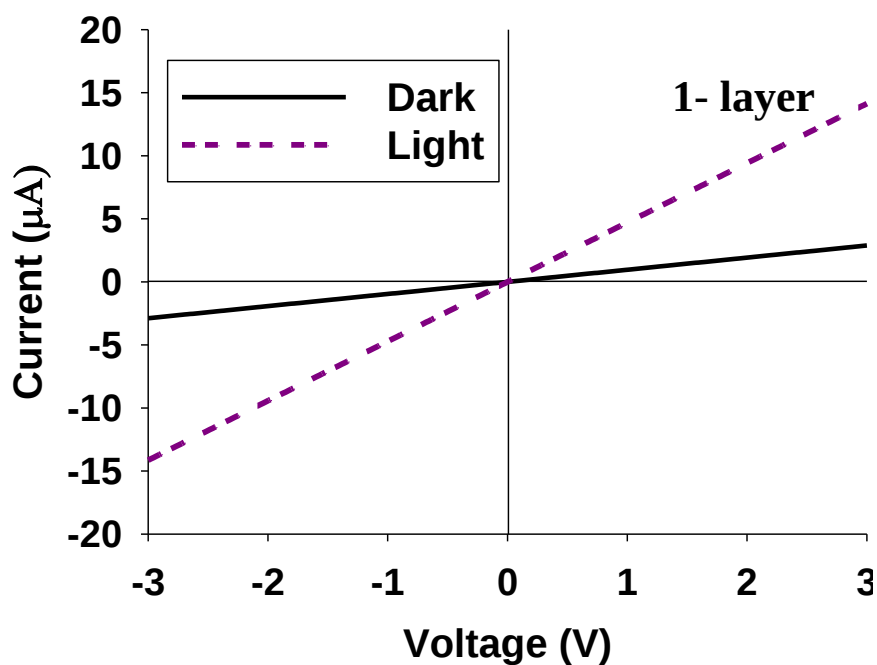
شکل ۴-۵۲: نمودار تغییرات مقاومت ورقه ای برای لایه های اکسید مس مورد نظر

در حالت کلی نتایج حاصل از تحلیل اندازه گیری مقاومت ورقه ای در نمونه های دو لایه ای حاکی از افزایش مقاومت ورقه ای نمونه ها تا حجم ۵۰ ml و کاهش آن در حجم ۷۰ ml می باشد. هم چنین مشاهده می شود که نمونه ی تک لایه از مقاومت بیشتری نسبت با نمونه های دو لایه برخوردار است. این روند

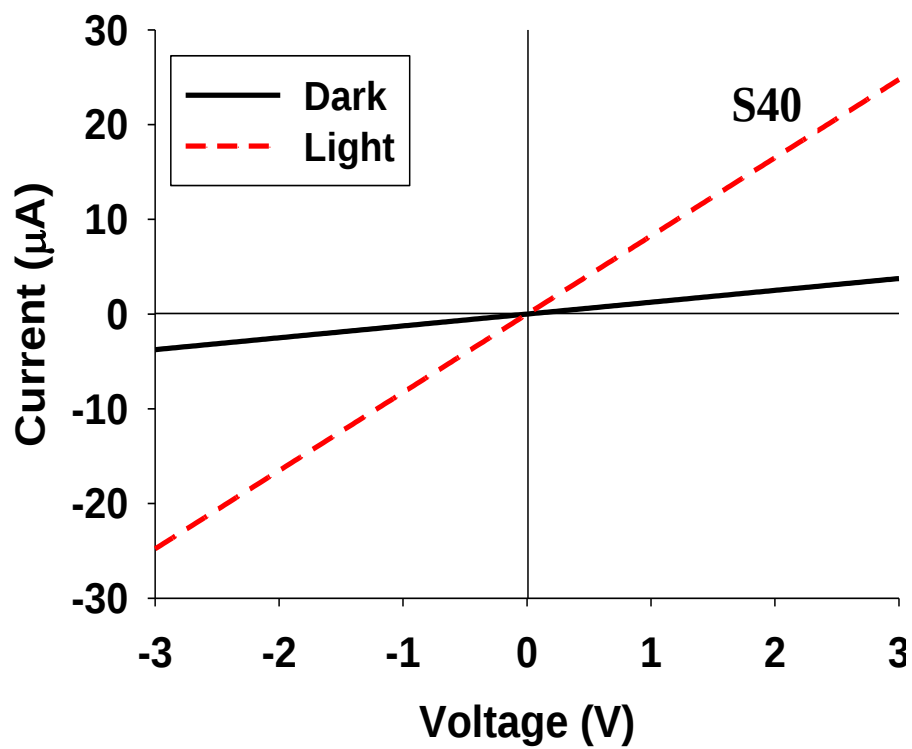
تغییرات را می توان به تغییرات ایجاد شده در اندازه بلورک ها و میکرو کرنش لایه ها و هم چنین بهبود بلورینگی لایه های تهیه شده مربوط دانست که می توانند بر تحرک حامل ها تأثیرگذار باشند.

۴-۵-۵ خواص فوتو رسانی

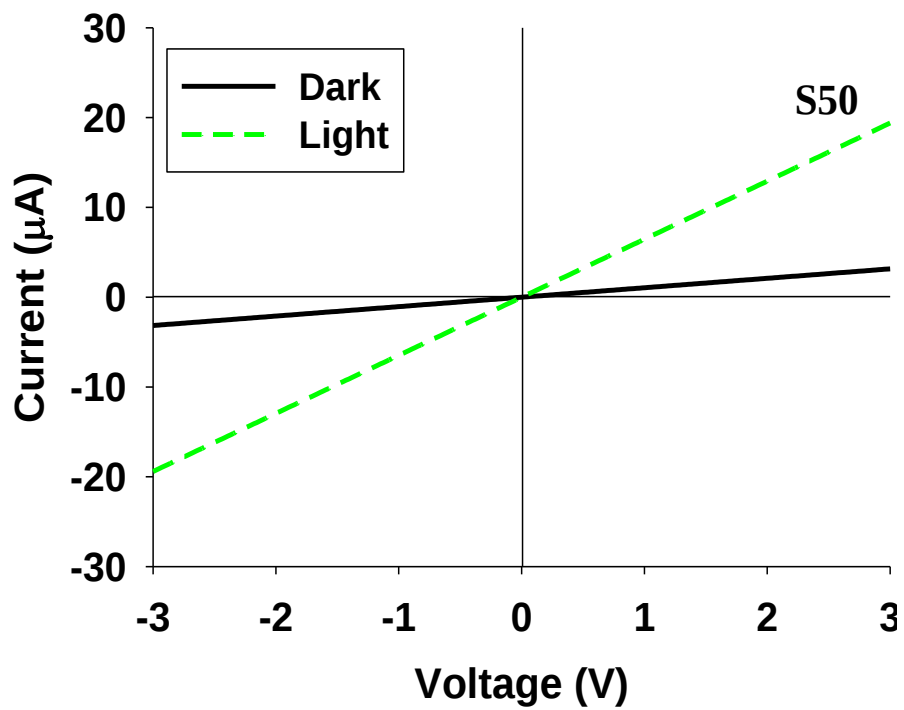
نمودار تغییرات جریان- ولتاژ نمونه ها تحت تابش برای لامپ هالوژن با ولتاژ اعمالی ۳۷ در شکل های ۴-۵۳، ۴-۵۴، ۴-۵۵ و ۴-۵۶ ترسیم شده اند.



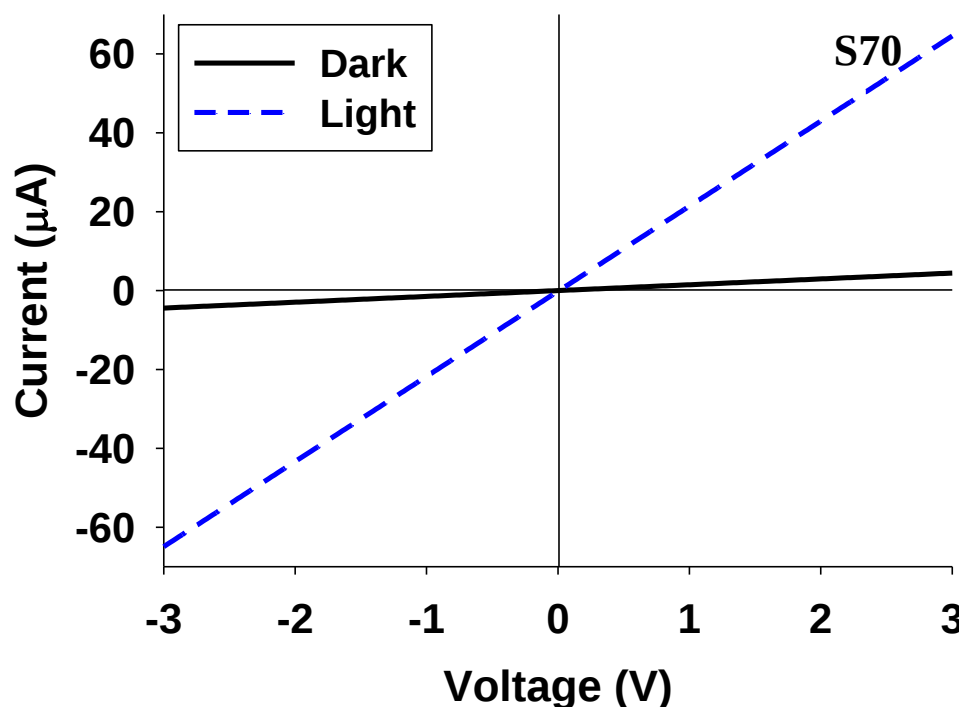
شکل ۴-۵۳: نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای نمونه تک لایه



شکل ۴-۵۴: نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای نمونه S۴۰

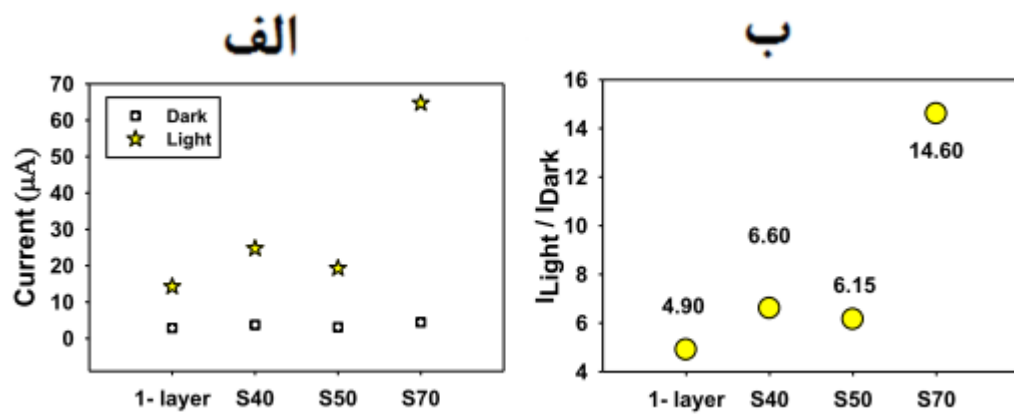


شکل ۴-۵۵: نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای نمونه S۵۰



شکل ۴-۵۶: نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای نمونه S70

چنانچه پیداست هر چهار نمونه نسبت به تابش نور واکنش نشان داده و پس از تابش، جریان الکتریکی بیشتری از نمونه ها عبور کرده است. این موضوع با توجه به تولید زوج الکترون-حفره های تشکیل شده در لایه ها بر اثر تابش فوتون های نوری در شرایط $h\nu \geq E_g$ امری قابل انتظار است. همانطور که از شکل ۴-۵۷ مشاهده می شود تغییرات جریان بعد از نورتابی در نمونه های دو لایه ای، برای نمونه S70 در مقایسه با دو نمونه ی دیگر بیشتر است. هم چنین می توان مشاهده نمود که این تغییرات جریان برای نمونه های دولایه ای بیشتر از نمونه ی تک لایه است. این امر می تواند ناشی از افزایش ابعاد بلورک ها، کاهش میکرو کرنش ها و میزان در رفتگی ها و وجود سطح مقطع موثر جذب بیشتر برای فوتون های فرودی در این نمونه باشد.



شکل ۴-۵۷: (الف) جریان الکتریکی عبوری در نمونه‌های مورد مطالعه و (ب) مقدار محاسبه شده

برای نسبت تغییرات جریان الکتریکی پس از نورتابی به جریان الکتریکی در تاریکی

نتیجه گیری:

در این پایان نامه خواص فیزیکی نانو ساختارهای اکسید مس (CuO) خالص را که به روش افشانه تجزیه حرارتی رشد داده‌ایم، مورد بررسی قرار دادیم.

۱- بررسی اثر دمای زیرلایه بر خواص فیزیکی نانو ساختارهای اکسید مس (CuO)

لایه‌های نانو ساختار خالص اکسید مس توسط پیش ماده‌ی استات مس در بازه‌ی دمایی $315-440^{\circ}\text{C}$ تهیه گردید. تصاویر FESEM نشان دهنده‌ی وابستگی مورفولوژی سطح نمونه‌ها به تغییرات دمای زیرلایه بوده و طیف XRD لایه‌ها حاکی از رشد بس بلوری با ساختار مونوکلینیک در راستاهای (002) و (111) می‌باشد. تحلیل داده‌ها بیانگر بهینگی ابعاد بلورک‌ها و نیز تراکم نقایص بلوری در دمای زیرلایه به ازای 440°C می‌باشد. لایه‌ها همگی در ناحیه نور مرئی از عبور اپتیکی پایین و جذب نسبتاً خوبی برخوردار بوده و دارای گاف نواری اپتیکی در بازه‌ی $1/93\text{ eV} - 1/81$ هستند. این نتایج حاکی از آن است که نمونه با بزرگترین ابعاد بلورک (نمونه T_{440}) دارای بزرگترین گاف نواری و نمونه با کوچکترین ابعاد بلورک (نمونه T_{315}) دارای کوچکترین گاف نواری می‌باشد. این تغییرات می‌تواند با توجه به تراکم ناراستی‌های بلوری (شامل دررفتگی‌ها و کرنش‌ها عمدتاً ناشی از وجود تهی‌جای‌های اتم‌های مس در شبکه) که منجر به تشکیل دنباله نواری وابسته به ترازهای شبه-پذیرنده در نزدیکی لبه نواری ماده می‌گردد باشد. میزان مقاومت ورقه‌ای با افزایش دمای زیرلایه رو به افزایش است. هم چنین نتایج حاصل از بررسی اثر ترمو الکتریک گویای آن است که لایه‌ها نیمرسانایی از نوع p می‌باشند. بررسی اثر فوتورسانایی در نمونه‌ها نشان می‌دهد که نمونه T_{440} از بیشترین تغییرات نسبی جریان الکتریکی در شرایط نورتایی به تاریکی $(I_{\text{Light}}/I_{\text{Dark}} = 11/52)$ و نمونه T_{315} از کمترین مقدار $(4/90)$ برخوردار است. این تغییرات می‌تواند ناشی از تاثیر عوامل مختلف از جمله میزان تخلخل سطح، میزان جذب اپتیکی و بزرگی اندازه بلورک‌های ایجاد شده در لایه مورد مطالعه باشد.

۲- بررسی اثر غلظت محلول پیش ماده بر خواص فیزیکی لایه‌های نانو ساختار اکسید مس

(CuO)

لایه‌های نانو ساختار اکسید مس با غلظت‌های متفاوت (۰/۰۵، ۰/۱۰ و ۰/۱۵ M) توسط محلول پیش ماده استات مس در دمای بهینه 440°C با آهنگ لایه نشانی 3ml/min تهیه گردید. تصاویر FESEM نشان دهنده‌ی وابستگی مورفولوژی سطح به غلظت محلول پیش ماده بوده و با بالا رفتن غلظت ساختار سطح تغییر می‌یابد. طیف XRD لایه‌ها حاکی از رشد بس بلوری در راستاهای (۰۰۲) و (۱۱۱) می‌باشد. تحلیل داده‌ها بیانگر بهینگی ابعاد بلورک‌ها و نیز تراکم نقایص بلوری با بالا رفتن غلظت محلول پیش ماده می‌باشد. لایه‌ها همگی در ناحیه نور مرئی از عبور اپتیکی پایینی برخوردار بوده و دارای گاف نواری اپتیکی در بازه‌ی $1/62-1/98\text{ eV}$ هستند به طوری که نمونه لایه نشانی شده با بالاترین غلظت محلول دارای کمترین گاف نواری نسبت با سایر نمونه‌هاست. نتایج به دست آمده حاکی از آن است که تغییرات گاف نواری در این نمونه‌ها می‌تواند توسط ابعاد بلورک‌ها تحت تاثیر وقوع اثر محدودیت کوانتومی کنترل شود. میزان مقاومت ورقه‌ای نمونه‌ها با افزایش غلظت کاهش یافته است. هم چنین نتایج حاصل از بررسی اثر ترمو الکتریک گویای آن است که لایه‌ها نیمرسانایی از نوع p می‌باشند. چنانچه از بررسی اثر فوتورسانایی لایه‌ها پیداست، هر سه نمونه نسبت به تابش نور واکنش نشان داده و پس از تابش، جریان الکتریکی بیشتری از نمونه‌ها عبور کرده است. این موضوع با توجه به تولید زوج الکترون-حفره‌های تشکیل شده در لایه‌ها بر اثر تابش فوتون‌های نوری در شرایط $h\nu \geq E_g$ امری قابل انتظار است به طوری که نمونه‌ی لایه نشانی شده با بیشترین غلظت محلول از بیشترین تغییرات جریان بر اثر نورتابی به جریان در حالت تاریکی و نمونه‌ی با کمترین غلظت از کمترین تغییرات برخوردار است.

۳- بررسی اثر حجم محلول بر خواص فیزیکی لایه‌های نانو ساختار اکسید مس رشد یافته بر

روی زیرلایه‌ی شیشه

لایه‌های نانو ساختار اکسید مس با حجم‌های مختلف محلول (۴۰، ۵۰ و ۷۰ ml) بر روی زیرلایه شیشه توسط محلول پیش ماده استات مس در دمای بهینه 440°C و با غلظت بهینه 0.15M تهیه گردید. تصاویر FESEM نشان دهنده‌ی وابستگی مورفولوژی سطح به حجم محلول بوده و با بالا رفتن حجم تا ۵۰ ml تخلخل سطح افزایش و پس از آن کاهش یافته است. طیف XRD لایه‌ها حاکی از رشد بس بلوری با ساختار مونوکلینیک در راستاهای (۰۰۲) و (۱۱۱) می‌باشد. تحلیل داده‌ها بیانگر بهینگی ابعاد بلورک‌ها و نیز تراکم نقایص بلوری در حجم ۵۰ ml می‌باشد. لایه‌ها همگی در ناحیه نور مرئی از عبور اپتیکی پایینی برخوردار بوده و دارای گاف نواری اپتیکی در بازه‌ی ۱/۹۷ eV - ۱/۶۲ هستند به طوری که نمونه لایه نشانی شده با حجم محلول ۵۰ ml دارای کمترین گاف نواری نسبت با سایر نمونه‌هاست. . نتایج به دست آمده حاکی از آن است که تغییرات گاف نواری در این نمونه‌ها توسط ابعاد بلورک‌ها می‌تواند تحت تاثیر وقوع اثر محدودیت کوانتومی کنترل شود. میزان مقاومت ورقه‌ای نمونه‌ها با افزایش حجم محلول تا ۵۰ ml کاهش و پس از آن افزایش یافته است. هم چنین نتایج حاصل از بررسی اثر ترمو الکتریک گویای آن است که لایه‌ها نیمرسانایی از نوع p می‌باشند. چنانچه از بررسی اثر فوتورسانایی لایه‌ها پیداست، هر سه نمونه نسبت به تابش نور واکنش نشان داده و پس از تابش، جریان الکتریکی بیشتری از نمونه‌ها عبور کرده است. نتایج به دست آمده حاکی از آن است که نمونه‌ی لایه نشانی شده با حجم محلول ۵۰ ml از بیشترین تغییرات جریان بر اثر نورتابی به جریان در حالت تاریکی و نمونه با حجم محلول ۷۰ ml از کمترین تغییرات برخوردار است.

۴- بررسی اثر حجم محلول بر خواص فیزیکی لایه‌های نانو ساختار اکسید مس رشد یافته بر

روی زیر لایه‌ی واسط CuO

لایه‌های نانو ساختار اکسید مس با حجم‌های مختلف محلول (۴۰، ۵۰ و ۷۰ ml) بر روی زیرلایه واسط اکسید مس توسط محلول پیش ماده استات مس در دمای بهینه 440°C و با غلظت بهینه 0.15M تهیه گردیدند. تصاویر FESEM نشان دهنده‌ی وابستگی مورفولوژی سطح به حجم محلول بوده

و با بالا رفتن حجم تا ۵۰ ml تخلخل سطح کاهش و پس از آن افزایش یافته است. طیف XRD لایه‌ها حاکی از رشد بس بلوری با ساختار مونوکلینیک در راستاهای (۰۰۲) و (۱۱۱) می‌باشد. تحلیل داده‌ها بیانگر بهینگی ابعاد بلورک‌ها و نیز تراکم نقایص بلوری در حجم ۷۰ ml می‌باشد. لایه‌ها همگی در ناحیه نور مرئی از عبور اپتیکی پایینی برخوردار بوده و دارای گاف نواری اپتیکی در بازه‌ی ۱/۴۹-۱/۸۱ eV هستند به طوری که نمونه لایه نشانی شده با حجم محلول ۷۰ ml دارای کمترین گاف نواری نسبت با سایر نمونه‌هاست. . نتایج به دست آمده حاکی از آن است که تغییرات گاف نواری در این نمونه‌ها توسط ابعاد بلورک‌ها می‌تواند تحت تاثیر وقوع اثر محدودیت کوانتومی کنترل شود. میزان مقاومت ورقه‌ای نمونه‌های دو لایه‌ای با افزایش حجم محلول تا ۵۰ ml افزایش و پس از آن کاهش یافته است. هم چنین نتایج حاصل از بررسی اثر ترمو الکتریک گویای آن است که لایه‌ها نیمرسانایی از نوع p می‌باشند. چنانچه از بررسی اثر فوتورسانایی لایه‌ها پیداست، هر سه نمونه دو لایه‌ای و نمونه‌ی تک لایه نسبت به تابش نور واکنش نشان داده و پس از تابش، جریان الکتریکی بیشتری از نمونه‌ها عبور کرده است. نتایج به دست آمده نشانگر آن است که نمونه‌ی لایه نشانی شده با حجم محلول ۷۰ ml از بیشترین تغییرات جریان بر اثر نورتابی به جریان در حالت تاریکی و نمونه تک لایه‌ای از کمترین تغییرات برخوردار است.

References:

- [1] Michael Kohler and Wolfgang Fritzsche, **(2007)**, “*Nanotechnology*”, Wiley-VCH
- [2] Lidia Armelao, Davide Barreca, Manuel Bertapelle, Gregorio Bottaro, Cinzia Sada, Eugenio Tondello, **(2003)**, “A sol–gel approach to nanophasic copper oxide thin films”, *Thin Solid Films*, 442, 48-52
- [3] Diwakar Chauhan, V R Satsangi, Sahab Dass and Rohit Shrivastav, **(2006)**, “Preparation and characterization of nanostructured CuO thin films for photoelectrochemical splitting of water”, *Bull. Mater. Sci.*, 29,709-716
- [4] Ezenwa I.A., **(2012)**, “Optical Analysis of Chemical bath Fabricated CuO Thin Films”, *Research Journal of Recent Sciences*, 1, 46-50
- [5] J. Y. Park, T. H. Kwon, S. W. Koh, and Y. C. Kang, **(2011)**, “Annealing Temperature Dependence on the Physicochemical Properties of Copper Oxide Thin Films”, *Bull. Korean Chem. Soc*, 32, 1331-1335
- [6] A.A. Ogwu a, T.H. Darna, E. Bouquerel, **(2007)**, “ Electrical resistivity of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering”, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 24, 172-177.
- [7] David Arana-Chavez, Edward Toumayan, Federico Lora, Christopher McCaslin, and Raymond A. Adomaitis, **(2010)**, “Modeling the Transport and Reaction Mechanisms of Copper Oxide CVD”, *Chem. Vap. Deposition*, 16, 336-345
- [8] Tsuyoshi Kosugi, and Shoji Kaneko, **(1998)**, “Novel Spray-Pyrolysis Deposition of Cuprous Oxide Thin Films”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 3117-3124
- [9] Nguyen Duc Hoa, Sea Yong An, Nguyen Quoc Dung, Nguyen Van Quy, Dojin Kim, **(2010)**, “Synthesis of p-type semiconducting cupric oxide thin films and their application to hydrogen detection”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 146, 239-244

- [10] Hiroki Kidowaki, Takeo Oku, Tsuyoshi Akiyama, Atsushi Suzuki Balachandran Jeyadevan & Jhon Cuya, **(2012)**, “Fabrication and Characterization of CuO-based Solar Cells”, *Journal of Materials Science Research*, 1, 138-143
- [11] S. Steinhauera, E. Bruneta, T. Maiera, G.C. Mutinatia, A. Köcka, O. Freudenbergb, C. Gspanc, W. Groggerc,d, A. Neuholde, R. Resele, **(2012)**, “Gas sensing properties of novel CuO nanowire devices”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 713-716
- [12] Aixia Gu, Guangfeng Wang, Xiaogun Zhang, and Binfang, **(2010)**, “Synthesis of CuO nanoflower and its application as a H₂O₂ sensor”, *Bull. Mater. Sci.*, 33, 17-20
- [13] Iqbal Singha, R.K. Bedib, **(2011)**, “Studies and correlation among the structural, electrical and gas response properties of aerosol spray deposited self assembled nanocrystalline CuO”, *Applied Surface Science*, 257, 7592–7599
- [14] Julian Moralesa, Luis Sancheza, Francisco Martinb, Jose R. Ramos-Barradob, Miguel Sanchez, **(2004)**, “Nanostructured CuO thin film electrodes prepared by spray pyrolysis: A simple method for enhancing the electrochemical performance of CuO in lithium cells”, *Electrochimica Acta*, 49, 4589–4597
- [15] D. Gopalakrishna, K. Vijayalakshmi, C. Ravidhas, **(2012)**, “Effect of pyrolytic temperature on the properties of nano-structured CuO optimized for ethanol sensing applications”, *J Mater Sci: Mater Electron*, 24, 1004-1011
- [16] Varadharaja Perumal Sirnivasa, Durgajananji Sivalingam, Jeyaprakash Beri Gopalakrishna and John Bosco Balaguru Rayappan, **(2012)**, “Nanostructured Copper Oxide Thin Film for Ethanol Vapor Sensing”, *Journal of Applied Sciences*, 12, 1656-1660
- [17] A. Senthil Kumar, K. Perumal, P. Thirunavukkarasu, **(2010)**, “Structural and optical properties of chemically sprayed CuO thin films”, *Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications.*, 4, 831 – 833
- [18] D. Arun Kumar, Francis P. Xavier and J. Merline Shyla, **(2012)**, “Investigation on the variation of conductivity and photoconductivity of CuO thin films as a function of layers of coating”, *Archives of Applied Science Research*, 4 (5), 2174-2183

- [19] Manijeh Razeghi, **(2009)**, “*Fundamental of Solid State Engineering, 3rd Edition*”, Springer Science + Business Media, pp.644-646
- [20] Mark Fox, **(2001)**, “*Optical properties of solids*”, Oxford University press, pp.1-22
- [21] N. F. Mott and H. Jones, **(1958)**, “*The Theory of the properties of metals and alloys*”, Dover Publications
- [22] D. M. Jundale, P. B. Joshi, Shashwati Sen, V. B. Patil, **(2012)**, “Nanocrystalline CuO thin films: synthesis, microstructural and optoelectronic properties”, *J Mater Sci: Mater Electron*, 23, 1492–1499
- [23] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, **(1966)**, “Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium”, *Phys. Stat. Sol.* 15, 627-637
- [24] Mustafa Ozta, **(2008)**, “Influence of Grain Size on Electrical and Optical Properties of InP Films”, *CHIN.PHYS.LETT*, 25, 4090-4092
- [25] Y. S. Chaudru, A. Agrawal, R. Shrivastar, V. R. Satsangi, S. Dass, **(2004)**, “*International J. of Hydrogen Energy*”, 29, 131
- [26] T. M. Razykov, **(1985)**, “*Solar Energy Materials*”, 12, 285
- [27] S.M. Sze, **(1936)**, “*Semiconductor devices, physics and technology*”, 2nd ed, 311-312

پیشنهادهای و کارهای آینده:

- ۱- استفاده از ناخالصی‌های مختلف در لایه‌های نازک اکسید مس و تاثیر آن بر روی خواص فیزیکی لایه‌ها و تاثیر آن در خواص فوتورسانش نمونه‌ها.
- ۲- بررسی سایر عوامل تاثیر گذار بر روی رشد و خواص فیزیکی لایه‌های نازک نانو ساختار اکسید مس از قبیل غلظت‌های بالاتر از $0.15M$ ، انواع زیرلایه (آلومینا، سیلیکون)، باز پخت و غیره.
- ۳- تحقیق در نانو ساختارهای اکسید مس به عنوان حسگرهای گازی.

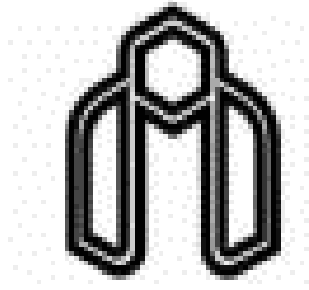
Abstract:

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

The studied samples have been prepared using copper acetate mono hydrate precursor. In this research we have investigated various parameters including: the substrate temperatures (315, 375 and 440°C), precursor concentration (0.05, 0.10 and 0.15 M), volume of precursor (40, 50 and 70 ml) and also the substrate material. At the end of each section the photoconductivity properties of the layers irradiated with visible light has been studied.

FESEM images indicate the formation of CuO Nano particles and ribbons and flower- like particles. X-ray diffraction spectra indicate the formation of samples in polycrystalline monoclinic structure and mainly grown along preferential (002) and (111). Photoconductivity properties of the samples show that, the surface morphology, crystal quality and crystalline size affect on the light sensitivity.

Key words: Copper oxide, spray pyrolysis, nanostructure, thin film, morphology, structural properties, optical properties, thermoelectrical and electrical properties, photoconductivity effect.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics

**An investigation on physical properties of
CuO nanostructures**

By:

Zahra Tafakori shoughi

Supervision:

Professor. Hosein Eshghi

February 2015