

الحمد لله الذي
خلقنا من
الحمم



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای

پایان نامه کارشناسی ارشد نانوفیزیک

سنتز و مشخصه یابی نانوساختارهای اکسید روی (ZnO) به روش اکسایش حرارتی

نگارنده:

فاطمه بتوندی

استاد راهنما:

دکتر حسین عشقی

تیر ۱۳۹۷

ماحصل آموخته ایم را تقدیم می کنم به آنان که مهر آسانی شان آرام بخش آلام زمینی ام است

به استوارترین تکیه گاهم، دستان پر مهر پدرم

آرام جانم، سنگ صبورم، مادر مهربانم

که هرچه آموختم در مکتب عشق شما آموختم و هرچه بگو شتم قطره ای از دریای بی کران مهربانیان را پاس توانم

مکویم

امروز، مستی ام به امید شماست و فردا کلید باغ بهشت رضای شما

را آوردی کران سنگ ترا از این ارزان نداشتم تا به خاک پیان نثار کنم، باشد که حاصل تلاشم نسیم کوزه غبار

مستگیتان را بزداید

سپاسگزاری

باتقدیر و تشکر از استاد ارجمند جناب آقای دکتر حسین عثمی که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از پیچ‌گلی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمات راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتند و همواره راهنما و راه‌گشای مکارنده در اتمام و اکمال پایان‌نامه بوده‌اند.

تعمدنامه

اینجانب **فاطمه بتوندی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد فیزیک – نانوفیزیک دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه: سنتز و مشخصه یابی نانوساختارهای اکسید روی (ZnO) به روش اکسایش حرارتی تحت راهنمایی دکتر حسین عشقی متعهد می‌شوم.

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

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.

استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

در این تحقیق به مطالعه مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، اپتیکی، الکتریکی و همچنین بررسی اثر فوتورسانایی نور فرابنفش در نانو ساختارهای اکسید روی (ZnO) رشد یافته به روش اکسایش حرارتی بر روی (الف) ورقه Zn و (ب) لایه نشانی فلز روی بر روی زیرلایه شیشه پرداخته ایم. برای مشخصه یابی فیزیکی نمونه ها از دستگاه های میکروسکوپ الکترونی اثر میدان (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، دستگاه طیف سنج نوری (UV-Vis) و اندازه گیری جریان-ولتاژ پرداخته ایم.

در مرحله نخست، لایه های اکسید روی با استفاده از ورقه های Zn در دماهای ۵۵۰، ۶۰۰ و ۶۵۰ °C به مدت ۱ ساعت در حضور هوا بازپخت شدند (بخش ۴-۲). در مرحله دوم، بر روی زیرلایه شیشه لایه نازکی از روی به روش های رسوب گذاری بخار فیزیکی (PVD)^۱ و کند وپاش^۲ لایه نشانی و سپس در حضور هوا بازپخت شدند، بترتیب بخش های (۴-۳) و (۴-۴). نمونه ها در دو بخش اخیر در ساختار فلز-نیمرسانا-فلز (MSM) جهت بررسی اثر فوتورسانش تحت تابش دیود نورگسیل (LED) فرابنفش قرار گرفتند.

به طور کلی تصاویر FESEM نمونه های سنتز شده حاکی از شکل گیری نانوسیم ها اکسید روی بر روی ورقه Zn و همچنین نمونه های سنتز شده به روش PVD، و تشکیل نانو دانه ها بر روی نمونه های سنتز شده به روش کندوپاش می باشد. نتایج پرتو ایکس نشان داد که تمامی نمونه ها دارای ساختار بسببوری ششگوشی (ورتزایت) هستند. از بررسی اثر فوتورسانایی لایه ها دریافتیم که نواقص بلوری، به ویژه تهی جاهای اکسیژن، تا حد زیادی بر حساسیت نوری نمونه ها تاثیر گذارند.

کلید واژه ها: اکسید روی، اکسایش حرارتی، نانوساختار، لایه نازک، اثر فوتورسانایی

1 Thermal evaporation (PVD)

2 Sputtering

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱ بتوندی، فاطمه ؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۶)، " تاثیر دما بر مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی لایه-های نازک نانو ساختار اکسید روی (ZnO) تهیه شده به روش اکسایش حرارتی". کنفرانس اپتیک و فوتونیک، دانشگاه شهرکرد.

۲ بتوندی، فاطمه ؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۷)، " سنتز نانوساختارهای اکسید روی به روش اکسایش حرارتی ، تاثیر دمای رشد ". کنفرانس فیزیک ایران ، دانشگاه قزوین.

فهرست مطالب

فصل اول: مروری بر مقالات ،مقدمه ای بر ویژگی های اکسید روی و لایه های نازک این ماده -----	۱
۱-۱ مقدمه -----	۲
۱-۲ معرفی اکسید روی -----	۲
۱-۲-۱ ساختار بلوری اکسید روی -----	۴
۱-۲-۲ کاربردها و روشهای رشد ZnO -----	۵
۱-۳ مروری برخواص فیزیکی لایه های نازک اکسید روی تهیه شده به روش اکسایش حرارتی -----	۶
فصل دوم: معرفی روش های مشخصه یابی لایه های نازک اکسید روی سنتز شده -----	۲۷
۱-۲ مقدمه -----	۲۸
۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM) -----	۲۸
۳-۲ مشخصه یابی ساختاری توسط پراش اشعه ایکس (XRD) -----	۲۹
۲-۴-۱ طیف سنجی اپتیکی فرابنفش-مرئی-فروسرخ نزدیک (UV -Vis -NIR) -----	۳۳
۲-۴-۲ طیف سنجی فوتولومینسانس (PL) -----	۳۶
۲-۵ طیف سنجی رامان -----	۳۷
۲-۶ مشخصه یابی الکتریکی -----	۳۸
۲-۷ مشخصات اپتیکی LED مورد استفاده -----	۳۹
فصل سوم جزییات مراحل آزمایشگاهی -----	۴۱
۱-۳ مقدمه -----	۴۲

۲-۳	معرفی روش اکسایش حرارتی و دستگاه های مورد استفاده	۴۲
۱-۲-۳	روش اکسایش حرارتی	۴۲
۲-۲-۳	روش رونشانی بخار فیزیکی (PVD)	۴۳
۳-۲-۳	روش کندوپاش (Sputtering)	۴۵
۳-۳	مراحل آزمایشگاهی تهیه لایه های نانوساختار اکسیدروی (ZnO)	۴۶
۱-۳-۳	آماده سازی زیر لایه ها	۴۶
۲-۳-۳	روش ساخت لایه های اکسید روی	۴۷
۴-۳	آماده سازی الکترودها جهت بررسی اثر فوتورسانایی	۴۸
۵-۳	بررسی اثر فوتورسانایی	۴۸
فصل چهارم:	نتایج و بحث نمونه های وابسته به سنتز لایه های نازک نانو ساختار اکسید روی	۴۹
۱-۴	مقدمه	۵۰
۲-۴	بررسی تاثیر دما در فرایند اکسایش حرارتی ورقه Zn برخواص فیزیکی لایه های نازک اکسید روی	۵۰
۳-۴	بررسی خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار اکسید روی سنتز شده بر روی زیرلایه شیشه به روش PVD	۵۶
۱-۳-۴	بررسی خواص فیزیکی نمونه های تهیه شده با ۲ g / ۰ / پودر Zn	۵۶
۲-۳-۴	بررسی خواص فیزیکی نمونه های تهیه شده با ۴ g / ۰ / پودر Zn	۶۵
۳-۳-۴	بررسی خواص فیزیکی نمونه های تهیه شده با ۶ g / ۰ / پودر Zn	۷۳
۴-۴	بررسی خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار اکسید روی سنتز شده به روش کندوپاش	۸۱
۱-۴-۴	بررسی خواص فیزیکی نمونه های تهیه شده با ضخامت ۳۰۰ nm	۸۱
۲-۴-۴	بررسی تاثیر ضخامت لایه فلزی Zn تهیه شده به روش کندوپاش برخواص فیزیکی لایه های اکسید روی	۹۲
۱۰۲	مراجع	

فهرست شکل ها

- شکل ۱-۱: تصاویر FESEM از حالت‌های صفر، یک، دو و سه بعدی نانو آرایه ها ZnO ۴
- شکل ۱-۲: ساختارهای بلوری مختلف از اکسید روی ۵
- شکل ۱-۳: تصاویر SEM در بزرگ نمایی های متفاوت از ورقه Zn (a,a') و نانوسیم های ZnO رشد یافته شده روی ورقه Zn در (b,b') ۴۰۰°C، (c,c') ۵۰۰°C، (d,d') ۶۰۰°C ۷
- شکل ۱-۴: الگوی پراش XRD برای نانوسیم های ZnO رشد یافته شده بر روی ورقه Zn در دماهای ۴۰۰°C (طیف ۱)، ۵۰۰°C (طیف ۲)، و ۶۰۰°C (طیف ۳) ۸
- شکل ۱-۵: بکارگیری تابع کوپلکا-مانک برای تخمین گاف نواری نانوسیم های ZnO رشد یافته شده بر روی ورقه Zn در دماهای ۴۰۰°C (طیف ۱)، ۵۰۰°C (طیف ۲)، و ۶۰۰°C (طیف ۳) ۸
- شکل ۱-۶: مورفولوژی سطحی ورقه Zn: (a) قبل از اکسایش (بعد از صیقل دادن و حکاکی) و بعد از اکسایش در (b) دمای ۱۰۰ (c) ۲۰۰ (d) ۳۰۰ (e) ۴۰۰ °C (e) بزرگنمایی کم تا e-i بزرگنمایی زیاد، (f) ۴۵۰ °C و (g) ۵۰۰ °C ۱۰
- شکل ۱-۷: مورفولوژی سطحی Zn فلزی بعد از اکسید شدن به مدت h ۱ ساعت در (a) ۳۰۰ (b) ۳۵۰ (c) ۴۰۰ (d) ۴۵۰ و (e) ۵۰۰ °C در هوا ۱۲
- شکل ۱-۸: الگوهای پراش XRD روی اکسیده شده در دماهای (a) ۱۰۰ (b) ۲۰۰ (c) ۳۰۰ (d) ۳۵۰ و (e) ۴۰۰ °C به مدت h ۱ در هوا ۱۳
- شکل ۱-۹: طیف های PL برای نمونه های اکسید شده در (a) ۱۰۰ (b) ۲۰۰ (c) ۳۰۰ (d) ۴۰۰ °C به مدت h ۱ ۱۴
- شکل ۱-۱۰: تصاویر FESEM مربوط به نانوسیم های ZnO تهیه شده به روش اکسایش حرارتی در هوا به مدت h ۱ در دماهای (a) ۴۵۰ (b) ۵۰۰ (c) ۵۵۰ (d) ۶۰۰ و (f) ۶۵۰ °C ۱۶
- شکل ۱-۱۱: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های بازپخت شده در دماهای متفاوت ۱۷
- شکل ۱-۱۲: طیف های EDX اندازه گیری شده برای نانوسیم های ZnO تهیه شده با اکسایش لایه های نازک Zn در دمای ۶۰۰°C ۱۸
- شکل ۱-۱۳: طیف PL دما اتاق نانوسیم های ZnO تهیه شده بوسیله اکسایش حرارتی لایه های نازک Zn در دمای ۶۰۰°C ۱۹
- شکل ۱-۱۴: تصاویر SEM (a) لایه های Zn لایه نشانی شده (b) لایه های ZnO تهیه شده در ۵۰۰ °C ۲۰

- شکل ۱-۱۵: طیف XRD از لایه های Zn و ZnO تهیه شده در دماهای مختلف ۲۱
- شکل ۱-۱۶: طیف PL دمای اتاق از لایه های ZnO تهیه شده در دماهای مختلف ۲۲
- شکل ۱-۱۷: طیف PL دمای اتاق از لایه های ZnO تهیه شده در دماهای ۷۰۰ و ۸۰۰ °C ۲۲
- شکل ۱-۱۸: تصاویر SEM نمونه های بازپخت شده در دماهای ۳۵۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ °C ۲۳
- شکل ۱-۱۹: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های بازپخت شده در دمای ۳۵۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ °C ۲۴
- شکل ۱-۲۰: طیف رامان نمونه های اکسید شده در دمای ۳۵۰ °C و بازپخت شده در دماهای ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ °C ۲۵
- شکل ۱-۲۱: طیف عبور نمونه های بازپخت شده در دمای ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ °C ۲۶
- شکل ۱-۲۲: گاف نواری نمونه های بازپخت شده ۲۶
- شکل ۲-۱: (الف) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM, Hitachi S-4160) بکار گرفته شده در دانشگاه تهران. (ب) طرح شماتیک از اجزای داخلی مسیر عبور باریکه تا سطح نمونه. ۲۹
- شکل ۲-۲: طرح وارهای از نحوه ی فرود پرتو ایکس و بازتاب آن از صفحات بلوری در یک ماده مبتنی بر مدل پراش براگ. ۳۱
- شکل ۲-۳: (الف) تصویری از دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان. (ب) محل قرار گرفتن نمونه. ۳۱
- شکل ۲-۴: (الف) دستگاه اسپکتروفتومتر مدل Shimadzu (UV-Vis, 1800) دانشگاه صنعتی شاهرود. (ب) جایگاههای قرارگیری نمونه های آزمایشی و شاهد برای تعیین ضرایب عبوری و جذبی. ۳۳
- شکل ۲-۵: دستگاه اندازه گیری طیف PL موجود در پژوهشکده نانو دانشگاه صنعتی شریف. ۳۶
- شکل ۲-۶: دستگاه طیف سنجی رامان مدل Ci-۵۳۲-uRaman آزمایشگاه اندازه گیری و آنالیز دانشگاه صنعتی شاهرود. ۳۸
- شکل ۲-۷: تصویر دستگاه نمایشگر I-V (مدل BHP ۲۰۶۳ شرکت به پژوه) به کار گرفته شده در آزمایشگاه دانشگاه صنعتی شاهرود. ۳۹
- شکل ۲-۸: طیف نور گسیلی از لامپ LED فرابنفش. ۳۹
- شکل ۳-۱: (الف) تصویر کوره تیوبی واقع در دانشگاه شاهرود (ب) طرح شماتیک از اجزای داخلی دستگاه. ۴۳

- شکل ۳-۲: طرح واره ای از مراحل اصلی فرایند رسوب بخار فیزیکی. ۴۴
- شکل ۳-۳: دستگاه تبخیر حرارتی (PVD) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود. ۴۴
- شکل ۳-۴: دستگاه کندوپاش موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود. ۴۵
- شکل ۳-۵: تصویر دستگاه فوتورسانایی مورد استفاده در دانشگاه صنعتی شاهرود. ۴۸
- شکل ۴-۱: تصاویر FESEM مربوط به ورقه Zn فلزی بعد از اکسید شدن به مدت ۱ ساعت. ۵۱
- شکل ۴-۲: الگوی XRD نانوسیم های اکسید روی سنتز شده به مدت ۱ ساعت. ۵۲
- شکل ۴-۳: طیف رامان نمونه های اکسید شده به مدت ۱ ساعت. ۵۳
- شکل ۴-۴: طیف بازتاب اپتیکی نمونه های اکسید روی. ۵۴
- شکل ۴-۵: طیف جذب سنتز شده با استفاده از رابطه (۲-۷) در نمونه های اکسید روی. ۵۵
- شکل ۴-۶: تحلیل داده های طیف جذب نمونه ها جهت تعیین گاف نواری. نمونه ها. ۵۵
- شکل ۴-۷: تصاویر FESEM مربوط به نانو سیم های ZnO سنتز شده در دماهای ۵۵۰، ۶۰۰، و ۶۵۰ °C تهیه شده با ۰/۲g پودر روی. ۵۷
- شکل ۴-۸: طیف XRD نمونه های ZnO سنتز شده در دماهای ۵۵۰، ۶۰۰ و ۶۵۰ °C. ۵۸
- شکل ۴-۹: نمودار I-V نمونه ها در شرایط تاریکی. ۶۰
- شکل ۴-۱۰: طیف های عبور، جذب و بازتاب اپتیکی نمونه های مورد بررسی. ۶۱
- شکل ۴-۱۱: تحلیل داده های طیف جذب نمونه ها جهت تعیین گاف نواری به همراه نمودار تغییرات Eg نمونه ها. ۶۲
- شکل ۴-۱۲: نمودار I-V نمونه ها در شرایط نور تابی (I_L) با چشمه فرابنفش و مقایسه هر کدام با شرایط تاریکی (D). ۶۳
- شکل ۴-۱۳: پاسخ نوری نمونه ها به نور فرابنفش به ازای اعمال ولتاژ ۱ V. ۶۴
- شکل ۴-۱۴: تصاویر FESEM مربوط به نانو سیم های ZnO سنتز شده در دماهای ۵۵۰، ۶۰۰، و ۶۵۰ °C تهیه شده با ۰/۴ g پودر روی. تصاویر ستون سمت راست مقطع عرضی لایه ها را نشان می دهد. ۶۶
- شکل ۴-۱۵: طیف XRD نمونه های ZnO سنتز شده در دماهای ۵۵۰، ۶۰۰ و ۶۵۰ °C. ۶۷
- شکل ۴-۱۶: نمودار I-V نمونه ها در شرایط تاریکی. ۶۹
- شکل ۴-۱۷: طیف های عبور و جذب نمونه های مورد بررسی. ۶۹
- شکل ۴-۱۸: تحلیل داده های طیف جذب نمونه ها جهت تعیین گاف نواری به همراه نمودار تغییرات Eg نمونه ها. ۷۰

- شکل ۴-۱۹: نمودار I-V نمونه ها در شرایط نور تابی (L) با چشمه فرابنفش و مقایسه هر کدام با شرایط تاریکی (D) ۷۱
- شکل ۴-۲۰: پاسخ نوری نمونه ها به نور فرابنفش به ازای اعمال ولتاژ ۱ V ۷۲
- شکل ۴-۲۱: تصاویر FESEM مربوط به نانو سیم های ZnO سنتز شده در دماهای ۵۵۰، ۶۰۰، و ۶۵۰°C تهیه شده با ۰/۶ g پودر روی. تصاویر ضمیمه، مقطع عرضی لایه ها را نشان می دهد. ... ۷۴
- شکل ۴-۲۲: طیف XRD نمونه های ZnO سنتز شده در دماهای ۵۵۰، ۶۰۰ و ۶۵۰°C ۷۵
- شکل ۴-۲۳: نمودار I-V نمونه هادر شرایط تاریکی. ۷۷
- شکل ۴-۲۵: تحلیل داده های طیف جذب نمونه ها جهت تعیین گاف نواری به همراه نمودار تغییرات Eg نمونه ها. ۷۸
- شکل ۴-۲۶: نمودار I-V نمونه ها در شرایط نور تابی (L) با چشمه فرابنفش و مقایسه هر کدام با شرایط تاریکی (D). ۷۹
- شکل ۴-۲۷: پاسخ نوری نمونه ها به نور فرابنفش به ازای اعمال ولتاژ ۱ V ۸۰
- شکل ۴-۲۸: تصاویر FESEM مربوط به نمونه های ZnO تهیه شده به روش کندوپاش لایه Zn. ۸۲
- تصاویر ستون سمت راست مقطع عرضی لایه ها را نشان می دهد. ۸۲
- شکل ۴-۲۹: تصاویر EDX نمونه های مورد بررسی. ۸۳
- شکل ۴-۳۰: الگوی پراش XRD نمونه های ZnO سنتز شده در دماهای مختلف. ۸۴
- شکل ۴-۳۱: نمودار I-V نمونه هادر شرایط تاریکی. ۸۶
- شکل ۴-۳۲: طیف های عبور و جذب نمونه های مورد بررسی. ۸۷
- شکل ۴-۳۳: تحلیل داده های طیف جذب نمونه ها جهت تعیین گاف نواری به همراه نمودار تغییرات Eg نمونه ها. ۸۸
- شکل ۴-۳۴: طیف PL نمونه های ZnO سنتز شده به روش اکسایش گرمایی در دماهای ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰°C ۸۹
- شکل ۴-۳۵: نمودار I-V نمونه ها در شرایط نور تابی (L) با چشمه فرابنفش و مقایسه هر کدام با شرایط تاریکی (D). ۹۰
- شکل ۴-۳۶: پاسخ نوری نمونه ها به نور فرابنفش به ازای اعمال ولتاژ ۱ V ۹۱
- جدول ۴-۱۰: مشخصات جریان نوری و حساسیت نمونه ها نسبت به نور فرابنفش. ۹۱
- شکل ۴-۳۷: تصاویر FESEM مربوط به نمونه های ZnO تهیه شده به روش کندوپاش لایه Zn. ۹۳
- تصاویر ستون سمت راست مقطع عرضی لایه ها را نشان می دهد. ۹۳

- شکل ۴-۳۸ الگوی پراش XRD نمونه های ZnO سنتز شده در دماهای مختلف. ۹۴
- شکل ۴-۳۹: نمودار I-V نمونه هادر شرایط تاریکی در دو مقایس متفاوت. ۹۶
- شکل ۴-۴۰: طیف های عبور و جذب نمونه های مورد بررسی. ۹۶
- شکل ۴-۴۱ : تحلیل داده های طیف جذب نمونه ها به منظور تعیین گاف نواری نمونه ها. ۹۷
- شکل ۴-۴۲: طیف PL نمونه های ZnO سنتز شده به روش اکسایش گرمایی. ۹۸
- شکل ۴-۴۳: نمودار I-V نمونه ها در شرایط نور تابی (L) با چشمه فرابنفش و مقایسه هر کدام با شرایط تاریکی (D). ۹۹
- شکل ۴-۴۴ : پاسخ نوری نمونه ها به نور فرابنفش به ازای اعمال ولتاژ ۱ V. ۹۹

فهرست جداول

- جدول ۴-۱: ابعاد میانگین بلورک ها، تراکم دررفتگی ها، میکرو کرنش های بلوری، مقادیر ثابت شبکه و همچنین ضریب بافت برای نمونه های مورد بررسی..... ۵۲
- جدول ۴-۲: ابعاد میانگین بلورک ها، تراکم دررفتگی ها، میکرو کرنش های بلوری، مقادیر ثابت شبکه و همچنین ضریب بافت برای نانو سیم های ZnO..... ۵۹
- جدول ۴-۳: مشخصات جریان نوری، حساسیت نمونه ها به نور فرا بنفش..... ۶۴
- جدول ۴-۴: ابعاد میانگین بلورک ها، تراکم دررفتگی ها، میکرو کرنش های بلوری، مقادیر مربوط به ثابت شبکه و همچنین ضریب بافت برای نانو سیم های ZnO..... ۶۷
- جدول ۴-۵: مشخصات جریان نوری، حساسیت نمونه ها به نور فرا بنفش..... ۷۲
- جدول ۴-۶: ابعاد میانگین بلورک ها، تراکم دررفتگی ها، میکرو کرنش های بلوری، مقادیر ثابت شبکه و همچنین ضریب بافت برای نانو سیم های ZnO..... ۷۵
- جدول ۴-۷: مشخصات جریان نوری، حساسیت نمونه ها به نور فرا بنفش..... ۸۰
- جدول ۴-۸: نتایج مربوط به طیف EDX نمونه ها..... ۸۴
- جدول ۴-۹: ابعاد میانگین بلورک ها، تراکم دررفتگی ها، میکرو کرنش های بلوری، مقادیر ثابت شبکه و ضریب بافت برای نمونه های مورد بررسی..... ۸۵
- در جدول ۴-۱۰: مشخصات جریان نوری، حساسیت نمونه ها به نور فرا بنفش..... ۹۱
- جدول ۴-۱۱: ابعاد میانگین بلورک ها، تراکم دررفتگی ها، میکرو کرنش های بلوری، مقادیر ثابت شبکه و ضریب بافت برای نمونه های مورد بررسی..... ۹۴
- جدول ۴-۱۲: مشخصات جریان نوری و حساسیت نمونه ها نسبت به نور فرا بنفش..... ۱۰۰

فصل اول

مروری بر مقالات، مقدمه ای برویژگی های اکسید روی ولایه های نازک این ماده

۱- مقدمه

یکی از شاخه‌های مهم فیزیک، فناوری لایه‌های نازک است. فناوری لایه‌های نازک قدمتی چند هزار ساله دارد. در سال‌های اخیر، با توجه به نیاز مبرم بشر به ابزار و وسایل پیشرفته در راستای آسان‌سازی و رفع نیازهای ضروری در حوزه علوم مختلف از جمله پزشکی، هوافضا، ژنتیک و علم نانو در میان سایر علوم، رشد قابل ملاحظه‌ای داشته و حجم وسیعی از تحقیقات را به خود اختصاص داده است. بی‌شک رشد چشمگیر ارتباطات، پردازش اطلاعات، ذخیره‌سازی، صفحه‌های نمایش، صنایع تزئینی، ابزارآلات نوری، مواد سخت و عایق‌ها و مواد خودتمیز شونده نتیجه تولید لایه‌های نازک نانو ساختار با استفاده از مواد و روش‌های سنتز گوناگون در بسترهای شیمیایی و فیزیکی مختلف می‌باشد. ویژگی بارز لایه‌های نازک نانو ساختار که به بزرگی نسبتاً زیاد نسبت سطح به حجم در ماده می‌گردد می‌تواند به تغییرات قابل ملاحظه در خواص الکتریکی، اپتیکی، مغناطیسی و ساختاری آنها منجر شود.

در این فصل ابتدا مروری بر تاریخچه اکسید روی (ZnO)، خصوصیات ساختاری، اپتیکی این ترکیب، روش‌های سنتز و کاربردهای آن خواهیم داشت و سپس به توصیف برخی تحقیقات انجام شده توسط محققین در این مورد می‌پردازیم.

۱-۲ معرفی اکسید روی

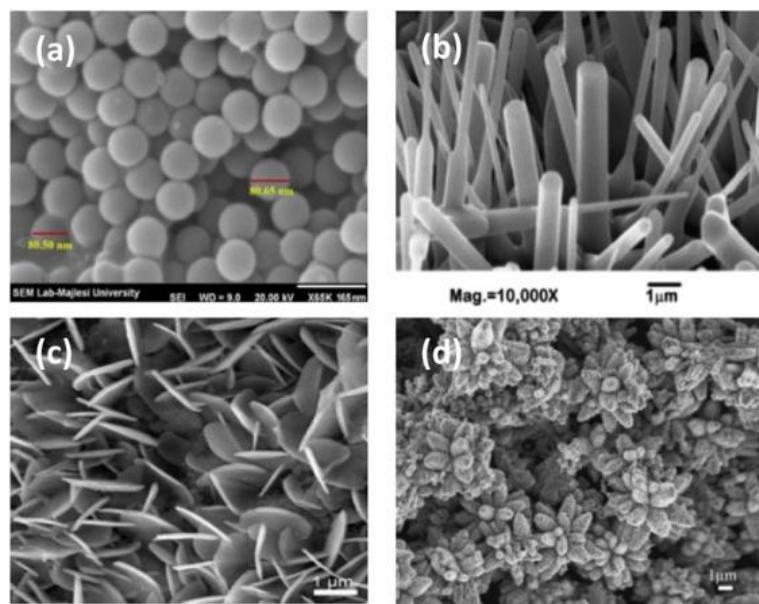
روی عنصری است شیمیایی با علامت اختصاری Zn که دارای عدد اتمی ۳۰ است. روی فلزی است به رنگ سفید متمایل به آبی که بر اثر رطوبت هوا تیره رنگ می‌شود و در حین احتراق رنگ سبز براقی تولید می‌کند. روی بعد از آهن، آلومینیوم و مس چهارمین فلز مورد استفاده در دنیا می‌باشد.

اکسید روی که در کتابهای کهن توتیا^۱ نامیده می‌شود، ترکیب غیر آلی با فرمول ZnO و به شکل پودری سفید رنگ و غیرمحلول در آب است. ZnO یک نوع نیمرسانا است که دارای بازه گسترده ای از گاف نواری مستقیم (۳/۳۷eV)، انرژی اکسیتونی بالا حدود (۶۰ meV) و جذب نورفرا بنفش (UV) در دمای اتاق است [۱]. این نیمرسانا دارای خواص الکتریکی، مکانیکی و نوری شبیه به TiO₂ می باشد [۲]. علاوه بر این، ZnO نه تنها خواص ضد عفونی کننده و ضد باکتری دارد بلکه فعالیت فتوکاتالیستی^۲ خوبی نیز دارد [۳].

تا کنون مطالعات گوناگونی با هدف تولید ZnO با نانوساختارهای مختلف انجام شده است شکل (۱-۱) [۴-۵]. ZnO را می توان علاوه بر حالت کپه ای (سه بعدی ۳D) آن را در سیستم های با ابعاد پایین تر نظیر سیستم های صفر بعدی (۰D)، یک بعدی (۱D) و دو بعدی (۲D) تهیه کرد. این نانوساختارها را می توان بترتیب به صورت آرایه های نقطه کوانتومی، سیستم های کوانتومی و چاه های کوانتومی در نظر گرفت. نانو مواد مبتنی بر ZnO در برخی کاربردها به ویژه در سلول های فوتو ولتایی و فوتوکاتالیستی به علت پایداری بالا، مقاومت مکانیکی و تحرک پذیری بالای الکترونی مورد استفاده قرار گرفته است [۶]. لازم به ذکر است که ZnO های یک بعدی دارای کاربردهای بالقوه فراوانی در زمینه های الکترونیک، اپتوالکترونیک و حسگرهای گازی است [۷].

^۱ Tautia

^۲ Photocatalyst



شکل ۱-۱: تصاویر FESEM از حالت‌های صفر، یک، دو و سه بعدی نانو آرایه های ZnO [۸-۱۰].

۱-۲-۱ ساختار بلوری اکسید روی

محققین بسیاری تا کنون به رشد و مشخصه یابی اکسید روی به روش های مختلف فیزیکی و شیمیایی پرداخته و غالباً فاز ورتسایت ششگوشی^۱ را برای نانو سیم های ZnO سنتز شده گزارش کرده اند به طوری که دارای پارامترهای ثابت شبکه $a = 0.357 \text{ (nm)}$ و $c = 0.595 \text{ (nm)}$ می باشد و در آن یون های Zn توسط یون های اکسیژن احاطه می شود.

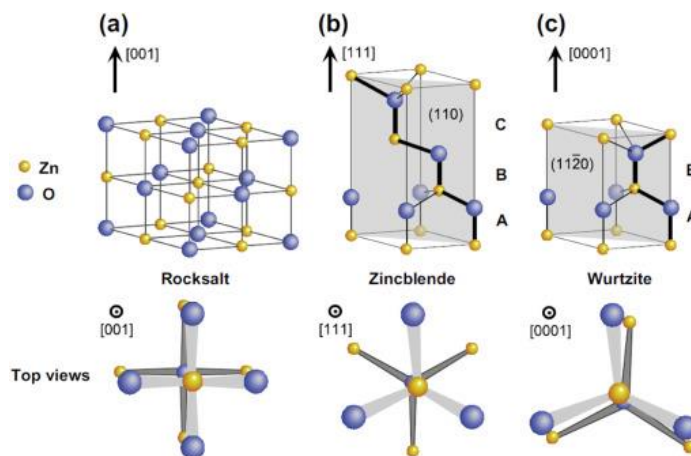
اکسید روی می تواند به صورت بلوری در سه ساختار مختلف تشکیل شود که عبارتند از : ورتسایت ششگوشی، زینک بلند مکعبی^۲ و ساختار سنگ نمک^۳ [۱۱] اکسید روی ششگوشی اکثراً در شرایط ترمودینامیکی محیط پایدار است. با این حال، ساختار مکعبی زینک بلند نیز می تواند بر روی زیر لایه با شبکه مکعبی تشکیل شود. ساختار سنگ نمک تنها در فشارهای نسبتاً زیاد وجود دارد [۱۲]. شکل ۱-۲ انواع ساختار بلوری ZnO را نشان می دهد. ZnO در شرایط تناسب عنصری ماده ای عایق است لکن با

^۱ Hexagonal

^۲ Zinc blende

^۳ Rocksalt

وجود نقص های ذاتی مانند تهی جاهای اکسیژن $(VO)^1$ ، اتم های روی میان جایگاهی $(Zni)^2$ و تهی جاهای روی $(VZn)^3$ به صورت یک نیمرسانای نوع n رفتار می کند [۱۳]. گزارش شده است که یک حالت VO بزرگتر میتواند حاملهای بیشتری از الکترون را فراهم کند [۱۴].



شکل ۱-۲: ساختارهای بلوری مختلف از اکسید روی [۱۵].

۲-۲-۱ کاربردها و روشهای رشد ZnO

لایه های نازک و نانو ساختارهای اکسید روی می تواند به روش های فیزیکی و شیمیایی همچون تبخیر حرارتی^۴ [۱۶]، اکسایش حرارتی^۵ [۱۷]، رسوب بخار شیمیایی^۶ [۱۸]، سل ژل^۷ [۱۹] و غیره سنتز شود. ZnO های یک بعدی دارای کاربردهای بالقوه فراوانی در زمینه الکترونیک، اپتوالکترونیک و

^۱ Oxygen vacancy (V_O)

^۲ Zinc interstitial (Zn_i)

^۳ Zinc vacancy (V_{Zn})

^۴ Thermal evaporation (PVD)

^۵ Thermal oxidation

^۶ chemical vapor deposition (CVD)

^۷ sol-gel

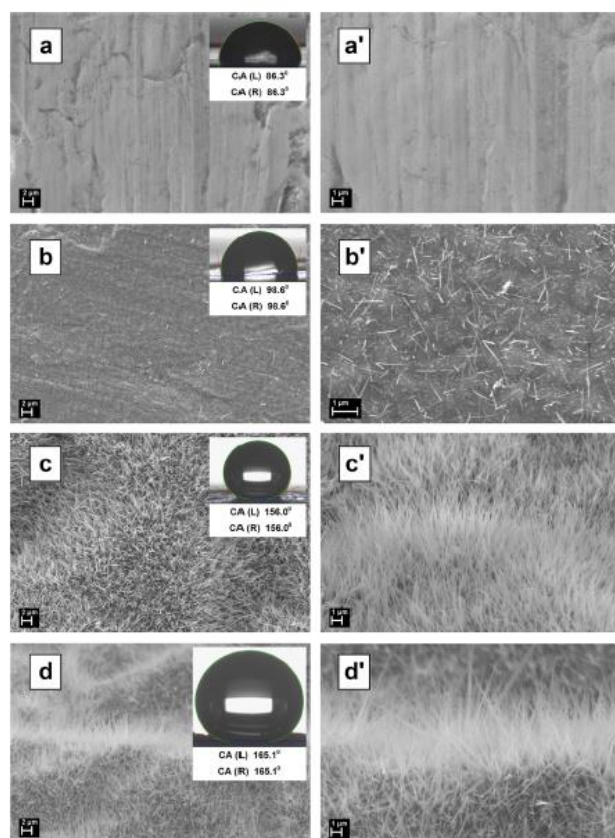
حسگرگازی، سلول های خورشیدی [۲۰]، حسگرهای شیمیایی [۲۱]، دیود های گسیلنده نور آبی و فرا بنفش (UV) [۲۲]، الکترودهای شفاف [۲۳] و ذخیره هیدروژن است [۲۴].

۱-۳ مروری بر خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید روی تهیه شده به

روش اکسایش حرارتی

فلوریکا^۱ و همکاران [۲۵] به بررسی و مطالعه خواص نانوسیم های اکسید روی با استفاده از روش اکسایش ورقه Zn در آتمسفر هوا پرداختند. یک ورقه روی با خلوص ۹۹/۹۸ و با ضخام 0.25 mm با ابعاد 2 cm^2 برش داده شد. زیرلایه فلزی در استون و ایزوپروپیل الکل برای ۵ min در دستگاه اولتراسونیک شستشو شد. به دنبال آن در آب یون زدایی شده قرار گرفته و تحت جریان گاز نیتروژن خشک گردید. سپس در داخل یک کوره نمونه های ورقه ای Zn در هوا به مدت 12 h در دمای ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰°C قرار داده شدند. تصاویر SEM سطح زیرلایه فلزی Zn و اکسید روی در شکل ۱-۳ نشان داده شده است. ورقه نازک Zn دارای سطح نسبتاً صاف است (a) که با افزایش دمای اکسایش در ۴۰۰ °C با تشکیل نانوسیم های ZnO همراه شده است (b-d). چنانچه پیداست نانوسیم های رشد یافته بصورت پراکنده توزیع شده به طوری که قطر حدود 40 nm و طول تا $3\text{ }\mu\text{m}$ می باشد (شکل b و b'). در دمای اکسایش بالاتر کل سطح ورقه Zn کاملاً و یکنواخت با لایه ای نازک از ZnO پوشیده شده است. در این شرایط نانوسیم ها دارای قطر و طول بیشتر هستند (c و d). در دمای ۵۰۰°C نانوسیم ها قطری حدود 60 nm و طول آنها تا $40\text{ }\mu\text{m}$ می باشد (c')، در حالی که در ۶۰۰°C قطر به حدود 80 nm و طول تا $60\text{ }\mu\text{m}$ رسیده است (d').

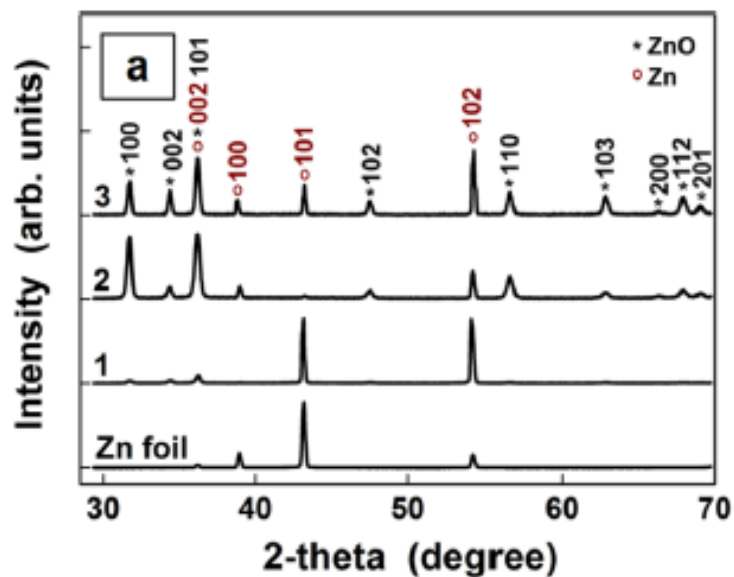
^۱ Florica



شکل ۱-۳: تصاویر SEM در بزرگ نمایی های متفاوت از ورقه Zn (a,a') و نانوسیم های ZnO رشد یافته شده

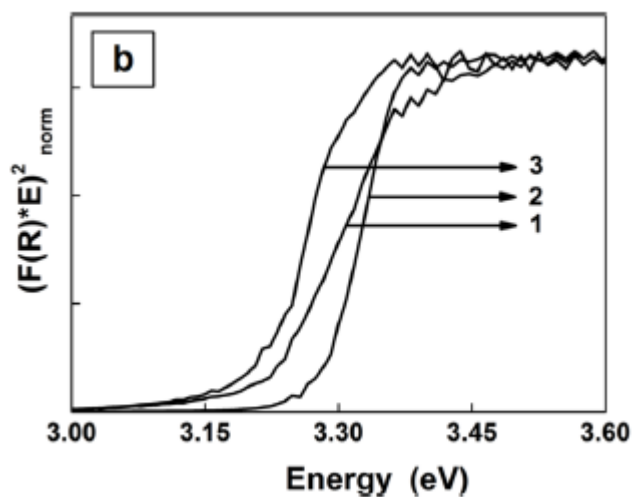
روی ورقه Zn در (b,b') ۴۰۰°C، (c,c') ۵۰۰°C، (d,d') ۶۰۰°C [۲۵].

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه ها در شکل ۱-۴ نشان داده شده است. با توجه به این نتایج علاوه بر قله هایی که به زیرلایه روی (به شماره کارت استاندارد JCPDS شماره ۰۴-۰۸۳۱) مربوط می شود دیگر قله ها مؤید تشکیل لایه اکسید روی (ZnO) را با فاز ورتسایت ششگوشی (JCPDS شماره ۳۶-۱۴۵۱) می باشد.



شکل ۱-۴: الگوی پراش XRD برای نانوسیم های ZnO رشد یافته شده بر روی ورقه Zn در دماهای ۴۰۰°C (طیف ۱)، ۵۰۰°C (طیف ۲)، و ۶۰۰°C (طیف ۳) [۲۵].

به منظور تعیین گاف نواری، این محققین از داده های طیف بازتاب از تابع کوپلکا-مانک استفاده کرده اند. نتایج به دست آمده برای این نمونه ها در گستره ی ۳/۳-۳/۲ eV تخمین زده شده است. (شکل ۱-۵).



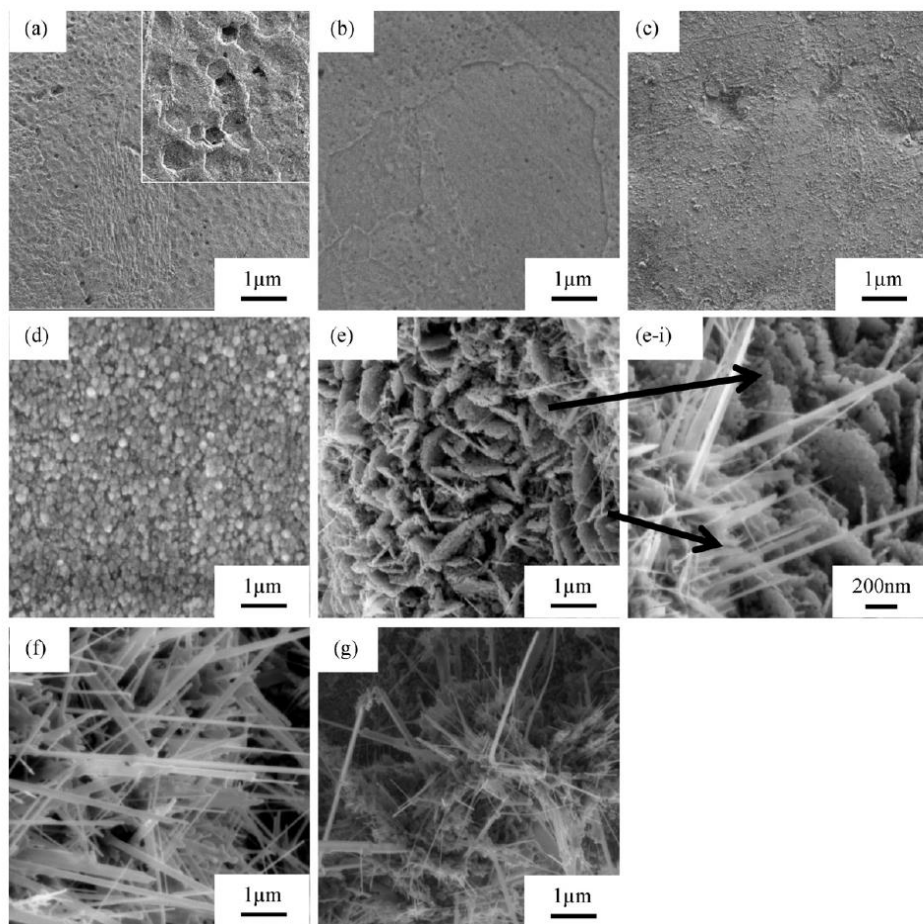
شکل ۱-۵: بکارگیری تابع کوپلکا-مانک برای تخمین گاف نواری نانوسیم های ZnO رشد یافته شده بر روی ورقه Zn در دماهای ۴۰۰°C (طیف ۱)، ۵۰۰°C (طیف ۲)، و ۶۰۰°C (طیف ۳) [۲۵].

تان^۱ و همکاران [۲۶] به بررسی و مطالعه خواص نانوسیم های اکسید روی با استفاده از روش اکسایش ورقه Zn در آتمسفر هوا پرداختند. ورقه های Zn با خلوص ۹۹/۹۵٪ و در ابعاد $2 \times 2 \text{ cm}^2$ در حضور هوا در دماهای ۱۰۰ تا ۵۰۰ °C در نظر گرفته شدند تا اثر دماها و زمان اکسایش بر تشکیل ساختار اکسید بر سطح ورقه Zn مطالعه شود. در این روش بعد از تمیز سازی و خشک کردن نمونه ها ورقه های Zn در دو زمان مختلف ۳۰ min و ۱ h ساعت در دمای ۱۰۰ تا ۵۰۰ °C در هوا اکسید شدند. ورقه Zn در یک کوره از پیش گرمایش یافته در دمای اکسایش مورد نظر قرار داده شد و سپس در هوا تا دمای اتاق خنک شد.

تصاویر FESEM ورقه Zn اکسید شده بترتیب در دماهای ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ °C در حضور هوا به مدت ۳۰ min دقیقه در شکل ۱-۶ نشان داده شده است. مورفولوژی سطحی ورقه Zn بعد از حکاکی شدن در ۵٪ HCL، در تصویر (a) نشان داده شده است. بعد از اکسایش در دمای ۱۰۰ °C سطح ورقه با اکسید نازک با رشد ترجیحی در طول مرزهای دانه، پوشیده شده است (تصویر b). با افزایش دمای اکسایش از ۲۰۰ تا ۳۰۰ °C، مورفولوژی سطحی از دانه های کروی با توزیع پراکنده با قطرهای متنوع از ۳۰ تا ۵۰ nm (تصویر c) به یک ساختار متراکم تر تصویر (d) تغییر شکل یافت. پیکان های جهت دار در (تصویر e) نشان دهنده مورفولوژی دقیق تر در دو نقطه هستند: (۱) ساختار پوسته پوسته متخلخل شبیه به نانو ورقه ها و (۲) نانومیله هایی که از لبه نانو ورقه ها، شکل گرفته اند. نانو ورقه ها ضخامت میانگین تقریباً ۵۰ nm دارند و از ذرات دارای قطر تقریباً ۳۰ nm ساخته شده اند. نانوذرات به هم چسبیده و ساختار باز متخلخل تشکیل داده اند. نانومیله هایی که از لبه نانو ورقه ها شکل گرفته اند، قطری کمتر از ۱۰ nm داشته و طولشان به ۱ μm می رسد. هنگامی که دمای اکسایش تا ۴۵۰ °C افزایش یافت، طول نانومیله ها تا تقریباً ۲ μm افزایش یافت (تصویر f). در قسمت هایی از نمونه، طول

^۱ Tan

نانومیلها به $5\ \mu m$ نیز می‌رسد. علاوه بر آن، یک ساختار شبیه به تسمه با عرض کمتر از میکرون نیز آشکار شده است. این ساختار شبیه به تسمه با افزایش دمای اکسایش تا $500\ ^\circ C$ ، مشهودتر می‌شود (تصویر g). که با شاخک‌هایی^۱ همراه هستند.



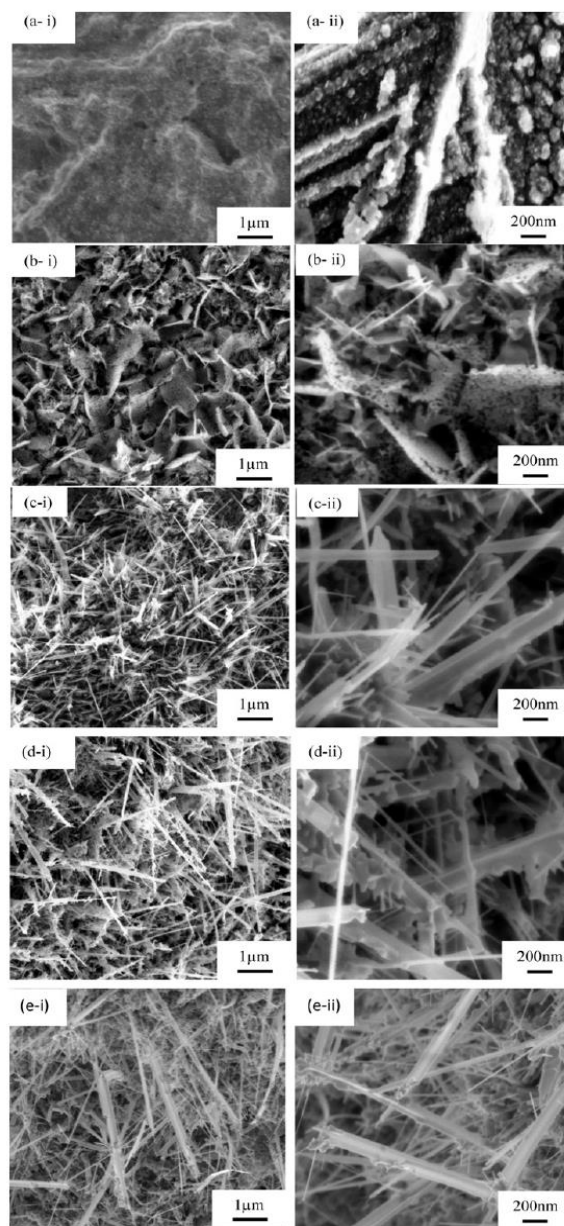
شکل ۱-۶: مورفولوژی سطحی ورقه Zn: (a) قبل از اکسایش (بعد از صیقل دادن و حکاکی) و بعد از اکسایش در (b) دمای $100\ ^\circ C$ (c) $200\ ^\circ C$ (d) $300\ ^\circ C$ (e) $400\ ^\circ C$ (e) بزرگنمایی کم تا e-i بزرگنمایی زیاد)، (f) $450\ ^\circ C$ و (g) $500\ ^\circ C$ [۲۶].

تصاویر FESEM ورقه Zn اکسید شده بترتیب در دماهای $300\ ^\circ C$ ، $350\ ^\circ C$ ، $400\ ^\circ C$ ، $450\ ^\circ C$ و $500\ ^\circ C$ در حضور هوا به مدت h ۱ ساعت در شکل ۱-۷ نشان داده شده است. تصاویر نشان داده شده در ستون

^۱Tentacles

سمت چپ دارای یک علامت « i » تصاویر با بزرگنمایی کم هستند درحالی که تصاویر ستون سمت راست با علامت « ii » تصاویر با بزرگنمایی زیادتر از همان نمونه ها هستند.

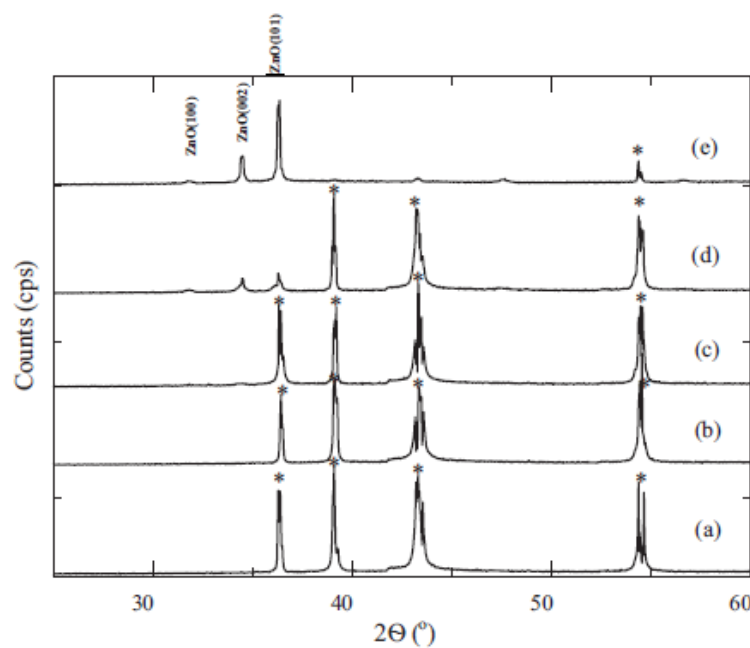
اکسایش به مدت h ۱ ساعت در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۳۰۰ باعث بوجود آمدن اکسید سطحی با دانه های کروی شبیه به ذره مشاهده شده است (ai و aii). نمونه اکسید شده در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۳۵۰ (تصویر bi) مورفولوژی مشابه با نمونه های اکسید شده در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۴۰۰ به مدت ۳۰ min داشت. این اکسید از نانو ورقه های متخلخل تشکیل شده است. از تصاویر با بزرگنمایی بیشتر در شکل (bii) مشاهده شد که نانومیلها همچنین از لبه نانو ورقه ها رشد کردند. نمونه اکسید شده به مدت h ۱ در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۴۰۰ شامل شاخک های میله ای پوشش دهنده کل سطح ورقه است، (شکل ci). در شکل (cii) می توان ملاحظه نمود که این میله ها توزیع قطر از nm ۱۰ تا چندین میکرون با طول میانگین μm ۲ دارند. یک ساختار شبیه به تسمه با عرض کمتر از میکرون را نیز می توان ملاحظه نمود و این ساختار در نمونه اکسید شده در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۴۵۰، بیشتر مشهود است، (شکل های di و dii). میله های زیر میکرون تشکیل شده در این نمونه نیز شاخک هایی با قطر بسیار کمتر (در حد ۱۰ تا nm ۲۰) نسبت به میله اصلی دارند. طول میانگین میله ها μm ۲ است و در قسمت هایی از نمونه، طول میله ها به بیش از μm ۵ می رسد. ساختارهای مشابه در نمونه اکسید شده در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۵۰۰ به مدت h ۱ مشاهده می شوند (شکل ei). با این وجود، همانگونه که در تصویر دارای بزرگنمایی بیشتر در شکل (eii) دیده می شود، اکثر میله ها نوک های گُند (لبه پهن) داشته و نانومیلها با قطر کمتر از میله ها انشعاب پیدا کرده اند.



شکل ۱-۷: مورفولوژی سطحی Zn فلزی بعد از اکسید شدن به مدت h ۱ ساعت در (a) ۳۰۰ (b) ۳۵۰ (c) ۴۰۰ (d) ۴۵۰ و (e) ۵۰۰ °C در هوا [۲۶].

شکل ۱-۸ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) برای نمونه اکسید شده به مدت h ۱ در دماهای: (a) ۱۰۰ (b) ۲۰۰ (c) ۳۰۰ (d) ۳۵۰، (e) ۴۰۰ °C می باشند. از این الگوها، تنها قله های Zn را می توان برای نمونه های اکسید شده در ۱۰۰ و ۲۰۰ °C را آشکار سازی نمود (شماره کارت استاندارد ۰۸۳۱-

۰۰۰۰۴۱). انتظار می رود، ZnO تشکیل شده در دمای بسیار کم، بسیار نازک باشند؛ بنابراین انتظار می رود قله های پراش وابسته به ZnO قدری گسترده با شدت بسیار کم باشند. قله های دارای شدت بالاتر را می توان برای نمونه های اکسید شده در دماهای ۳۰۰ و ۴۰۰ °C (شکل های e و d) مشاهده نمود. قله های واقع شده در زوایای 2θ برابر ۳۲/۰°، ۳۴/۵° و ۳۶/۵° بترتیب متناظرند با جهنگیری (۰۰۱)، (۰۰۲) و (۱۰۱) اکسید روی (ICDD شماره (۰۰-۰۳۶-۱۴۵۱ شماره ICDD)).



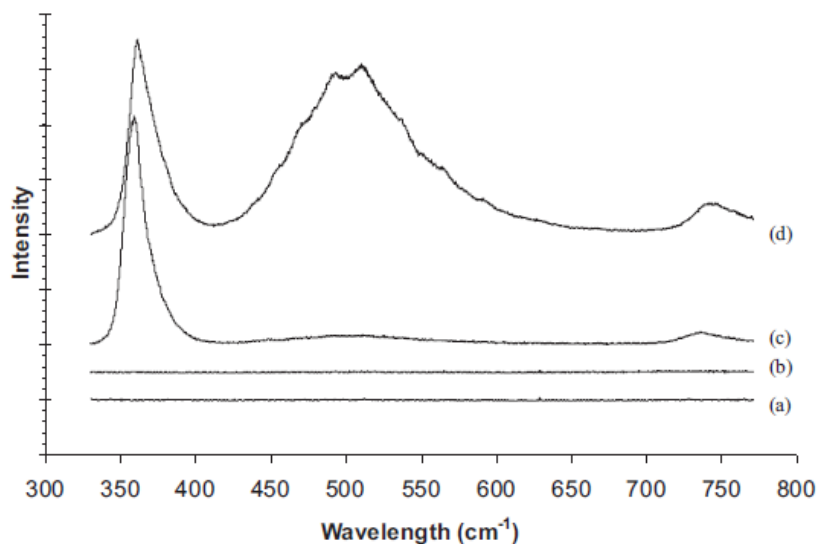
شکل ۸-۱: الگوهای پراش XRD روی اکسید شده در دماهای (a) ۱۰۰ (b) ۲۰۰ (c) ۳۰۰ (d) ۳۵۰ و (e) °C

۴۰۰ به مدت h ۱ در هوا [۲۶].

شکل ۹-۱ طیف های فتولومینسانس (PL)^۱ برای ورقه های روی اکسید شده در دماهای (a) ۱۰۰ درجه (b) ۲۰۰ درجه (c) ۳۰۰ و (d) ۴۰۰ °C درجه را نشان می دهد. همانگونه که مشاهده می شود، هیچگونه قله ای برای روی اکسید شده در دماهای ۱۰۰ و ۲۰۰ °C درجه مشاهده نمی شود، طیف های (a) و (b). برای نمونه های اکسید شده در دمای ۳۰۰ و ۴۰۰ °C، طیف های (c) و (d) طیف های PL

^۱ Photoluminescence

دو قله برجسته و مشخص نشان داده اند: گسیل UV لبه نوار و گسیل سبز. گسیل UV در طول موج nm ۳۸۰ ناشی از بازترکیب الکترون ها از نوار رسانش به نوار ظرفیت (گسیل اکسیتونی آزاد) ارتباط دارد. از سوی دیگر، گسیل سبز در nm ۵۰۰ به بازترکیبهای وابسته به نقایص بلوری، بخصوص تهی جاهای اکسیژن، ارتباط دارد. نمونه اکسید شده در $^{\circ}C$ ۳۰۰ از یک لایه اکسید نازک نسبتاً تخت مشاهده شده در شکل (a) تشکیل شده است، بنابراین این نمونه کمترین زدگی یا نقص داشت. از سوی دیگر، همانگونه که در شکل (d) دیده می شود، نمونه اکسید شده در دمای $^{\circ}C$ ۴۰۰، از میله های انشعاب دار و تسمه های زیر میکرون تشکیل شده است و بنابراین نقص ها در مرزها بسیار بیشتر توجیه کننده قله گسیل سبز هستند.



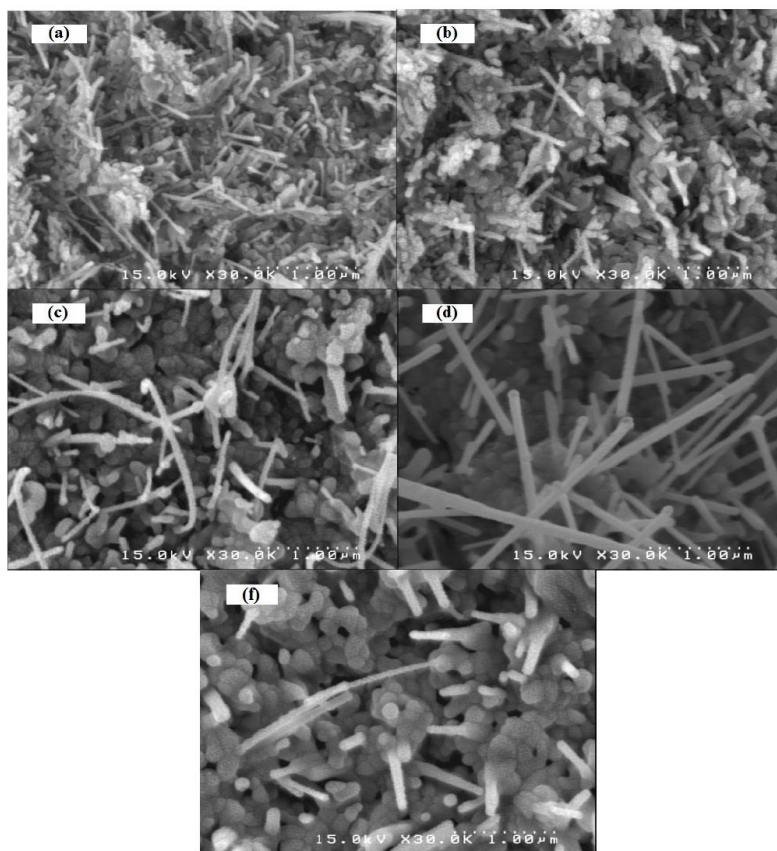
شکل ۹-۱: طیف های PL برای نمونه های اکسید شده در (a) ۱۰۰ (b) ۲۰۰ (c) ۳۰۰ و (d) $^{\circ}C$ ۴۰۰ به مدت

h ۱ [۲۶].

در پژوهش وحید خانلری و همکاران [۲۷]، نانوسیم های اکسید روی با کیفیت بالا به روش اکسایش حرارتی لایه های نازک Zn فلزی، سنتز شده اند. لایه های Zn فلزی با ضخامت nm ۲۵۰ بر روی زیرلایه

شیشه با استفاده از تکنیک PVD رسوب گذاری شده اند. لایه های نازک روی رسوب داده شده در هوا در دماهای مختلف متغیر از ۴۵۰ درجه تا ۶۵۰ °C، اکسید شدند.

شکل ۱-۱۰ تصاویر FESEM مربوط به نانوسیم های ZnO تهیه شده با اکسایش فیلم های Zn به مدت ۱ h در دماهای مختلف ۴۵۰، ۵۰۰، ۵۵۰، ۶۰۰ و ۶۵۰ °C را نشان می دهد. شکل (a) نانوسیم های ZnO تشکیل شده در دمای ۴۵۰ °C با قطر حدود ۳۸ nm و طول میانگین ۲۸۰ nm را نشان می دهد. با افزایش دمای اکسایش، نانوسیم های تولید شده، بلندتر شده اند. قطر میانگین مربوط به نانوسیم های ساخته شده در دماهای ۵۰۰ و ۵۵۰ °C (شکل های b و c) بترتیب ۵۲ nm و ۷۲ nm هستند و طول های آنها بترتیب ۴۲۰ nm و ۷۷۰ nm می باشند. با افزایش دمای اکسایش تا ۶۰۰ °C، تراکم نانوسیم ها بیشتر شده است، شکل (d)، به طوری که قطر آنها تقریباً ۸۷ nm و طولشان تقریباً ۱/۴ μm می باشد. با افزایش بیشتر دما تا ۶۵۰ °C شکل (f)، طول و غلظت نانوسیم ها به میزان قابل توجهی کاهش می یابد.

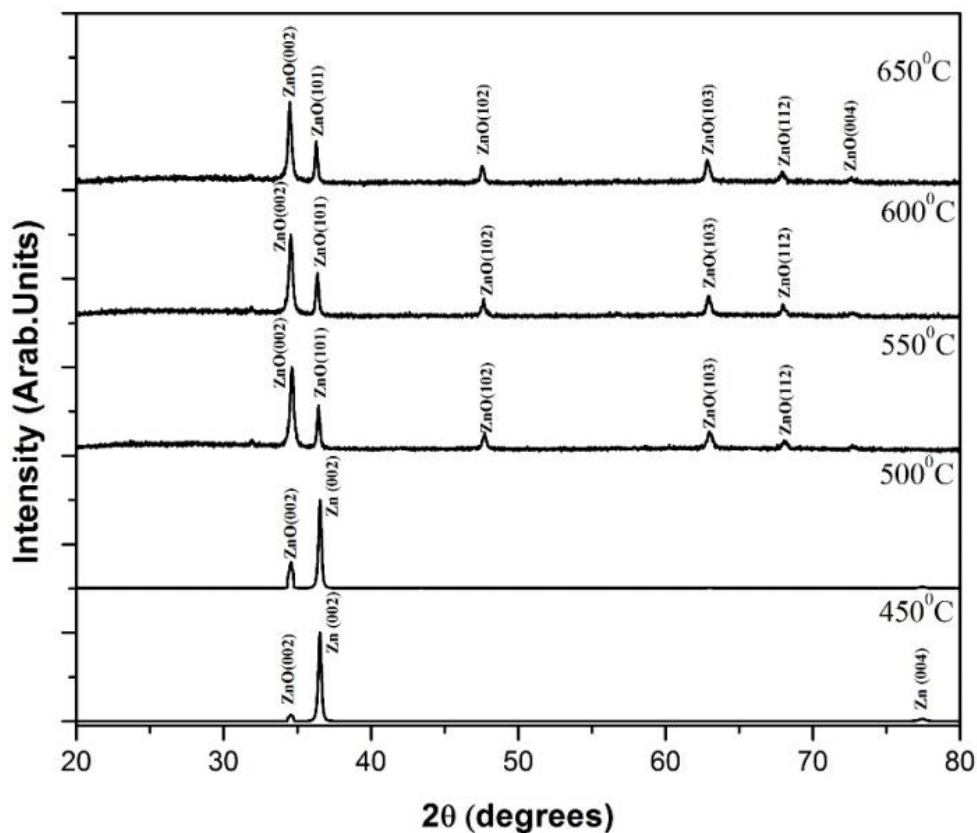


شکل ۱-۱۰: تصاویر FESEM مربوط به نانوسیم های ZnO تهیه شده به روش اکسایش حرارتی در هوا به مدت

۱ h در دماهای (a) ۴۵۰ (b) ۵۰۰ (c) ۵۵۰ (d) ۶۰۰ و (f) ۶۵۰ °C [۲۷].

الگوهای XRD مربوط به نمونه های تهیه شده بوسیله اکسایش حرارتی لایه نازک Zn در دماهای بین ۴۵۰ و ۶۵۰ °C در شکل ۱-۱۱ نشان داده شده است. بعد از اینکه لایه های نازک Zn در دمای ۴۵۰ و ۵۰۰ °C اکسید شدند، تحت تحول جزئی از Zn به ZnO قرار گرفتند. قله در $2\theta = 34/56^\circ$ به ZnO (۰۰۲) ارتباط دارد. علاوه بر این دو قله در موقعیت های $2\theta = 36/53^\circ$ و $2\theta = 77/43^\circ$ در الگوی XRD بترتیب به Zn (۰۰۲) و Zn (۰۰۴) نسبت داده می شوند. قله های Zn نشان می دهند که لایه های Zn یک ساختار بلوری به هم فشرده شش ضلعی دارد. با افزایش دمای اکسایش تا ۵۵۰ °C و بیشتر، Zn فلزی کاملاً اکسید می شود و به ZnO تبدیل می شوند. همه قله های پراش درون الگوها را می توان به آسانی به ساختار ورتسایت شش ضلعی ZnO با پارامترهای شبکه محاسبه شده $a = 3/20 A^0$ و $c = 5/19 A^0$ نسبت

داد که این ها با مقادیر استاندارد گزارش شده (JCDPDSNO-۰۱-۰۸۹-۵۱۰) مطابقت دارند. هیچگونه قله ای از فلز Zn در الگوها مشاهده نمی شود. قله پراش تیز در حدود $2\theta = 34/5^\circ$ متناظر است با بازتاب بر روی سطح (۰۰۲) مربوط به ZnO و نشان می دهد که در لایه های مربوطه، نانوسیم های ZnO عمود بر محور در جهت C رشد پیدا کرده اند. قله های پراش برای نمونه های اکسید شده در دمای 600°C ، تیزتر شده اند و تمام پهنا در نصف بیشینه قله^۱ (۰۰۲)، اکنون نسبت به دیگر قله ها باریکتر است که این نشان دهنده کیفیت بلوری عالی حاصل شده از این فرآیند گرمایش است.

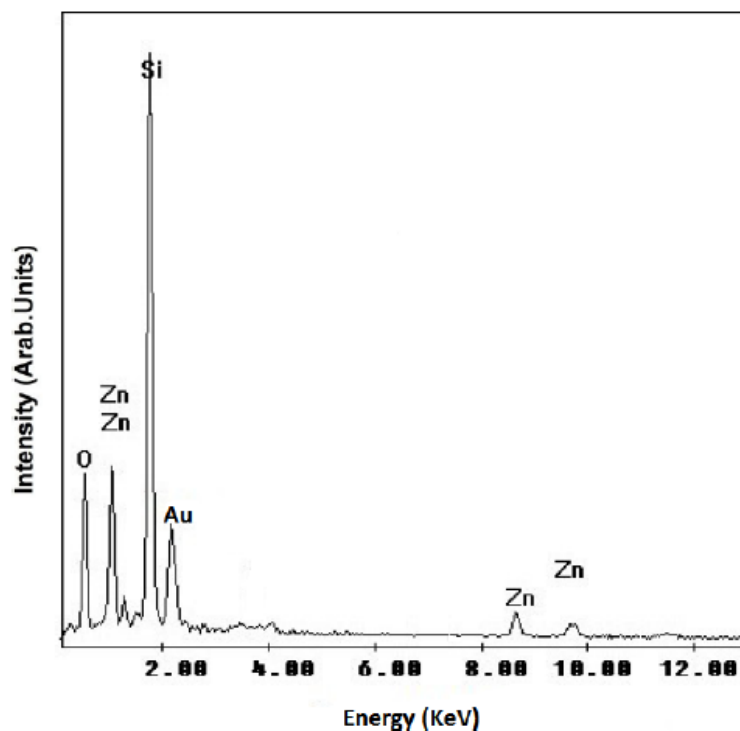


شکل ۱-۱۱: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های بازپخت شده در دماهای متفاوت [۲۷].

^۱ Full width at Half Maximom (FWHM)

اندازه میانگین دانه نمونه ها برای قله (۰۰۲) بترتیب برای ۵۵۰، ۵۰۰ °C و ۶۰۰، ۶۰، ۶۳ و ۷۰ nm می باشد که بیانگر آن است که اندازه ذره با افزایش دمای اکسایش افزایش یافته، اما با افزایش بیشتر دما تا ۶۵۰ °C، این مقدار کاهش می یابد، زیرا اندازه میانگین دانه برای نمونه اکسید شده در دمای ۶۵۰ °C، ۶۰ nm بود.

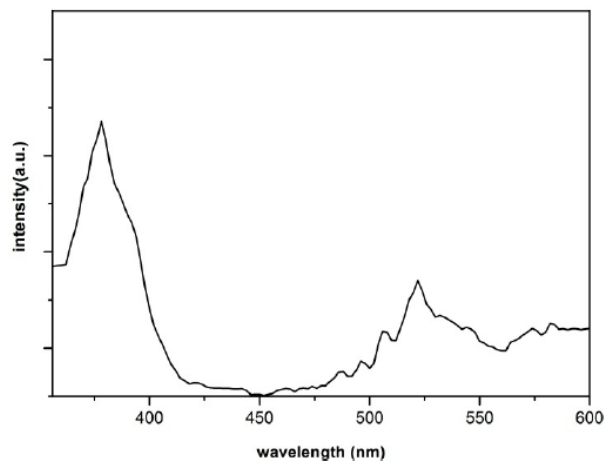
طیف (EDX) از نانوسیم های ZnO در شکل ۱-۱۲ نشان داده شده است. در این طیف تنها قله های وابسته به اتمهای Zn و O قابل مشاهده هستند. حضور قله *Si* در طیف بخاطر زیرلایه و قله Au بخاطر روکش طلا می باشند. آشکار سازی فقط اتم های Zn و O، تایید کننده خلوص بالای ZnO تهیه شده است.



شکل ۱-۱۲: طیف های EDX اندازه گیری شده برای نانوسیم های ZnO تهیه شده با اکسایش لایه های نازک

Zn در دمای ۶۰۰ °C [۲۷].

جهت مطالعه خواص نوری نانوسیم های ZnO، یک طیف فتولومینسانس (PL) دمای اتاق یک نمونه در 600°C بوسیله نور Xe (325 nm) به عنوان منبع تحریک، در شکل ۱-۱۳ نشان داده شده است. طیف از یک تابش فرابنفش (UV) متمرکز در حدود 377 nm و یک گسیل سبز گسترده واقع در حدود 522 nm تشکیل شده است. گسیل وابسته به UV را می توان به بازترکیب لبه نوار گاف نواری نانوسیم های ZnO ناشی از اکسیتون های آزاد توجیه کرد، درحالی که قله 522 nm بخاطر گسیل ترازهای عمیق مرتبط با نقایصی مانند حفره های اکسیژن و Zn های درون شبکه ای باشد. گسیل UV قوی و گسیل سبز نسبتاً ضعیف حاصل شده از نانوسیم های ZnO تایید می کند که نانوسیم های رشد داده شده، دارای خواص نوری خوب با نقایص و ناخالصی های ساختاری کم می باشند.



شکل ۱-۱۳: طیف PL دما اتاق نانوسیم های ZnO تهیه شده بوسیله اکسایش حرارتی لایه های نازک Zn در

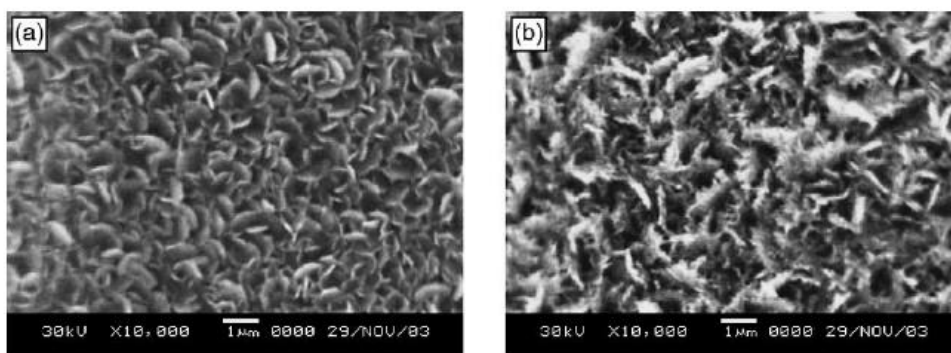
دمای 600°C [۲۷].

در پژوهش ژئو^۱ و همکاران [۲۸]، نانوسیم های اکسید روی (ZnO) به روش اکسایش حرارتی لایه های نازک Zn فلزی، سنتز شده اند. لایه های Zn فلزی با ضخامت 300 nm بر روی زیرلایه سیلیکون در دمای اتاق و با فشار 10^{-3} Pa استفاده از تبخیر حرارتی (PVD) لایه نشانی شدند. بعد از لایه نشانی

^۱ Zhao

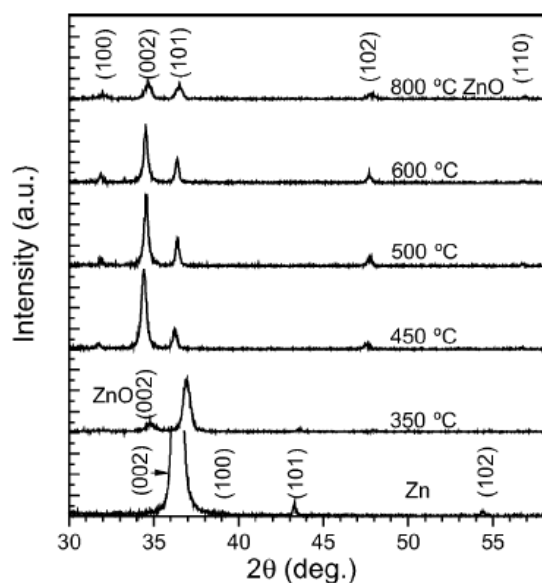
لایه های Zn در یک کوره تیوپی در هوا در دماهای ۳۵۰-۸۰۰ °C به مدت ۱ h قرار داده شدند.

شکل ۱-۱۴ تصاویر SEM از لایه های Zn و لایه های ZnO تهیه شده در دمای ۵۰۰ °C را نشان می دهد. لایه Zn که از ذرات پتالوئیدی با اندازه زیر میکرون ایجاد می شود بعد از اکسایش، مورفولوژی سطح لایه بطور قابل ملاحظه ای تغییر پیدا می کند. بسیاری از بلورهای شاخه ای با یکدیگر ترکیب می شوند به گونه ای که مرزهای دانه به وضوح مشخص نمی شوند.



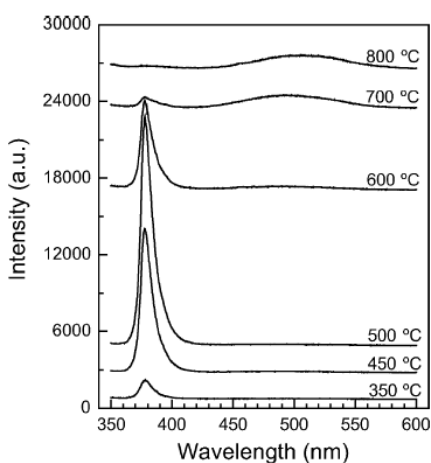
شکل ۱-۱۴: تصاویر SEM (a) لایه های Zn لایه نشانی شده (b) لایه های ZnO تهیه شده در ۵۰۰ °C [۲۸].

شکل ۱-۱۵ طیف XRD لایه های ZnO تهیه شده را در دماهای بین ۳۵۰-۸۰۰ °C را نشان می دهد. نمونه اکسید شده در دمای ۳۵۰ °C یک الگوی ترکیبی از قله های پراش Zn و ZnO را نشان می دهد که اشاره به این دارد که Zn دستخوش تغییر از Zn به ZnO می شود. زمانی که دمای اکسایش به ۴۵۰ درجه افزایش می یابد فلز Zn بطور کامل به ZnO تبدیل شده و قله ها شدیدتر و تیزتر می شوند. طیف XRD برای لایه های ZnO نشان می دهد که لایه ها دارای یک ساختار بسلوری ششگوشی هستند. قله های واقع در $2\theta = 31.72^\circ$ ، 43.39° ، 36.22° ، 47.54° و 56.44° ظاهر که مربوط به جهتگیری های ساختار ششگوشی ZnO بترتیب (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲) و (۱۱۰) می باشد. قله های پراش برای نمونه اکسید شده در ۵۰۰ °C تیزتر و تمام پهنای در نصف شدت بیشینه (FWHM) (۰۰۲) برابر با ۰/۲۴ می باشد. با افزایش بیشتر دما شدت قله های XRD به طور قابل توجهی کاهش می یابد.

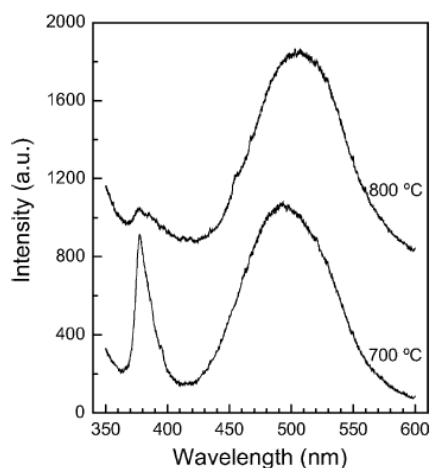


شکل ۱-۱۵: طیف XRD از لایه های Zn و ZnO تهیه شده در دماهای مختلف [۲۸].

شکل ۱-۱۶: طیف PL دمای اتاق لایه های ZnO را در دماهای مختلف در محدوده طول موجی ۳۵۰-۶۰۰ nm نشان می دهد. ویژگی های اصلی از طیف PL برای همه نمونه ها مشابه هستند و می توانند به ۲ دسته تقسیم شوند: گسیل UV نزدیک به لبه نوار در حدود ۳۷۶ nm (3.28 eV) و نقص مربوط به گسیل سبز عمیق در حدود ۵۰۰ nm (2.48 eV). گسیل UV به گذار اکسیتون های آزاد نسبت داده می شود [۲۹] و موقعیت پیک در (3.26 eV) گزارش شده است. وقتی که دمای بازپخت افزایش پیدا می کند موقعیت قله UV بدون تغییر مانده اما قله گسیل عمیق به سمت طول موج های بلندتر از (۴۸۱ به ۵۰۱ nm) جابه جا شده است. شدت قله UV با افزایش دمای بازپخت افزایش یافته و سپس به بیشینه مقدار خود در 500°C می رسد بعد از آن شدت گسیل UV شروع به کاهش می کند، در مقابل شدت گسیل عمیق بتدریج افزایش می یابد. یک تغییر قابل توجهی در شکل ۱-۱۷ می تواند مشاهده شود که طیف PL برای نمونه اکسید شده در 700°C توسط گسیل عمیق کنترل می شود.



شکل ۱-۱۶: طیف PL دمای اتاق از لایه های ZnO تهیه شده در دماهای مختلف [۲۸].

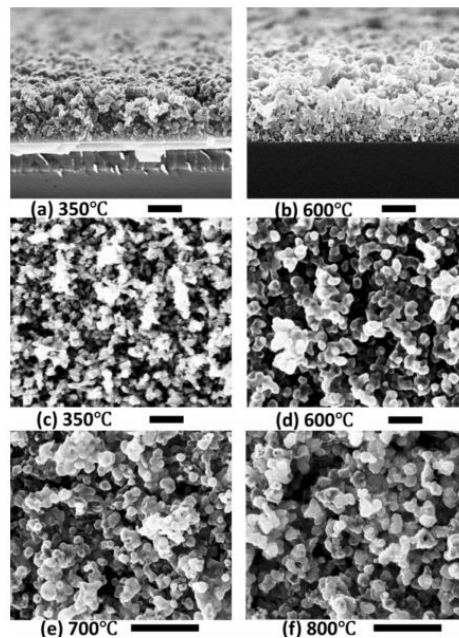


شکل ۱-۱۷: طیف PL دمای اتاق از لایه های ZnO تهیه شده در دماهای ۷۰۰ °C و ۸۰۰ °C [۲۸].

گروه تحقیقاتی کیانگ و همکاران [۲۹] به مطالعه خواص ساختاری نمونه های اکسید روی بر روی زیرلایه کوارتز با استفاده از روش اکسایش حرارتی پرداختند. آنها زیرلایه های کوارتز را در ابعاد $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ ابتدا در دستگاه اولتراسونیک با استفاده از محلول اتانول و استون به مدت ۱۵ min شستشو داده و سپس با استفاده از دستگاه کندوپاش در دمای اتاق و در فشار 10^{-4} Pa لایه ای از فلز روی را با استفاده از هدف فلزی Zn با خلوص ۹۹/۹۹٪ لایه نشانی کردند. سپس به منظور اکسید سازی نمونه ها، آنها را در کوره کوارتز و در جو گازهای نیتروژن و هوا بترتیب با نسبت ۱۰ و ۹۰ در دمای

۳۵۰ °C و به مدت ۱ h قرار دادند. در نهایت به منظور بهبود خواص بلوری اکسید روی نمونه ها را به مدت ۱ h در دمای ۶۰۰ تا ۸۰۰°C در نیتروژن بازپخت کردند.

شکل ۱-۱۸ تصویر FESEM نمونه ها را نشان می دهد. شکل a,c تصویر نمونه ها در دمای ۳۵۰ °C را نشان میدهد که دارای ساختار ورقه ای^۱ می باشند که مرتبط با قله های پراشیده شده از Zn با صفحات (۱۰۰) و (۱۰۱) در آنالیز XRD هستند. بعد از اینکه نمونه ها بازپخت می شوند ساختار برفکی ناپدید شده و ساختار متخلخل شکل می گیرد.



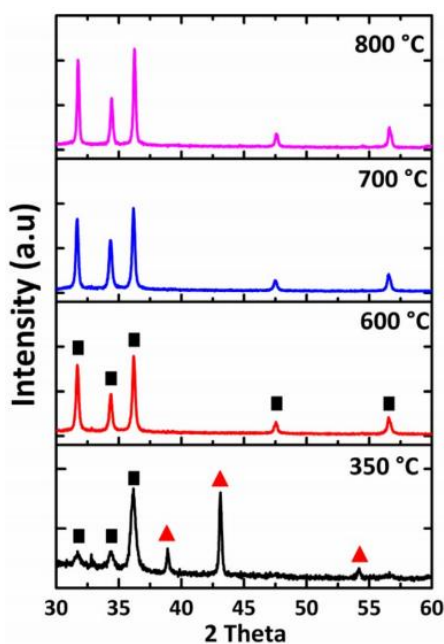
شکل ۱-۱۸: تصاویر SEM نمونه های بازپخت شده در دماهای ۳۵۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰°C [۲۹].

نتایج الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های بازپخت شده در شکل ۱-۱۹ نشان داده شده اند. مطابق با مرجع کد ۳۶-۱۴۵۱ پنج صفحه بلوری از ساختار شش گوشه اکسید روی بترتیب با شاخص های میلر، (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲) و (۱۱۰) در زوایای ۳۱/۶۸، ۳۴/۳۳، ۳۶/۱۷، ۴۷/۵۶ و ۵۶/۵۷ (علامت های مربع) قرار گرفته اند. همچنین فاز فلزی Zn نیز در زوایای ۳۸/۹۰ و ۴۳/۱۲ و ۵۴/۲ با صفحات بلوری (۱۰۰)، (۱۰۱) و (۱۰۲) (علامت های مثلث) نیز در طیف مشاهده شده است. برای نمونه اکسید شده در دمای

^۱Flaky structure

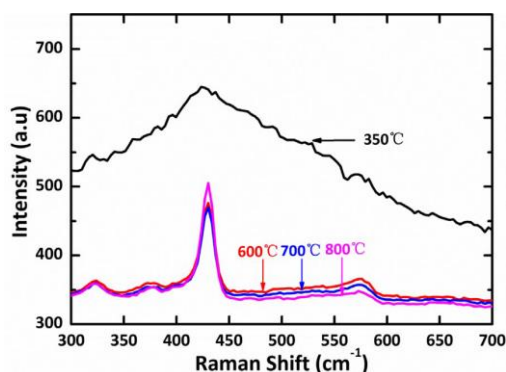
۳۵۰ °C هنوز فازهای بلوری روی و اکسید روی با هم مشاهده می‌شود که به این معنی است که تنها بخشی از فلز روی اکسید شده است. پس از بازپخت نمونه‌ها در دماهای ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ °C مشاهده می‌شود که قله‌های مربوط به صفحات بلوری روی با شاخص‌های (۱۰۲)، (۱۰۱) و (۱۰۱) ناپدید شده و صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) از اکسید روی خیلی شدیدتر شده‌اند که نشان می‌دهد کیفیت لایه‌ها با حضور ساختار بسبلوری شش‌گوشی افزایش یافته است.

اندازه متوسط بلورک‌ها با استفاده از رابطه دبی-شرر و محاسبه تمام پهنا در نیمه بیشینه قله (۰۰۲) محاسبه شد. میانگین بدست آمده در دماهای ۳۵۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ °C به ترتیب برابر ۱۵/۳۳، ۳۱/۵۳، ۳۲/۳۱ و ۳۷/۸۱ nm هستند. مشاهده می‌شود که میانگین اندازه بلورک با افزایش دمای بازپخت، افزایش یافته است.



شکل ۱-۹: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۳۵۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ °C [۲۹].

طیف رامان نمونه ها در شکل ۱-۲۰ نشان داده شده است. اندازه گیری طیف رامان با استفاده از لیزر با طول موج ۵۳۲ nm حاصل شده است. در تمام طیف ها دو قله در موقعیت های ۳۳۰ و 430 cm^{-1} مشاهده شده است که به ترتیب به فرآیندهای چند فونونی و مد غیر قطبی E2 نسبت داده شده است. پس از بازپخت نمونه ها قله هایی در ۳۷۹ و 575 cm^{-1} مشاهده شده است که ناشی از بهبود کیفیت نمونه ها می باشد.



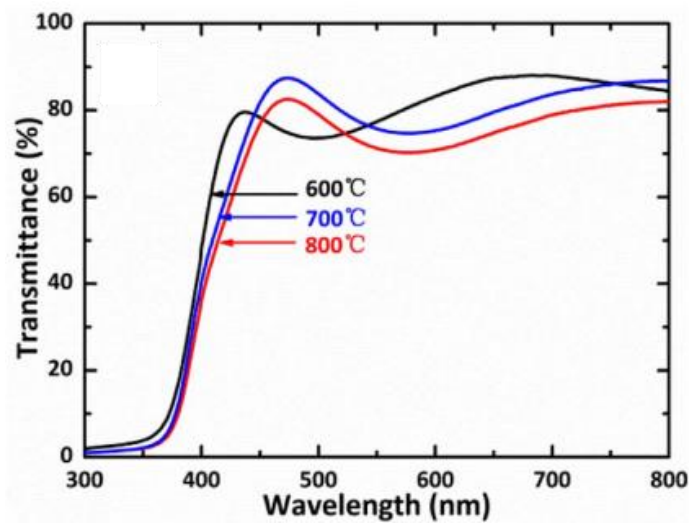
شکل ۱-۲۰: طیف رامان نمونه های اکسید شده در دمای 350°C و بازپخت شده در دماهای ۶۰۰، ۷۰۰ و 800°C

[۲۹] ۸۰۰

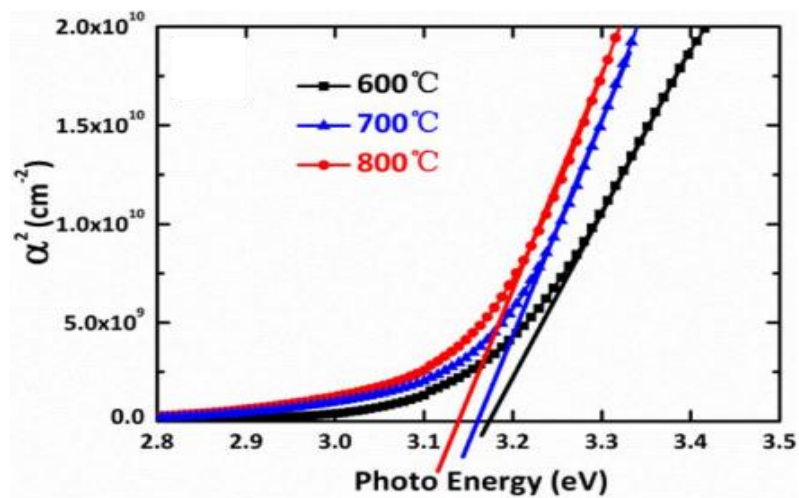
طیف عبور مواد اکسید روی متخلخل در شکل ۱-۲۱ و برحسب درصد عبور آنها، نشان داده شده است. عبور نمونه ها در بازه بین ۳۰۰ تا ۸۰۰ nm در حدود ۸۰ درصد در محدوده نور مرئی می باشد. با توجه به طیف عبور نمونه ها مشاهده می شود که جذب شدیدی در محدوده طول موجی ۳۸۰ nm اتفاق می افتد. همچنین با افزایش دمای بازپخت لبه خاموشی جذب به سمت طول موج های بلندتر جابجا شده است. گاف نواری نمونه ها با استفاده از تئوری تاک^۱ و رابطه (۱-۱) محاسبه می شود:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1-1)$$

^۱ Tauc's theory



شکل ۲۱-۱: طیف عبور نمونه های بازپخت شده در مای ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ °C [۲۹].



شکل ۲۲-۱: گاف نواری نمونه های بازپخت شده [۲۹].

نتایج مربوط به گاف نواری نمونه ها در شکل ۲۲-۱ نشان داده شده است. قابل توجه است که با افزایش دمای بازپخت گاف نواری نمونه ها از ۳/۱۷ eV در دمای ۶۰۰ °C به مقدار ۳/۱۳ eV در دمای ۸۰۰ °C کاهش یافته است.

فصل دوم

معرفی روش های مشخصه یابی لایه های نازک اکسید روی سنتز شده

۲-۱ مقدمه

روش ها و ابزارهای اندازه گیری امکان بررسی ویژگی های مواد در پیشرفت روز افزون و هرچه بیشتر علوم و تجهیزات مدرن نقش بسزایی داشته است. امروزه این امر با استفاده از وسایل و ابزار مشخصه یابی بسیار دقیق امکان پذیر شده است. بسیاری از محققین به دنبال یافتن ارتباط بین پارامترهای تجربی و خواص به دست آمده از نمونه های پودری، لایه نازک و به منظور کاربردی تر شدن این ساختارها می باشند چرا که فهم دقیق در کاربرد هر ماده ابتدا مستلزم شناخت دقیق رفتار و پاسخ الکتریکی، مغناطیسی، اپتیکی ماده به شرایط مختلف آزمایشگاهی می باشد. در این فصل به معرفی ابزارهای اندازه گیری به منظور مشخصه یابی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی نمونه های اکسید روی سنتز شده شامل: میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان، پراش پرتو ایکس، طیف نگاری نوری UV-Vis، طیف نگاری فوتولومینسانس، طیف سنج رامان، دستگاه مشخصه یابی الکتریکی جریان-ولتاژ (I-V) و جریان-زمان (I-t) پرداخته ایم.

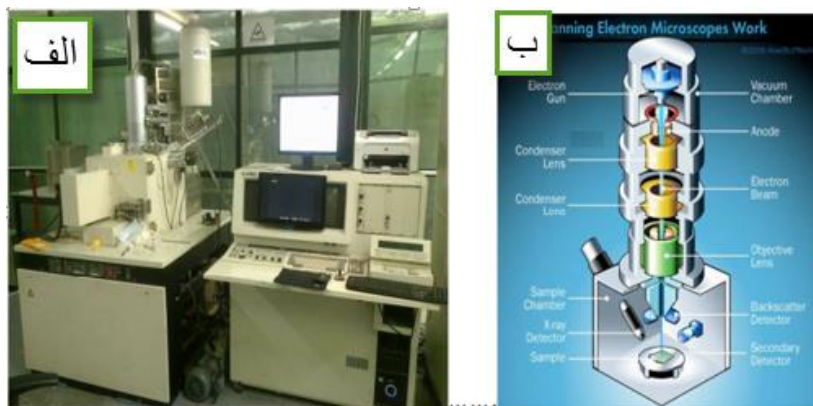
۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM)^۱

اساس کار دستگاه میکروسکوپ های الکترونی روبشی اثر میدانی (۱-۲) مبتنی بر پدیده تونل زنی با اعمال یک میدان قوی می باشد. هرچه قدر که میدان اعمالی قوی تر باشد امکان شار الکترونی بالاتر خواهد رفت و در نتیجه احتمال تونل زنی الکترون با توجه به کاهش سد پتانسیل نیز افزایش خواهد یافت. معمولاً برای به دست آوردن بهره بزرگتر برای تولید جریان الکتریکی لازم است از فلزی با نوک تیز استفاده کرد و برای جلوگیری از اکسید شدن نوک فلز به خلا بسیار بالا نیاز است.

الکترون های ایجاد شده را می توان به کمک میدان های مغناطیسی (موسوم به لنز مغناطیسی) کانونی

^۱Field Effect Scanning Electron Microscop (FESEM)

کرده و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد. بر اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده، الکترون‌های ثانویه تولید می‌شوند. این پرتو الکترون‌های ثانویه که از نزدیکی سطح گسیل می‌شوند، حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا ریخت شناسی سطح نمونه هستند [۳۰].



شکل ۲-۱: (الف) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM, Hitachi S-4160) بکار گرفته شده در دانشگاه تهران. (ب) طرح شماتیک از اجزای داخلی مسیر عبور باریکه تا سطح نمونه.

به منظور بررسی مواد نیمرسانا و نارسانا معمولاً سطح نمونه را با لایه‌ای از کربن، طلا یا آلیاژ طلا به خاطر ایجاد اتصال الکتریکی خوب بین نمونه و دستگاه، پوشش می‌دهند. برای نمونه‌هایی پودری ابتدا آن‌ها بر روی یک لایه نازک رسانا قرار گرفته و سپس وارد محفظه می‌شوند.

۲-۳ مشخصه یابی ساختاری توسط پراش اشعه ایکس (XRD)

الگوی پراش پرتو ایکس یکی از راه‌های مطالعه نوع آرایش اتم‌ها در یک بلور می‌باشد که نخستین بار توسط لاوله، براگ و ویلیام هنری به کار گرفته شد. پرتو X در طیف الکترومغناطیس از نظر طول موجی در محدوده بین پرتو γ و فرابنفش قرار دارد. با استفاده از این دستگاه اطلاعاتی در خصوص ساختار، جنس ماده و نیز تعیین فازهای بلوری تشکیل شده را می‌توان به دست آورد. الگوی پراشیده از هر نمونه متفاوت از دیگر مواد می‌باشد و همانند اثر انگشت کاملاً منحصر به فرد خواهد بود.

با استفاده از پایگاه اطلاعاتی موسوم به JCPDS^۱ که الگوی پراش تقریباً ۷۵۰۰۰ ماده در آن ثبت شده است می‌توان به شناسایی دقیق ترکیبات و عناصر مختلف پرداخت. خواص الکتریکی و اپتیکی و مغناطیسی مواد تا حد زیادی تحت تأثیر طبیعت بلوری مواد قرار می‌گیرند.

این روش بر پایه خواص طول موجی پرتو X استوار است. هر شبکه بلوری متشکل از دسته صفحات منظم و موازی است. زمانی که یک پرتو ورودی به سمت خانواده‌ای از صفحات تابیده شود به ازای مقادیر مختلف زوایای تابیده شده، بازتاب‌های مختلف اتفاق خواهد افتاد. اتم‌ها در یک بلور در فاصله کمی حدود چند انگستروم از یکدیگر قرار گرفته‌اند به طوری که این آرایش منظم اتم‌ها در همه بلور تکرار می‌شود. هر دسته از صفحات توسط شاخص‌های میلر^۲ (hkl) شناخته می‌شوند. پرتوهای تابیده شده از این صفحات با توجه به زاویه پرتو ورودی تداخل سازنده یا ویرانگر را ممکن می‌سازند [۳۱].

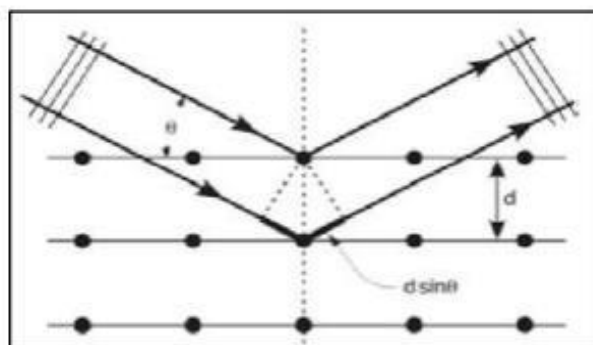
در حالت تداخل سازنده شکل (۲-۲) با استفاده از فرمول براگ، رابطه (۱-۲) می‌توان فاصله صفحات بلوری را به دست آورد.

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

که در این رابطه d_{hkl} فاصله‌ی بین صفحات موازی و متوالی در راستای (hkl)، λ طول موج پرتوهای ورودی، n مرتبه پراش (عدد صحیح) و θ زاویه‌ی براگ است [۳۲].

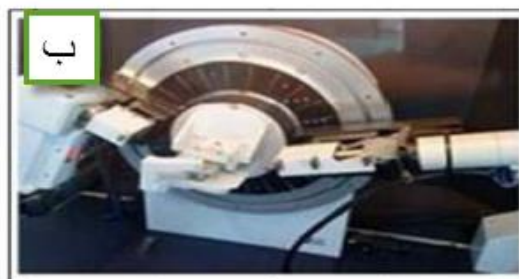
^۱ Join Committee of Powder Diffraction Society (JCPDS)

^۲ Miller indices



شکل ۲-۲: طرح واردهای از نحوه‌ی فرود پرتو ایکس و بازتاب آن از صفحات بلوری در یک ماده مبتنی بر مدل پراش براگ.

شکل ۳-۲ دستگاه XRD مورد استفاده ما را نشان می‌دهد. پودرهای مورد بررسی در محل مورد نظر قرار گرفته و پرتو با خط تابش $\text{CuK}\alpha$ برابر با طول موج $1.5406 \text{ \AA}$ به سطح نمونه فرود می‌آید. پرتو فرودی می‌تواند در محدوده زاویه‌ای ($2\theta = 10^\circ - 80^\circ$) سطح نمونه را جاروب کند.



شکل ۳-۲: (الف) تصویری از دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان. (ب) محل قرار گرفتن نمونه.

به کمک داده‌های تجربی استخراج شده از طیف پراش یک نمونه شامل زاویه پراش براگ (θ) و تمام پهنا در نیم بیشینه^۱ (β) و به کمک روابط مختلف می‌توان اطلاعات با ارزشی شامل: اندازه بلورک، کرنش، چگالی دررفتگی‌ها و ثابت‌های شبکه بلوری را از خواص ساختاری ماده مورد نظر به دست آورد.

^۱ Full Width at Half Maximum (FWHM)

(الف) متوسط ابعاد بلورکها (D) می‌تواند با استفاده از فرمول دبای-شرر برای جهتگیری مورد نظر واقع در زاویه پراش θ محاسبه شود [۳۳]:

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

که در آن λ طول موج پرتو ایکس و β بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه (FWHM) است.

(ب) ضریب بافت (TC) نشان دهنده یک صفحه خاص است که از معادله (۳-۲) به دست می‌آید:

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{\sum I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}} \quad (۳-۲)$$

که در آن $TC_{(hkl)}$ ضریب بافت صفحه (hkl) ، $I_{(hkl)}$ شدت پراش نمونه تحت آنالیز، $I_{0(hkl)}$ شدت مربوط به صفحه مورد نظر در الگوی پراش می‌باشد.

(ج) کرنش (ε) که از بزرگی تمام پهنا در نیمه بیشینه قله‌های متعلق به طیف (XRD) نمونه‌ها به دست می‌آید با رابطه‌ی (۴-۲) داده می‌شود [۳۴].

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (۴-۲)$$

(د) چگالی دررفتگی‌ها (δ) که به عنوان طول خطوط دررفتگی‌ها بر واحد حجم بلور تعریف می‌شود از رابطه (۵-۲) به دست می‌آید که در آن D ، ابعاد بلورک نمونه است [۳۵].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (۵-۲)$$

(ه) ثابت‌های شبکه بلوری برای ساختار شش‌گوشی نیز توسط رابطه (۶-۲) محاسبه می‌شود که در این رابطه h, k, l شاخص‌های میلر صفحات بلوری، d فاصله صفحات هم خانواده و a, c ثابت‌های شبکه هستند [۳۶].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (۶-۲)$$

۲-۴-۱ طیف سنجی اپتیکی فرابنفش-مرئی-فروسرخ نزدیک (UV-Vis-NIR)

دستگاه طیف سنج نوری وسیله ای است جهت اندازه گیری طیف های عبور، جذب و بازتاب نمونه هایی که بصورت لایه نازک یا پودری تهیه می شوند. این دستگاه شامل دو جایگاه یکی جهت قرار گیری نمونه مرجع (لایه) و دیگری زیرلایه به تنهایی می باشد. مقدار خروجی از جذب، عبور و یا بازتاب نمونه ها در فایل گزارش می شود به کمک این داده ها می توان به بررسی خواص اپتیکی نمونه از جمله گاف نواری نمونه مورد نظر پرداخت [۳۷].

دستگاه طیف سنج مورد استفاده ما در این پایان نامه دستگاه موجود در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد که در بازه طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰ nm قابلیت اندازه گیری دارد (شکل ۲-۴).



شکل ۲-۴: الف) دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Shimadzo (UV-Vis, 1800) دانشگاه صنعتی شاهرود. ب) جایگاه های قرارگیری نمونه های آزمایشی و شاهد برای تعیین ضرایب عبوری و جذبی.

۲-۴-۱-۱ تعیین گاف نواری اپتیکی لایه ها

برای تعیین گاف نواری لایه های نازک بسته به نوع زیرلایه (فلز یا نیمرسانا و عایق) می توان از شیوه های زیر استفاده کرد.

الف: تعیین گاف نواری توسط طیف بازتاب

غالباً در نمونه های لایه نازک که از روش های اکسایش گرمایی و یا سونش شیمیایی بر روی زیرلایه های ضخیم فلزی و یا نیمرسانا استفاده می شدند و در این قبیل مواد امکان عبور نور از زیرلایه وجود ندارد می توان از طیف بازتاب نمونه ها با استفاده از معادله کوبلکا-مانک^۱ (معادله ۷-۲) جذب اپتیکی (a) را در نمونه های مورد بررسی با استفاده از طیف بازتاب (R) آنها به دست آورد [۳۸].

$$a = F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (7-2)$$

برای تعیین گاف نواری نمونه ها (E_g) می توان از رابطه ۸-۲ استفاده کرد.

$$[F(R)hv]^m = A(hv - E_g) \quad (8-2)$$

که در آن hv انرژی فوتون، E_g گاف نواری ماده، A مقداری ثابت و m شاخص مربوط به نوع فرایند جذب اپتیکی (مستقیم و یا غیر مستقیم) است که بترتیب در نیمرساناهای با گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم برابر با ۲ و ۰/۵ است [۳۹].

ب) تعیین گاف نواری با استفاده از طیف جذب

هنگامی که زیرلایه از نظر الکتریکی عایق بوده و در گستره طیف نگاری امکان عبور وجود داشته باشد، وقتی که نور به لایه مورد مطالعه تابیده شود بسته به انرژی فوتون های فرودی دو حالت امکان وقوع دارد: اگر انرژی فوتون فرودی (hv) مساوی یا بزرگتر از انرژی گاف نواری ماده نیمرسانا باشد در این صورت الکترون ها می توانند انرژی لازم برای گذار از نوار ظرفیت به نوار رسانش را بدست آورده و به تراز انرژی بالاتر گسیل شوند در این صورت جذب اتفاق می افتد. اما اگر انرژی فوتون کمتر از گاف نواری ماده باشد فرایند جذب اتفاق نیفتاده و از ماده عبور می کند. فرایند جذب در نیمرساناها به نوع گاف نواری (مستقیم

^۱ Kubelka-Munk equation

یا غیرمستقیم) ماده بستگی دارد. رابطه ضریب جذب (a) با گاف نواری ماده طبق فرمول (۹-۲) بیان می‌شود.

$$(ahv) = A(hv - E_g)^m \quad (9-2)$$

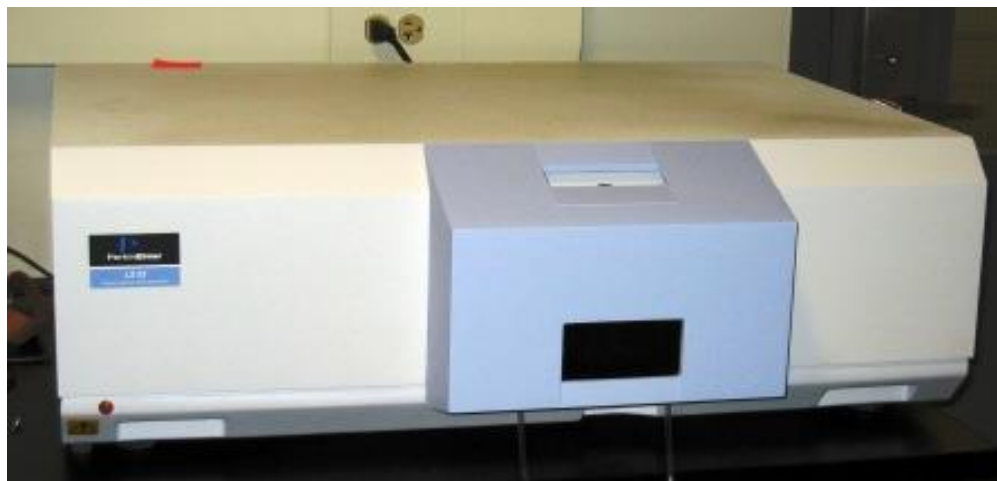
که در آن A مقداری ثابت و در صورتی که گاف نواری لایه مورد نظر مستقیم باشد، $m=2$ و در صورت غیرمستقیم بودن، $m=0.5$ خواهد بود. به کمک این معادله می‌توان با رسم منحنی $(ahv)^m$ برحسب (hv) و تعیین موقعیت برون یابی شده داده‌ها در انرژی‌های بالا با محور افقی ($a=0$)، مقدار گاف نواری را برای نمونه مورد نظر بدست آورد. لازم به ذکر است که چنانچه در ساختار نواری مربوط به ماده، کمینه مقدار نوار رسانش و بیشینه مقدار نوار ظرفیت در یک k (بردار تکانه) واقع شوند در این صورت گاف نواری آن مستقیم خواهد بود و در غیر اینصورت غیر مستقیم خواهد بود.

عوامل مختلفی می‌تواند بر گاف نواری نیمرساناها تاثیر بگذارد که از جمله آنها وجود ناخالصی‌ها و نقایص شبکه ای می‌باشد که باعث ایجاد ترازهایی دیگر به نام ترازهای گیرنده و دهنده در داخل گاف نواری ماده شده و منجر به تشکیل مجموعه ترازهایی در ماده (موسوم به دنباله نواری) شدند. این پدیده می‌تواند سبب کاهش گاف نواری در ماده گردد. علاوه برنواقص شبکه ای اثر محدودیت کوانتومی نیز می‌تواند بر گاف نواری اثر بگذارد. اثر محدودیت کوانتومی در مواد هنگامی قابل مشاهده است که ابعاد ذرات تشکیل دهنده لایه با اندازه طول موج دوبروی وابسته به الکترون‌ها و یا شعاع بوهر اکسیتونی در ماده قابل مقایسه باشد. هنگامی که مواد در این ابعاد کوچک هستند، خواص اپتیکی و الکتریکی آن‌ها تفاوت اساسی نسبت به مواد کپه‌ای دارند. با کاهش ابعاد، نوعاً در مقیاس کوچکتر از ۵۰ nm، طیف انرژی پیوسته الکترونی تبدیل به ترازهای گسسته شده و در نتیجه گاف نواری وابسته به ابعاد ذره نسبت به گاف نواری ماده کپه-ای افزایش می‌یابد. بدین ترتیب کاهش ابعاد ذرات منجر به تغییر طول موج جذبی (وبا گسیلی) به سوی طول موج‌های کوتاه‌تر (انتقال به سوی آبی) می‌گردد [۴۰].

۲-۴-۲ طیف سنجی فوتولومینسانس (PL)^۱

فوتولومینسانس یکی از پرکاربرد ترین انواع لومینسانس است، که در آن برانگیختگی نمونه توسط فوتون‌ها انجام می شود. فلورسانس و فسفرسانس از انواع فوتولومینسانس می‌باشند. در فرایند لومینسانس، الکترون های ماده هدف که در شرایط معمول در تراز انرژی پایه به سر می‌برند، با گرفتن انرژی از یک منبع نوری ($h\nu_L > E_g$) به حالت های پر انرژی تر برانگیخته می شوند. در بازگشت از حالت برانگیخته به حالت پایه، انرژی برانگیختگی به صورت فوتون منتشر می‌شود. انرژی فوتونهای گسیل شده بسته به آنکه بازترکیب نوار به نوار یا بازترکیب از ترازهای درون گاف به ترازهای پایینی داشته باشند از انرژی فوتون های تحریک کننده کوچکترند [۴۱].

در این تحقیق برای اندازه گیری طیف PL نمونه ها از دستگاه موجود در پژوهشکده نانو دانشگاه صنعتی شریف که چشمه تحریکی آن دارای طول موج ۳۲۰ nm بوده و قابلیت ثبت طیف PL در محدوده ۱۰۰۰ - ۲۰۰ nm را دارد استفاده گردید.



شکل ۲-۵: دستگاه اندازه گیری طیف PL موجود در پژوهشکده نانو دانشگاه صنعتی شریف.

^۱ Photoluminescence (PL)

۲-۵ طیف سنجی رامان

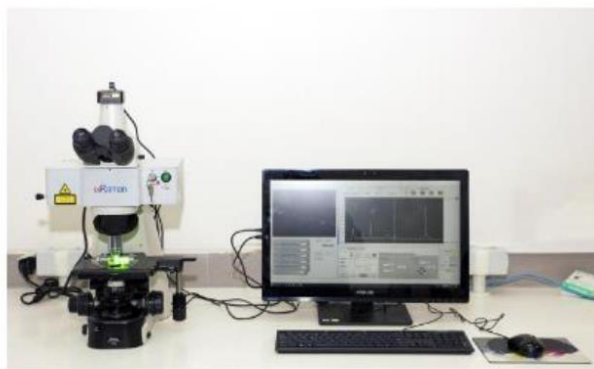
طیف رامان از تابش دهی یک نمونه با یک منبع لیزر قوی با تابش تک فام^۱ در ناحیه مرئی یا فروسرخ به دست می آید. منشأ فیزیکی پراکندگی^۲ رامان در برخوردهای غیرکشسان بین فوتون ها و مولکول های ماده اتفاق می افتد، به طوری که وقتی نور با مولکول برخورد می کند، میدان الکتریکی نور سبب جابه جایی ابرهای الکترونی در مولکول های ماده می گردد. این جابجایی سبب ایجاد یک گشتاور دوقطبی القایی در مولکول می شود. به عبارت دیگر برهم کنش بین فوتون و مولکول موجب ایجاد یک حالت واسطه با طول عمر بسیار کوتاه خواهد شد که در آن ساختار هندسی مولکول تغییر نکرده و تنها ابر الکترونی آن متحمل یک واپیچش^۳ می شود. از نظر دستگاهی می توان مهمترین اجزاء یک دستگاه رامان را منبع و سیستم طیف سنج آن دانست. منابع مورد استفاده در روش رامان اکثراً لیزری هستند، چون شدت آنها به اندازه کافی زیاد است که بتوانند یک پراکندگی رامان قابل قبول ایجاد نمایند. متداولترین منابع لیزری مورد استفاده عبارتند از: لیزر آرگون با طول موجهای ۴۸۸ و ۵۱۴/۵ nm، کریپتون با طول موج های نزدیک به ۵۳۱ و ۶۴۷ nm، هلیوم/ نئون با طول موج ۶۳۲/۸ nm، لیزر دیودی با طول موج ۷۸۲ و ۸۳۰nm و لیزر Nd/YAG با طول موج ۱۰۶۴ nm از آنجا که فرکانس منبع، تاثیر بسزایی روی شدت قله های رامان یک گونه دارد، انتخاب منبع مورد استفاده با توجه به شرایط نمونه انتخاب می شود. برای مثال برای گونه های فلورسانس عموماً از منابع با طول موج در محدوده فروسرخ مثل Nd/YAG استفاده می شود که دارای انرژی کافی برای برانگیخته کردن گونه ها و ایجاد فلورسانس در آنها نیستند. بدین ترتیب مزاحمت فلورسانس به حداقل رسانده می شود. البته لازم به ذکر است که منابع فرابنفش هم قابلیت استفاده در روش رامان را دارا هستند ولی به دلیل یک سری محدودیت ها از جمله میزان انرژی

^۱ Monochromatic

^۲ Scattering

^۳ distortion

زیاد آنها که بعضاً باعث تخریب نمونه می شود و همچنین خطر های ناشی از استفاده از نور فرابنفش کاربرد گسترده ای نیافته اند. شکل ۶-۲ تصویری از طیف سنجی رامان مورد استفاده در دانشگاه صنعتی شاهرود که طول موج تحریک آن ۵۳۲ nm می باشد را نشان می دهد.



شکل ۶-۲: دستگاه طیف سنجی رامان مدل uRaman-۵۳۲- Ci آزمایشگاه اندازه گیری و آنالیز دانشگاه صنعتی شاهرود.

۶-۲ مشخصه یابی الکتریکی

به منظور بررسی خواص الکتریکی نمونه ها از نمایشگر جریان-ولتاژ (I-V) (شکل ۷-۲) استفاده کرده ایم. برای کار با این دستگاه محدوده ای از اختلاف پتانسیل E_1 تا E_2 را مشخص کرده و تعداد گام های این روبش و دفعات تکرار این چرخه پتانسیل را تعیین می کنیم. در ادامه با متصل کردن اتصالات الکتریکی دستگاه به پایانه های خروجی قطعه با اعمال ولتاژ در بازه مشخص، میزان جریان عبوری از نمونه را اندازه گیری می کنیم. می توان با استفاده از داده های I برحسب V مقدار مقاومت الکتریکی لایه نازک را با استفاده از رابطه (۱۰-۲) به دست آورد:

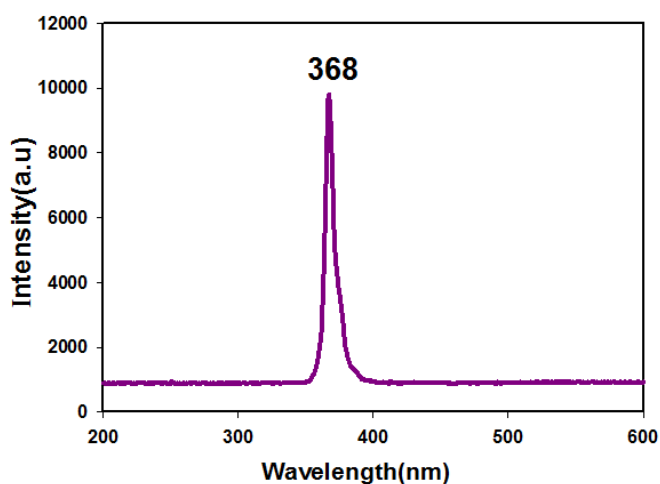
$$R = \frac{V}{I} \quad (۱۰-۲)$$



شکل ۲-۷: تصویر دستگاه نمایشگر I-V (مدل + ۲۰۶۳ BHP شرکت به پژوه) به کار گرفته شده در آزمایشگاه دانشگاه صنعتی شاهرود.

۷-۲ مشخصات اپتیکی LED مورد استفاده

جهت بررسی خواص فوتورسانایی نمونه ها از لامپ LED فرابنفش با توان ۱ W به عنوان منبع نور استفاده کرده ایم. شکل ۲-۸ طیف تابشی این LED را که با استفاده از دستگاه طیف نگاری نوری مدل HR4000CG-UV-NIR تهیه شده است نشان می دهد. چنانچه پیداست قله تابشی LED فرابنفش در طول موج ۳۶۸nm می باشد.



شکل ۲-۸: طیف نور گسیلی از لامپ LED فرابنفش.

به منظور تعیین میزان جریان نوری نمونه ها، جریان در دو حالت تاریکی و روشنایی که توسط مولتی متر اندازه گیری شده را در رابطه زیر قرار می دهیم. میزان جریانی که در اثر تحریک نور به وجود می آید از رابطه زیر بدست می آید.

$$I_p = I_L - I_D \quad (۱۱-۲)$$

در این رابطه I_L جریان در شرایط روشنایی و I_D جریان در شرایط تاریکی می باشد. به این ترتیب انتظار می رود که با تابش نور به نمونه ها افزایش جریان الکتریکی و با قطع آن کاهش جریان را شاهد باشیم. علاوه بر این می توان حساسیت نمونه نسبت به نور را با استفاده از رابطه زیر تعیین کرد [۴۱].

$$S = \frac{I_p}{I_D} \quad (۱۲-۲)$$

فصل سوم

جزئیات مراحل آزمایشگاهی

۳-۱ مقدمه

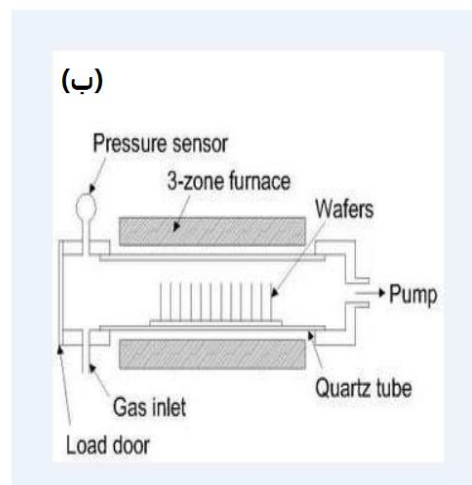
ساخت لایه های نازک و نانو ساختارها توسط روش های گوناگون انجام می پذیرد. روش های تهیه لایه های نازک را به دو گروه شیمیایی و فیزیکی می توان تقسیم بندی کرد. روش های شیمیایی شامل رسوب بخار شیمیایی (CVD)، لایه نشانی لیزری پالس (PLD)، سل-ژل و از روش های فیزیکی می توان به تبخیر حرارتی (PVD)، کند و پاش و اکسایش حرارتی اشاره کرد.

ما در این تحقیق از روش اکسایش حرارتی که یک روش فیزیکی است به دلیل سادگی، هزینه کم، دمای کمتر و عدم نیاز به کاتالیزور در نمونه ها استفاده کرده ایم. که در ادامه به شرح توضیحات آن می پردازیم.

۳-۲ معرفی روش اکسایش حرارتی و دستگاه های مورد استفاده

۳-۲-۱ روش اکسایش حرارتی

در این روش بر اثر گرمادهی به زیرلایه و در حضور اکسیژن حالت اکسایش به وجود می آید و باعث تشکیل نانو ساختارهای اکسید فلزی می شود. ما برای این کار از کوره تیویی با لوله ای از جنس کوارتز استفاده کرده ایم. در این تحقیق از کوره تیویی (YTF 1250-30x8) (شکل ۳-۱) استفاده شده بطوری که ابتدا نمونه های فلز روی را که در ادامه بدان ها پرداخته ایم بر روی یک قایقک از جنس سرامیک قرار داده و وارد کوره کرده و فرآیند گرمادهی را آغاز نموده ایم. این دستگاه قابلیت تغییرات دما در گستره ۲۰۰ تا ۱۰۰۰°C را دارا می باشد. معمولاً برای استفاده از این دستگاه لازم است دمای ذوب و دمای جوش فلز مورد نظر معلوم باشد. در این کار که بر روی فلز روی انجام شده است، دمای ذوب آن ۴۲۰ °C و دمای جوش ۹۷۰°C می باشد.

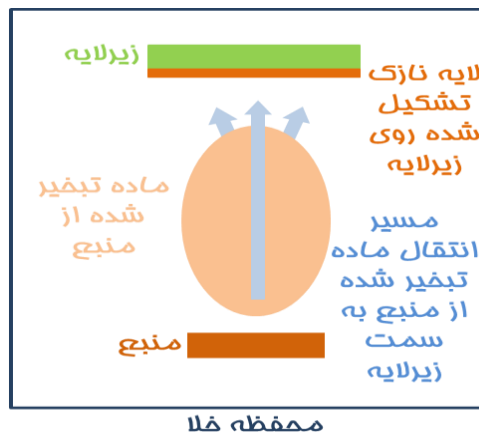


شکل ۳-۱: (الف) تصویر کوره تیوپی واقع در دانشگاه شاهرود (ب) طرح شماتیک از اجزای داخلی دستگاه.

۳-۲-۲ روش رونشانی بخار فیزیکی (PVD)

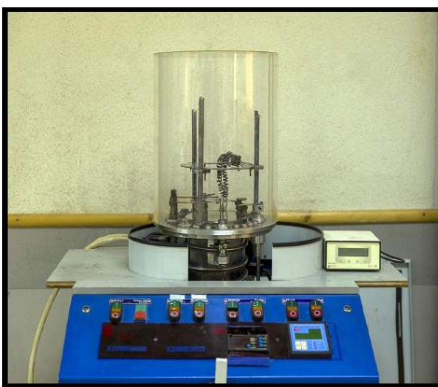
برای ایجاد پوشش‌هایی با کیفیت بالا، از روش‌های لایه نشانی در خلاء می‌توان استفاده کرد. از جمله این روش‌ها؛ روش‌های لایه نشانی فیزیکی بخار است. لایه نشانی به روش تبخیر حرارتی فرآیندی است که در محیط خلاء و به کمک اعمال جریان الکتریکی برای تبخیر ماده منبع صورت می‌گیرد. این روش لایه‌نشانی یکی از رایج‌ترین انواع لایه‌نشانی‌ها در ساخت لایه‌های نازک به‌شمار می‌رود. پارامترهایی که در این نوع لایه نشانی بایستی کنترل شوند، فشار محفظه و دمای بوته ای است که ماده منبع در آن قرار می‌گیرد. در این روش، ماده منبع که به عنوان پوشش استفاده می‌شود (مانند یک قطعه فلز) در یک ظرف (بوته) که با نام قایقک یا فیلامان نیز شناخته می‌شود و از جنس فلزات مقاوم است، قرار می‌گیرد. با عبور جریان برق از قایقک یا بوته و داغ شدن ماده مورد نظر به عنوان ماده منبع و تبخیر آن در محیط خلاء، به دلیل اختلاف فشاری که بین محل بوته و محل زیرلایه وجود دارد، یک لایه بسیار نازک بر روی زیرلایه قرار می‌گیرد [۴۲] همان طور که در شکل ۳-۲ نمایش داده شده است سه مرحله اصلی در هر

فرایند لایه نشانی فیزیکی تحت شرایط خلاء شامل (الف) تبخیر ماده منبع، (ب) انتقال بخار از منبع به زیرلایه و (ج) تشکیل لایه نازک روی زیرلایه است.



شکل ۳-۲: طرح واره ای از مراحل اصلی فرایند رسوب بخار فیزیکی.

در این روش، لایه نشانی به شکل فیزیکی و در فاز بخار انجام شده و از سیستم خلاء در حین لایه نشانی استفاده شده است. پس از رساندن سیستم به فشار 10^{-5} Torr ماده مورد نظر برای تبخیر را بین دو الکتروده که اختلاف پتانسیل به دو سر آن اعمال می شود، قرار می دهیم. سپس با اعمال جریان به دو سر الکتروده رشته ملتهب شده و دمای آن بالا رفته و شروع به تبخیر ماده می کند و ماده مورد نظر بر روی زیرلایه نشاندن می شود. شکل ۳-۳ تصویر دستگاه تبخیر حرارتی (PVD) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می دهد. در این دستگاه فاصله قایقک تا محل زیرلایه برابر ۲۰ cm تنظیم شده است.



شکل ۳-۳ دستگاه تبخیر حرارتی (PVD) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۳-۲-۳ روش کندوپاش (Sputtering)

کندوپاش کاتدی یک روش فیزیکی است که معمولاً به منظور پوشش دهی لایه‌های نازک با هدف های فلزی شامل: طلا، نقره، پلاتین و یا نیمرسانا نظیر CdTe ، ZnO و... استفاده می‌شود. قبل از اینکه فرایند کندوپاش صورت گیرد ابتدا سیستم به وسیله پمپ های خلاء تا فشار تخلیه 10^{-6} Torr تخلیه می‌شوند. لازم به ذکر است که در این روش ماده هدف به عنوان کاتد به ولتاژ منفی در حدود چند کیلوولت متصل می‌شود و در طرف دیگر زیرلایه به عنوان آنود در سیستم قرار می‌گیرد. در مرحله بعدی یون‌های مربوط به گاز بی‌اثر (مانند آرگون) توسط میدان الکتریکی شتاب پیدا کرده و به هدف برخورد می‌کنند. این برخوردها باعث کنده شدن اتم‌های هدف از سطح می‌شود و در نهایت این اتم‌های پراکنده شده بر روی سطح زیرلایه، رسوب گذاری می‌شوند. از جمله پارامترهای مهم و اثر گذار در لایه‌نشانی به روش کندوپاش می‌توان به فشار محفظه، ولتاژ و جریان عبوری، نوع گاز پمپاژ شده به محفظه، شرایط سطحی نمونه‌ها و فاصله میان هدف و نمونه اشاره کرد. که مقادیر پارامترهای ولتاژ، جریان و توان به ترتیب برابر با 390V ، 0.16A ، $62/4\text{W}$ می‌باشد. در شکل ۳-۴ نمونه‌ای از دستگاه کندوپاش مدل (DSR1) موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود نشان داده شده است.



شکل ۳-۴: دستگاه کندوپاش موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۳-۳ مراحل آزمایشگاهی تهیه لایه های نانوساختار اکسیدروی (ZnO)

۳-۳-۱ آماده سازی زیر لایه ها

در این تحقیق برای تهیه لایه های نازک اکسید روی از ورقه روی همچنین شیشه به عنوان زیرلایه استفاده شده است. ضخامت ورقه روی ۱ mm و ابعاد آن ۱×۱ cm، ضخامت زیرلایه شیشه ۱ mm و ابعاد آن ۱۰×۱۰ mm² می باشد. در فرایند تهیه اکسید روی عاری بودن سطح زیرلایه از هر نوع ناخالصی امری ضروری می باشد. برای تمیز کاری زیرلایه ها مراحل زیر انجام شده است.

الف) زیر لایه روی

- ۱- تهیه ورقه روی با ضخامت ۱ mm و ابعاد ۱×۱ cm، (خلوص ۹۹٪)
- ۲- شستشوی ورقه روی در اسیدکلریک ۵٪ به مدت ۳ دقیقه
- ۳- شستشوی ورقه روی به ترتیب در استون، اتانول، و آب دوبار تقطیر شده به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک
- ۴- خشک سازی ورقه روی با استفاده از پمپ هوا

ب) زیر لایه شیشه

- ۱- شستشوی زیر لایه با آب و صابون
- ۲- شستشوی زیر لایه با آب، اتانول، استون به مدت ۲۰ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک
- ۳- شستشوی زیر لایه در آب دوبار تقطیر
- ۴- خشک سازی زیر لایه شیشه با استفاده از پمپ هوا

۳-۳-۲ روش ساخت لایه های اکسید روی

الف) ساخت لایه های اکسید روی بر روی ورقه روی

ورقه های Zn در ابعاد 1×1 cm برش داده شدند و پس از شستشوی زیرلایه ها آنها را بر روی یک قایقک سرامیکی قرار داده و سپس آنها در یک کوره تیوپی از جنس کوارتز در دماهای ۵۵۰، ۶۰۰ و ۶۵۰°C در آتمسفر هوا به مدت ۱ ساعت قرار داده شدند.

ب) ساخت لایه های اکسید روی بر روی زیرلایه شیشه

۱- به منظور ساخت لایه های نازک اکسید روی پس از شستشوی زیرلایه های شیشه، با استفاده از پودر Zn به روش رسوب گذاری تبخیر حرارتی (PVD) در خلأ با فشار 10^{-5} Torr لایه ای از فلز Zn بر روی زیرلایه به فاصله ۲۰ cm تا بوته ی مولیبدن لایه نشانی شدند. آنگاه لایه های فلزی را بر روی قایقک سرامیکی قرار دادیم و پس از آن در یک کوره تیوپی از جنس کوارتز در دماهای ۵۵۰، ۶۰۰ و ۶۵۰°C در آتمسفر هوا به مدت ۱ ساعت قرار داده شدند.

۲- پس از شستشوی زیرلایه ها با استفاده از دستگاه کندوپاش در فشار 10^{-5} Torr $2/5 \times 10^{-5}$ Torr لایه روی از هدف فلزی Zn بر روی آنها لایه نشانی شد. سایر پارمترهای رشد شامل توان دستگاه، فاصله هدف تا زیرلایه و مدت زمان لایه نشانی بترتیب عبارتند از: ۶۲W، $7/5$ cm و ۳۰ min (نمونه های با ضخامت ۳۰۰nm و ۲۰ min (نمونه های با ضخامت ۲۰۰ nm). سپس نمونه ها را بر روی یک قایقک سرامیکی قرار داده و پس از آن در یک کوره تیوپی از جنس کوارتز در دماهای ۵۵۰، ۶۰۰ و ۶۵۰°C در آتمسفر هوا به مدت ۱ ساعت قرار داده شدند.

۳-۴ آماده سازی الکترودها جهت بررسی اثر فوتورسانایی

برای بررسی اثر فوتورسانایی الکترودهای شانه ای از جنس طلا را توسط دستگاه کندوپاش بر روی لایه اکسید روی نشانده و سیم های رابط مسی با استفاده از چسب نقره به پایه های خروجی الکترودها متصل شده اند.

۳-۵ بررسی اثر فوتورسانایی

برای بررسی اثر فوتورسانایی ابتدا ولتاژ ۱ ولتی به دو سر الکترودهای نمونه اعمال کرده و نمونه ها را در فاصله ۱ سانتی متری تا لامپ LED فرابنفش قرار داده ایم. تاثیر نورتابی بر خواص الکتریکی لایه در دو وضعیت انجام شده است: (الف) تغییرات جریان-ولتاژ ($I-V$) در شرایط تاریکی و نورتابی (ب) تغییرات جریان-زمان ($I-t$) در شرایط تاریکی و نورتابی. در این مرحله نمونه به مدت ۳۰S تحت نورتابی قرار گرفته و سپس به مدت ۱۰ min در حالت تاریکی قرار گرفته است. این اندازه گیری طی ۴ تناوب انجام شده است. شکل ۳-۵ تصویری از دستگاه مورد استفاده ما را نشان می دهد.



شکل ۳-۵: تصویر دستگاه فوتورسانایی مورد استفاده در دانشگاه صنعتی شاهرود.

فصل چهارم

نتیج بحث نمونه های وابسته به سنترالیه های نازک نانوساختار اکسید روی

۴-۱ مقدمه

در این فصل برای تهیه لایه های نازک اکسید روی از روش اکسایش حرارتی استفاده کرده ایم. در بخش ۴-۲ از اکسایش حرارتی ورقه روی در مدت زمان و دماهای مختلف استفاده کرده ایم. در بخش ۴-۳ به بررسی لایه نازک اکسید روی که با تبخیر مقادیر جرمی متفاوتی از پودر Zn بر روی شیشه به روش تبخیر حرارتی (PVD) لایه نشانی و سپس تحت عملیات اکسایش حرارتی قرار گرفت، پرداخته ایم. سرانجام در بخش ۴-۴ کاری مشابه بخش ۴-۳ اما با این تفاوت که لایه Zn جانشانی شده به روش کندوپاش انجام گرفت به سنتز لایه نازک اکسید روی و بررسی خواص فیزیکی آنها پرداخته ایم. در هر بخش به منظور مطالعه کاربردی این لایه ها به بررسی خاصیت فوتورسانایی لایه ها تحت تابش نور فرابنفش مبادرت ورزیده ایم.

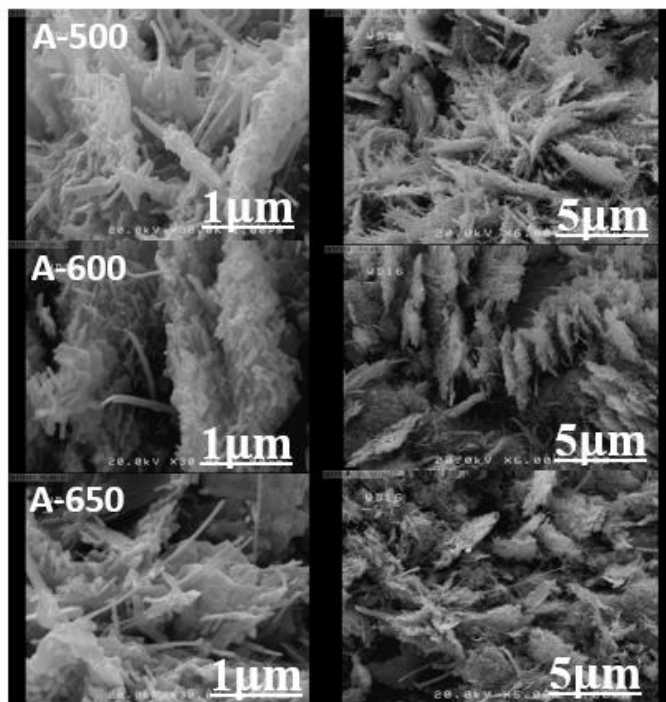
۴-۲ بررسی تاثیر دما در فرایند اکسایش حرارتی ورقه Zn برخواص

فیزیکی لایه های نازک اکسید روی

در این بخش به بررسی خواص فیزیکی نانوسیم های اکسید روی با اکسایش ورقه Zn در ابعاد $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ در دماهای ۵۵۰، ۶۰۰، °C ۶۵۰ به مدت ۱ ساعت پرداخته ایم. نمونه ها در این بخش بترتیب بنام های A-۵۵۰، A-۶۰۰ و A-۵۵۰ نامگذاری شدند.

مورفولوژی سطح

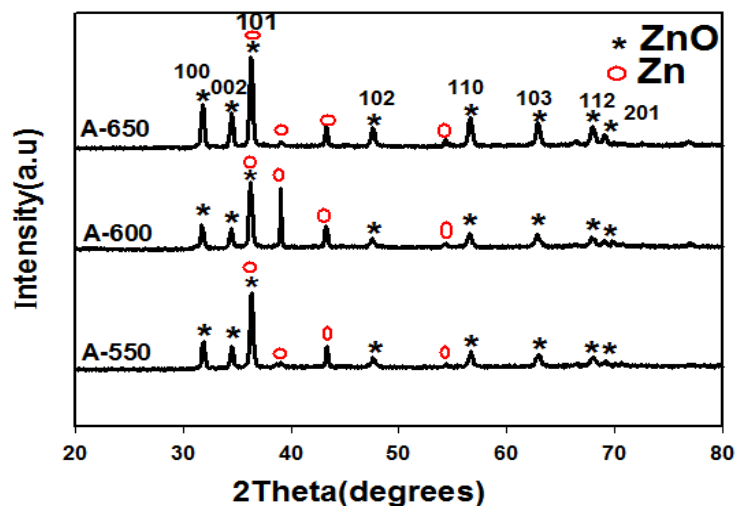
تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) نمونه ها در مقیاس های $1\text{ }\mu\text{m}$ و $5\text{ }\mu\text{m}$ در شکل ۴-۱ نشان داده شده است. این تصاویر حاکی از آن است که سطح نمونه ها از سیم هایی پوشیده شده اند، به طوری که با افزایش دما این نانوسیم ها از تراکم و طول بیشتری برخوردار شده اند.



شکل ۴-۱: تصاویر FESEM مربوط به ورقه Zn فلزی بعد از اکسید شدن به مدت ۱ ساعت.

خواص ساختاری

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه ها در شکل ۴-۲ نشان داده شده است. مشاهده می شود که علاوه بر قله هایی که به زیرلایه روی مربوط می شود دیگر قله های موجود در الگوهای پراش تشکیل ZnO را با ساختار شش گوشه تایید می کنند. قله های اصلی برای این فاز عبارت است از: راستای (۱۰۰) در زاویه 31.7° ، راستای (۰۰۲) در زاویه 34.4° و راستای (۱۰۱) در زاویه 36.3° .



شکل ۴-۲: الگوی XRD نانوسیم های اکسید روی سنتز شده به مدت ۱ ساعت.

به منظور بررسی دقیق تر خواص ساختاری نمونه ها ، اندازه بلورکها (D) از (رابطه ۲-۲ و ۳-۲)، کرنش های بلوری (ε) از رابطه (۴-۲)، چگالی دررفتگی ها (δ) از رابطه (۵-۲) و پارامترهای مربوط به ثابت شبکه از (رابطه ۱-۲ و ۶-۲) استفاده شده است که مقادیر مربوط به ثابت شبکه با (شماره کارت استاندارد ۰۴-۰۸۳۱) مطابقت دارد. نتایج حاصل از این محاسبات در جدول ۴-۱ نشان داده شده است.

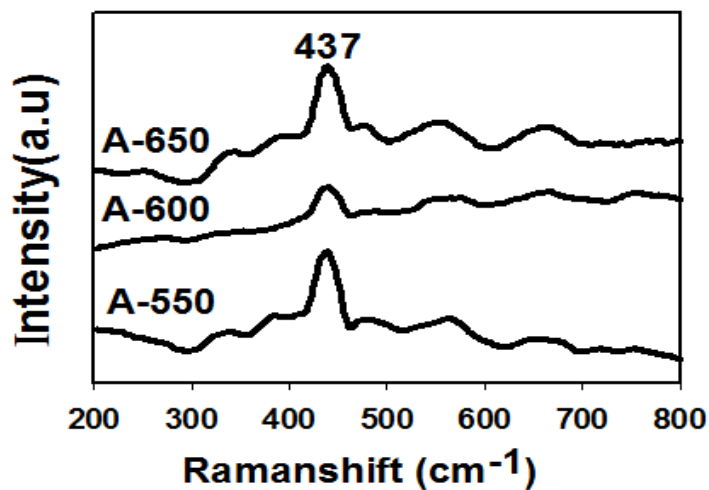
جدول ۴-۱: ابعاد میانگین بلورک ها، تراکم دررفتگی ها، میکرو کرنش های بلوری، مقادیر ثابت شبکه و همچنین ضریب بافت برای نمونه های مورد بررسی.

نمونه	$a (A^0)$	$c (A^0)$	$D (nm)$	$\varepsilon (\times 10^{-3})$	$\delta (\times 10^{-3})$
A-۵۵۰	۳/۲۴۲	۵/۱۹۳	۲۱	۱/۷۰۶	۲/۲۶۷
A-۶۰۰	۳/۲۵۲	۵/۲۰۳	۲۱/۲۱	۱/۶۴۱	۲/۲۲۲
A-۶۵۰	۳/۲۴۶	۵/۱۹۷	۲۰/۹۹	۱/۶۲۱	۲/۲۶۹

نمونه	TC ₁₀₀	TC ₀₀₂	TC ₁₀₂	TC ₁₁₀	TC ₁₀₃
A-۵۵۰	۰/۳۱	۰/۲۵	۰/۱۱	۰/۱۸	۰/۱۴
A-۶۰۰	۰/۲۴	۰/۲۶	۰/۱۳	۰/۱۹	۰/۱۶
A-۶۵۰	۰/۲۸	۰/۲۳	۰/۱۲	۰/۱۹	۰/۱۵

این نتایج نشان می دهد که نمونه A-۶۰۰ از بزرگترین میانگین ابعاد بلورکی و نیز کمینه چگالی در رفتگی ها در مقایسه با دو نمونه دیگر برخوردار می باشد.

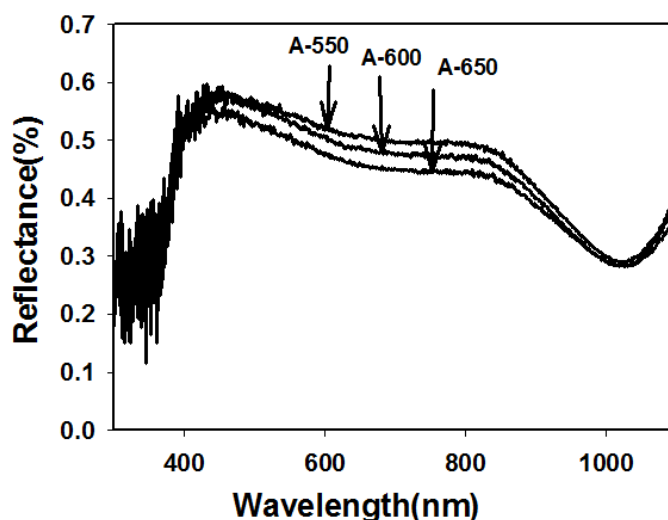
شکل ۳-۴ طیف رامان نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد. نتایج به دست آمده از طیف حاکی از آن است که یک قله تیز در 437cm^{-1} مشاهده می شود که متعلق به حالت E₂ فونون های نوری است . وجود فونون نور ی E₂ تاییدی بر شکل گیری ساختار ششگوشی بلوری ZnO دارد[۴۳].



شکل ۳-۴: طیف رامان نمونه های اکسید شده به مدت ۱ ساعت.

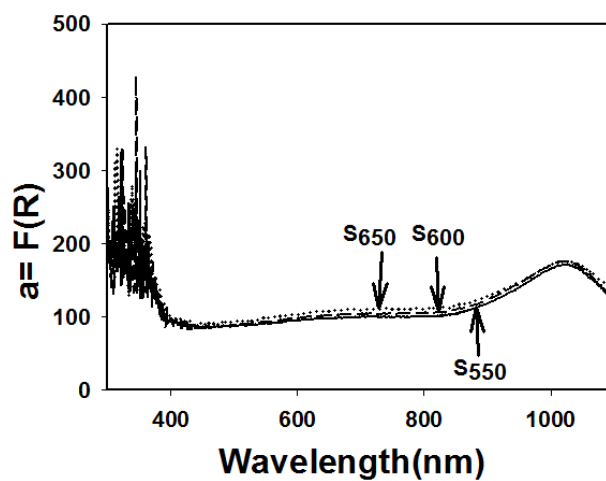
خواص اپتیکی

طیف های بازتاب نمونه های مورد بررسی در محدوده طول موجی ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ nm در شکل ۴-۴ نشان داده شده است. همان طور که از طیف بازتابی نمونه ها پیداست با افزایش دما بازتاب اپتیکی نمونه ها کاهش یافته اند که می تواند ناشی از افزایش تخلخل سطحی و تشکیل نانو سیم ها در سطح این نمونه ها با افزایش دمای اکسایش باشد.

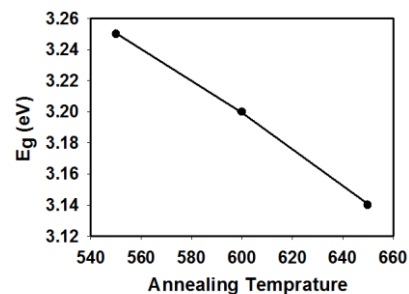
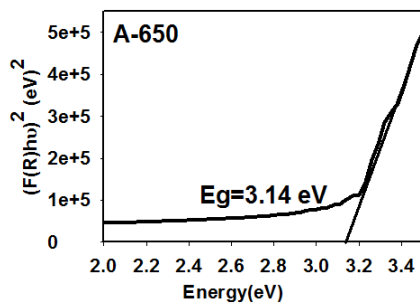
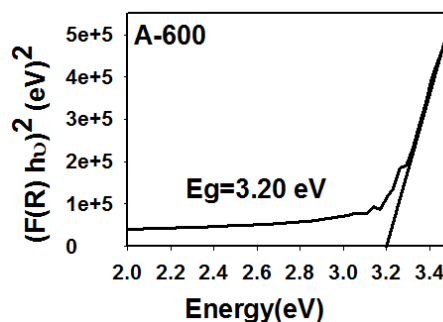
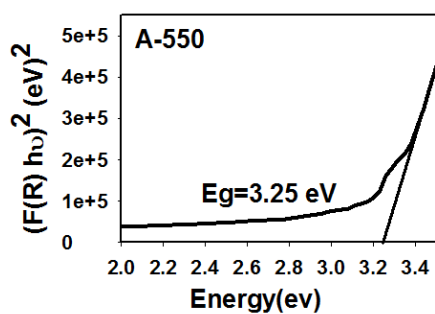


شکل ۴-۴: طیف بازتاب اپتیکی نمونه های اکسید روی.

شکل ۴-۵ طیف های جذب نمونه های سنتز شده از طریق روش کوبلکا-مانک (معادله ۲-۷) را نشان می دهد این نتایج نشان دهنده آن است که ضریب جذب لایه ها تابعی از انرژی فوتون فرودی است، به طوری که میزان جذب در طول موج های بزرگتر از حدود ۴۰۰ nm ناچیز بوده، لکن در طول موج های کوتاه تر جذب به طور قابل توجهی افزایش پیدا کرده است. این تغییرات افزایشی می تواند متاثر از جذب فوتون های نور و گذار بین نواری در این لایه (ZnO) باشد.



شکل ۴-۵: طیف جذب سنتز شده با استفاده از رابطه (۲-۷) در نمونه های اکسید روی.



نمونه ها شکل ۴-۶: تحلیل داده های طیف جذب نمونه ها جهت تعیین گاف نواری .

شکل ۴-۶ نمودار حاصل از انجام آنالیز مربوط به گاف نواری با استفاده از رابطه (۲-۸) را نشان می

دهد. این نتایج حاکی از تغییرات گاف نواری اپتیکی در گستره ۳/۲۵ - ۳/۱۴ eV می باشد.

نتیجه گیری

نانو سیم‌های اکسید روی (ZnO) بر روی ورقه Zn به روش اکسایش حرارتی در هوا در دماهای ۵۵۰، ۶۰۰، ۶۵۰°C سنتز شدند. تصاویر FESEM شکل گیری نانو سیم های ZnO را نشان داد که با افزایش دمای اکسایش بر تراکم و ارتفاع آنها افزوده شده است. تحلیل XRD و همچنین طیف رامان نمونه های اکسید شده تاییدی بر تشکیل اکسید روی با ساختار شش گوششی است. سرانجام بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها نشان داد که با افزایش دمای اکسایش بازتاب اپتیکی نمونه‌ها رو به کاهش گذارده اند و مقادیر گاف نواری در گستره ۳/۲۵ - ۳/۱۴ eV می باشد.

۳-۴ بررسی خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار اکسید روی سنتز

شده بر روی زیرلایه شیشه به روش PVD

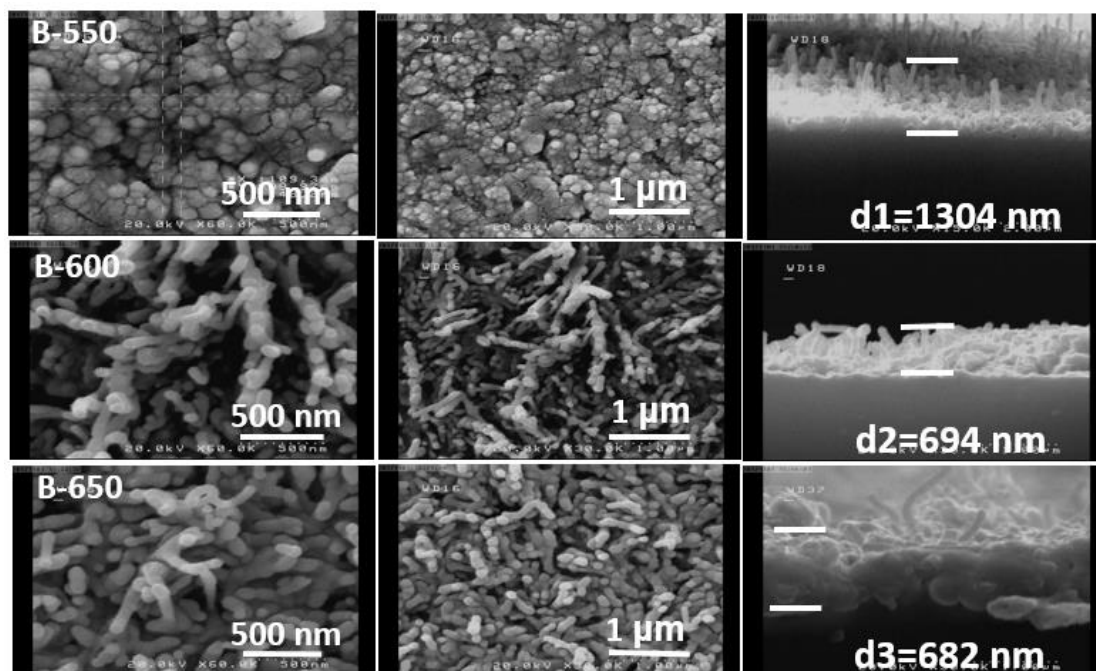
در این بخش به بررسی خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار اکسید روی با اکسایش حرارتی لایه های نازک Zn که با جرم های مختلف پودر روی و به روش رسوب گذاری بخار فیزیکی (PVD) بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی شده اند، پرداخته و تاثیر دمای کوره اکساینده را بر خواص فیزیکی آنها مورد بررسی قرار داده ایم. در انتها خواص فوتورسانایی نمونه ها مورد مطالعه قرار گرفته است.

۱-۳-۴ بررسی خواص فیزیکی نمونه های تهیه شده با ۰/۲ g پودر Zn

با توجه به توضیحات بخش ۳-۳ به منظور تهیه لایه های اکسید روی تو سط دستگاه تبخیر حرارتی لایه ای از فلز روی بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی شده، و سپس نمونه ها به منظور اکسایش گرمایی در کوره با دماهای ۵۵۰، ۶۰۰ و ۶۵۰°C به مدت ۱ ساعت قرار داده شدند. نمونه ها ی تهیه شده بترتیب B-۵۵۰، B-۶۰۰، B-۶۵۰ نامگذاری شدند.

مورفولوژی سطح

تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) در دو مقیاس ۵۰۰ nm و ۱ μm در شکل ۷-۴ به انضمام تصاویر مقطعی لایه‌ها نشان داده شده است. این تصاویر حاکی از آن است که سطح نمونه B-۵۵۰ متشکل از دانه‌هایی به ابعاد حدود ۵۰ nm بوده و با افزایش دمای اکسایش به مرور سطح نمونه‌ها از سیم‌هایی با قطر میانگین کوچکتر از ۵۰ nm پوشیده شده‌اند، به طوری که با افزایش دما این نانوسیم‌ها از تراکم و طول بیشتری برخوردار شده‌اند. تصاویر مقطع عرضی نمونه‌ها نشانگر آن است که ضخامت لایه اکسید روی سنتز شده با افزایش دمای اکسایش کاسته شده و از ۱۳۰۴ nm در نمونه B-۵۵۰، به ۶۹۴ nm در نمونه B-۶۰۰ و سرانجام به ۶۸۲ nm در نمونه B-۶۵۰ رسیده است.

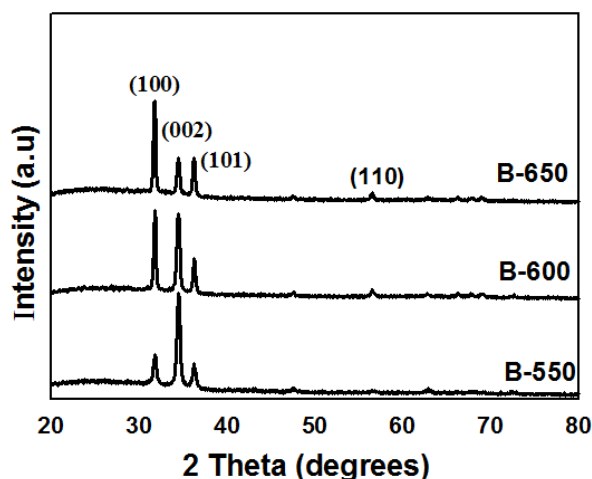


شکل ۷-۴: تصاویر FESEM مربوط به نانو سیم‌های ZnO سنتز شده در دماهای ۵۵۰، ۶۰۰، و ۶۵۰°C تهیه

شده با ۰/۲g پودر روی. تصاویر ستون سمت راست مقطع عرضی لایه‌ها را نشان می‌دهد.

خواص ساختاری

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های بسپلوری با ساختار ششگوشی در شکل ۴-۸ نشان داده شده است. این داده‌ها نشانگر آن است که ساختار بلوری لایه‌های سنتز شده بستگی زیادی به دمای اکسایش دارند، به طوری که نمونه B-۵۵۰ دارای جهتگیری ترجیحی (۰۰۲) بوده و با افزایش دما (نمونه B-۶۰۰) به مرور جهتگیری (۱۰۰) نیز بدان افزوده شده است، سرانجام در نمونه B-۶۵۰ قله ترجیحی به (۱۰۰) تغییر سمتگیری پیدا کرده است.



شکل ۴-۸: طیف XRD نمونه‌های ZnO سنتز شده در دماهای ۵۵۰، ۶۰۰ و ۶۵۰°C.

به منظور بررسی دقیق تر خواص ساختاری نمونه‌ها، اندازه بلورک‌ها (D) از (رابطه ۲-۲ و ۳-۲)، کرنش‌های بلوری (E) از رابطه (۴-۲)، چگالی دررفتگی‌ها (δ) از رابطه (۵-۲)، و پارامترهای مربوط به ثابت شبکه از (رابطه ۲-۱ و ۶-۲) استفاده شده است که مقادیر مربوط به ثابت شبکه (با شماره کارت استاندارد ۰۸۳۱-۰۴) مطابقت دارد. نتایج حاصل از این محاسبات در جدول ۴-۲ نشان داده شده است.

جدول ۴-۲: ابعاد میانگین بلورک ها، تراکم دررفتگی ها ، میکرو کرنش های بلوری، مقادیر ثلثت شبکه و همچنین ضریب بافت برای نانو سیم های ZNO.

نمونه	$a (A^0)$	$c (A^0)$	$D (nm)$	$\varepsilon (\times 10^{-3})$	$\delta (\times 10^{-3})$
B-۵۵۰	۳/۲۴۷	۵/۲۰۰	۲۰/۱۸	۱/۶۶	۲/۴۵
B-۶۰۰	۳/۲۴۹	۵/۲۰۲	۲۴/۲۶	۱/۴۲	۱/۶۹
B-۶۵۰	۳/۲۵۳	۵/۲۰۳	۲۴/۱۶	۱/۴۱	۱/۷۱

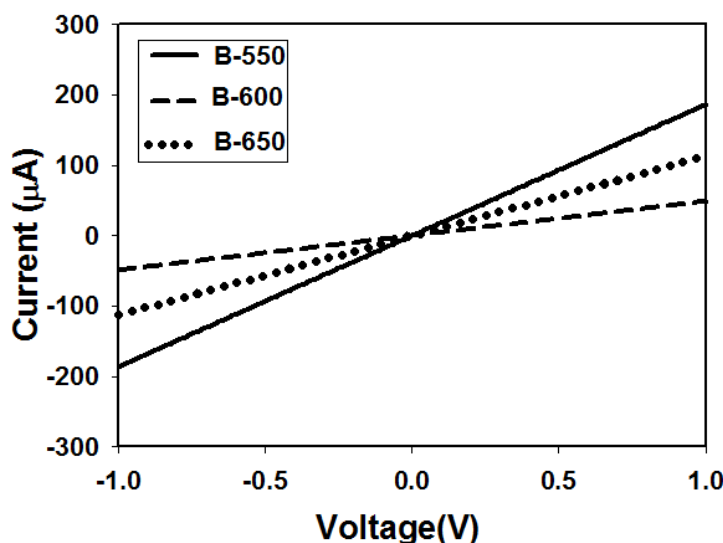
نمونه	TC ₁₀₀	TC ₀₀₂	TC ₁₀₁
B-۵۵۰	۰/۲۲	۰/۶۶	۰/۱۰
B-۶۰۰	۰/۴۲	۰/۳۸	۰/۱۹
B-۶۵۰	۰/۵۴	۰/۲۱	۰/۲۳

این نتایج نشان می دهد که نمونه B-۶۰۰ از بزرگترین میانگین ابعاد بلورکی و نیز کمینه چگالی دررفتگی ها در مقایسه با دو نمونه دیگر برخوردار می باشد.

خواص الکتریکی

نتایج مربوط به مشخصه جریان- ولتاژ (در گستره $\pm 1 V$) نمونه های مورد بررسی در شرایط تاریکی در شکل ۴-۹ نشان داده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده مقاومت الکتریکی نمونه B-۵۰۰ ($5/4 k\Omega$) و نمونه B-۶۰۰ ($20/4 k\Omega$) و نمونه B-۶۵۰ ($8/9 k\Omega$) می باشد، که بیانگر آن است که نمونه B-۵۵۰ دارای بیشترین میزان رسانندگی و نمونه B-۶۰۰ دارای کمترین میزان رسانندگی می باشد. لازم به ذکر است که منشاء رسانندگی الکتریکی در لایه های اکسید روی ناشی از وجود نقایص بلوری در این ماده

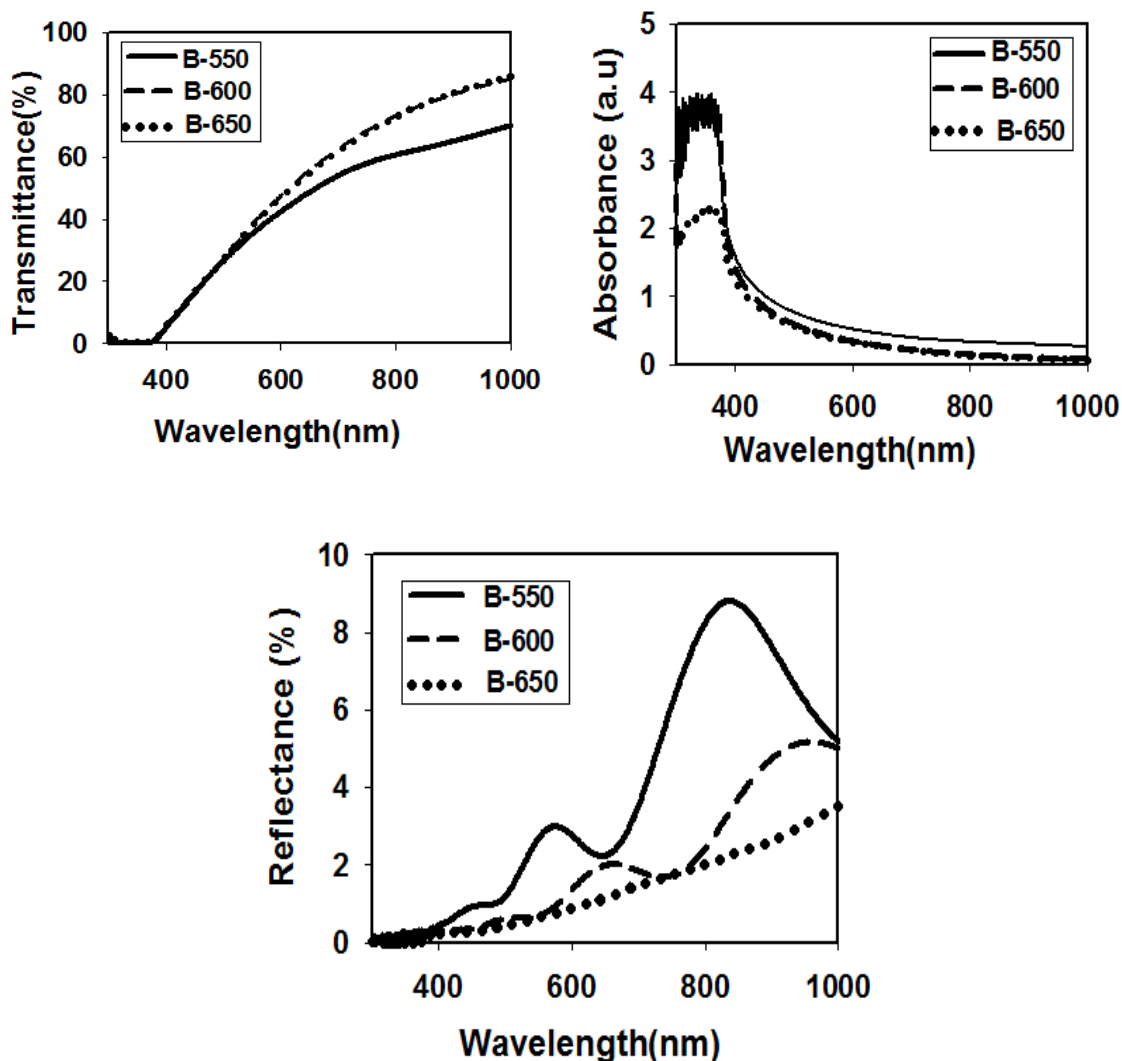
(عمده‌تای جاهای اکسیژن V_O و اتم‌های روی بین جایگاهی Zn_i) است که سبب تشکیل مجموعه تراز‌هایی در نزدیکی لبه نوار رسانش در داخل گاف نواری ماده می‌گردد. این ترازها غالباً به صورت دنباله نواری در داخل گاف نواری قرار می‌گیرد.



شکل ۴-۹: نمودار I-V نمونه‌ها در شرایط تاریکی.

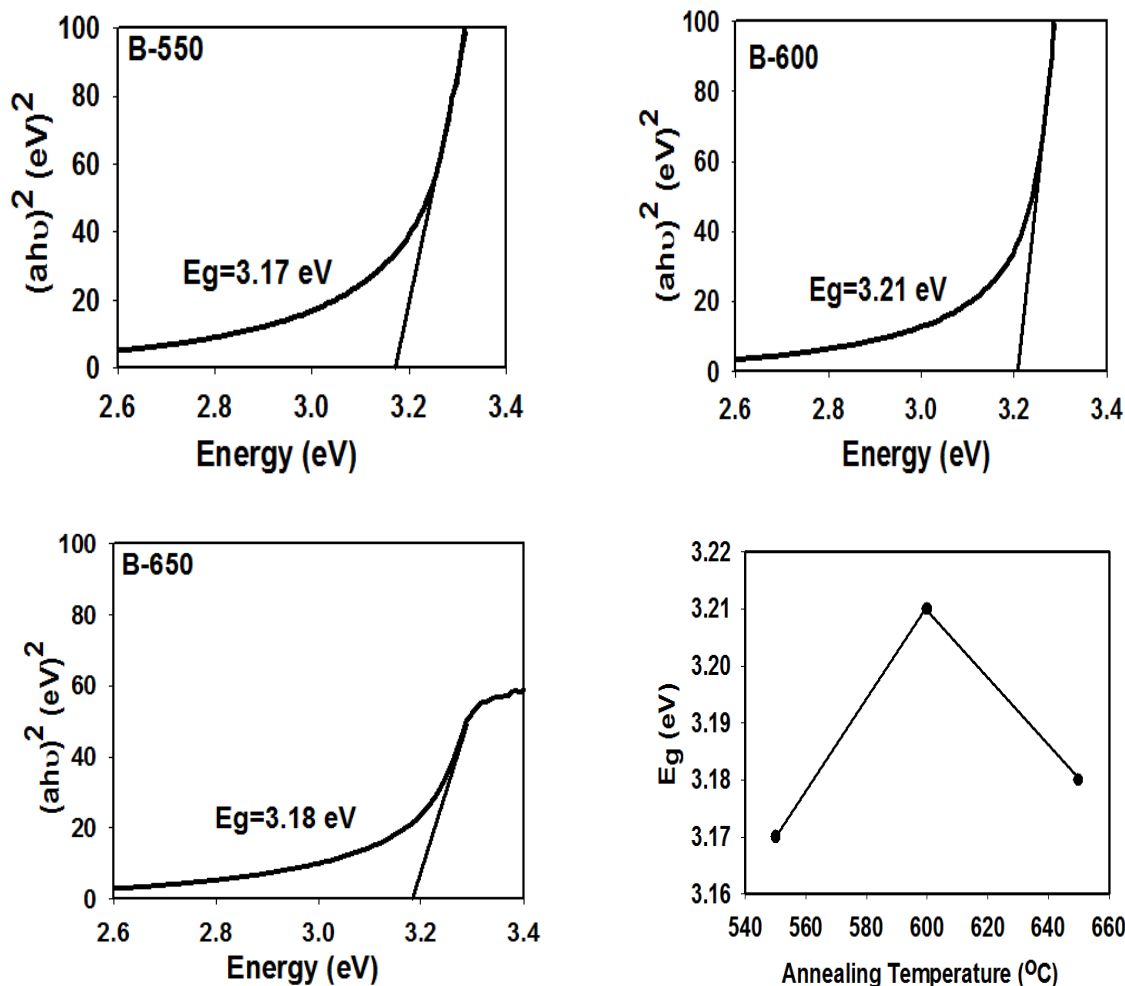
خواص اپتیکی

شکل‌های ۴-۱۰ به ترتیب طیف‌های عبور، جذب و بازتاب نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهند. همان‌طور که از طیف بازتابی لایه‌ها پیداست با افزایش دما بازتاب اپتیکی نمونه‌ها کاهش یافته‌اند که می‌تواند ناشی از افزایش تخلخل سطحی و تشکیل نانو سیم‌ها در سطح این نمونه‌ها با افزایش دمای اکسایش باشد. همچنین با توجه به نتایج وابسته به طیف جذب (عبور) نمونه‌ها مشاهده می‌شود که با افزایش دمای رشد به مرور جذب (عبور) اپتیکی نمونه‌ها کاسته (افزوده) شده است. این تغییرات می‌تواند ناشی از کاهش ضخامت لایه‌های مورد مطالعه و همچنین تغییرات میزان پراکندگی فوتون‌ها بر اثر حضور مرزهای بلورک‌ها و در رفتگی‌های بلوری باشد.



شکل ۴-۱۰: طیف های عبور، جذب و بازتاب اپتیکی نمونه های مورد بررسی.

شکل ۴-۱۱ نمودار حاصل از تحلیل داده های طیف جذب به منظور تعیین گاف نواری لایه ها بر مبنای معادله (۲-۹) را نشان می دهد. بررسی ها حاکی از آن است که با افزایش دمای اکسایش گاف نواری نمونه ها از ۳/۱۷ به ۳/۲۱ و سرانجام به ۳/۱۸ eV تغییر پیدا کرده اند. این روند تغییرات گاف نواری با توجه به روند تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه ها که با پهنای دنباله نواری (وابسته به ترازهای نواقص بلوری) در ارتباط است مطابقت دارد.



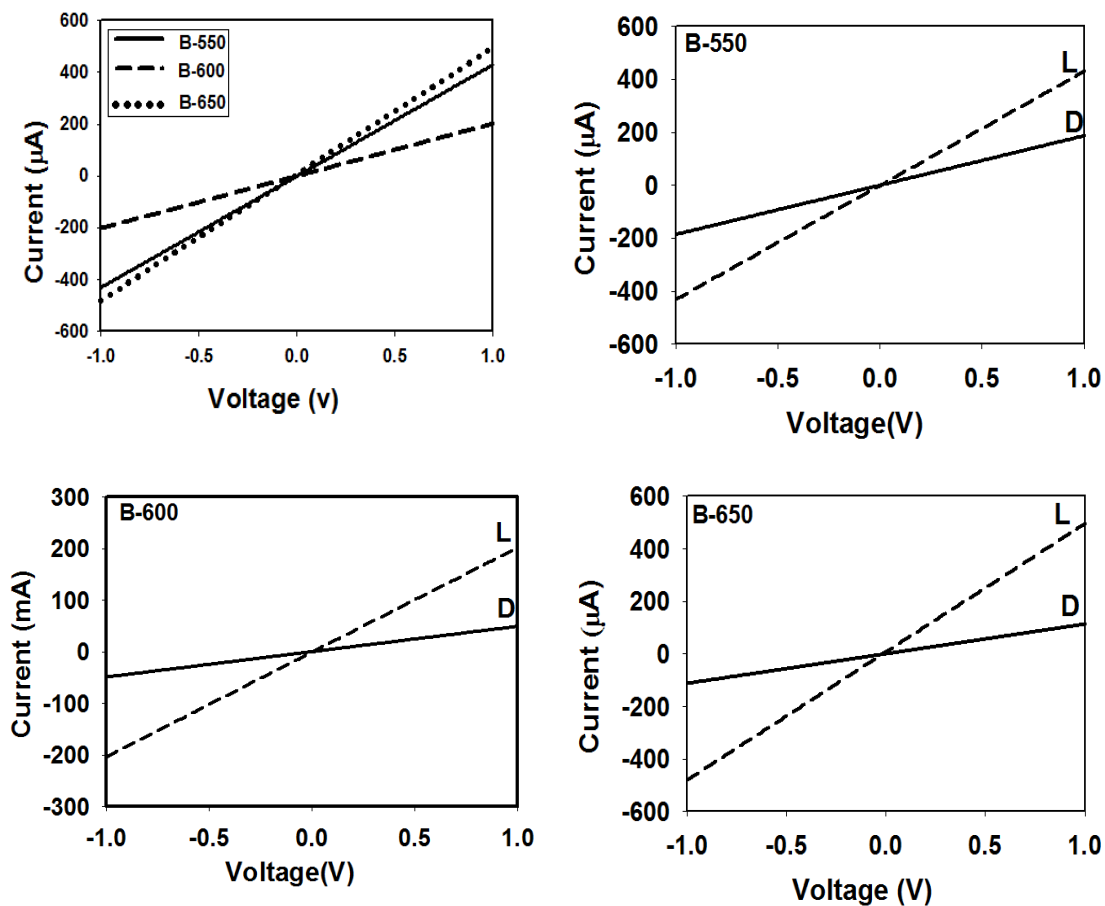
شکل ۴-۱۱: تحلیل داده‌های طیف جذب نمونه‌ها جهت تعیین گاف نواری به همراه نمودار تغییرات E_g نمونه‌ها.

اثر فوتورسانایی

به منظور مطالعه رفتار نمونه‌های ساخته شده در کاربرد وابسته به خاصیت فوتورسانایی، نمونه‌ها تحت تابش نور UV (بخش ۳-۵) در حالی که به دو سر الکترودهای طلا ولتاژی برابر ۱ V اعمال شده است قرار گرفتند، نتایج این بررسی‌ها در شکل ۴-۱۲ نشان داده شده است. با توجه به داده‌های شکل ۴-۱۲ ملاحظه می‌شود که مقاومت الکتریکی نمونه‌ها پس از نورتابی بترتیب عبارتند از: ۲/۳، ۴/۹ و ۲ kΩ می‌باشد. این نتایج نشانگر آن است که بر اثر جذب نور فرودی مقاومت الکتریکی لایه‌ها به سبب

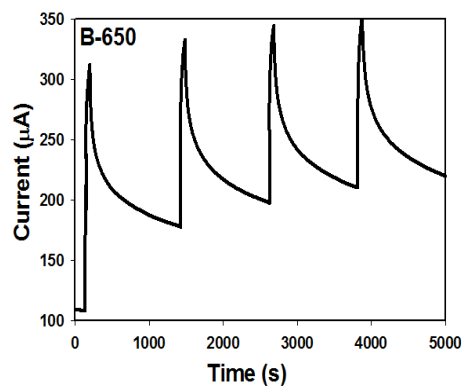
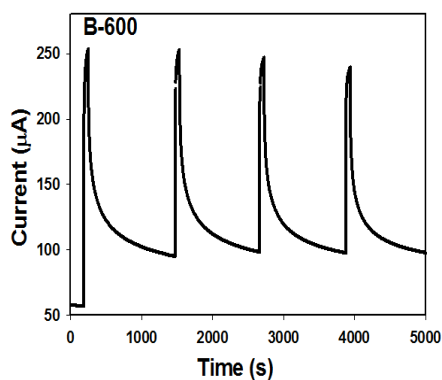
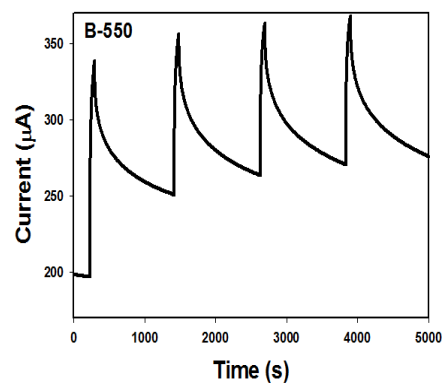
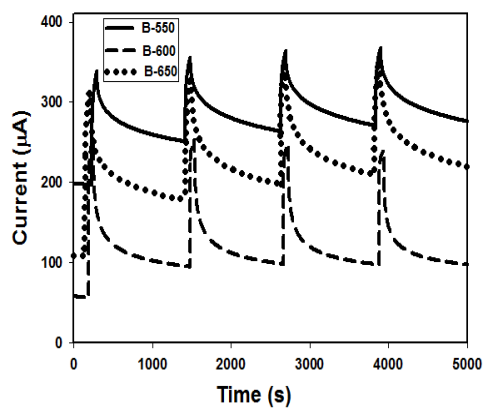
تولید زوج الکترون - حفره ها در نمونه ها کاهش یافته است. علاوه بر این ، در این نمونه ها خواص

نورتابی بر حسب تابعی از زمان ($I-t$) نیز در چهار تناوب مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۴-۱۳).



• شکل ۴-۱۲: نمودار $I-V$ نمونه ها در شرایط نور تابی (L) با چشمه فرابنفش و مقایسه هر کدام با

شرایط تاریکی (D).



شکل ۴-۱۳: پاسخ نوری نمونه ها به نور فرابنفش به ازای اعمال ولتاژ ۱ V.

در جدول ۴-۳: مشخصات وابسته به جریان نوری (I_p)، حساسیت نور (S) نمونه ها ارائه شده است.

جدول ۴-۳: مشخصات جریان نوری، حساسیت نمونه ها به نور فرا بنفش

نمونه	$I_p (\mu A) = I_L - I_D$	$S = \left(\frac{I_p}{I_D} \right)$
B-۵۵۰	۱۴۱/۷۵	۰/۷۱
B-۶۰۰	۱۹۷/۱۵	۳/۴۶
B-۶۵۰	۲۰۴/۴۱	۱/۸۹

با توجه به این نتایج مشاهده می شود که نمونه B-۶۰۰ از حساسیت نوری بیشتری نسبت به دو نمونه دیگر برخوردار است. علت این امر می تواند وابسته به این باشد که این نمونه دارای بزرگترین میانگین ابعاد بلورکی و پایین تر بودن تهی جاهای اکسیژن در مقایسه با دو نمونه دیگر است.

نتیجه گیری

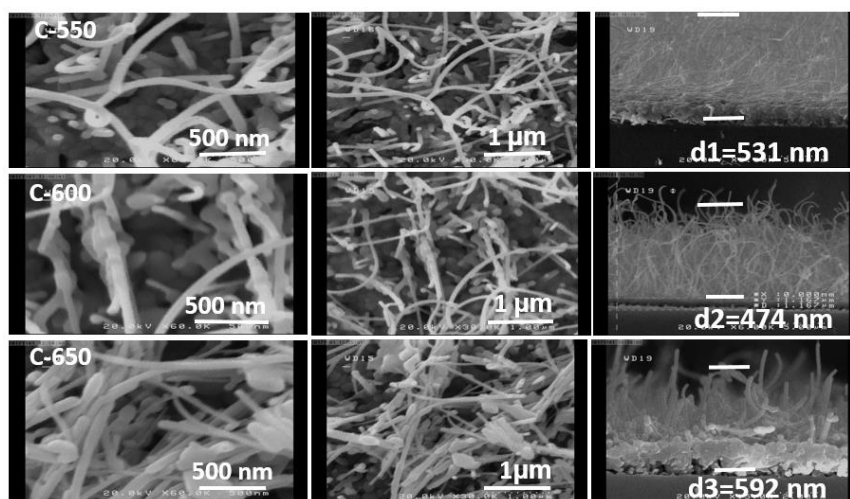
نانو سیم های اکسید روی بر روی زیرلایه شیشه ای به وسیله اکسایش حرارتی در هوا در دماهای ۵۵۰، ۶۰۰، ۶۵۰°C سنتز شدند. تصاویر FESEM نشان داد که با افزایش دمای اکسایش سطح نمونه به مرور از دانه هایی به ابعاد ۵۰ nm به سیم هایی با قطر هایی نزدیک به این مقدار تحویل یافته و با افزایش دما بر تراکم و ارتفاع آنها افزوده شده است. تحلیل XRD نمونه ها نشان داد که لایه های سنتز شده ZnO به صورت بسپلوری با ساختار ششگوشی رشد پیدا کرده اند. سرانجام بررسی خواص اپتیکی نمونه ها نشان داد که با افزایش دمای اکسایش تحت تاثیر پهنای دنباله نواری گاف نواری نمونه ها تغییر پیدا کرده اند. نتایج تحقیق در خاصیت فوتورسانایی در نمونه ها حاکی از پاسخ بهتر نمونه B-۶۰۰ می باشد.

۲-۳-۴ بررسی خواص فیزیکی نمونه های تهیه شده با ۰/۴ g پودر Zn

با توجه به توضیحات بخش ۳-۳ به منظور تهیه لایه های اکسید روی و با گرم کردن زیرلایه ها تا ۱۰۰°C در دستگاه لایه نشانی تبخیر حرارتی (PVD) لایه ای از فلز روی بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی شده و در پایان نمونه ها در کوره با دماهای ۵۵۰، ۶۰۰ و ۶۵۰°C به مدت ۱ ساعت قرار داده شدند و عملیات اکسایش حرارتی انجام شد. نمونه ها در این بخش بترتیب C-۵۵۰، C-۶۰۰ و C-۶۵۰ نامگذاری شدند.

مورفولوژی سطح

تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) را در دو مقیاس ۵۰۰ nm و ۱ μm به انضمام تصاویر مقطعی لایه‌ها در شکل ۴-۱۴ نشان داده شده است. این تصاویر حاکی از آن است که سطح نمونه‌ها از سیم‌هایی پوشیده شده به طوری که با افزایش دما این نانوسیم‌ها از تراکم و طول بیشتری برخوردار شده‌اند، تصاویر مقطع عرضی نمونه‌ها نشانگر آن است که ضخامت لایه اکسید روی سنتز شده بترتیب برابر با ۵۳۱، ۴۷۴ و ۵۹۲ nm می‌باشد.

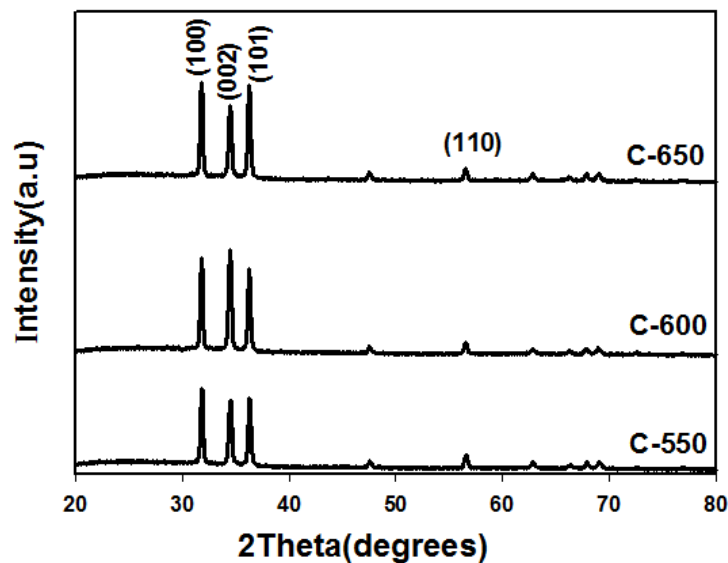


شکل ۴-۱۴: تصاویر FESEM مربوط به نانو سیم‌های ZnO سنتز شده در دماهای ۵۵۰، ۶۰۰، و ۶۵۰°C

تهیه شده با ۴g / پودر روی. تصاویر ستون سمت راست مقطع عرضی لایه‌ها را نشان می‌دهد.

خواص ساختاری

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های بسپلوری با ساختار ششگوشی در شکل ۴-۱۵ نشان داده شده است. این داده‌ها نشانگر آن است که ساختار بلوری لایه‌های سنتز شده بستگی زیادی به دمای اکسایش دارند، به طوری که در نمونه C-۶۰۰ جهتگیری ترجیحی (۰۰۲) بوده و در دو نمونه دیگر جهتگیری ترجیحی (۱۰۰) و (۱۰۱) هستند.



شکل ۴-۱۵ طیف XRD نمونه های ZnO سنتز شده در دماهای ۵۵۰، ۶۰۰ و ۶۵۰°C.

به منظور بررسی دقیق تر خواص ساختاری نمونه ها ، اندازه بلورکها (D) از (رابطه ۲-۲ و ۳-۲)، کرنش های بلوری (ε) از رابطه (۴-۲)، چگالی دررفتگی ها (δ) از رابطه (۵-۲) و پارامترهای مربوط به ثابت شبکه از رابطه (۱-۲ و ۶-۲) استفاده شده است که مقادیر مربوط به ثابت شبکه (با شماره کارت استاندارد ۰۴-۰۸۳۱) مطابقت دارد. نتایج حاصل از این محاسبات در جدول ۴-۴ نشان داده شده است.

جدول ۴-۴ : ابعاد میانگین بلورک ها، تراکم دررفتگی ها، میکرو کرنش ها ی بلوری، مقادیر مربوط به ثابت شبکه و همچنین ضریب بافت برای نانو سیم های ZnO.

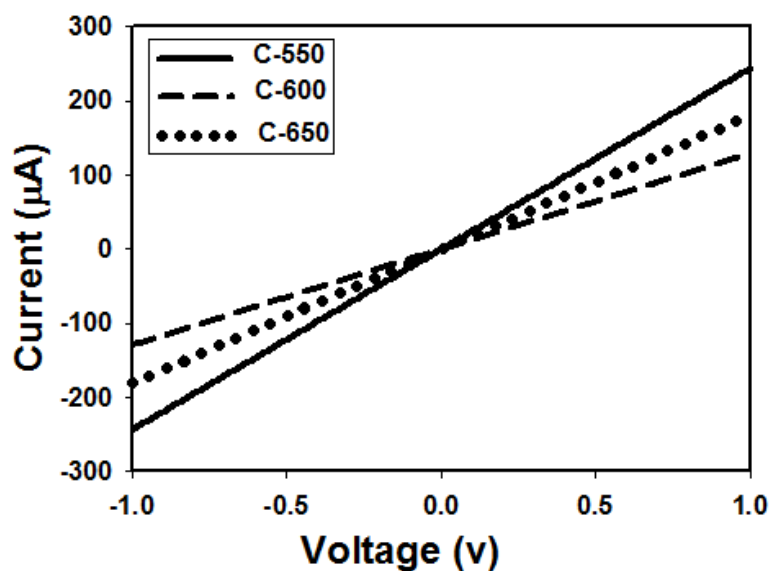
نمونه	$a (A^0)$	$c (A^0)$	$D (nm)$	$\varepsilon (\times 10^{-3})$	$\delta (\times 10^{-3})$
C-۵۵۰	۳/۲۴۶	۵/۱۹۸	۲۶/۵۳	۱/۳۰	۱/۴۲
C-۶۰۰	۳/۲۴۹	۵/۲۰۳	۲۷/۵۰	۱/۲۴	۱/۳۲
C-۶۵۰	۳/۲۵۰	۵/۲۰۲	۲۶/۹۱	۱/۲۸	۱/۳۸

نمونه	TC ₁₀₀	TC ₀₀₂	TC ₁₀₁
C-۵۵۰	۰/۳۸	۰/۳۱	۰/۳۰
C-۶۰۰	۰/۳۵	۰/۳۷	۰/۲۶
C-۶۵۰	۰/۳۹	۰/۲۸	۰/۳۲

این نتایج نشان می دهد که نمونه C-۶۰۰ از بزرگترین میانگین ابعاد بلورکی و نیز کمینه چگالی دررفتگی ها و کرنش های بلوری در مقایسه با دو نمونه دیگر برخوردار می باشد.

خواص الکتریکی

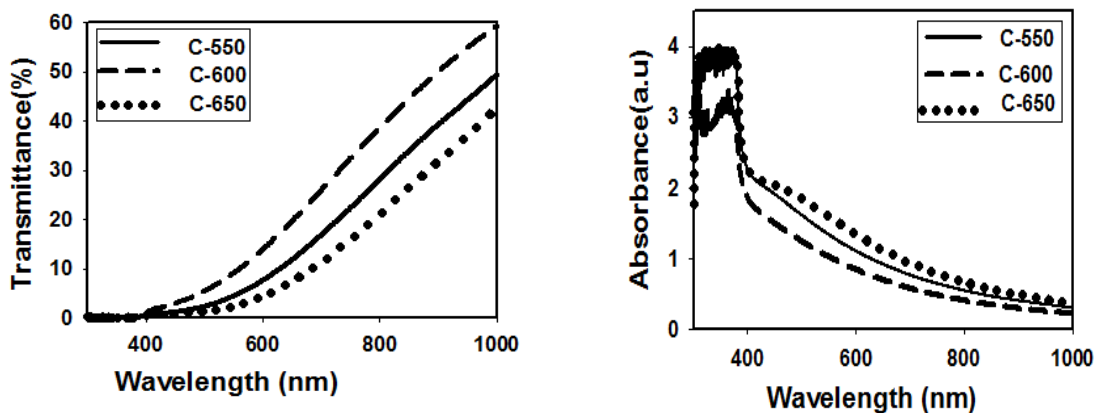
نتایج مربوط به مشخصه جریان-ولتاژ (در گستره $\pm 1\text{ V}$) نمونه های مورد بررسی در شرایط تاریکی در شکل ۴-۱۶ نشان داده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده مقاومت الکتریکی نمونه C-۵۵۰ ($4/1\text{ k}\Omega$) و نمونه C-۶۰۰ ($7/7\text{ k}\Omega$) و نمونه C-۶۵۰ ($5/5\text{ k}\Omega$) می باشد. این نتایج بیانگر آن است که نمونه C-۵۵۰ دارای بیشترین میزان رسانندگی و نمونه C-۶۰۰ دارای کمترین میزان رسانندگی می باشد. لازم به ذکر است که منشاء رسانندگی الکتریکی در لایه های اکسید روی ناشی از وجود نقایص بلوری در این ماده (عمدتاً تهی جاهای اکسیژن V_O و اتم های روی بین جایگاهی Zn_i) است که سبب تشکیل مجموعه تراز هایی در نزدیکی لبه نوار رسانش در داخل گاف نواری ماده می گردد. این ترازها غالباً به صورت دنباله نواری در داخل گاف نواری قرار می گیرد.



شکل ۴-۱۶: نمودار I-V نمونه ها در شرایط تاریکی.

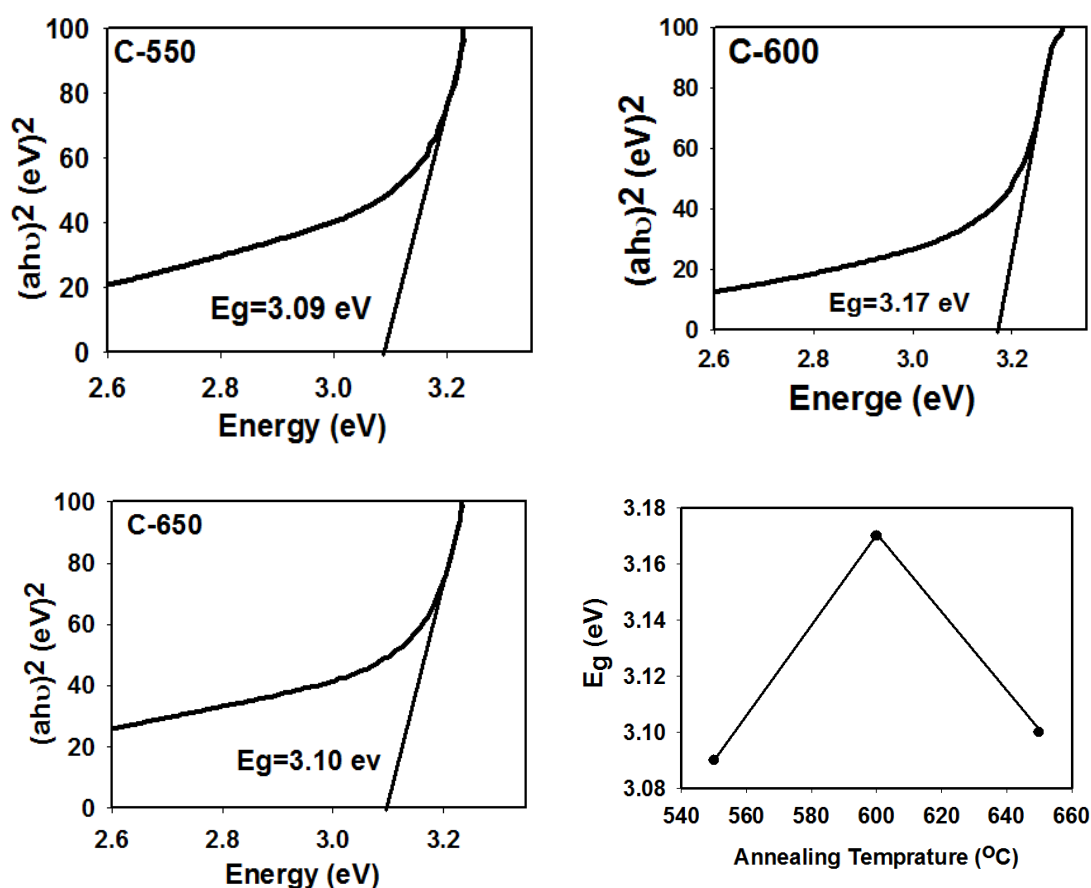
خواص اپتیکی

شکل ۴-۱۷ بترتیب طیف های عبور و جذب نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد. نتایج بدست آمده نشانگر آن است که تغییرات عبور و جذب لایه ها تحت تاثیر ضخامت لایه ها بوده به طوری که نمونه C-۶۵۰ با بیشترین ضخامت از کمترین عبور نوری و بالاترین جذب اپتیکی برخوردار می باشد و نمونه C-۶۰۰ با کمترین ضخامت دارای بیشترین عبور و کمترین جذب اپتیکی می باشد.



شکل ۴-۱۷: طیف های عبور و جذب نمونه های مورد بررسی.

شکل ۴-۱۸ نمودار حاصل از تحلیل داده های طیف جذب به منظور تعیین گاف نواری لایه ها بر مبنای معادله (۲-۹) را نشان می دهد. بررسی ها حاکی از آن است که با افزایش دمای اکسایش گاف نواری نمونه ها از ۳/۰۹ به ۳/۱۷ و سرانجام به ۳/۱۰ eV تغییر پیدا کرده اند. این روند تغییرات گاف نواری با توجه به روند تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه ها که با پهنای دنباله نواری (وابسته به ترازهای نواقص بلوری) در ارتباط است مطابقت دارد.

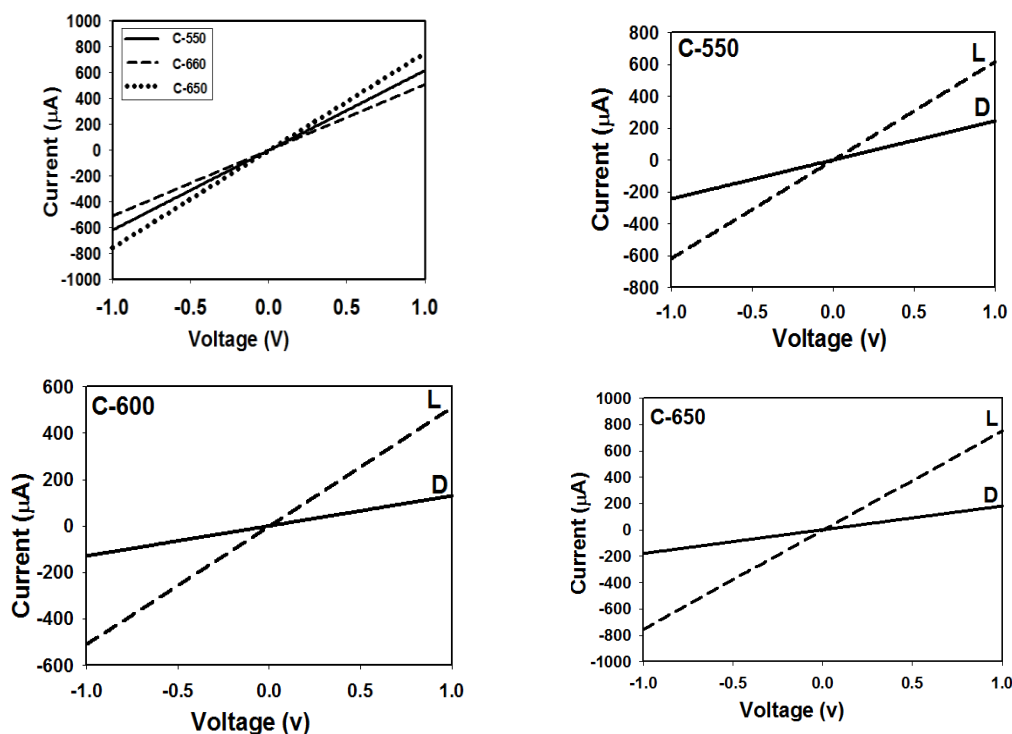


شکل ۴-۱۸: تحلیل داده های طیف جذب نمونه ها جهت تعیین گاف نواری به همراه نمودار تغییرات E_g

نمونه ها.

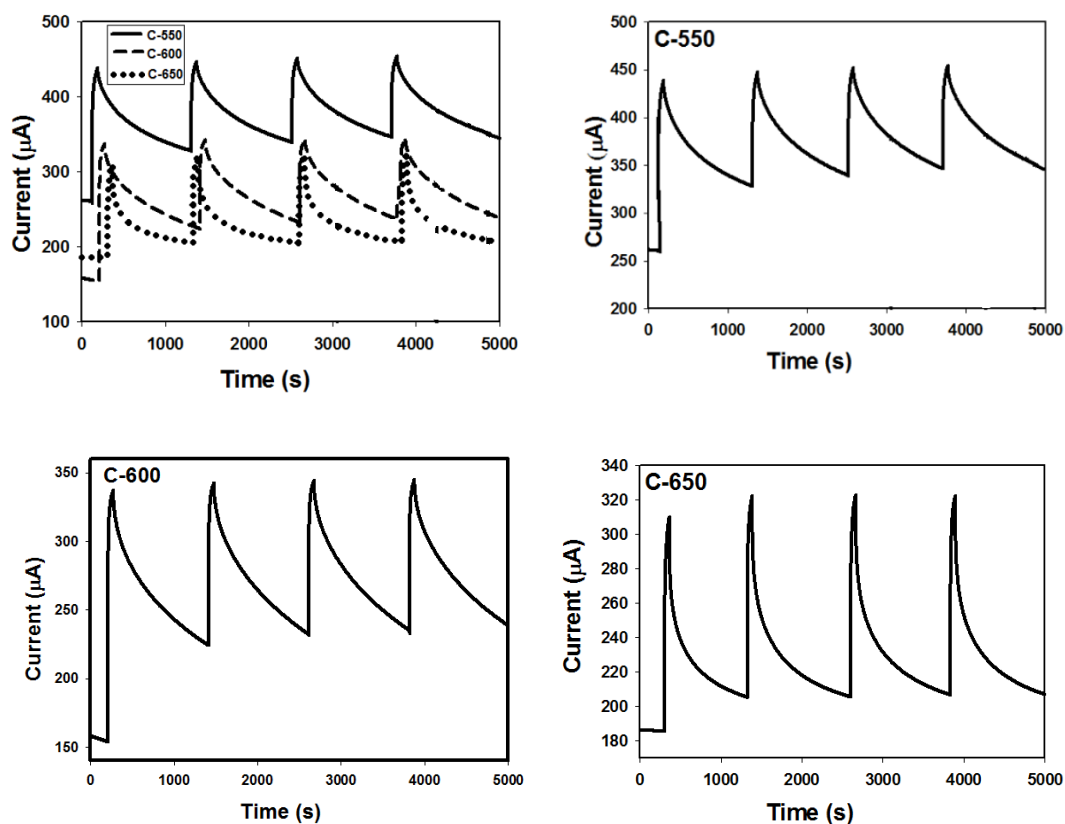
اثر فوتورسانایی

به منظور مطالعه رفتار نمونه های ساخته شده در کاربرد وابسته به خاصیت فوتورسانایی ، نمونه ها تحت تابش نور UV (بخش ۳-۵) در حالی که به دو سر الکترودهای طلا ولتاژی برابر 1 V اعمال شده است قرار گرفتند، نتایج این بررسی ها در شکل ۴-۱۹ نشان داده شده است. با توجه به داده های شکل ۴-۱۹ ملاحظه می شود که مقاومت الکتریکی نمونه ها پس از نورتابی بترتیب عبارتند از: $1/6\text{ k}\Omega$ ، $1/9\text{ k}\Omega$ و $1/3\text{ k}\Omega$ می باشد. این نتایج نشانگر آن است که بر اثر جذب نور فرودی مقاومت الکتریکی لایه ها به سبب تولید زوج الکترون - حفره ها در نمونه ها کاهش یافته است. علاوه بر این ، در این نمونه ها خواص نورتابی بر حسب تابعی از زمان ($I-t$) نیز در چهار تناوب است. مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۴-۲۰).



شکل ۴-۱۹: نمودار I-V نمونه ها در شرایط نور تابی (L) با چشمه فرابنفش و مقایسه هر کدام با

شرایط تاریکی (D) .



شکل ۴-۲۰: پاسخ نوری نمونه ها به نور فرابنفش به ازای اعمال ولتاژ ۱ V.

در جدول ۴-۵ مشخصات وابسته به جریان نوری (I_p) ، حساسیت نوری (S) نمونه ها ارائه شده است.

جدول ۴-۵: مشخصات جریان نوری ، حساسیت نمونه ها به نور فرا بنفش.

نمونه	$I_p (\mu A) = I_L - I_D$	$S = \left(\frac{I_p}{I_D} \right)$
C-۵۵۰	۱۷۳/۵۹	۰/۶۵
C-۶۰۰	۱۸۳/۵۴	۱/۱۲
C-۶۵۰	۱۲۴/۵۹	۰/۶۸

با توجه به این نتایج مشاهده می شود که نمونه ۶۰۰ C- از جریان نوری و همچنین حساسیت نوری بیشتری نسبت به دو نمونه دیگر برخوردار است . علت این امر می تواند وابسته به این باشد که این نمونه دارای بزرگترین میانگین ابعاد بلورکی و پایین تر بودن تهی جاهای اکسیژن در مقایسه با دو نمونه دیگر است.

نتیجه گیری

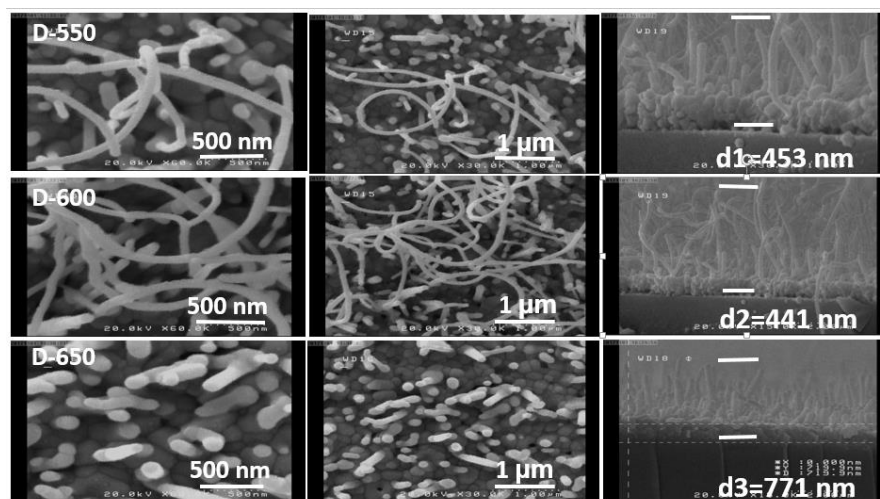
نانو سیم های اکسید روی بر روی زیرلایه شیشه ای به وسیله اکسایش حرارتی در هوا در دماهای ۵۵۰، ۶۰۰، ۶۵۰°C سنتز شدند. تصاویر FESEM شکل گیری نانو سیم های ZnO را نشان داد که با افزایش دمای اکسایش بر تراکم و ارتفاع آنها افزوده شده است. تحلیل XRD نمونه ها نشان داد که لایه های سنتز شده ZnO به صورت بسبیلوری با ساختار ششگوشی رشد پیدا کرده اند، تغییرات گاف نواری مستقیم نمونه ها با توجه به نتایج بدست آمده از داده های جریان –ولتاژ، که نشانگر پهنای دنباله نواری وابسته به نواقص بلوری ناشی از تهی جاهای اکسیژن در لایه هاست ، مطابقت دارد. نتایج تحقیق در خاصیت فوتورسانایی در نمونه ها حاکی از پاسخ بهتر نمونه ۶۰۰ C- می باشد.

۳-۳-۴ بررسی خواص فیزیکی نمونه های تهیه شده با ۰/۶ g پودر Zn

با توجه به توضیحات بخش ۳-۳ به منظور تهیه لایه های اکسید روی توسط دستگاه تبخیر حرارتی لایه ای از روی بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی شده و در دماهای ۵۵۰، ۶۰۰ و ۶۵۰°C به مدت ۱h قرار داده شدند و عملیات اکسایش حرارتی انجام شد. نمونه ها در این بخش بترتیب D-۵۵۰، D-۶۰۰ و D-۶۵۰ نامگذاری شدند.

مورفولوژی سطح

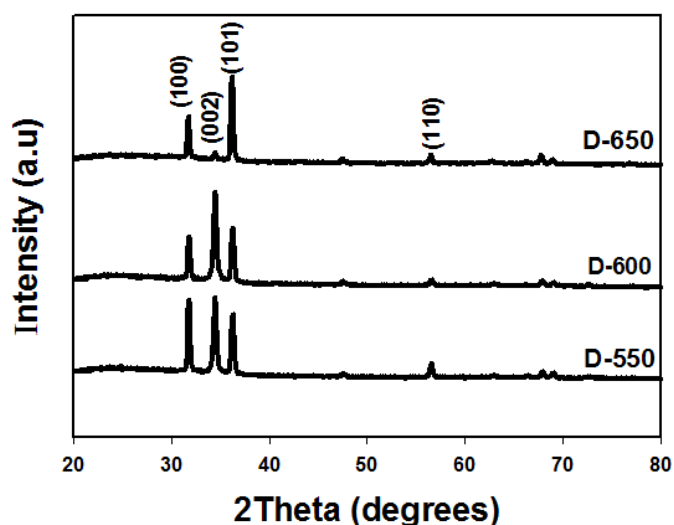
تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) در دو مقیاس 500 nm و $1\text{ }\mu\text{m}$ به انضمام تصاویر مقطعی لایه‌ها در شکل ۴-۲۱ نشان داده شده است. این تصاویر حاکی از آن است که سطح نمونه‌ها از سیم‌هایی پوشیده شده به طوری که با افزایش دما این نانوسیم‌ها از تراکم و طول بیشتری برخوردار شده‌اند. تصاویر مقطع عرضی نمونه‌ها نشانگر آن است که ضخامت لایه اکسید روی سنتز شده بترتیب برابر با 453 nm ، 441 nm و 771 nm می‌باشد.



شکل ۴-۲۱: تصاویر FESEM مربوط به نانو سیم‌های ZnO سنتز شده در دماهای 550°C ، 600°C و 650°C تهیه شده با 6 g پودر روی. تصاویر ضمیمه، مقطع عرضی لایه‌ها را نشان می‌دهد.

خواص ساختاری

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های بسببوری با ساختار ششگوشی در شکل ۴-۲۲ نشان داده شده است. این داده‌ها نشانگر آن است که ساختار بلوری لایه‌های سنتز شده بستگی زیادی به دمای اکسایش دارند، به طوری که نمونه D-۵۵۰ دارای جهتگیری ترجیحی (002) ، (100) بوده و با افزایش دما (نمونه D-۶۰۰) به جهتگیری (002) تغییر پیدا کرده است، سرانجام در نمونه D-۶۵۰ قله ترجیحی به (101) تغییر یافته است.



شکل ۴-۲۲ طیف XRD نمونه های ZnO سنتز شده در دماهای ۵۵۰، ۶۰۰ و ۶۵۰°C.

به منظور بررسی دقیق تر خواص ساختاری نمونه ها ، اندازه بلورکها (D) از (رابطه ۲-۲ و ۳-۲) و کرنش های بلوری (ε) از رابطه (۴-۲) و چگالی دررفتگی ها (δ) از رابطه (۵-۲) ، و پارامترهای مربوط به ثابت شبکه از (رابطه ۲-۱ و ۶-۲) استفاده شده است که مقادیر مربوط به ثابت شبکه (با شماره کارت استاندارد ۰۸۳۱-۰۴) مطابقت دارد. نتایج حاصل از این محاسبات در جدول ۴-۶ نشان داده شده است.

جدول ۴-۶: ابعاد میانگین بلورک ها، تراکم دررفتگی ها، میکرو کرنش های بلوری، مقادیر ثابت شبکه و همچنین ضریب بافت برای نانو سیم های ZnO.

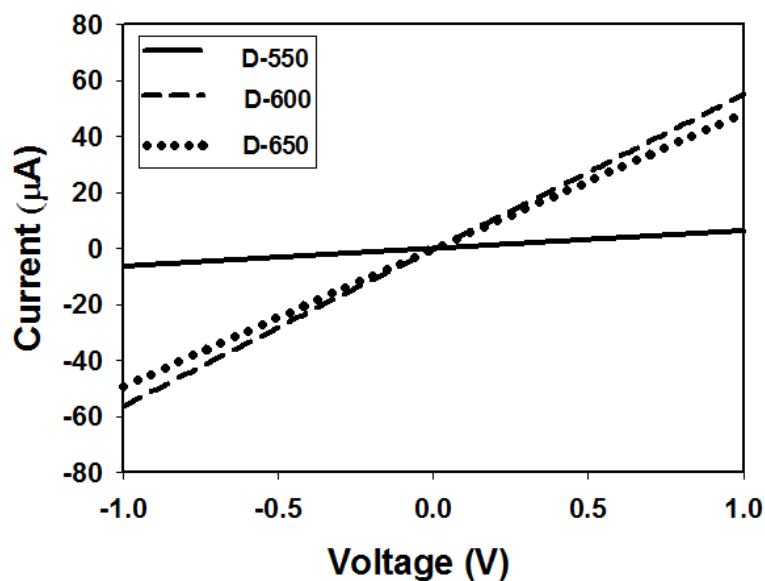
نمونه	$a (Å)$	$c (Å)$	$D (nm)$	$\epsilon (\times 10^{-3})$	$\delta (\times 10^{-3})$
D-۵۵۰	۳/۲۴۸	۵/۱۹۹	۲۴/۳۰	۱/۴۰	۱/۶۹
D-۶۰۰	۳/۲۴۶	۵/۱۹۸	۲۴/۵۱	۱/۳۵	۱/۶۶
D-۶۵۰	۳/۲۵۳	۵/۲۰۲	۲۷/۷۰	۱/۲۰	۱/۳۰

نمونه	TC ₁₀₀	TC ₀₀₂	TC ₁₀₁
D-۵۵۰	۰/۳۷	۰/۳۶	۰/۲۵
D-۶۰۰	۰/۲۶	۰/۴۸	۰/۲۶
D-۶۵۰	۰/۳۶	۰/۰۷	۰/۵۶

با توجه به این نتایج می توان دریافت که اندازه بلورکها با افزایش دمای اکسایش افزایش یافته است.

خواص الکتریکی

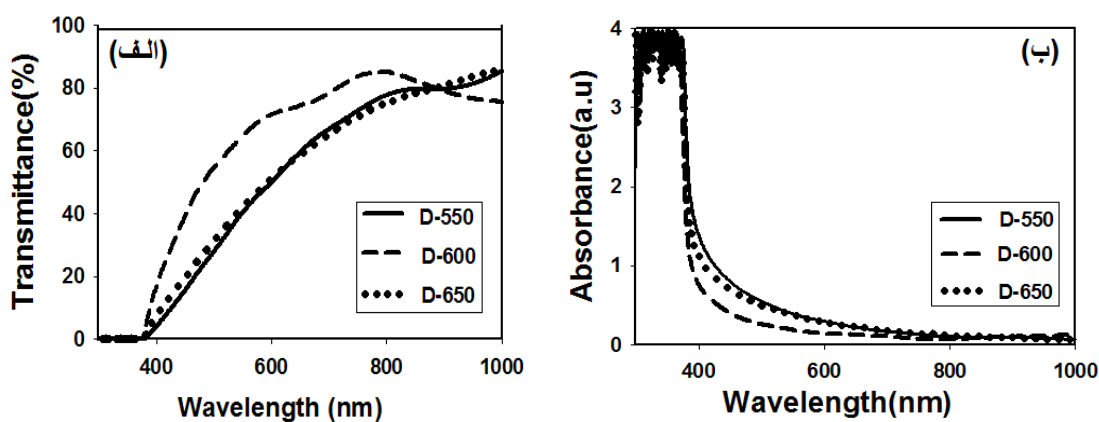
نتایج مربوط به مشخصه جریان- ولتاژ (در گستره $\pm 1\text{ V}$) نمونه های مورد بررسی در شرایط تاریکی در شکل ۴-۲۳ نشان داده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده مقاومت الکتریکی نمونه- D-۵۵۰ ($150\text{ k}\Omega$) و نمونه D-۶۰۰ ($10\text{ k}\Omega$) و نمونه D-۶۵۰ ($20\text{ k}\Omega$) می باشد. که بیانگر آن است که نمونه D-۵۵۰ دارای کمترین میزان رسانندگی و نمونه D-۶۰۰ دارای بیشترین میزان رسانندگی می باشد. لازم به ذکر است که منشاء رسانندگی الکتریکی در لایه های اکسید روی ناشی از وجود نقایص بلوری در این ماده (عمدتاً تهی جاهای اکسیژن V_o و اتم های روی بین جایگاهی Zn_i) است که سبب تشکیل مجموعه تراز هایی در نزدیکی لبه نوار رسانش در داخل گاف نواری ماده می گردد. این ترازها غالباً به صورت دنباله نواری در داخل گاف نواری قرار می گیرد.



شکل ۴-۲۳: نمودار I-V نمونه هادر شرایط تاریکی.

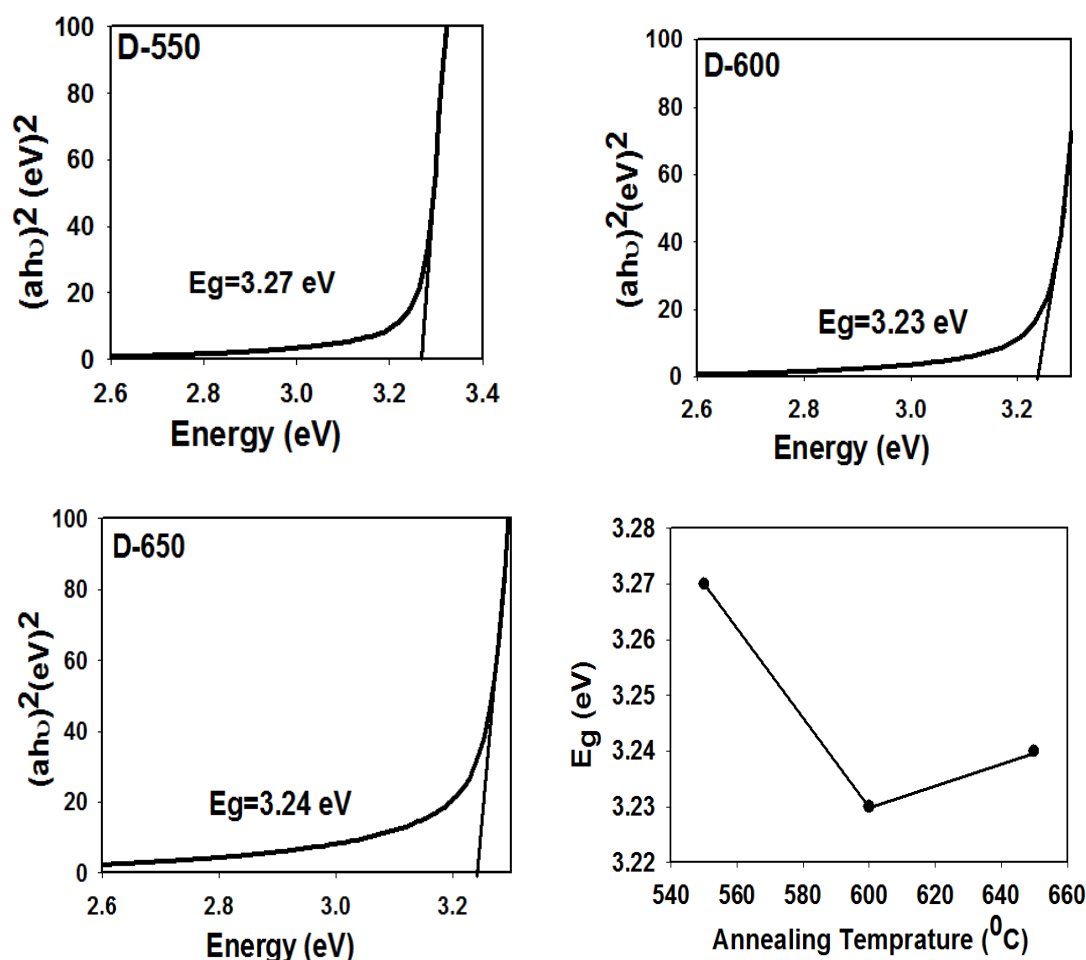
خواص اپتیکی

شکل ۴-۲۴: بترتیب طیف های عبور و جذب نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد. نتایج بدست آمده نشانگر آن است که تغییرات عبور و جذب لایه ها تا حدی تحت تاثیر ضخامت لایه ها می باشد.



شکل ۴-۲۴: طیف های عبور و جذب نمونه های مورد بررسی.

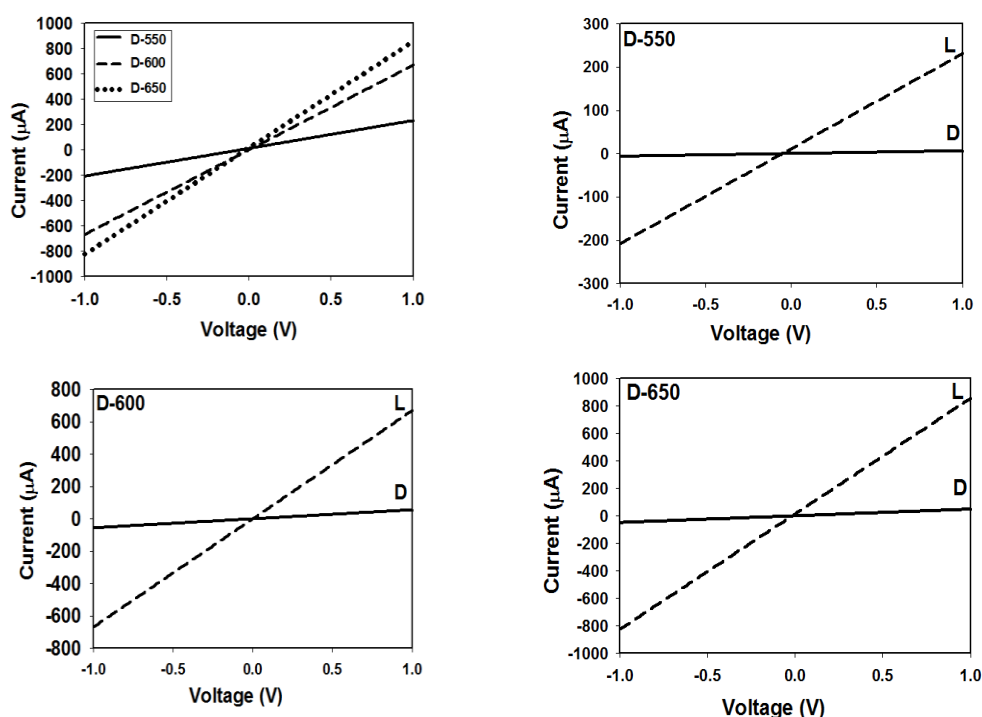
شکل ۴-۲۵ نمودار حاصل از تحلیل طیف جذب به منظور تعیین گاف نواری لایه ها بر مبنای معادله (۲-۹) را نشان می دهد. بررسی ها حاکی از آن است که با افزایش دمای اکسایش گاف نواری نمونه ها از ۳/۲۷ به ۳/۲۳ و سرانجام به ۳/۲۴ eV تغییر پیدا کرده اند. این روند تغییرات گاف نواری با توجه به روند تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه ها که با پهنای دنباله نواری (وابسته به ترازهای نواقص بلوری) در ارتباط است مطابقت دارد.



شکل ۴-۲۵: تحلیل داده های طیف جذب نمونه ها جهت تعیین گاف نواری به همراه نمودار تغییرات E_g نمونه ها.

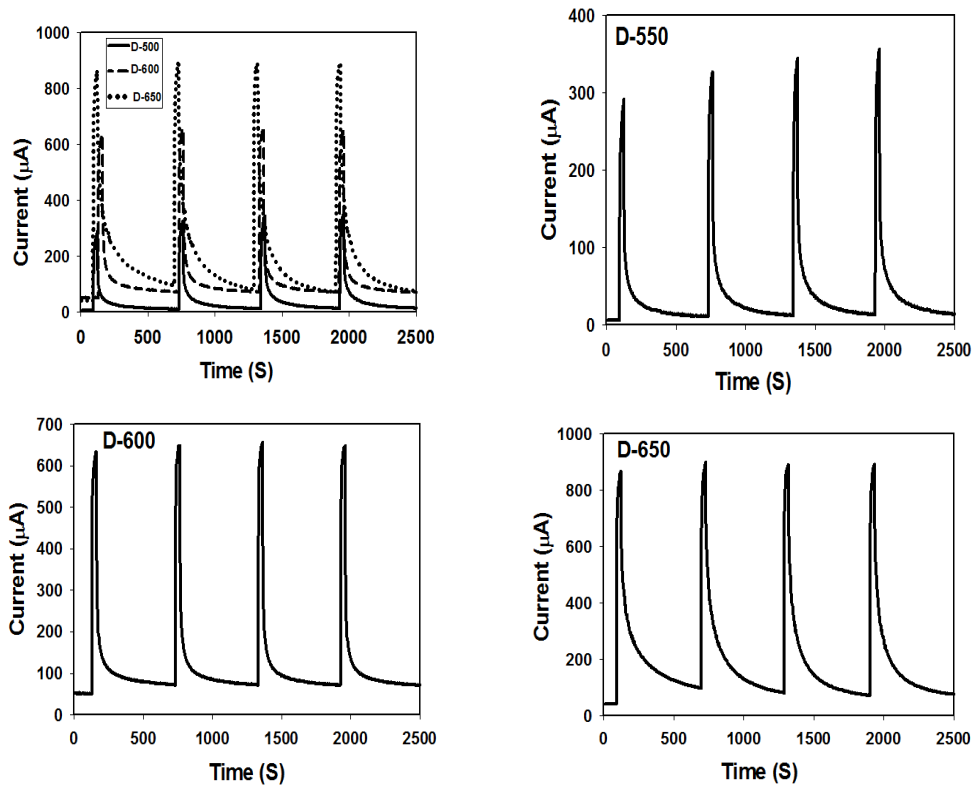
اثر فوتورسانایی

به منظور مطالعه رفتار نمونه های ساخته شده در کاربرد وابسته به خاصیت فوتورسانایی ، نمونه ها تحت تابش نور UV (بخش ۳-۵) در حالی که به دو سر الکترودهای طلا ولتاژی برابر 1 V اعمال شده است قرار گرفتند، نتایج این بررسی ها در شکل ۴-۲۶ نشان داده شده است. با توجه به داده های شکل ۴-۲۶ ملاحظه می شود که مقاومت الکتریکی نمونه ها پس از نورتابی بترتیب عبارتند از: $4\text{ k}\Omega$ ، $2\text{ k}\Omega$ و $1\text{ k}\Omega$ می باشد. این نتایج نشانگر آن است که بر اثر جذب نور فرودی مقاومت الکتریکی لایه ها به سبب تولید زوج الکترون - حفره ها در نمونه ها کاهش یافته است. علاوه بر این ، در این نمونه ها خواص نورتابی بر حسب تابعی از زمان ($I-t$) نیز در چهار تناوب مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۴-۲۷).



شکل ۴-۲۶: نمودار I-V نمونه ها در شرایط نور تابشی (L) با چشمه فرابنفش و مقایسه هر کدام با

شرایط تاریکی (D).



شکل ۴-۲۷: پاسخ نوری نمونه ها به نور فرابنفش به ازای اعمال ولتاژ ۱ V.

در جدول ۴-۷ مشخصات وابسته به جریان نوری (I_p)، حساسیت نوری (S) نمونه ها ارائه شده است.

جدول ۴-۷: مشخصات جریان نوری، حساسیت نمونه ها به نور فرابنفش

نمونه	$I_p (\mu A) = I_L - I_D$	$S = \left(\frac{I_p}{I_D} \right)$
D-۵۵۰	۲۸۶/۵۴	۵۱/۴۴
D-۶۰۰	۵۸۴/۵۳	۱۱/۵۵
D-۶۵۰	۸۲۵/۹۲	۱۹/۹۵

با توجه به این نتایج مشاهده می شود که نمونه D-۵۵۰ از حساسیت نوری بیشتری نسبت به دو نمونه دیگر برخوردار است.

نتیجه گیری

نانو سیم‌های اکسید روی بر روی زیرلایه شیشه‌ای به وسیله اکسایش حرارتی در هوا در دماهای ۵۵۰، ۶۰۰، ۶۵۰°C سنتز شدند. تصاویر FESEM شکل گیری نانو سیم‌های ZnO را نشان داد که با افزایش دمای اکسایش بر تراکم و ارتفاع آنها افزوده شده است. تحلیل XRD نمونه‌ها نشان داد که لایه‌های سنتز شده ZnO به صورت بسببوری با ساختار ششگوشی رشد پیدا کرده‌اند، تغییرات گاف نواری مستقیم نمونه‌ها با توجه به نتایج بدست آمده از داده‌های جریان-ولتاژ، که نشانگر پهنای دنباله نواری وابسته به نواقص بلوری ناشی از تهی‌جا‌های اکسیژن در لایه‌هاست، مطابقت دارد. نتایج تحقیق در خاصیت فوتورسانایی در نمونه‌ها حاکی از پاسخ بهتر نمونه ۵۵۰ D- می‌باشد.

۴-۴ بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک نانوساختار اکسید روی سنتز شده به روش کندوپاش

در این بخش به بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید روی تهیه شده به روش کندوپاش بر روی زیرلایه شیشه با ضخامت‌های مختلف ۲۰۰ و ۳۰۰ nm پرداخته و خواص فوتورسانایی نمونه را مورد بررسی قرار داده ایم.

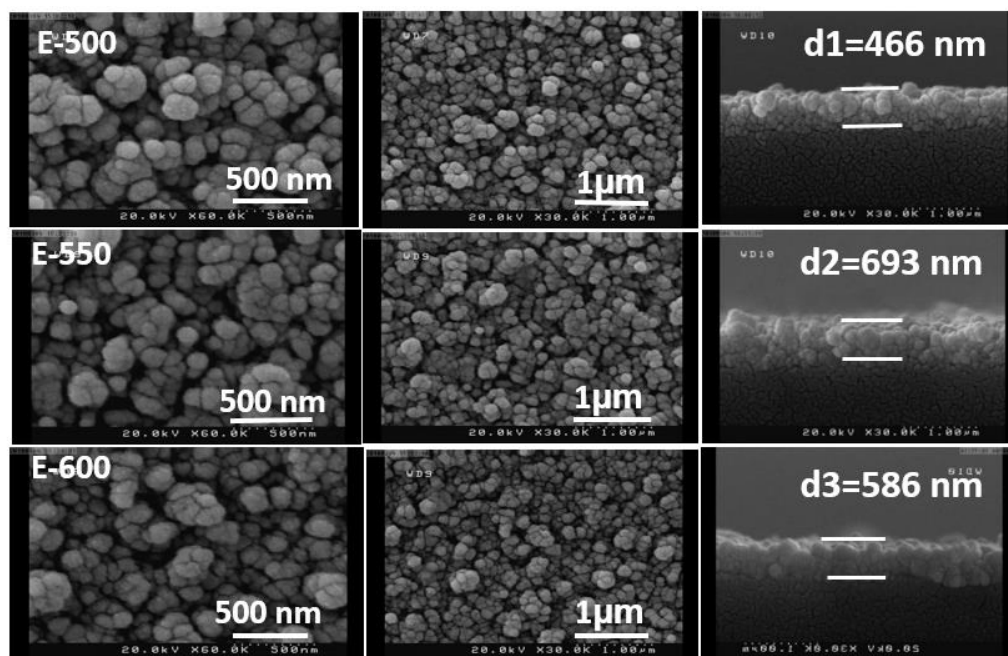
۴-۴-۱ بررسی خواص فیزیکی نمونه‌های تهیه شده با ضخامت ۳۰۰ nm

با توجه به توضیحات بخش ۳-۳ به منظور تهیه لایه‌های اکسید روی با استفاده از دستگاه کندوپاش در دمای اتاق و در فشار $10^{-5} \times 2/5$ Torr لایه‌ای از فلز روی بر روی زیرلایه شیشه با ضخامت ۳۰۰ nm لایه‌نشانی شده و سپس نمونه‌ها در کوره با دماهای ۵۰۰، ۵۵۰ و

۶۰۰°C به مدت ۱ h قرار داده شدند و عملیات اکسایش حرارتی را بکار گرفتیم. نمونه ها در این بخش بترتیب E-۵۰۰، E-۵۵۰ و E-۶۰۰ نامگذاری شدند.

مورفولوژی سطح

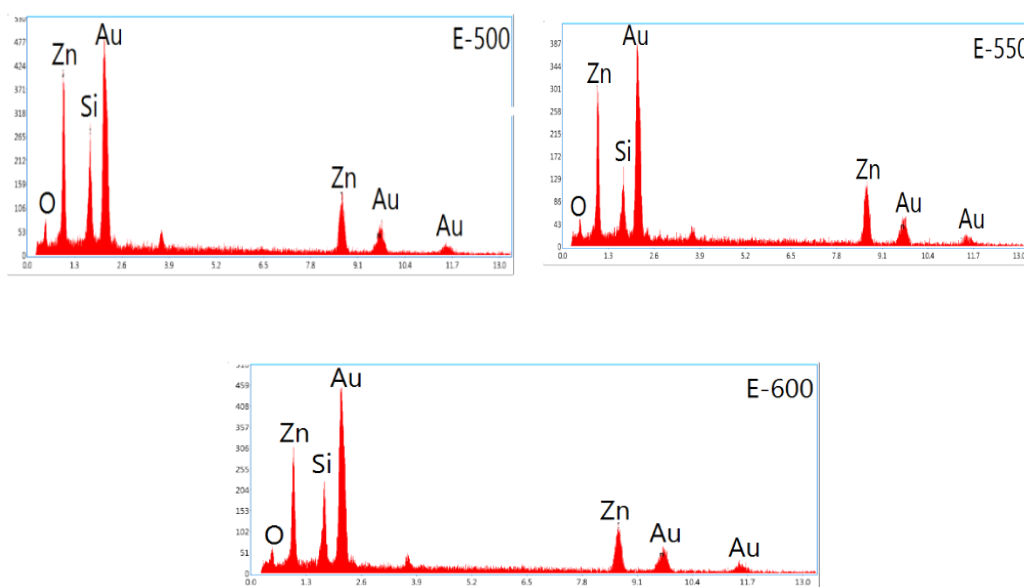
تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) در دو مقیاس ۵۰۰ nm و ۱ μm به انضمام تصاویر مقطعی لایه ها در شکل ۴-۲۸ نشان داده شده است. این تصاویر حاکی از آن است که سطح لایه ها از ذراتی با ابعاد نانومتری تشکیل شده اند به طوری که با افزایش دما اندازه دانه ها به ترتیب برابر با ۷۹، ۱۰۹ و ۱۰۱ nm می باشد و ضخامت آنها در گستره ۴۶۶، ۶۹۳ و ۵۸۶ nm تغییر یافته است.



شکل ۴-۲۸: تصاویر FESEM مربوط به نمونه های ZnO تهیه شده به روش کندوپاش لایه Zn.

تصاویر ستون سمت راست مقطع عرضی لایه ها را نشان می دهد.

شکل ۴-۲۹ طیف های EDX و جدول ۴-۸ مقادیر مربوط به درصدهای اتمی (at%) عناصر موجود در لایه ها را نشان می دهد. این نتایج گویای حضور اتم های Zn و O در ترکیب لایه های سنتز شده می باشد. این لایه ها در شرایط تناسب عنصری ایده ال (نسبت روی به اکسیژن ۱:۱) نبوده و تحلیل داده ها حاکی از آن است که نمونه های E-۵۰۰ و E-۵۵۰ به ترتیب از کم ترین و بیش ترین کمبود عنصر اکسیژن برخوردارند. وجود این ناراستی بلوری می تواند منجر به حضور ترازهای شبه بخشنده در نزدیکی لبه نوار رسانش و در نتیجه رسانندگی الکتریکی متناهی در این لایه ها شوند.



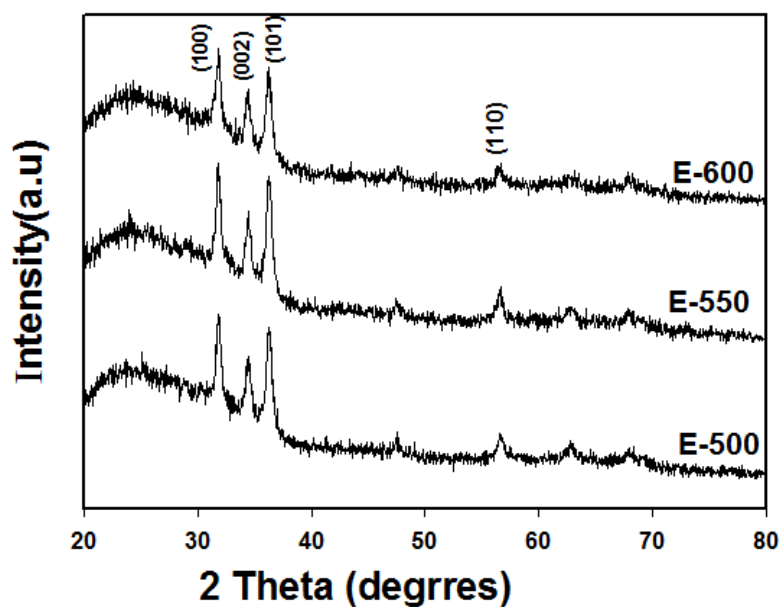
شکل ۴-۲۹: تصاویر EDX نمونه های مورد بررسی.

جدول ۸-۴ نتایج مربوط به طیف EDX نمونه ها.

EDX	E-۵۰۰	E-۵۵۰	E-۶۰۰
$\left[\frac{O}{Zn} \right]_{at\%}$	$\frac{22.01}{33.60}$	$\frac{18.50}{41.08}$	$\frac{20.93}{32.61}$
$\left[\frac{O}{Zn} \right]$	$\frac{0.65}{1}$	$\frac{0.45}{1}$	$\frac{0.64}{1}$

خواص ساختاری

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) برای نمونه های سنتز شده در شکل ۴-۳۰ نشان داده شده است. این الگو ها بیانگر شکل گیری ساختار شش گوشه بیس بلوری اکسید روی بوده به طوری که عمدتاً دارای جهتگیری های بلوری (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) هستند.



شکل ۴-۳۰: الگوی پراش XRD نمونه های ZnO سنتز شده در دماهای مختلف.

به منظور بررسی دقیق تر خواص ساختاری نمونه ها ، اندازه بلورکها (D) از (رابطه ۲-۲ و ۳-۲) و کرنش های بلوری (ε) از رابطه (۴-۲) و چگالی دررفتگی ها (δ) از رابطه (۵-۲) ، و پارامترهای مربوط به ثابت شبکه از (رابطه ۲-۱ و ۲-۶) استفاده شده است که مقادیر مربوط به ثابت شبکه (با شماره کارت استاندارد ۰۸۳۱-۰۴) مطابقت دارد. نتایج حاصل از این محاسبات در جدول ۹-۴ نشان داده شده است.

جدول ۹-۴: ابعاد میانگین بلورک ها، تراکم دررفتگی ها، میکرو کرنش های بلوری، مقادیر ثابت شبکه و ضریب بافت برای نمونه های مورد بررسی

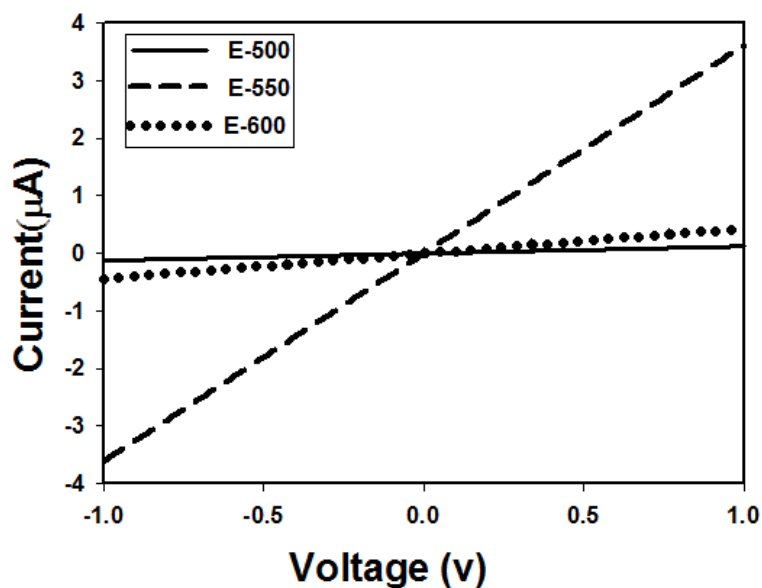
نمونه	$a(A^0)$	$c(A^0)$	$D(nm)$	$\varepsilon(\times 10^{-3})$	$\delta(\times 10^{-3})$
E-۵۰۰	۳/۲۴۶	۵/۲۰۵	۱۵/۱۳	۲/۲۷	۴/۳۶۸
E-۵۵۰	۳/۲۴۸	۵/۲۰۴	۱۶/۵۲	۲/۱۶	۳/۶۶۴
E-۶۰۰	۳/۲۴۸	۵/۲۱۰	۱۵/۱۴	۲/۲۹	۴/۳۶۲

نمونه	TC ₁₀₀	TC ₀₀₂	TC ₁₀₁
E-۵۰۰	۰/۵۱	۰/۲۶	۰/۲۱
E-۵۵۰	۰/۵۱	۰/۲۵	۰/۲۳
E-۶۰۰	۰/۴۶	۰/۲۹	۰/۲۴

این نتایج نشان می دهد که نمونه E- ۵۵۰ از بزرگترین میانگین ابعاد بلورکی و نیز کمینه کرنش های بلوری و چگالی در رفتگی در مقایسه با دو نمونه دیگر برخوردار می باشد.

خواص الکتریکی

نتایج مربوط به مشخصه جریان-ولتاژ (در گستره ± 1 V) نمونه های مورد بررسی در شرایط تاریکی در شکل ۳۱-۴ نشان داده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده نمونه E-۵۰۰ از بیشترین مقاومت الکتریکی ($8/15 \text{ M}\Omega$) و نمونه E-۵۵۰ دارای کمترین مقاومت الکتریکی ($0/28 \text{ M}\Omega$) می باشد و نمونه E-۶۰۰ دارای مقاومت الکتریکی $2/3 \text{ M}\Omega$ می باشد. این تغییرات با توجه به نتایج طیف EDX لایه ها وابسته به میزان کمبود اتم های اکسیژن در شبکه بلوری مواد مطابقت دارد.

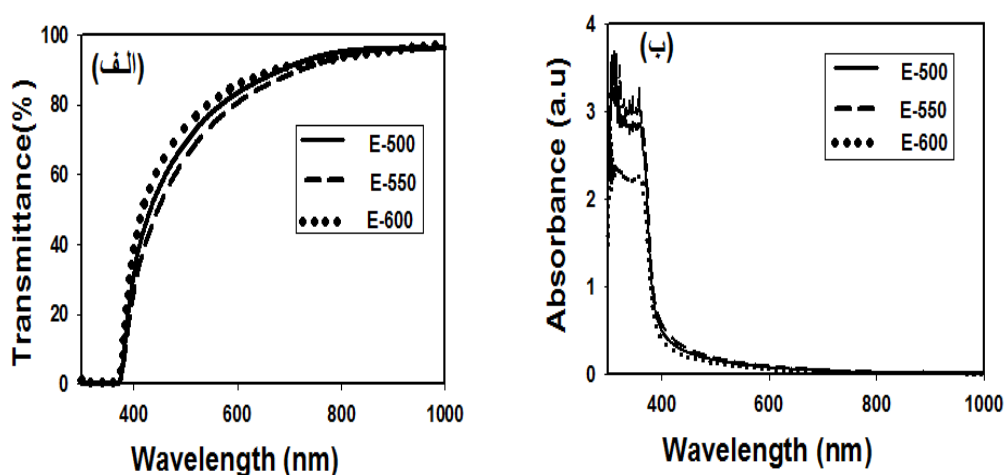


شکل ۳۱-۴: نمودار I-V نمونه هادر شرایط تاریکی.

خواص اپتیکی

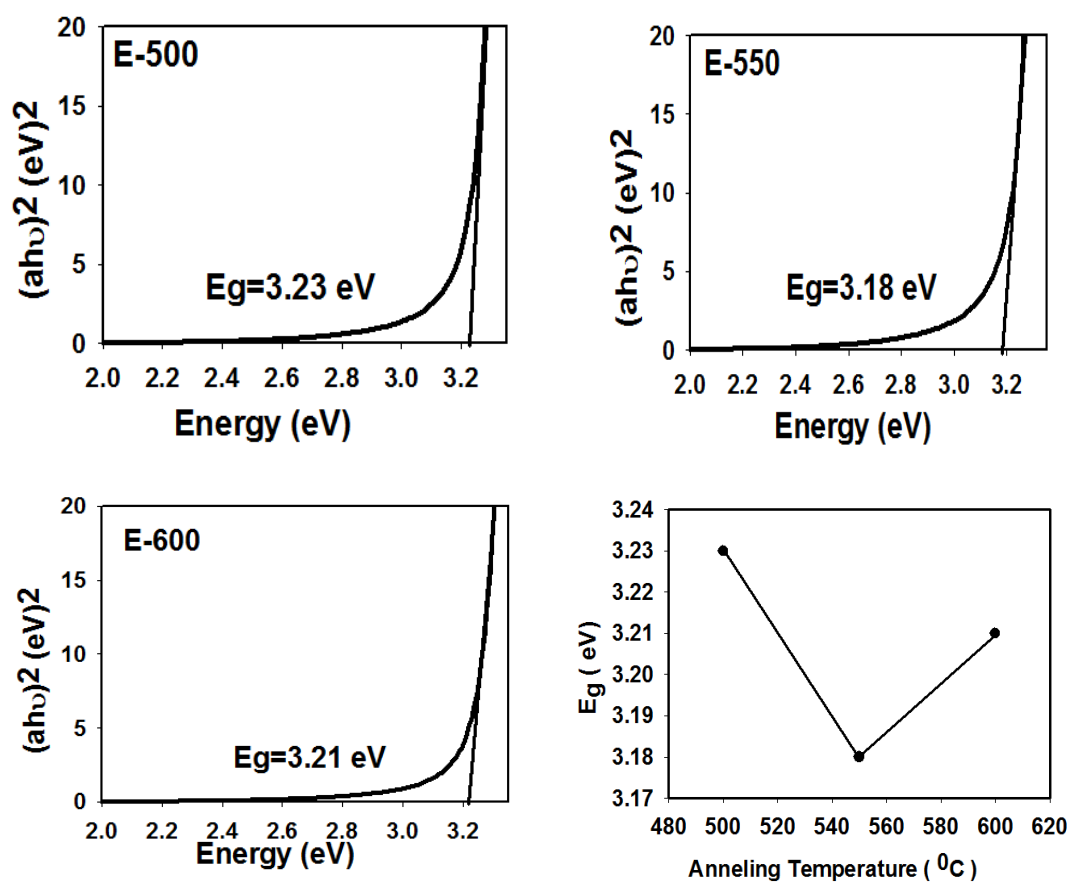
الف: مطالعه طیف های UV-Vis.

شکل های ۴-۳۲ (الف) و (ب) بترتیب طیف های عبور و جذب نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد. نتایج بدست آمده نشانگر آن است که تغییرات عبور و جذب لایه ها تحت تاثیر ضخامت لایه ها و ابعاد بلورک ها می باشد.



شکل ۴-۳۲: طیف های عبور و جذب نمونه های مورد بررسی.

شکل ۴-۳۳ نمودار حاصل از تحلیل داده های طیف جذب به منظور تعیین گاف نواری لایه ها بر مبنای معادله (۲-۹) نشان می دهد. بررسی ها حاکی از آن است که با افزایش دمای اکسایش گاف نواری نمونه ها از ۳/۲۳ به ۳/۱۸ و سرانجام به ۳/۲۱ eV تغییر پیدا کرده اند. این روند تغییرات گاف نواری با توجه به روند تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه ها که با پهنای دنباله نواری (وابسته به ترازهای نواقص بلوری) در ارتباط است مطابقت دارد.



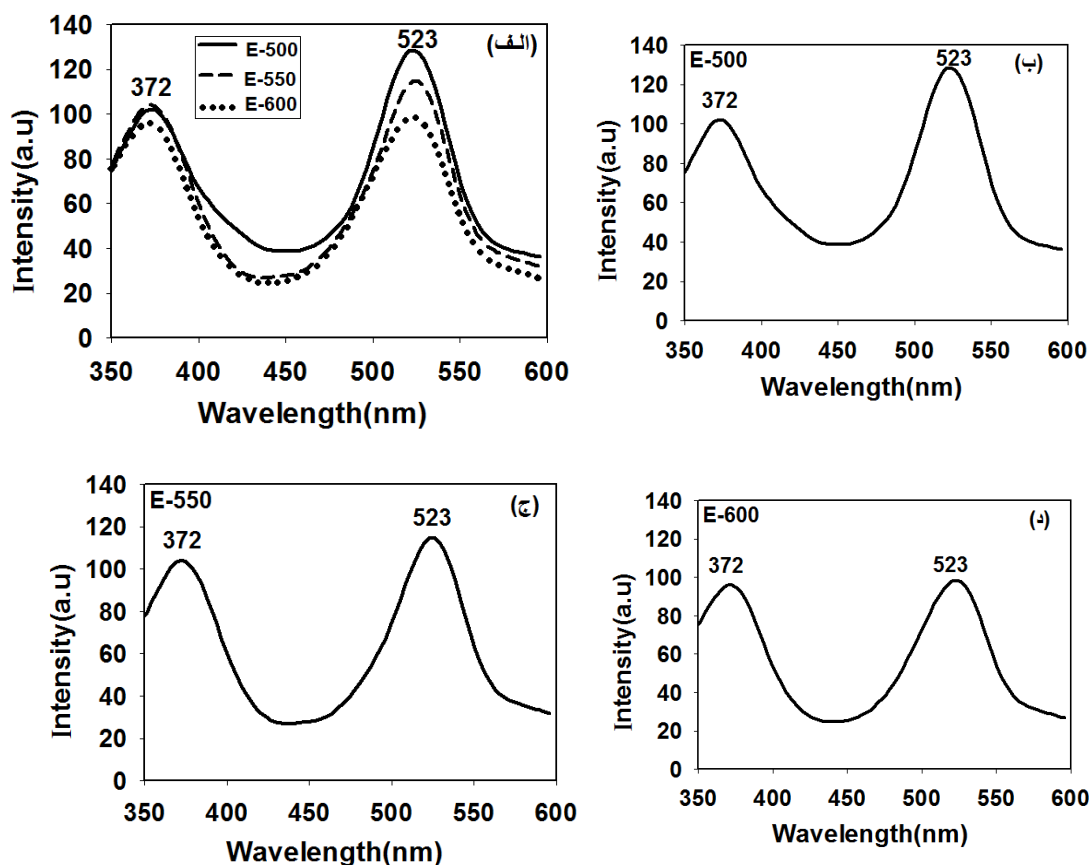
شکل ۴-۳: تحلیل داده‌های طیف جذب نمونه‌ها جهت تعیین گاف نواری به همراه نمودار تغییرات

E_g نمونه‌ها .

ب : مطالعه طیف فوتولومینسانس (PL)

شکل ۴-۳: طیف های PL در دمای اتاق را برای نمونه ها در محدوده طول موجی ۳۵۰-۶۰۰ nm را به طور جداگانه و برای هر سه نمونه در یک نمودار نشان می دهد (شکل ۴-۳ الف) چنانچه پیداست موقعیت قله های طیف PL برای هر سه نمونه یکسان بوده و در طول موج های ۳۷۲ nm (ناحیه فرابنفش) و ۵۲۳ nm (سبز) واقع اند. تابش UV می تواند متناظر با گذار نوار به نوار ناشی از بازترکیب اکسیتون های آزاد و همچنین الکترون- حفره ها در نوار رسانش و ظرفیت باشد در حالی که قله واقع در طول موج ۵۲۳ nm متاثر از بازترکیب تابشی مابین ترازهای ناشی

از نواقص بلوری در لایه های ZnO (نظیر تهی جاهای اکسیژن و اتم های Zn بین جایگاهی) باشد [۲۷]. حضور این قله در طیف PL تاییدی بر رسانندگی الکتریکی لایه ها ست.



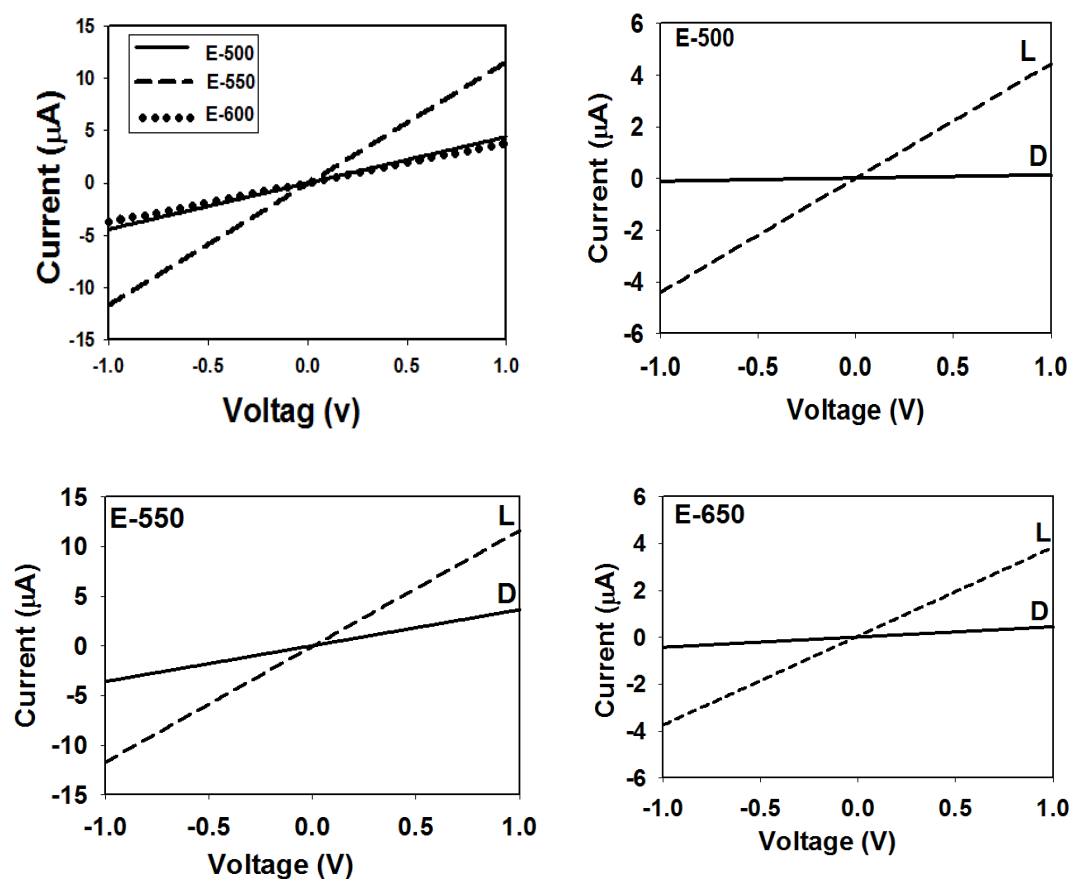
شکل ۴-۳۴: طیف PL نمونه های ZnO سنتز شده به روش اکسایش گرمایی در دماهای ۵۰۰، ۵۵۰

و ۶۰۰°C

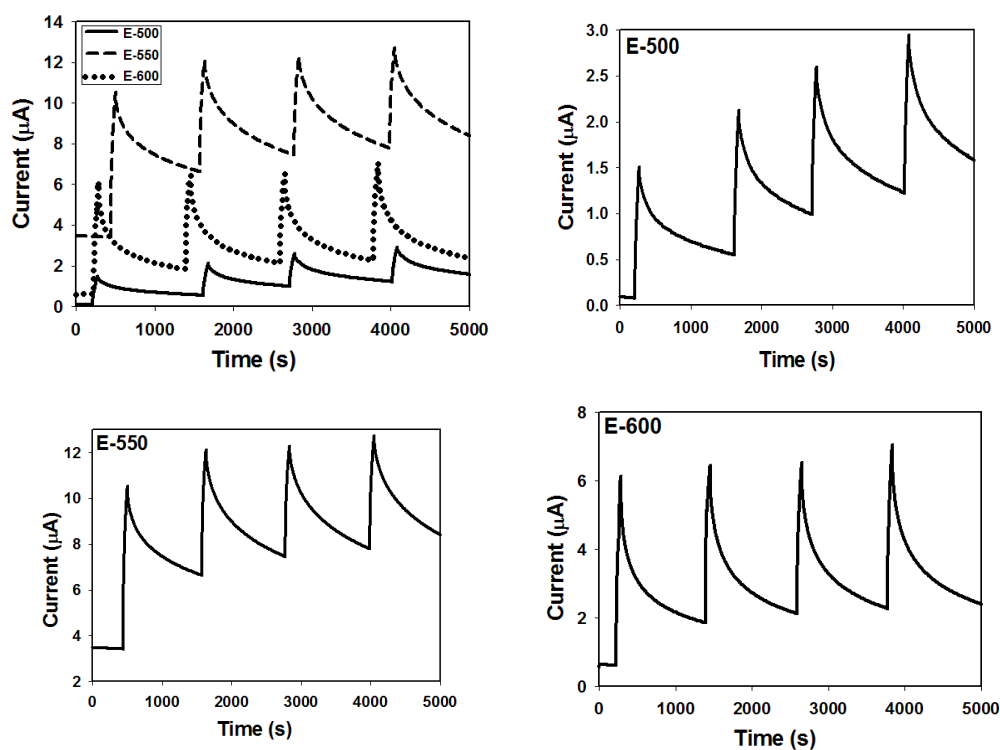
اثر فوتورسانایی

به منظور مطالعه رفتار نمونه های ساخته شده در کاربرد وابسته به خاصیت فوتورسانایی ، نمونه ها تحت تابش نور UV (بخش ۳-۵) در حالی که به دو سر الکترودهای طلا ولتاژی برابر ۱ V اعمال شده است قرار گرفتند، نتایج این بررسی ها در شکل ۴-۳۵ نشان داده شده است. با توجه به داده های شکل ۴-۳۵ ملاحظه می شود که مقاومت الکتریکی نمونه ها پس از نورتابی بترتیب

عبارتند از: $0.23 \text{ M}\Omega$ ، $0.09 \text{ M}\Omega$ و $0.27 \text{ M}\Omega$ می باشد. این نتایج نشانگر آن است که بر اثر جذب نور فرودی مقاومت الکتریکی لایه ها به سبب تولید زوج الکترون - حفره ها در نمونه ها کاهش یافته است. علاوه بر این ، در این نمونه ها خواص نورتابی بر حسب تابعی از زمان (I-t) نیز در چهار تناوب مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۴-۳۶).



شکل ۴-۳۵: نمودار I-V نمونه ها در شرایط نور تابشی (L) با چشمه فرابنفش و مقایسه هر کدام با شرایط تاریکی (D).



شکل ۴-۳۶: پاسخ نوری نمونه ها به نور فرابنفش به ازای اعمال ولتاژ ۱ V.

در جدول ۴-۱۰ مشخصات وابسته به جریان نوری (I_p)، حساسیت نوری (S) نمونه ها ارائه شده است.

جدول ۴-۱۰ مشخصات جریان نوری و حساسیت نمونه ها نسبت به نور فرا بنفش.

نمونه	$I_p (\mu A) = I_L - I_D$	$S = \left(\frac{I_p}{I_D} \right)$
E-۵۰۰	۱/۴۴	۲۰/۵۷
E-۵۵۰	۷/۱۳	۲
E-۶۰۰	۵/۵۳	۹

با توجه به این نتایج مشاهده می شود که نمونه E-۵۰۰ از حساسیت نوری بیشتری نسبت به دو نمونه دیگر برخوردار است.

نتیجه گیری

در این تحقیق سنتز و مطالعه خواص فیزیکی لایه‌های نازک ZnO با قرار دادن لایه ای از فلز Zn به ضخامت ۳۰۰ nm بر روی شیشه به روش کندوپاش و سپس اکسایش حرارتی آن در کوره در دماهای مختلف در بازه ی ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ °C انجام شد. تصاویر FESEM نشانگر آن است که سطح لایه ها از دانه هایی با ابعاد حدود ۱۰۰ nm و یا کوچکتر پوشیده شده و با افزایش دمای رشد، ضخامت آنها در گستره ۴۶۶ تا ۶۹۳ nm تغییر پیدا کرده اند. تحلیل XRD نمونه ها نشان داد که لایه های سنتز شده دارای ساختار ششگوسی بسلوری هستند. سرانجام بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها نشان داد که تغییرات گاف نواری مستقیم نمونه ها با توجه به نتایج بدست آمده از داده های جریان – ولتاژ که نشانگر پهنای دنباله نواری وابسته به نواقص بلوری ناشی از تهی جاهای اکسیژن در لایه هاست، مطابقت دارد. طیف های PL دمای اتاق نمونه ها یک قله تابش UV قوی واقع در طول موج ۳۷۲ nm و یک تابش سبز در طول موج ۵۲۳ nm را نشان می دهند. نتایج تحقیق در خاصیت فوتورسانایی در نمونه ها حاکی از پاسخ بهتر نمونه-۵۰۰ E- می باشد.

۲-۴-۴ بررسی تاثیر ضخامت لایه فلزی Zn تهیه شده به روش

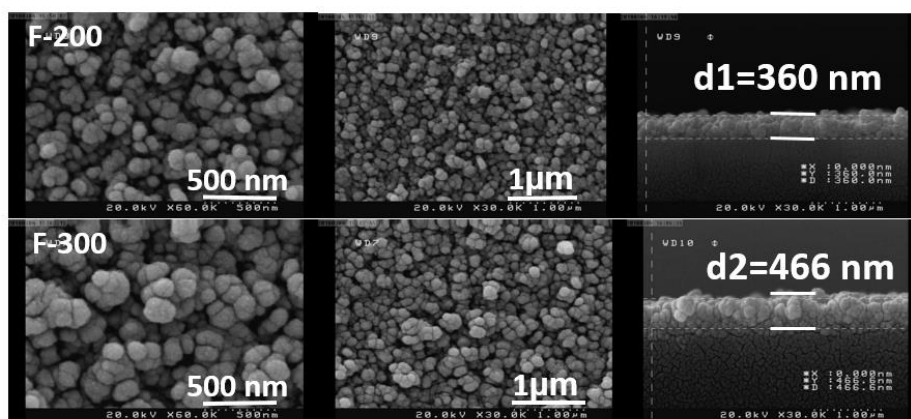
کندوپاش بر خواص فیزیکی لایه های اکسید روی

با توجه به شرایط بهینه فوتو رسانایی در نمونه E-۵۰۰ بر آن شدیم تا در شرایطی مشابه بخش ۱-۴-۴، در دمای اتاق و فشار $10^{-5} \times 2/5$ Torr و در دمای اکسایش ۵۰۰°C، لایه ای از فلز روی را با ضخامت ۲۰۰ nm لایه نشانی کرده و همانند نمونه E-۵۰۰ که با لایه فلزی روی با ضخامت ۳۰۰ nm ساخته شده بود، آن را مورد مطالعه و با یکدیگر مقایسه کنیم. نمونه

ها در این بخش بترتیب F-۲۰۰ و F-۳۰۰ نامگذاری شدند.

مورفولوژی سطح

تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) در دو مقیاس ۵۰۰ nm و ۱ μm به انضمام تصاویر مقطعی لایه‌ها در شکل ۴-۳۷ نشان داده شده است. این تصاویر حاکی از آن است که سطح لایه‌ها از ذراتی با ابعاد نانومتری تشکیل شده اند به طوری که نه تنها اندازه دانه‌ها به ترتیب از حدود ۶۵ nm به ۷۹ nm افزایش یافته، بلکه همچنین ضخامت لایه‌ها نیز روندی افزایشی داشته است، به ترتیب در حدود ۳۶۰ nm و ۴۶۶ nm.

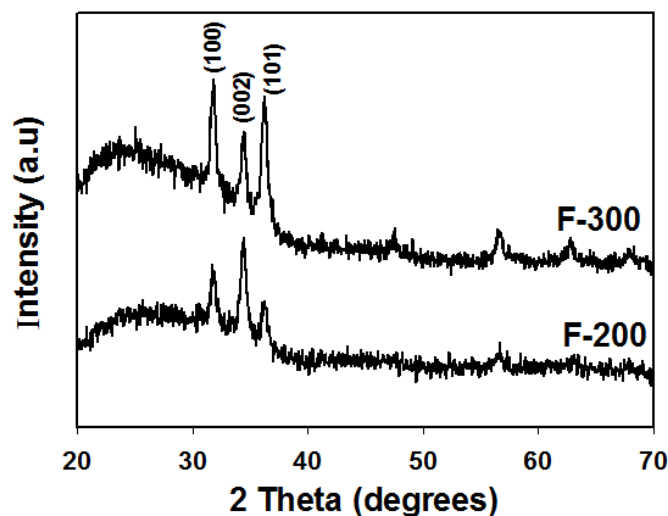


شکل ۴-۳۷: تصاویر FESEM مربوط به نمونه‌های ZnO تهیه شده به روش کندوپاش لایه

Zn. تصاویر ستون سمت راست مقطع عرضی لایه‌ها را نشان می‌دهد.

خواص ساختاری

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) برای نمونه‌های سنتز شده در شکل ۴-۳۸ نشان داده شده است. این الگوها بیانگر شکل گیری ساختار ششگوشی بسیلوری اکسید روی بوده به طوری که عمدتاً دارای جهت گیری‌های بلوری (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) هستند.



شکل ۴-۳ الگوی پراش XRD نمونه های ZnO سنتز شده در دماهای مختلف.

به منظور بررسی دقیق تر خواص ساختاری نمونه ها ، اندازه بلورک ها (D) از (رابطه ۲-۲ و ۲-۳) و کرنش های بلوری (ε) از رابطه (۲-۴) و چگالی دررفتگی ها (δ) از رابطه (۲-۵)، و پارامترهای مربوط به ثابت شبکه از (رابطه ۲-۱ و ۲-۶) استفاده شده است که مقادیر مربوط به ثابت شبکه (با شماره کارت استاندارد ۰۸۳۱-۰۴) مطابقت دارد. نتایج حاصل از این محاسبات در جدول ۴-۱۱ نشان داده شده است.

جدول ۴-۱۱: ابعاد میانگین بلورک ها، تراکم دررفتگی ها ، میکرو کرنش های بلوری، مقادیر ثابت شبکه و ضریب بافت برای نمونه های مورد بررسی.

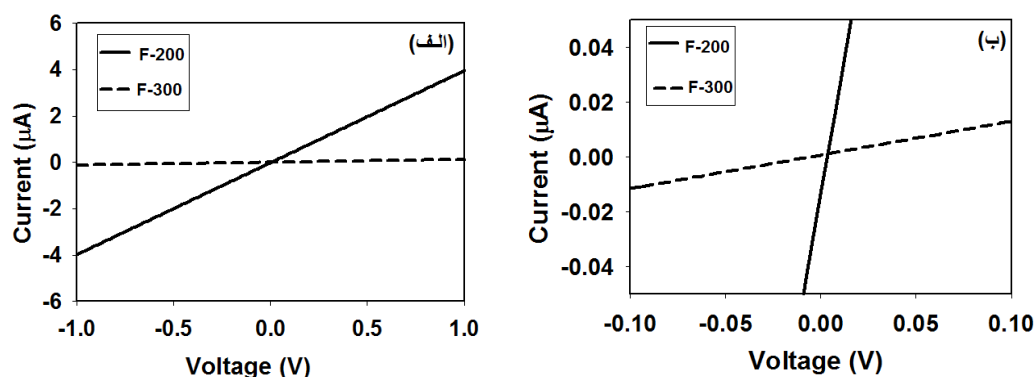
نمونه	$a (A^0)$	$c (A^0)$	$D (nm)$	$\varepsilon (\times 10^{-3})$	$\delta (\times 10^{-3})$
F-۲۰۰	۳/۲۴۶۳	۵/۲۰۴۷	۱۵/۵۷	۲/۱۹	۴/۱۲
F-۳۰۰	۳/۲۴۶۳	۵/۲۰۵۱	۱۵/۱۳	۲,۲۷	۴/۳۶

نمونه	TC ₁₀₀	TC ₀₀₂	TC ₁₀₁
F-۲۰۰	۰/۳۱	۰/۵۱	۰/۱۶
F-۳۰۰	۰/۵۱	۰/۲۶	۰/۲۱

این نتایج نشان می دهد که نمونه F-۲۰۰ از بزرگترین میانگین ابعاد بلورکی و نیز کمینه کرنش های بلوری و چگالی در رفتگی در مقایسه با نمونه F-۳۰۰ برخوردار می باشد

خواص الکتریکی

نتایج مربوط به مشخصه جریان- ولتاژ (در دو مقیاس متفاوت) نمونه های مورد بررسی در شرایط تاریکی در شکل ۴-۳۹ نشان داده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده مقاومت الکتریکی نمونه F-۲۰۰ ($0/25 \text{ M}\Omega$) و نمونه F-۳۰۰ ($8/15 \text{ M}\Omega$) می باشد. که بیانگر آن است که نمونه - F-۲۰۰ دارای بیشترین میزان رسانندگی و نمونه F-۳۰۰ دارای کمترین میزان رسانندگی می باشد. لازم به ذکر است که منشاء رسانندگی الکتریکی در لایه های اکسید روی ناشی از وجود نقایص بلوری در این ماده (عمدتاً تهی جاهای اکسیژن V_O و اتم های روی بین جایگاهی Zn_i) است که سبب تشکیل مجموعه تراز هایی در نزدیکی لبه نوار رسانش در داخل گاف نواری ماده می گردد . این ترازها غالباً به صورت دنباله نواری در داخل گاف نواری قرار می گیرد.

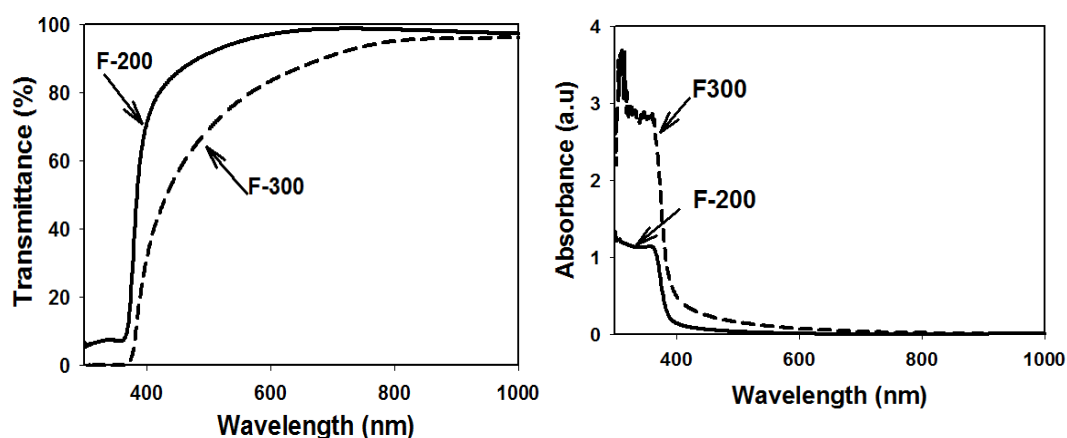


شکل ۴-۳۹: نمودار I-V نمونه هادر شرایط تاریکی در دو مقایس متفاوت.

خواص اپتیکی

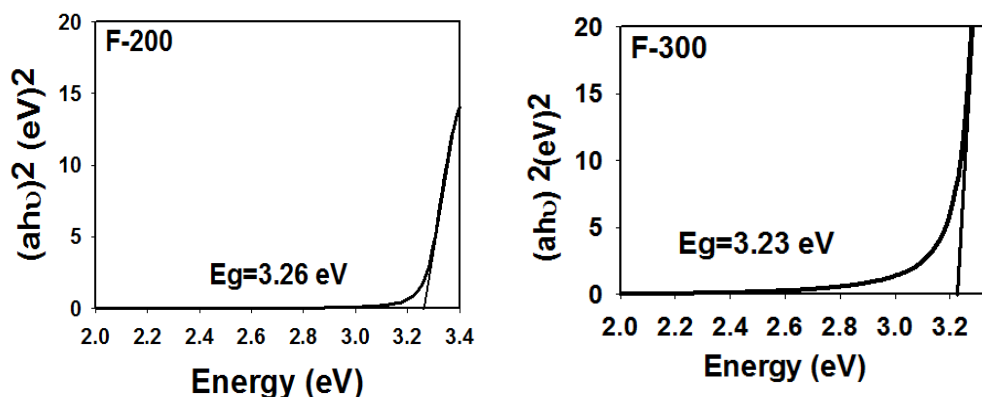
الف: مطالعه طیف های UV-Vis.

شکل های ۴-۴۰ به ترتیب طیف های عبور و جذب نمونه های مورد بررسی را نشان می دهند. نتایج بدست آمده نشانگر آن است که تغییرات عبور و جذب لایه ها عمدتاً تحت تاثیر ضخامت لایه ها بوده به طوری که نمونه F-۲۰۰ با کمترین ضخامت از بالاترین عبور نوری و کمترین جذب اپتیکی برخوردار می باشد و نمونه F-۳۰۰ با بیشترین ضخامت دارای کمترین عبور و بالاترین جذب اپتیکی می باشد.



شکل ۴-۴۰: طیف های عبور و جذب نمونه های مورد بررسی.

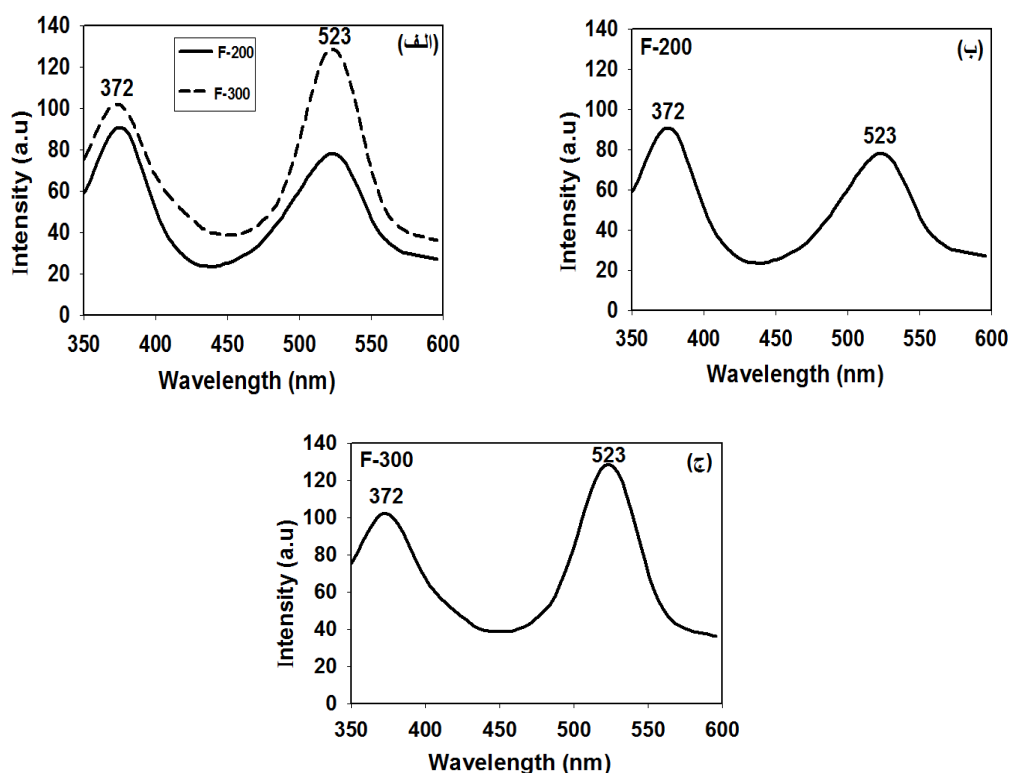
شکل ۴-۴۱ نمودار حاصل از تحلیل داده های طیف جذب بر مبنای معادله (۲-۹) را نشان می دهد بررسی ها حاکی از آن است که مقدارگاف نواری نمونه ها از ۳/۲۶ به ۳/۲۳ eV کاهش پیدا کرده اند.



شکل ۴-۴۱ : تحلیل داده های طیف جذب نمونه ها به منظور تعیین گاف نواری نمونه ها.

ب : مطالعه طیف های فوتولومینسانس (PL)

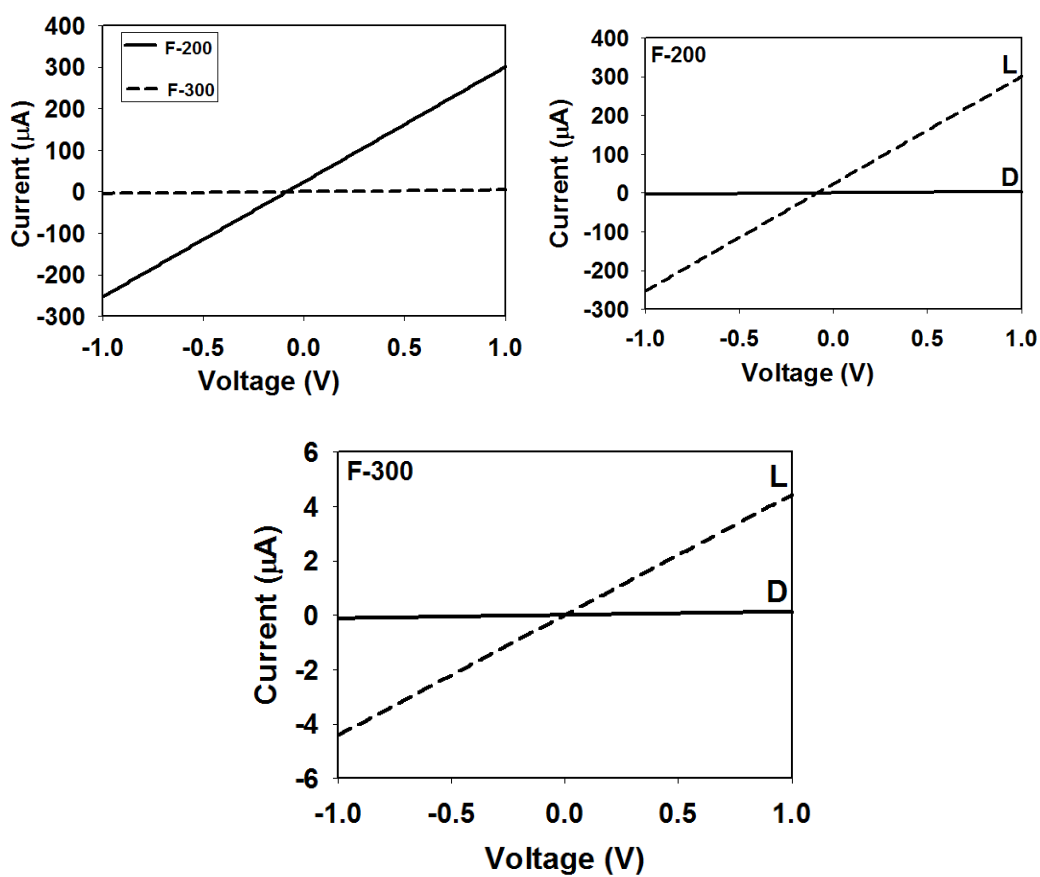
شکل ۴-۴۲ طیف های PL در دمای اتاق را برای نمونه ها در محدوده طول موجی ۳۵۰-۶۰۰ nm را به طور جداگانه و برای هردو نمونه در یک نمودار (شکل ۴-۴۲ الف) نشان می دهد. چنانچه پیداست موقعیت قله های طیف PL برای هر دو نمونه یکسان بوده و در طول موج های حدود ۳۷۲ nm (ناحیه فرابنفش) و ۵۲۳ nm (سبز) واقع اند. تابش UV می تواند متناظر با گذار نوار به نوار ناشی از بازترکیب اکسیتون های آزاد و همچنین الکترون- حفره ها در نوار رسانش و ظرفیت باشد در حالی که قله واقع در طول موج ۵۲۳ nm متاثر از بازترکیب تابشی ما بین ترازهای عمیق ناشی از نواقص بلوری در لایه های ZnO (نظیر تهی جاهای اکسیژن و اتم های Zn بین جایگاهی) باشد.



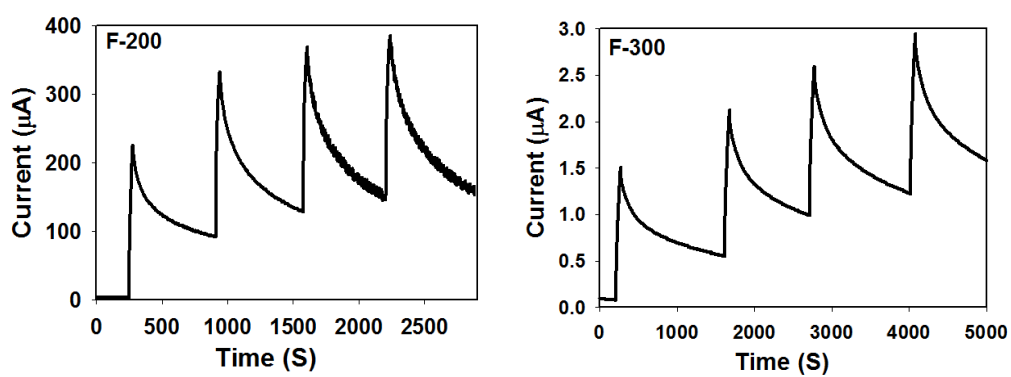
شکل ۴-۴۲: طیف PL نمونه های ZnO سنتز شده به روش اکسایش گرمایی.

بررسی اثر فوتورسانایی

به منظور مطالعه رفتار نمونه های ساخته شده در کاربرد وابسته به خاصیت فوتورسانایی ، نمونه ها تحت تابش نور UV (بخش ۳-۵) در حالی که به دو سر الکترودهای طلا ولتاژی برابر ۱ V اعمال شده است قرار گرفتند، نتایج این بررسی ها در شکل ۴-۴۳ نشان داده شده است. با توجه به داده های شکل ۴-۴۳ ملاحظه می شود که مقاومت الکتریکی نمونه ها پس از نورتایی بترتیب عبارتند از: $0.003\text{ M}\Omega$ و $0.23\text{ M}\Omega$ می باشد. این نتایج نشانگر آن است که بر اثر جذب نور فرودی مقاومت الکتریکی لایه ها به سبب تولید زوج الکترون - حفره ها در نمونه ها کاهش یافته است. علاوه بر این ، در این نمونه ها خواص نورتایی بر حسب تابعی از زمان (I-t) نیز مطالعه قرار گرفت (شکل ۴-۴۴).



شکل ۴-۴۳: نمودار I-V نمونه ها در شرایط نور تابی (L) با چشمه فرابنفش و مقایسه هر کدام با شرایط تاریکی (D).



شکل ۴-۴۴: پاسخ نوری نمونه ها به نور فرابنفش به ازای اعمال ولتاژ ۱ V.

در جدول ۴-۱۲ مشخصات وابسته به جریان نوری (I_p) ، حساسیت نوری (S) نمونه ها ارائه شده است.

جدول ۴-۱۲ : مشخصات جریان نوری و حساسیت نمونه ها نسبت به نور فرا بنفش.

نمونه	$I_p (\mu A) = I_L - I_D$	$S = \left(\frac{I_p}{I_D} \right)$
F-۲۰۰	۲۲۲/۲۱	۶۴/۷۸
F-۳۰۰	۱/۴۴	۲۰/۵۷

چنانچه پیداست نمونه F-۲۰۰ از حساسیت نوری بالاتری برخوردار می باشد. علت این امر می تواند ناشی از بزرگ تر بودن میانگین ابعاد بلورکی در این نمونه باشد.

نتیجه گیری

در این تحقیق سنتز و مطالعه خواص فیزیکی لایه‌های نازک ZnO با قرار دادن لایه ای از فلز Zn بر روی شیشه به روش کندوپاش و سپس اکسایش حرارتی آن در کوره در دماهای ۵۰۰ °C انجام شد. تصاویر FESEM نشانگر شکل گیری نانوذرات بروی سطح نمونه ها بوده است به طوری که با افزایش دمای رشد، ضخامت آنها در گستره ۳۶۰ تا ۴۶۶ nm افزایش پیدا کرده اند. تحلیل XRD نمونه ها نشان داد که لایه های سنتز شده دارای ساختار ششگوشی بسلوری هستند. بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها نشان داد که تغییرات عبور و جذب لایه ها عمدتاً تحت تاثیر ضخامت لایه ها بوده و گاف نواری نمونه ها روندی کاهشی داشته اند. طیف های PL دمای اتاق نمونه ها یک قله تابش UV قوی واقع در طول موج

۳۷۲ nm و یک تابش سبز در طول موج ۵۲۳ nm را نشان می دهند. نتایج تحقیق در

خاصیت فوتورسانایی در نمونه ها حاکی از پاسخ بهتر نمونه F-۲۰۰ می باشد.

- [1] Choi, K., Kang, T., & Oh, S.-G. (2012). "Preparation of disk shaped ZnO particles using surfactant and their PL properties". *Materials Letters*, 75, 240-243.
- [2] Gharoy Ahangar, E., Abbaspour-Fard, M. H., Shahtahmassebi, N., Khojastehpour, M., & Maddahi, P. (2015). "Preparation and characterization of PVA/ZnO nanocomposite". *Journal of food processing and preservation*, 39(6), 1442-1451
- [3] Al-Fori, M., Dobretsov, S., Myint, M. T. Z., & Dutta, J. (2014). "Antifouling .properties of zinc oxide nanorod coatings". *Biofouling*, 30(7), 871-882
- [4] Meng, Y., Lin, Y., & Yang, J. (2013). "Synthesis of rod-cluster ZnO nanostructures and their application to dye-sensitized solar cells". *Applied Surface Science*, 268, 561-565.
- [5] Meng, Y., Lin, Y., & Yang, J. (2013). "Synthesis of rod-cluster ZnO nanostructures and their application to dye-sensitized solar cells". *Applied Surface Science*, 268, 561-565.
- [6] Jimenez-Cadena, G., Comini, E., Ferroni, M., Vomiero, A., & Sberveglieri, G. (2010). "Synthesis of different ZnO nanostructures by modified PVD process and potential use for dye-sensitized solar cells". *Materials Chemistry and Physics*, 124(1), 694-698.
- [7] Ng, S. M., Wong, D. S. N., Phung, J. H. C., & Chua, H. S. (2013). "Integrated miniature fluorescent probe to leverage the sensing potential of ZnO quantum dots for the detection of copper (II) ions". *Talanta*, 116, 514-519.
- [8] Desai, A., & Haque, M. (2007). "Mechanical properties of ZnO nanowires. *Sensors and Actuators*" A: Physical, 134(1), 169-176

- [9] Hassan, N., Hashim, M., & Bououdina, M. (2013). "One-dimensional ZnO nanostructure growth prepared by thermal evaporation on different substrates: ultraviolet emission as a function of size and dimensionality". *Ceramics International*, 39(7), 7439-7444.
- [10] Ju, D., Xu, H., Zhang, J., Guo, J., & Cao, B. (2014). "Direct hydrothermal growth of ZnO nanosheets on electrode for ethanol sensing. *Sensors and Actuators*" B: Chemical, 201, 444-451.
- [11] Yue, S., Lu, J., & Zhang, J. (2009). "Synthesis of three-dimensional ZnO superstructures by a one-pot solution process". *Materials Chemistry and Physics*, 117(1), 4-8.
- [12] Morkoç, H., & Özgür, Ü. (2009). "General properties of ZnO. *Zinc Oxide*": Fundamentals, Materials and Device Technology, 1-76.
- [13] Özgür, Ü., Avrutin, V., & Morkoç, H. (2013). "Zinc oxide materials and devices grown by MBE Molecular Beam Epitaxy". (pp. 369-416): Elsevier
- [14] Boukos, N., Chandrinou, C., & Travlos, A. (2012). "Zinc vacancies and interstitials in ZnO nanorods". *Thin Solid Films*, 520(14), 4654-4657
- [15] Zhang, S., Wei, S.-H., & Zunger, A. (2001). "Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO". *Physical Review B*, 63(7), 075205
- [16] Ham, H., Shen, G., Cho, J. H., Lee, T. J., Seo, S. H., & Lee, C. J. (2005). "Vertically aligned ZnO nanowires produced by a catalyst-free thermal evaporation method and their field emission properties". *Chemical Physics Letters*, 404(1-3), 69-73.
- [17] Khanlary, M. R., Vahedi, V., & Reyhani, A. (2012). "Synthesis and characterization of ZnO nanowires by thermal oxidation of Zn thin films at

various temperatures". *Molecules*, 17(5), 5021-5029

[18] Wu, J. J., & Liu, S. C. (2002). "Low-temperature growth of well-aligned ZnO nanorods by chemical vapor deposition". *Advanced materials*, 14(3), 215-218

[19] Zhang, N., Yi, R., Shi, R., Gao, G., Chen, G., & Liu, X. (2009). "Novel rose-like ZnO nanoflowers synthesized by chemical vapor deposition". *Materials Letters*, 63(3-4), 496-499.

[20] Law, M., Greene, L. E., Johnson, J. C., Saykally, R., & Yang, P. (2005). "Nanowire dye-sensitized solar cells". *Nature materials*, 4(6), 455

[21] Wang, X., Zhou, J., Song, J., Liu, J., Xu, N., & Wang, Z. L. (2006). "Piezoelectric field effect transistor and nanoforce sensor based on a single ZnO nanowire". *Nano letters*, 6(12), 2768-2772.

[22] Lim, J. H., Kang, C. K., Kim, K. K., Park, I. K., Hwang, D. K., & Park, S. J. (2006). "UV electroluminescence emission from ZnO light-emitting diodes grown by high-temperature radiofrequency sputtering". *Advanced materials*, 18(20), 2720-2724

[23] Ikegami, K., Yoshiyama, T., Maejima, K., Shibata, H., Tampo, H., & Niki, S. (2009). "Optical dielectric constant inhomogeneity along the growth axis in ZnO-based transparent electrodes deposited on glass substrates". *Journal of Applied Physics*, 105(9), 093713

[24] Wan, Q., Lin, C., Yu, X., & Wang, T. (2004). "Room-temperature hydrogen storage characteristics of ZnO nanowires". *Applied Physics Letters*, 84(1), 124-126

[25] Florica, C., Preda, N., Costas, A., Zgura, I., & Enculescu, I. (2016). "ZnO nanowires grown directly on zinc foils by thermal oxidation in air Wetting and water adhesion properties". *Materials Letters*, 170, 156-159

- [26] Tan, W., Razak, K. A., Ibrahim, K., & Lockman, Z. (2011). "Oxidation of etched Zn foil for the formation of ZnO nanostructure". *Journal of Alloys and Compounds*, 509(24), 6806-6811
- [27] Khanlary, M. R., Vahedi, V., & Reyhani, A. (2012). "Synthesis and characterization of ZnO nanowires by thermal oxidation of Zn thin films at various temperatures". *Molecules*, 17(5), 5021-5029
- [28] Zhao, J., Hu, L., Wang, Z., Zhao, Y., Liang, X., & Wang, M. (2004). "High-quality ZnO thin films prepared by low temperature oxidation of metallic Zn". *Applied Surface Science*, 229(1-4), 311-315
- [29] Xu, Q., Hong, R., Chen, X., Wei, J., & Wu, Z. (2017). "Synthesis of ZnO nanoporous structure materials by two-step thermal oxidation of Zn film". *Ceramics International*, 43(18), 16391-16399
- [30] ai Hu, Z., Xu, T., jiang Liū, R., & lin Li, H. (2004). "Template preparation of high-density, and large-area Ag nanowire array by acetaldehyde reduction". *Materials Science and Engineering: A*, 371(1-2), 236-240.
- [31] Fultz, B., & Howe, J. M. (2012). "Transmission electron microscopy and diffractometry of materials": Springer Science & Business Media.
- [32] S. Dabbous. T. Nasrallah. J. Ouerfelli. K. Boubaker. M. Amlouk. S. Belgacem (2009) "Study of structural and optical properties of sprayed WO₃ thin films using enhanced characterization techniques along with the Boubaker Polynomials Expansion Scheme (BPES)" *Journal of Alloys and Compounds*, 487, 286–292
- [33] Gopalakrishna, D., Vijayalakshmi, K., & Ravidhas, C. (۲۰۱۲). "Effect of pyrolytic temperature on the properties of nano-structured CuO optimized for ethanol sensing applications". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24(3), 1011-1004
- [34] A. Sawaby, M. S. Selim, S.Y. Marzouk, A. Hosny, "Structure, optical and electrochromic properties of NiO thin films", (2010), *Physica B*, 405, 3412-3420

- [35] M. El-Desoky, M. Ayoua, M. Mostafa, M. Ahmed, Multiferroic properties of nanostructured barium doped bismuth ferrite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 404 (2016) 68-73
- [36] Owen, J. F., Teegarden, K., & Shanks, H. (1978). "Optical properties of the sodium-tungsten bronzes and tungsten trioxide". *Physical Review B*, 18(8), 3827.
- [37] Li, W., Shah, S. I., Sung, M., & Huang, C.-P. (2002). "Structure and size distribution of TiO₂ nanoparticles deposited on stainless steel mesh". *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 20(6), 2303-2308.
- [38] Lin, H., Huang, C., Li, W., Ni, C., Shah, S. I., & Tseng, Y.-H. (2006). "Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol". *Applied Catalysis B: Environmental*, 68(1-2), 1-11.
- [39] Yang, X., Zhang, Y., Xu, G., Wei, X., Ren, Z., Shen, G., & Han, G. (2013). "Phase and morphology evolution of bismuth ferrites via hydrothermal reaction route". *Materials Research Bulletin*, 48(4), 1694-1699.
- [40] N. Alvi (2011) "Luminescence properties of ZnO nanostructures and their implementation as white light emitting diodes (LEDS)" Linköping DStudies in Science and Technolog. Dissertation.
- [41] Chahrour, K. M., Ahmed, N. M., Hashim, M., Elfadill, N. G., & Bououdina, M. (2016). "Self-assembly of aligned CuO nanorod arrays using nanoporous anodic alumina template by electrodeposition on Si substrate for IR photodetectors. *Sensors and Actuators*". A: Physical, 239, 209-219.
- [42] Alexeevich, D. A., & Lvovna, E. I. (2018). "Properties and Optical Application Of Polycrystalline Zinc Selenide Obtained By Physical Vapordeposion ". *Journal Scientific and Technical Of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 115(3), 449-456

[43] Srivatsa, KMK., Chikara, D., Senthil Kumar, M. (2011). " Synthesis of Aligned ZnO Nanorod Array on Silicon and Sapphire Substrates by Thermal Evaporation Technique ". J. Mater. Sci. Technol., 27(8), 701-706.

Abstract

In this research we studied the surface morphology, structural, optical, electrical properties and also the photoconductivity effect of ultraviolet (UV.) light in zinc oxide (ZnO) nanostructures grown by thermal oxidation method on: (a) Zn-foil, (b) metallic zinc layer on glass substrate. In physical characterization of the sample we used field emission scanning electron microscope (FESEM), X-ray diffraction (XRD), Optical spectroscopy (UV-Vis), and current –voltage (I-V) measurement.

In the first step, using the ZnO layers were prepared when Zn-foils were annealed in air atmosphere at 500, 600 and 650 °C for 1 h (section 4-2). In the second step, a thin zinc layer was deposited on glass substrate, using physical vapor deposition (PVD) and sputtering methods, and then annealed in air atmosphere (sections 4-3 and 4-4, respectively). The prepared samples in the last two sections in Metal-Semiconductor-Metal (MSM) structure were studied for photoconductivity effect, as exposed to the LED UV. light.

In general, the FESEM images of the synthesized samples showed the formation of zinc oxide nanowires on Zn-foil substrate and the synthesized samples by PVD method, and formation of nano-grains in samples synthesized by sputtering technique. The XRD results showed all samples have a hexagonal (wurtzite) polycrystalline structure. From photoconductivity study of the layers we found that crystalline defects, special oxygen vacancies, are very effective on light sensitivity of the samples.

Keywords: ZnO, Thermal oxidation, Nanostructure, Thin film, Photoconductivity effect.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

M.Sc. Thesis in Nano Physics

**Synthesis and characterization of nanostructures zinc oxid (ZnO)
thermal oxidation method**

By

Fatemeh Batvandi

Supervisor

Hossein Eshghi

July 2018

