

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

پایان نامه کارشناسی ارشد نانو فیزیک

سنتز و مشخصه یابی لایه های نازک نانوساختار اکسید روی، تاثیر آلایش و بازیخت

نگارنده:

مریم شمسائی

استاد راهنما:

دکتر حسین عشقی

بهمن ۱۴۰۰

پاس بی کران پروردگار یکتا را که، به فضلش آدمی را اندیشه و عمل اطاعت فرمود تا بجاود و بداند و از علم و آگاهی

چراغی برافروزد و هستی خویش را روشنی بخشد.

ماصل آموخته ایم تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم، آن دو فرشته ای که از خواسته هایشان گذشتند و خود را سپر ناملایات زندگی کردند تا به من به جایگاهی که

اکنون در آن ایستاده ام برسم.

همسر مهربانم، که عاشقانه و صادقانه در تمام طول تحصیل همراه و محکم من بوده است.

امید بخش جانم، شنای عزیزم که همواره با صورت خندانش محبتی هزار از من زودوده و وجودش مایه آرامش من

است.

شکر و قدردانی

شکر شایان نثار ایزدمنان که توفیق را رفیق را هم ساخت تا این پایان نامه را به پایان برسانم. از استاد دانشمند و فرهیخته جناب آقای دکتر حسین عشتی به عنوان استاد راهنما که همواره محاربه را مورد لطف و محبت خود قرار داده اند کمال شکر را دارم.

تهدنام

اینجانب **مریم شمسانی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **نانو فیزیک** دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **تحت عنوان "سنتزو مشخصه یابی لایه های نازک نانوساختار اکسید روی، تاثیر آلایش و بازپخت "** تحت راهنمایی **دکتر حسین عشقی** متعهد می شوم.

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

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود . استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

حکیده

در این پژوهش به بررسی مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک اکسید روی (ZnO) نانوساختار با تغییر پارامترهای مختلف انباشت به روش سل-ژل چرخشی به منظور دستیابی به لایه هایی با شفافیت و رسانندگی بالا بر روی زیرلایه ی شیشه پرداختیم. مشخصه یابی نمونه های سنتز شده با استفاده از دستگاه های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، اثر هال، طیف سنجی های فرابنفش- مرئی (UV-Vis) و فوتولومینسانس (PL) انجام شد.

در سنتز لایه های نازک اکسید روی از محلول استات روی دوآبه ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) و حلال های مختلف "اتانول" و "۲- متوکسی اتانول" استفاده شد. ابتدا با استفاده از حلال اتانول، تاثیر ضخامت در نمونه های خالص و نیز آرایش Al (درصد های وزنی ۲، ۴، ۶ و ۸ نسبت به استات روی) مورد بررسی قرار گرفتند. در ادامه با استفاده از حلال ۲- متوکسی اتانول دریافتیم از نظر ساختاری، دمای بازپخت مناسب 500°C می باشد. بر این مبنا با استفاده از حلال ۲- متوکسی اتانول به مطالعه ی تاثیر ضخامت در نمونه های خالص، و نیز آرایش Al (درصد های وزنی ۲، ۴ و ۶ نسبت به استات روی) پرداختیم. سرانجام، تاثیرات آرایش نیتروژن (N) با استفاده از دو ترکیب شیمیایی مختلف (محلول دی متیل فرمامید و استات آمونیوم) مورد بررسی قرار گرفتند.

طیف های XRD تاییدی بر تشکیل فاز ششگوشی ZnO در تمامی نمونه های سنتز شده بودند. داده های اپتیکی نشانگر تاثیر ضخامت و میزان ناخالصی بر میزان شفافیت لایه ها در محدوده نور مرئی و فروسرخ بوده و تحلیل داده های اپتیکی بیانگر تغییرات گاف نواری در محدوده $3/21$ تا $3/29$ eV ناشی از دنباله نواری وابسته به نواقص بلوری و یا پدیده محدودیت کوانتومی است. نتایج حاصل از خواص الکتریکی لایه ها در دمای اتاق نشان داد نمونه های خالص همگی دارای مقاومت سطحی بسیار بالا بوده، اما در نمونه های آلاینده با Al این کمیت کاهش یافته به طوری که در نمونه های سنتز شده با حلال اتانول در محدوده ی ۱ - $4 \text{ M}\Omega/\text{sq.}$ ، نمونه های سنتز شده با حلال ۲ - متوکسی اتانول در محدوده $0/2 - 0/7 \text{ M}\Omega/\text{sq.}$ و نمونه های آلاینشی با N در محدوده $200 - 700 \text{ M}\Omega/\text{sq.}$ هستند. همچنین طیف های PL نمونه ها نشان داد که قله گسیلی در ناحیه فرابنفش (کوچکتر از 400 nm) ناشی از بازترکیب نوار به نوار و قله های واقع در ناحیه ی مرئی ناشی از بازترکیبهای وابسته به ترازهای نواقص بلوری در گاف نواری نمونه هاست.

کلمات کلیدی: اکسید روی (ZnO)، سل ژل چرخشی، لایه های نازک، نانوساختار، بازپخت، آرایش Al، آرایش N.

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه ای بر لایه های نازک نانوساختار اکسید روی و مروری بر مقالات	۱
۱-۱ معرفی فناوری نانو	۲
۱-۲ معرفی لایه نازک	۲
۱-۳ معرفی اکسید روی	۳
۱-۴ کاربردها و روش های رشد اکسید روی	۳
۱-۵ مروری بر مقالات در زمینه خصوصیات فیزیکی لایه های نازک اکسید روی ۱-۵ مروری بر مقالات در زمینه خصوصیات فیزیکی لایه های نازک اکسید روی	۴
۱-۵-۱ بررسی اثر ضخامت بر خواص لایه های نازک اکسید روی به روش سل ژل چرخشی	۴
۱-۵-۲ بررسی ویژگی های ساختاری لایه های نازک اکسید روی آلاینش شده با اتم های Al به روش سل ژل چرخشی	۹
۱-۵-۳ بررسی اثر نوع حلال بر لایه های نازک اکسید روی به روش سل ژل	۱۲
۱-۵-۴ بررسی اثر نیتروژن بر خواص اپتیکی لایه های نازک اکسید روی به روش سل ژل	۱۶
۱-۵-۵ بررسی اثر دمای بازپخت بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک اکسید روی	۲۲
فصل دوم: معرفی روش های مشخصه یابی لایه های نازک اکسید روی سنتز شده	۲۵
۲-۱ مقدمه	۲۶
۲-۲ مشخصه یابی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)	۲۶
۲-۳ مشخصه یابی ساختاری با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)	۲۷
۲-۴ طیف سنجی اپتیکی در ناحیه فرابنفش - مرئی (UV-VIS)	۳۱
۲-۴-۱ تعیین گاف نواری با استفاده از طیف جذب	۳۲
۲-۵ مشخصه یابی الکتریکی (اثر هال)	۳۳
۲-۶ مشخصه یابی فوتولومینسانس (PL)	۳۴
فصل سوم: جزییات مراحل آزمایشگاهی	۳۵
۳-۱ مقدمه	۳۶
۳-۲ معرفی روش لایه نشانی چرخشی	۳۶
۳-۳ مراحل آزمایشگاهی تهیه لایه های نازک اکسید روی	۳۸
۳-۳-۱ آماده سازی زیر لایه	۳۸
۳-۳-۲ مراحل شستشوی زیر لایه در دستگاه اولتراسونیک (فراصوتی)	۳۸
۳-۳-۳ روش سنتز لایه های نازک اکسید روی	۳۹

۴-۳ آماده سازی لایه ها برای آزمایش اثر هال.....	۴۱
۳-۵ شرایط نمونه های سنتز شده.....	۴۱
فصل چهارم: نتایج و بحث.....	۴۳
مقدمه.....	۴۴
۴-۱ بررسی تاثیر ضخامت بر لایه های نازک اکسید روی خالص به روش سل ژل چرخشی با حلال اتانول.....	۴۵
۴-۱-۱ مورفولوژی سطح.....	۴۵
۴-۱-۲ خواص ساختاری.....	۴۷
۴-۱-۳ خواص الکتریکی.....	۵۰
۴-۱-۴ خواص اپتیکی.....	۵۰
۴-۱-۵ طیف فوتولومینسانس (PL).....	۵۲
۴-۲ بررسی تاثیر آلایش آلومینیوم (AL) بر لایه های نازک اکسید روی به روش سل ژل چرخشی با حلال اتانول.....	۵۴
۴-۲-۱ خواص ساختاری.....	۵۵
۴-۲-۲ خواص الکتریکی.....	۵۸
۴-۲-۳ خواص اپتیکی.....	۵۹
۴-۲-۴ طیف فوتولومینسانس (PL).....	۶۰
۴-۳ بررسی تاثیر دمای بازپخت بر لایه های نازک اکسید روی خالص تهیه شده به روش سل ژل چرخشی با حلال ۲ - متوکسی اتانول.....	۶۱
۴-۳-۱ خواص ساختاری.....	۶۲
۴-۳-۲ خواص الکتریکی.....	۶۴
۴-۳-۳ خواص اپتیکی.....	۶۴
۴-۳-۴ طیف فوتولومینسانس (PL).....	۶۵
۴-۴ بررسی تاثیر ضخامت بر لایه های نازک اکسید روی خالص به روش سل ژل چرخشی با حلال ۲- متوکسی اتانول.....	۶۶
۴-۴-۱ مورفولوژی سطح.....	۶۶
۴-۴-۲ خواص ساختاری.....	۶۸
۴-۴-۳ خواص الکتریکی.....	۷۰
۴-۴-۴ خواص اپتیکی.....	۷۰
۴-۴-۵ طیف فوتولومینسانس (PL).....	۷۲
۶-۴-۴ مقایسه خواص فیزیکی نمونه های تهیه شده با حلال های متفاوت (اتانول و ۲ - متوکسی اتانول) در نمونه های اکسید روی خالص.....	۷۳

۴-۵	بررسی تاثیر آلايش آلومينيوم (Al) بر لايه هاى نازك اكسيد روى به روش سل ژل چرخشى با
حلال ۲ - متوكسى اتانول	۷۴
۴-۵-۱	مورفولوژى سطح
۷۴	
۴-۵-۲	خواص ساختارى
۷۶	
۴-۵-۳	خواص الكتريكى
۷۸	
۴-۵-۴	خواص اپتيكى
۷۹	
۴-۵-۵	طيف فوتولومينسانس (PL)
۸۱	
۴-۶	بررسی تاثیر آلايش نيتروژن بر خواص فيزيكى لايه هاى نازك اكسيد روى با استفاده از حلال ۲
- متوكسى اتانول	۸۱
۴-۶-۱	خواص ساختارى
۸۲	
۴-۶-۲	خواص الكتريكى
۸۴	
۴-۶-۳	خواص اپتيكى
۸۵	
۴-۶-۴	طيف فوتولومينسانس (PL)
۸۶	
نتيجه گيرى	۸۷
پيشنهادات	۹۱
مراجع	۹۲

فهرست جداول

- جدول ۱-۱: خلاصه نتایج XRD نمونه های ۱، ۳ و ۵ لایه ای اکسید روی ۶
- جدول ۱-۲: پارامترهای ساختاری و ثابت های شبکه لایه های نازک اکسید روی خالص و آرایش شده با N ۱۹
- جدول ۱-۴: میانگین اندازه دانه ها و ضخامت لایه های سنتز شده با تعداد دفعات مختلف ۴۷
- جدول ۲-۴: نتایج مربوط به نتایج پراش پرتو ایکس شامل: جهتگیری ترجیحی در نمونه ها، فاصله صفحات بلوری، ثابت های شبکه، حجم سلول واحد و طول پیوند در نمونه های مورد بررسی ۴۸
- جدول ۳-۴: مقادیر حاصل از تحلیل داده های پراش پرتو ایکس در نمونه های اکسید روی با ضخامت های متفاوت ۵۰
- جدول ۴-۴: نتایج مربوط به فاصله صفحات بلوری به ازای قله ترجیحی (۰۰۲) و ثابت های شبکه ای در نمونه های مورد بررسی ۵۶
- جدول ۴-۵: ابعاد بلورکها، تراکم دررفتگی ها و کرنش های بلوری در نمونه های اکسید روی آرایش شده ۵۷
- جدول ۴-۶: ثابت های شبکه ای و فاصله صفحات بلوری محاسبه شده به ازای قله ترجیحی (۰۰۲) ۶۳
- جدول ۴-۷: مشخصات ساختاری محاسبه شده در نمونه های سنتز شده در دماهای بازپخت متفاوت ۶۳
- جدول ۴-۸: میانگین اندازه دانه ها و ضخامت لایه های سنتز شده با تعداد دفعات مختلف ۶۸
- جدول ۴-۹: نتایج مربوط به نتایج پراش پرتو ایکس شامل: جهتگیری ترجیحی در نمونه ها، فاصله صفحات بلوری، ثابت های شبکه، حجم سلول واحد و طول پیوند در نمونه های اکسید روی خالص مورد بررسی ۶۹
- جدول ۴-۱۰: مشخصات ساختاری محاسبه شده در نمونه های سنتز شده اکسید روی خالص با استفاده از حلال ۲- متوکسی اتانول ۷۰
- جدول ۴-۱۱: میانگین اندازه دانه ها و ضخامت لایه های سنتز شده با درصدهای مختلف ناخالصی ۷۶
- جدول ۴-۱۲: مقادیر ثابت های شبکه، و فاصله صفحات محاسبه شده به ازای قله ترجیحی (۰۰۲) ۷۷

جدول ۴-۱۳: مشخصات ساختاری محاسبه شده در نمونه بدون آرایش و آرایش شده ۷۸

جدول ۴-۱۴: بررسی ثابت های شبکه و فاصله صفحات محاسبه شده به ازای قله ترجیحی (۰۰۲) در
نمونه های خالص و آرایش شده با نیتروژن ۸۳

جدول ۴-۱۵: مشخصات ساختاری محاسبه شده ۸۳

فهرست شکل؛

- شکل ۱-۱: الگوی XRD اکسید روی یک، سه و پنج لایه ای ۶
- شکل ۱-۲: تصاویر لایه های نازک اکسید روی رشد داده شده بر روی زیرلایه شیشه ای: (a) یک لایه ای، (b) سه لایه ای و (c) پنج لایه ای ۷
- شکل ۱-۳: میانگین مقاومت بر حسب تعداد لایه های نازک اکسید روی ۸
- شکل ۱-۴: طیف جذبی لایه های نازک اکسید روی یک، سه و پنج لایه ای ۸
- شکل ۱-۵: گاف نواری لایه های نازک اکسید روی: (a) یک لایه ای، (b) سه لایه ای و (c) پنج لایه ای ۹
- شکل ۱-۶: تصاویر FESEM از مورفولوژی سطحی لایه های نازک اکسید روی بازپخت شده در دماهای مختلف: ZnO (a) بازپخت در دمای 350°C ، ZnO (b) بازپخت در دمای 500°C ، AZO (c) بازپخت شده در دمای 500°C و AZO (d) بازپخت در دمای 550°C ۱۱
- شکل ۱-۷: الگوی XRD اکسید روی خالص و آلایش یافته با ناخالصی Al به میزان ۱٪ نسبت به ZnO ۱۲
- شکل ۱-۸: الگوی XRD لایه های نازک اکسید روی بازپخت شده در دمای 500°C به مدت ۲ ساعت ۱۴
- شکل ۱-۹: تصاویر لایه های نازک اکسید روی تهیه شده با حلال: 2 (a) - متوکسی اتانول، (b) اتانول ۱۴
- شکل ۱-۱۰: طیف عبور لایه های نازک اکسید روی تهیه شده با دو حلال مختلف ۱۵
- شکل ۱-۱۱: $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب تابعی از انرژی فوتون $h\nu$ لایه های نازک اکسید روی تهیه شده با حلال های مختلف ۱۵
- شکل ۱-۱۲: طیف PL لایه های نازک ZnO بازپخت شده در دمای 500°C ۱۶
- شکل ۱-۱۳: الگوی XRD لایه های نازک اکسید روی خالص و آلایش شده با N ۱۸
- شکل ۱-۱۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لایه های نازک اکسید روی خالص و آلایش شده با N ۲۰
- شکل ۱-۱۵: طیف عبور لایه های نازک اکسید روی خالص و آلایش شده با N ۲۱

- شکل ۱-۱۶: $(\alpha h\nu)^2$ به صورت تابعی از انرژی فوتون ($h\nu$) لایه های نازک اکسید روی خالص و آلایش شده با N ۲۱
- شکل ۱-۱۷: تصاویر AFM لایه های نازک اکسید روی رشد داده شده بر روی زیرلایه شیشه ای: (a) بازپخت دردمای 250°C ، (b) بازپخت دردمای 350°C و (c) بازپخت دردمای 400°C ۲۳
- شکل ۱-۱۸: طیف های (a) عبور، (b) جذب اپتیکی لایه های نازک اکسید روی باز پخت شده در دماهای مختلف ۲۴
- شکل ۱-۱۹: $(\alpha h\nu)^2$ برحسب تابعی از انرژی فوتون ($h\nu$) لایه های نازک اکسید روی باز پخت شده در دماهای مختلف ۲۴
- شکل ۲-۱ (a) تصویری از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (مدل Sigma 300- HV) بکار گرفته شده در دانشگاه صنعتی شاهرود، (b) طرح شماتیکی از اجزای داخلی مسیر عبور باریکه تا سطح نمونه. ۲۷
- شکل ۲-۲ طرح شماتیکی از چگونگی فرود و بازتاب پرتو ایکس از صفحات بلوری بر اساس مدل براگ. ۲۸
- شکل ۲-۳ تصویر دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) واقع در دانشگاه دامغان ۲۹
- شکل ۲-۴: دستگاه طیف سنجی اپتیکی مورد استفاده در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود ۳۲
- شکل ۲-۵ تصویر دستگاه اثر هال (Hall effect) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود ۳۳
- شکل ۲-۶ تصویر دستگاه فوتولومینسانس (PL) واقع در دانشگاه گلستان ۳۴
- شکل ۳-۱: تصویر دستگاه spin coater که در دانشگاه صنعتی شاهرود برای لایه نشانی استفاده شد. ۳۷
- شکل ۳-۲: تصویر دستگاه اولتراسونیک که در دانشگاه صنعتی شاهرود برای شستشوی زیرلایه ها استفاده شد ۳۸
- شکل ۳-۳ محلول 0.76 مولار استات روی بعد از افزودن پایدارساز ۳۹
- شکل ۳-۴: تصویر کوره جعبه ای موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود که جهت خشک سازی لایه ها مورد استفاده قرار گرفته است ۴۰
- شکل ۳-۵: تصویر کوره تیوبی موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود ۴۰
- شکل ۳-۶ نمونه های آماده شده جهت آزمایش اثر هال را نشان می دهد ۴۱

- شکل ۴-۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های مورد بررسی با تعداد دفعات لایه نشانی مختلف از دیدگاه بالا (چپ) در دو مقیاس $1\mu m$ و $200nm$ (تصاویر ضمیمه) و کنار با مقیاس $200nm$ (راست) ۴۶
- شکل ۴-۲: الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) لایه های نازک ZnO با ضخامت های مختلف ۴۷
- شکل ۴-۳: تحلیل داده های ساختاری به کمک رابطه ویلیامسون-هال در نمونه های اکسید روی خالص با ضخامت های مختلف ۴۹
- شکل ۴-۴: طیف های (الف) عبور و (ب) جذب اپتیکی در لایه های مورد بررسی ۵۱
- شکل ۴-۵: (الف) تغییرات $(ahv)^2$ برحسب انرژی فوتون ها و (ب) نمودار تغییرات گاف نواری نمونه ها با ضخامت متفاوت ۵۲
- شکل ۴-۶: طیف های PL نمونه های مورد بررسی با ضخامت های مختلف ۵۲
- شکل ۴-۷: برازش طیف های PL نمونه های S_3 و S_5 توسط توابع گوسی. در این شکل علامت های مثلثی داده های تجربی و خط قرمز نشانگر حاصل جمع کلیه ی توابع گوسی می باشد ۵۳
- شکل ۴-۸: الگوهای پراش پرتو ایکس لایه های نازک AZO با درصدهای مختلف ناخالصی به همراه نمونه بدون آلاینش ۵۶
- شکل ۴-۹: نمودار تغییرات مقاومت سطحی لایه های نازک AZO با درصدهای مختلف ناخالصی ۵۸
- شکل ۴-۱۰: طیف های (الف) عبور، و (ب) جذب اپتیکی لایه های آلاینش شده با Al با مقادیر متفاوت ۵۹
- شکل ۴-۱۱: (الف) تغییرات $(ahv)^2$ برحسب انرژی فوتون ها و (ب) نمودار تغییرات مقدار گاف نواری در نمونه های آلاینش شده ۶۰
- شکل ۴-۱۲: طیف های فوتولومینسانس (PL) نمونه های آلاینشی A4 و A8 ۶۱
- شکل ۴-۱۳: الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) لایه های نازک اکسید روی خالص با دمای بازپخت متفاوت ۶۲
- شکل ۴-۱۴: طیف های (الف) عبور، و (ب) جذب اپتیکی لایه های مورد بررسی ۶۴
- شکل ۴-۱۵: (الف) تغییرات $(ahv)^2$ برحسب انرژی و (ب) تحلیل داده ها بر مبنای معادله تاک برای محاسبه گاف نواری نمونه های بازپخت شده در دماهای مختلف ۶۵
- شکل ۴-۱۶: طیف فوتولومینسانس (PL) نمونه های بازپخت شده در دماهای $400^\circ C$ و $500^\circ C$ ۶۵

- شکل ۴-۱۷: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های مورد بررسی با تعداد دفعات لایه نشانی مختلف از دیدگاه بالا (چپ) در دو مقیاس $1\mu\text{m}$ و 200 nm (تصاویر ضمیمه) و کنار با مقیاس 200 nm (راست) ۶۷
- شکل ۴-۱۸: الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) لایه های نازک ZnO با ضخامت های مختلف با استفاده از حلال ۲- متوکسی اتانول ۶۸
- شکل ۴-۱۹: طیف های (الف) عبور و (ب) جذب اپتیکی در لایه های مورد بررسی ۷۱
- شکل ۴-۲۰: (الف) تغییرات $(ah\nu)^2$ برحسب انرژی فوتون ها و (ب) نمودار تغییرات گاف نواری نمونه ها با ضخامت متفاوت ۷۱
- شکل ۴-۲۱: طیف فوتولومینسانس (PL) نمونه های ZnO خالص با استفاده از حلال ۲- متوکسی اتانول، با ضخامت های مختلف ۷۲
- شکل ۴-۲۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های مورد بررسی با درصد های مختلف ناخالصی از دیدگاه بالا (چپ) در دو مقیاس $1\mu\text{m}$ و 200 nm (تصاویر ضمیمه) و کنار با مقیاس 200 nm (راست) ۷۵
- شکل ۴-۲۳: الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) لایه های نازک AZO با درصد های مختلف ناخالصی آلومینیوم ۷۶
- شکل ۴-۲۴: نمودار تغییرات مقاومت سطحی لایه های نازک AZO با درصد های مختلف ناخالصی ۷۹
- شکل ۴-۲۵: طیف های (الف) عبور، (ب) جذب اپتیکی لایه های مورد بررسی ۸۰
- شکل ۴-۲۶: (الف) تغییرات $(ah\nu)^2$ برحسب انرژی فوتونها در نمونه ی خالص و نمونه های آلاینش شده ۸۰
- شکل ۴-۲۷: طیف های فوتولومینسانس (PL) نمونه های آلاینش مورد بررسی ۸۱
- شکل ۴-۲۸: الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) لایه های نازک ZnO خالص، اکسید روی آلاینش یافته با محلول نیتروژن دار (N1) و اکسید روی آلاینش یافته با آمونیوم استات (N2) ۸۲
- شکل ۴-۲۹: نمودار تغییرات مقاومت سطحی لایه های نازک ZnO با اتم های نیتروژن با استفاده از دو پیش ماده ی متفاوت ۸۴
- شکل ۴-۳۰: طیف های (الف) عبور، (ب) جذب اپتیکی لایه های آلاینش شده با نیتروژن با دو پیش ماده متفاوت ۸۵
- شکل ۴-۳۱: (الف) تغییرات $(ah\nu)^2$ برحسب انرژی فوتون ها و (ب) نمودار نقطه ای تغییرات گاف نواری در نمونه های خالص و آلاینش شده با نیتروژن ۸۶

شکل ۴-۳۲: طیف فوتولومینسانس (PL) نمونه های آلاش شده با نیتروژن با دو پیش ماده
متفاوت..... ۸۷

فصل اول

مقدمه ای بر لایه های نازک نانوساختار اکسید روی

و مروری بر مقالات

۱-۱ معرفی فناوری نانو

فناوری نانو توانایی ساخت، کنترل و استفاده از ماده در ابعاد نانومتری است. اندازه ذرات در فناوری نانو از اهمیت زیادی برخوردار است چرا که در مقیاس نانویی، ابعاد ماده تاثیر زیادی بر خصوصیات ماده خواهد داشت و خواص فیزیکی و شیمیایی اتم ها و مولکول ها با خواص ماده به صورت حجمی^۱ متفاوت است. این اندازه در مواد مختلف متفاوت است، اما به طور معمول مواد نانو به موادی که حداقل یکی از ابعاد آن ها زیر ۱۰۰ نانومتر باشد اطلاق می شود [۱].

۱-۲ معرفی لایه نازک^۲

از آنجاییکه یک ماده عنصری یا ترکیبی زمانی که به صورت حجمی است نسبت به زمانی که به صورت لایه نازک درمی آید خصوصیات متفاوت قابل توجه و کاربردی از خود نشان می دهد همین امر سبب ایجاد مبحث لایه های نازک در حوزه نانو شده است. به لایه هایی که ضخامت آن ها کمتر از $1\mu m$ باشد لایه نازک اطلاق می شود. هنگامیکه لایه ای روی یک زیرلایه انباشته می شود بسته به میزان ضخامت لایه، خصوصیات متفاوتی از خود نشان می دهد [۲]. لایه های نازک از دو خصوصیت مهم برخوردار هستند، اولین خصوصیت ضخامت زیرمیکرونی آنها است که هرچه اندازه آن به نانو نزدیک شود ویژگی های متفاوت تری نسبت به حالت حجمی برای لایه به وجود می آورد. دومین خصوصیت لایه ها این است که می توانند سطح بسیار بزرگی نسبت به ضخامت داشته باشند. این دو خصوصیت سبب بوجود آمدن ویژگی متفاوت یک لایه نازک نسبت به ماده حجمی آن شده است. باتوجه به ویژگی های لایه های نازک می توان از آنها جهت پیشرفت فناوری هایی نظیر سلول های خورشیدی، حسگرها، کاربردهای نوری و مهندسی الکترونیک استفاده نمود. امروزه لایه نشانی

^۱Bulk

^۲Thin film

در صنایع مختلف پیشرفت چشمگیری داشته است طوری که بخش بزرگی از زندگی امروزی را مدیون توسعه صنعت لایه نشانی میدانند [۳].

۱-۳ معرفی اکسید روی^۱

اکسید روی (ZnO) از جمله نیمرساناهای با گاف نواری مستقیم و پهن ($3/7 \text{ eV}$) بوده و به دلیل دارا بودن انرژی اکسیتونی نسبتاً بزرگ (60 meV) از خواص اپتیکی منحصر بفرد علاوه بر پایداری حرارتی بالا و شفافیت اپتیکی در ناحیه نور مرئی برخوردار می باشد [۴]. این نیمرسانا بسته به روش سنتز شامل نانوساختارهای متنوع نظیر نانوسیم ها ، نانولوله ها ، نانوکلیها و ... می باشد. بنا به گزارشات منتشر شده لایه های نازک این ماده در شرایط بسببوری غالباً در ساختار ششگوشی (ورتزایت) با جهتگیری ترجیحی (002) رشد پیدا می کنند که دارای پارامترهای ثابت شبکه $a = 3/249$ و $c = 5/206 \text{ nm}$ می باشد و در آن یون های Zn توسط یون های اکسیژن احاطه می شوند [۵]. اکسید روی ماده ای زیست سازگار بوده و به طور مستقیم در بیوپزشکی کاربرد دارد. بعلاوه تاکنون تنوع مورفولوژی آن بیش از هر ماده شناخته شده دیگری بوده است [۶].

۱-۴ کاربردها و روش های رشد اکسید روی

سنتز لایه های نازک اکسید روی از روش های فیزیکی و شیمیایی مانند روآراستی باریکه مولکولی^۲ [۷]، رسوب گذاری حمام شیمیایی^۳ [۸]، رسوب لیزر پالسی^۴ [۹]، اسپری پیرولیز^۵ [۱۰]، رسوب

^۱ Zince oxide (Zno)

^۲ Molecular beam epitaxy (MBE)

^۳ Chemical bath deposition (CBD)

^۴ Pulsed laser deposition (PLD)

^۵ Spray pyrolysis

گذاری بخار شیمیایی^۱ [۱۱]، کندوپاش [۱۲] و سل ژل چرخشی^۳ [۱۳] انجام گرفته است. اگرچه اکسید روی به صورت خالص غالباً از رسانندگی الکتریکی ضعیفی برخوردار است اما برای استفاده از آن در قطعات لایه ی نازک الکترونیکی (نظیر دیود ها و ترانزیستورها) و اپتوالکترونیکی (نظیر سلول های خورشیدی [۱۴] و دیودهای گسیلنده نور) به عنوان یک لایه فعال (نظیر لایه های اتصال شفاف) و نیز حسگرهای گازی حالت جامد [۱۵]، لازم است رسانندگی الکتریکی بیشتری داشته باشد. در این مورد دو روش معمول انجام عملیات آلاینش و نیز بازپخت صورت می گیرد.

۵-۱ مروری بر مقالات در زمینه خصوصیات فیزیکی لایه های

نازک اکسید روی

لایه های نازک اکسید روی به روش سل ژل چرخشی با تغییر پارامترهای مختلف تهیه شدند. در ادامه به بیان تعدادی از پژوهش های انجام شده در این زمینه توسط پژوهش گران می پردازیم.

۵-۱-۱ بررسی اثر ضخامت بر خواص لایه های نازک اکسید روی به روش

سل ژل چرخشی

خان^۵ و همکارانش [۱۶] لایه های نازک اکسید روی را با استفاده از روش سل ژل تهیه کردند. محلول استات روی با حل شدن ۰/۸۸ گرم استات روی دو آبه^۶ در ۲۰ ml، ۲- متوکسی اتانول تهیه شده است. این محلول با استفاده از همزن مغناطیسی در دمای ۶۰ °C به مدت ۳۰ دقیقه همزده شده است. سپس مونواتانول آمین^۷ به عنوان تثبیت کننده^۸ به این محلول افزوده شده است و محلول به

^۱ Chemical vapor deposition(CVD)

^۲ Sputtering

^۳ Spin coating

Annealing^۴

^۵ Khan

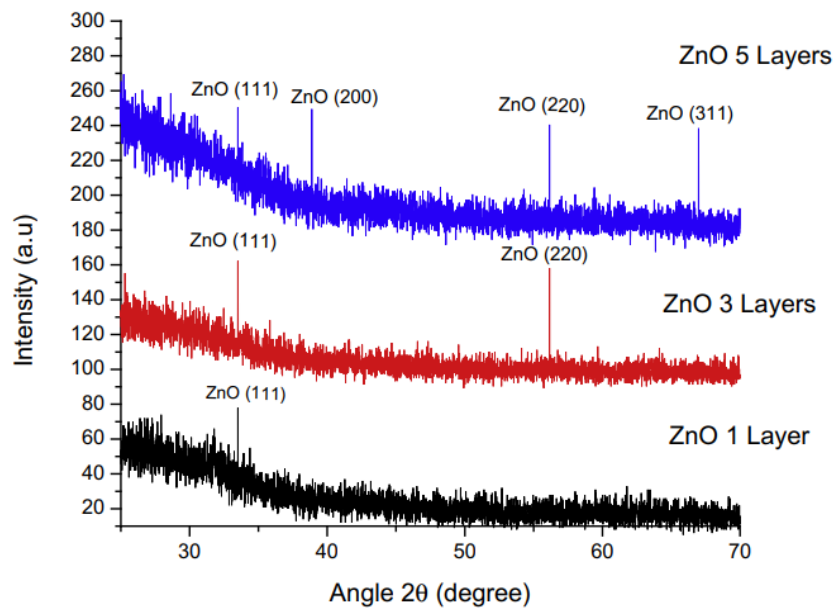
^۶ Zn(CH₃COO)₂•2H₂O

^۷ MEA(C₂H₇N₁₄)

^۸stabilizer

مدت ۹۰min در دمای ۶۰ °C همزده شده است. برای تهیه محلول همگن و شفاف اکسید روی محلول به مدت ۲۴ ساعت استراحت داده شده است. بعد از گذشت این مدت زیرلایه شیشه ای بر روی دستگاه سل ژل چرخشی قرار داده شده است و سرعت چرخش آن ۲۴۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شده است. مدت زمان چرخش برای هر نمونه ۳۰ ثانیه بوده است. قطرات محلول به مقدار مورد نیاز بر روی زیرلایه های شیشه ای ریخته شده و بعد از گذشت ۳۰ ثانیه، زیرلایه شیشه ای از روی صفحه دستگاه سل ژل چرخشی برداشته شده و بر روی صفحه داغ با دمای ۱۰۰ °C به مدت ۱۰ دقیقه مرحله خشک سازی اولیه انجام شده است. تمام مراحل آزمایش برای تهیه نمونه هایی با چندین لایه تکرار شده است. در پایان لایه های نازک در کوره قرار گرفتند و دما به تدریج افزایش یافته تا به ۴۰۰ °C رسیده است. سپس کوره خاموش شده و هر نمونه برای خنک شدن تا زمانی که به دمای اتاق برسد داخل کوره باقی مانده است.

شکل ۱-۱ الگوی XRD لایه های نازک اکسید روی که به ترتیب ۱، ۳ و ۵ بار لایه نشانی شده اند را نشان داده است. در الگوی لایه نازک اکسید روی که تنها یکبار لایه نشانی شده است قله (۱۱۱) ساختار ششگوشی ZnO را نشان می دهد که با شماره کارت استاندارد (PDF#۶۵ - ۲۸۸۰) مطابقت دارد. در نمونه سه لایه ای دو قله (۱۱۱) و (۲۲۰) ساختار ششگوشی ZnO را نشان می دهند که با شماره کارت استاندارد (PDF#۶۵ - ۲۸۸۰) مطابقت دارد. در نمونه ۵ لایه ای، چهار قله (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) ساختار ششگوشی ZnO را نشان می دهند که با شماره کارت استاندارد (PDF#۲۱ - ۱۲۷۲) مطابقت دارد. این الگوی XRD، حضور ZnO در لایه ها را تایید می کند. همچنین عدم وجود سایر ناخالصی ها در الگوی XRD نشان دهنده آن است که پودر ZnO سنتز شده خالص بوده است.



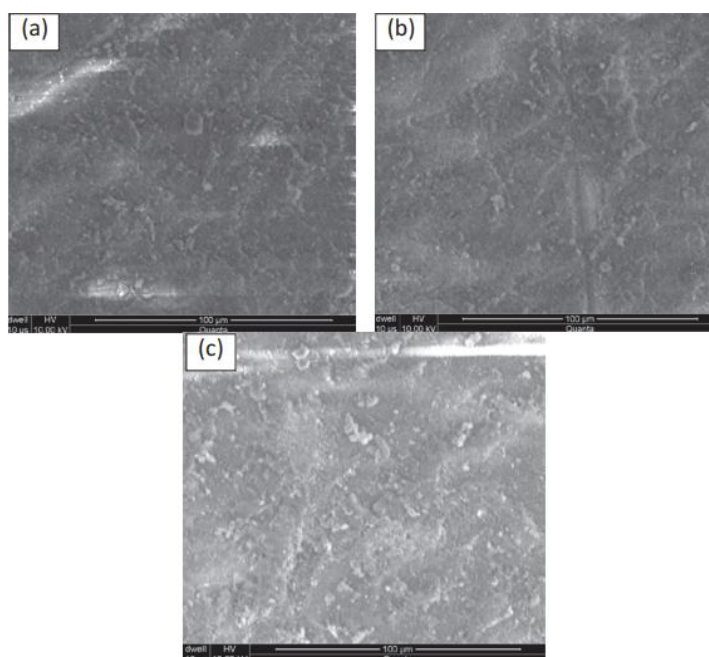
شکل ۱-۱: الگوی XRD اکسید روی یک، سه و پنج لایه ای [۱۶].

نتایج به دست آمده از آنالیز XRD در جدول ۱-۱ خلاصه شده است. فاصله صفحات بلوری از قانون براگ و ابعاد بلورک ها از فرمول شرر محاسبه شده است. در نمونه تک لایه ای، یک قله در $2\theta = 33.504^\circ$ مشاهده شده است که ابعاد بلورک ها به ازای این قله برابر $11/15\text{nm}$ است. در نمونه سه لایه ای به ازای قله های ترجیحی در 2θ برابر با 33.504° و $56/154^\circ$ ابعاد بلورک ها به ترتیب برابر با $7/96$ و $18/9\text{nm}$ است و در نمونه پنج لایه ای به ازای قله های ترجیحی در 2θ برابر با 33.504° ، $38/875^\circ$ ، $56/149^\circ$ و $66/994^\circ$ ابعاد بلورک ها به ترتیب برابر با $17/7$ ، $16/5$ ، $17/9$ و $20/8\text{nm}$ است.

جدول ۱-۱: خلاصه نتایج XRD نمونه های ۱، ۳ و ۵ لایه ای اکسید روی [۱۶].

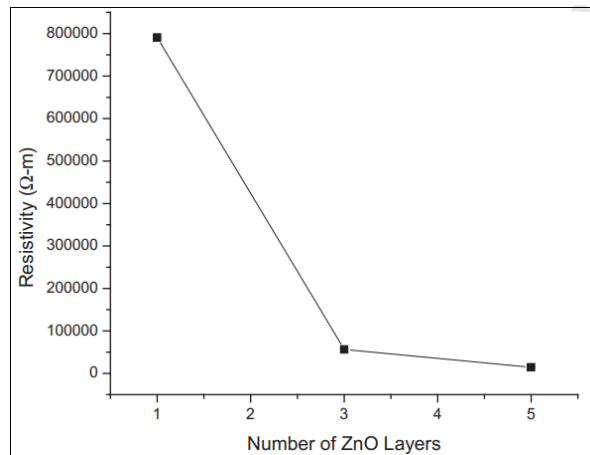
Number of peaks	Peak position (2 theta)	Counts (intensity)	hkl	d spacing [Å]	FWHM	Crystallites size $\times 10^{-9}$ (m)	Phase
<i>Single layer of ZnO thin film</i>							
1	33.504	29.0697	111	2.672	0.0182	7.96	ZnO
<i>Three layers of ZnO thin films</i>							
1	33.498	39.9174	111	2.672	0.013	11.15	ZnO
2	56.154	20.0368	220	1.636	0.0083	18.9	ZnO
<i>Five layers of ZnO thin films</i>							
1	33.509	34.8908	111	2.672	0.0082	17.7	ZnO
2	38.875	38.033	200	2.314	0.0089	16.5	ZnO
3	56.149	33.9489	220	1.636	0.0081	19.4	ZnO
4	66.994	37.9591	311	1.395	0.008	20.8	ZnO

شکل ۱-۲ تصاویر SEM نمونه های ZnO که به صورت چندلایه ای رشد داده شده اند را نشان می دهد. تمام لایه های انباشت شده دارای ترک های کمی می باشند که به طور یکنواخت در ساختار دانه ها توزیع شده اند. همچنین تصاویر نشان می دهد که ساختارهای متفاوتی از لایه ها وجود دارد که در برخی از آن ها ذرات در ابعاد نانویی و در برخی دیگر در ابعاد میکرو قرار دارند که این امر ناشی از چسبندگی بالای سل می باشد. در تمام لایه ها ذرات ZnO بر روی لایه های ZnO پراکنده شده اند که این پراکندگی با افزایش تعداد لایه ها افزایش یافته است. این امر برای بهبود خواص نوری و الکتریکی لایه ها به عنوان ذرات ZnO که قابلیت تحرک بالایی دارد، مفید بوه است.



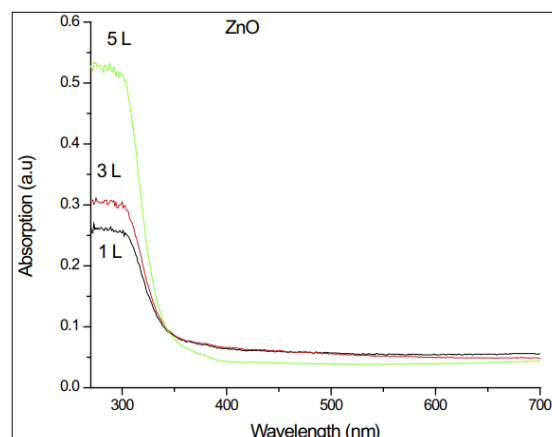
شکل ۱-۲: تصاویر لایه های نازک اکسید روی رشد داده شده بر روی زیرلایه شیشه ای: (a) یک لایه ای، (b) سه لایه ای و (c) پنج لایه ای [۱۶].

شکل ۱-۳ خصوصیات الکتریکی لایه های ZnO که با استفاده از روش بررسی چهار نقطه ای مورد مطالعه قرار گرفته است را نشان می دهد. واضح است که با افزایش تعداد لایه ها مقاومت کاهش، رسانندگی افزایش و در نتیجه خواص الکتریکی لایه های اکسید روی بهبود یافته است. در نمونه ۵ لایه تراکم حامل های بار آزاد افزایش و مقاومت کاهش یافته است به علاوه بزرگ شدن ابعاد دانه ها، مرز دانه ها را کاهش داده و سبب بهبود تحرک الکترون ها و در نتیجه کاهش مقاومت شده است.



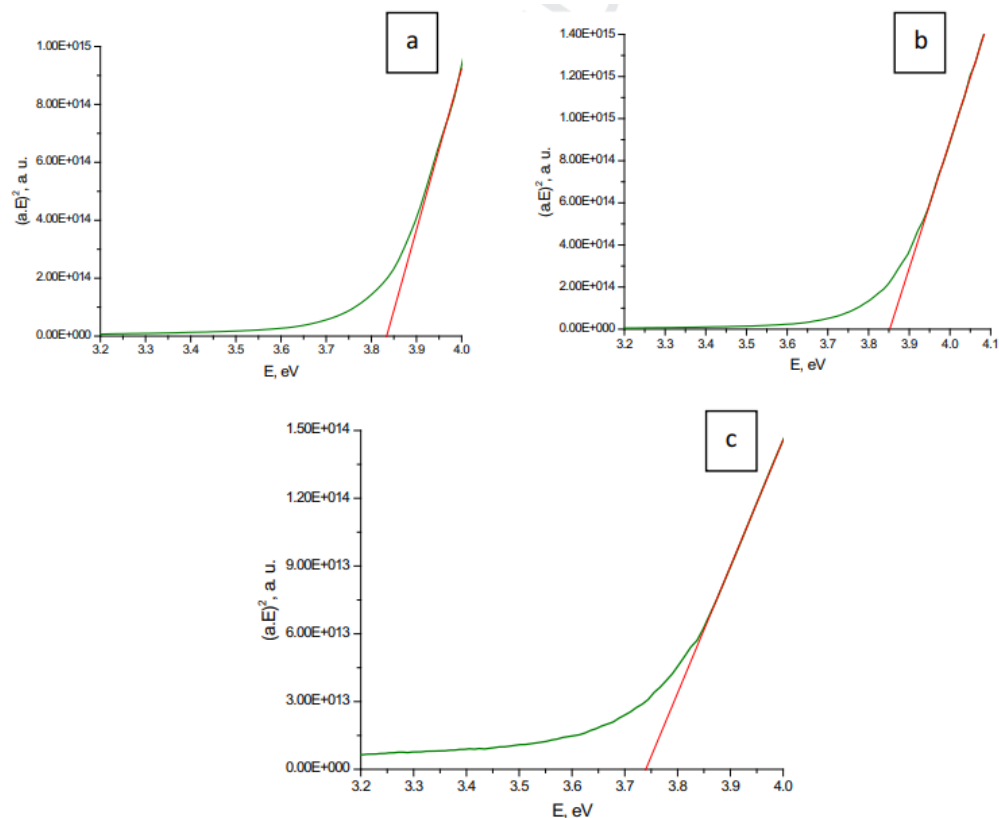
شکل ۱-۳: میانگین مقاومت بر حسب تعداد لایه های نازک اکسید روی [۱۶].

شکل ۱-۴ طیف جذب لایه های نازک ZnO را در محدوده بین طول موج های ۲۷۰-۳۰۰ nm نشان می دهد. شکل به دو ناحیه تقسیم می شود: ناحیه جذب قوی ($\lambda < 300 \text{ nm}$) و دیگری ناحیه عبور قوی ($\lambda > 348 \text{ nm}$). در ناحیه جذب قوی با افزایش تعداد لایه ها جذب نور هم افزایش یافته است. برای طول موج های بالاتر از ۳۰۰ nm جذب نور کاهش و میزان عبور نور افزایش یافته است. این لایه ها می توان به عنوان لایه محافظ پرتو UV در وسایل اپتوالکترونیک استفاده کرد زیرا کمتر از ۴۰٪ نور را در ناحیه UV از خود عبور می دهند. میانگین عبور تمام لایه ها در ناحیه مرئی در حدود ۸۰٪ است.



شکل ۱-۴: طیف جذبی لایه های نازک اکسید روی یک، سه و پنج لایه ای [۱۶].

شکل ۱-۵ گاف نواری نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد. گاف نواری نمونه های ۱، ۳ و ۵ لایه به ترتیب برابر $3/85$ ، $3/81$ و $3/72\text{ eV}$ است. این تغییرات به تاثیر تنش های گرمایی در این نمونه ها نسبت داده شده است.



شکل ۱-۵: گاف نواری لایه های نازک اکسید روی: (a) یک لایه ای، (b) سه لایه ای و (c) پنج لایه ای [۱۶].

۲-۵-۱ بررسی ویژگی های ساختاری لایه های نازک اکسید روی آرایش شده با

اتم های Al به روش سل ژل چرخشی

شافورا^۱ و همکاران [۱۷] لایه های نازک اکسید روی آرایش شده با Al را به روش سل ژل چرخشی تهیه کردند. محلول با استفاده از پیش ماده استات روی دو آبه، نترات آلومینیوم^۲ به عنوان ناخالصی،

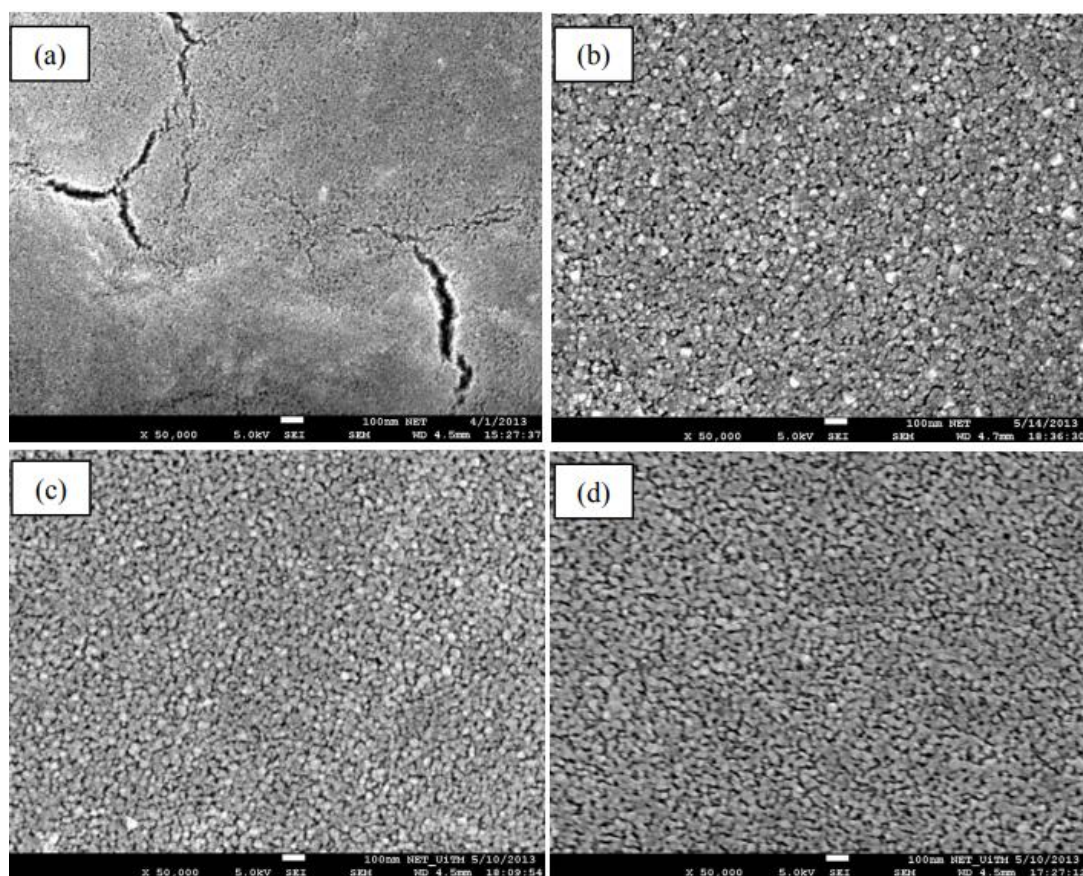
^۱Shafura

^۲ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

مونواتانول آمین به عنوان پایدارساز و ۲- متوکسی اتانول به عنوان حلال تهیه شده است. نسبت مولی مونواتانول آمین به استات روی ۱ به ۱ حفظ شده و غلظت استات روی ۰/۴ مولار بوده است. غلظت آلومینیوم نیترات به میزان ۱٪ ثابت نگه داشته شد. این محلول ها به مدت ۳ ساعت در دمای ۸۰ °C همزده شدند و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق برای تهیه محلول های همگن و شفاف استراحت داده شدند. سپس با روش سل ژل چرخشی بر روی زیرلایه های شیشه ای برای فرآیند انباشت چکانده شدند. سرعت چرخش دستگاه ۳۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۶۰ ثانیه تنظیم شده است. هر بار ۱۰ قطره محلول روی زیرلایه ریخته شد و پس از فرآیند انباشت، لایه ها در دمای ۱۰۰ °C به مدت ۱۰ دقیقه در هوای محیط خشک شدند تا حلال تبخیر شود. فرآیند لایه نشانی ۶ بار تکرار شد. در پایان لایه ها در دمای بین ۳۵۰ تا ۵۵۰ °C به مدت ۱ ساعت با استفاده از کوره در حضور هوا بازپخت شدند.

شکل ۱-۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای بررسی مورفولوژی سطحی لایه های اکسید روی خالص بازپخت شده در دمای ۳۵۰ °C و ۵۵۰ °C و لایه های AZO بازپخت شده در دمای ۵۰۰ °C و ۵۵۰ °C را نشان می دهد. در شکل ۱-۶ (a) و (b) به وضوح دیده می شود که ZnO بر روی زیرلایه ی شیشه ای در دمای بازپخت بالاتر (۵۵۰ °C) نسبت به دمای پایین تر (۳۵۰ °C) به صورت یکنواخت تر رشد داده شده و اندازه دانه ها نیز افزایش یافته که در محدوده ۲۸-۵۲nm است. شکل ۱-۶ (a) نیز برخی از ترک های قابل توجه در لایه نازک که نشان دهنده نقص ساختاری و کیفیت پایین لایه می باشد را نشان می دهد. بازپخت در دمای بالاتر این نقص ها را در نانوساختارهای ZnO کاهش داده زیرا اتم ها به سمت جایگاه مناسب خود در شبکه حرکت خواهند کرد و ممکن است سبب کاهش ناپایداری بین ذرات شود این مساله به وضوح در شکل ۱-۶ (b) ثابت شده است. با در نظر گرفتن کیفیت خوب لایه های نازک در دمای بازپخت بیشتر، آنها لایه های نازک اکسید روی آلاینش شده با Al را در دمای بالاتر بازپخت کردند. شکل ۱-۶ (c) و (d) تصویر لایه های نازک را با دمای بازپخت بالاتر به ترتیب ۵۰۰ °C و ۵۵۰ °C نشان می دهد. نتایج نشان می دهد که لایه نازک AZO تولید شده در دمای ۵۰۰ °C، ساختار متخلخل تری با اندازه دانه ریزتر (۱۶-۴۶nm) در مقایسه با لایه نازک

AZO تولید شده (۲۲-۵۳nm) که در دمای ۵۵۰ °C بازپخت شده است، دارد. مقایسه بین دو نمونه خالص و آلاینش شده که در دمای یکسان (۵۵۰ °C) بازپخت شده اند هم نشان داده است که اندازه دانه در نمونه آلاینش شده کوچکتر از نمونه خالص بوده است. نتایج حاکی از آن است که دمای ۵۵۰ °C، دمای بازپخت بهینه برای بدست آوردن لایه نازکی با کیفیت بالا و کوچکترین اندازه دانه در این کار بوده است.

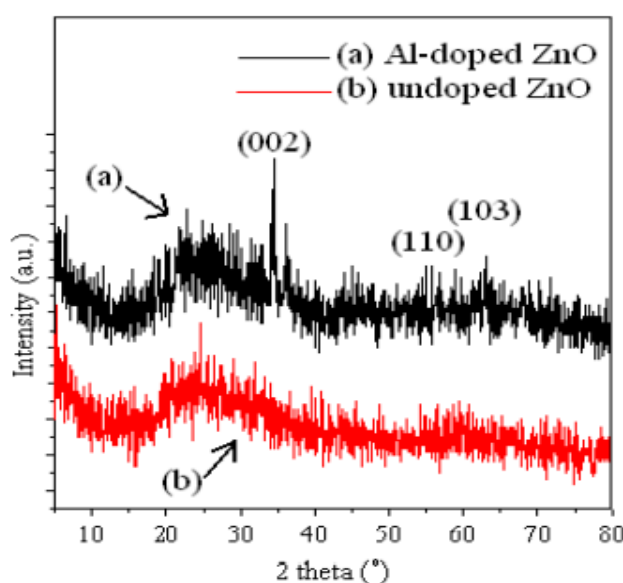


شکل ۶-۱: تصاویر FESEM از مورفولوژی سطحی لایه های نازک اکسید روی بازپخت شده در دماهای مختلف:

(a) ZnO بازپخت در دمای ۳۵۰ °C، (b) ZnO بازپخت در دمای ۵۰۰ °C، (c) AZO بازپخت شده در دمای ۵۰۰ °C و (d) AZO بازپخت در دمای ۵۵۰ °C [۱۷].

شکل ۷-۱ فازهای بلوری برای هر دو ساختار اکسید روی خالص و آلاینش شده با Al با غلظت ناخالصی ۱٪ را در زاویه براگ بین ۵ تا ۸۰ ° نشان می دهد. نتیجه نشان می دهد که قله پراش اکسید

روی خالص و آلایش شده با Al به جهتگیری در راستای (۰۰۲) ساختار شش ضلعی ششگوشی وابسته بودند. قله (۰۰۲) نشان می‌دهد که لایه های ZnO به روش سل ژل چرخشی ابتدا در امتداد محور C یا در جهت عمود بر زیرلایه شیشه‌ای رشد یافته اند. این نتایج همچنین نشان می‌دهد که شدت قله XRD لایه نازک اکسید روی آلایش شده با Al قوی‌تر از لایه نازک اکسید روی خالص می‌باشد و نشان می‌دهد که میزان بلورینگی لایه‌های نازک ZnO با افزودن ناخالصی افزایش می‌یابد که با نتایج FESEM همخوانی دارد.



شکل ۱-۷: الگوی XRD اکسید روی خالص و آلایش یافته با ناخالصی Al به میزان ۱٪ نسبت به ZnO [۱۷].

۳-۵-۱ بررسی اثر نوع حلال بر لایه های نازک اکسید روی به روش سل

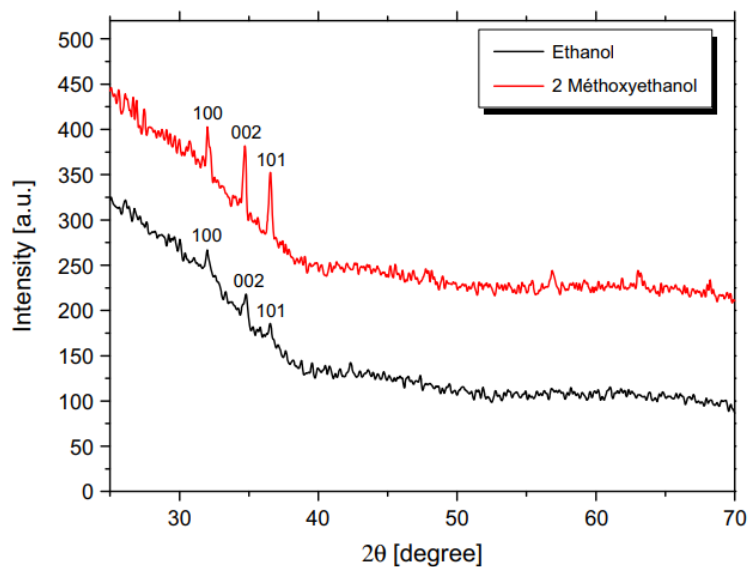
ژل

بوکائوس و همکارانش [۱۸]، لایه‌های نازک اکسید روی را با استفاده از دو حلال مختلف به روش سل-ژل تهیه کردند. استات روی دوآبه به عنوان پیش ماده، اتانول (با خلوص ۹۹/۵٪) یا ۲-متوکسی اتانول

به عنوان حلال و دی اتانول آمین^۱ (DEA) به عنوان تثبیت کننده برای آماده سازی محلول مورد استفاده قرار گرفتند. سل ها با حل شدن استات روی در اتانول یا ۲-متوکسی اتانول سنتز شدند و به دنبال آن دی اتانول آمین برای به دست آوردن محلول شفاف و پایدار تا زمان لایه نشانی به محلول افزوده شد. نسبت مولی دی اتانول آمین به استات روی ۱ به ۱ حفظ شده و غلظت استات روی ۰/۵ مولار بوده است. این محلول با استفاده از همزن مغناطیسی در دمای ۶۰ °C به مدت ۲ ساعت همزده شده است. برای تهیه محلول همگن و شفاف اکسید روی محلول بیش تر از ۲۴ ساعت در دمای اتاق استراحت داده شده است. لایه های نازک اکسید روی خالص بر روی زیرلایه شیشه ای تمیز به روش غوطه وری با سرعت ۴/۶ cm/min انباشت شدند. این زیرلایه ها در دستگاه فراصوتی ابتدا با اتانول سپس با استون و در نهایت با آب دوبار تقطیر تمیز شده اند. بین هر فرآیند لایه نشانی، زیرلایه ها به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۳۰۰ °C در هنگام استفاده از ۲ - متوکسی اتانول و در دمای ۱۰۰ °C با اتانول به عنوان حلال خشک شدند. این فرآیند هشت بار تکرار شد. در نهایت نمونه ها به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰۰ °C در حضور هوا بازپخت شدند.

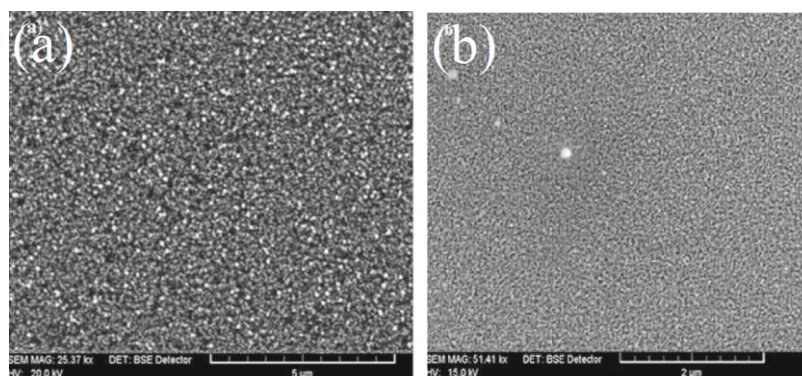
شکل ۱-۸ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه های ZnO تهیه شده با استفاده از دو حلال را نشان می دهد. این الگوها شامل سه قله پراش در راستاهای (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) هستند که به ساختار بس بلوری ZnO نسبت داده شده اند. نتایج نشان داده است که لایه های ZnO تهیه شده در دمای ۵۰۰ °C ساختار ششگوشی دارند. برای هر دو لایه جهتگیری ترجیحی (۰۰۲) مشاهده شده است. به طور کلی این جهتگیری در لایه های نازک ZnO صرف نظر از روش انباشت مشاهده می شود و گمان می رود ناشی از انرژی پایین این صفحات باشد. میانگین اندازه بلورک ها که با استفاده از فرمول شرر محاسبه شده است برای حلال اتانول و ۲-متوکسی اتانول به ترتیب برابر با ۲۵/۷ و ۳۲/۶ nm می باشد و مشاهده شده است که مقادیر بدست آمده در مورد لایه های ZnO تهیه شده با اتانول، کوچک تر هستند.

^۱Diethanolamine(DEA)



شکل ۸-۱: الگوی XRD لایه های نازک اکسید روی بازپخت شده در دمای 500°C به مدت ۲ ساعت [۱۸].

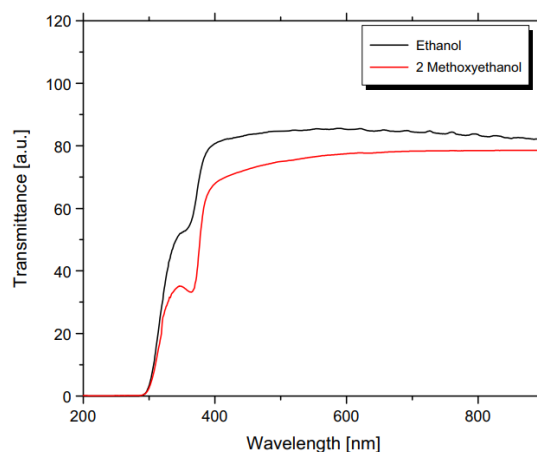
شکل ۹-۱ تصاویر SEM لایه های نازک ZnO تهیه شده از دو حلال مختلف را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود فیلم ها ساختاری پیوسته، صاف و متراکم بدون سوراخ های سوزنی دارند و اندازه ذرات آن با نوع حلال تغییر می کند. اندازه دانه ها در لایه های نازک تهیه شده با اتانول کوچکتر به نظر می رسد.



شکل ۹-۱: تصاویر SEM لایه های نازک اکسید روی تهیه شده با حلال: (a) ۲ - متوکسی اتانول، (b) اتانول [۱۸].

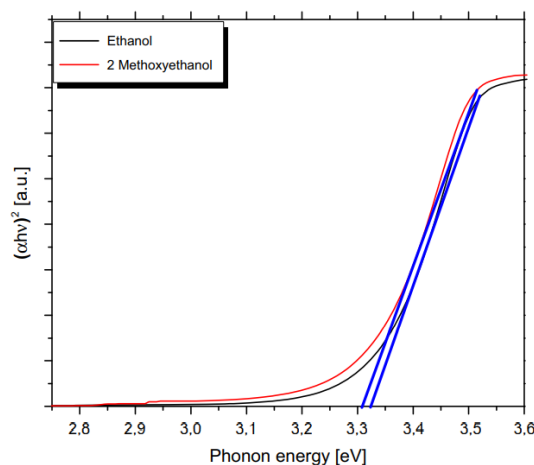
شکل ۱۰-۱ طیف عبور لایه ها از ۲۵۰ تا ۹۰۰ nm را نشان می دهد. هر دو لایه شفافیت نوری بالایی در ناحیه مرئی دارند، میانگین نور عبوری آنها بالای ۷۵٪ می باشد و دارای لبه های جذب قوی در

ناحیه طول موج بین ۳۴۰ و ۳۷۰ nm هستند. شفافیت لایه تهیه شده با اتانول اندکی بیش تر از لایه دیگر است. این اختلاف کوچک ممکن است ناشی از تفاوت در زبری سطح باشد. در واقع لایه تهیه شده با ۲- متوکسی اتانول سطح ناهمواری را از خود نشان می دهد که منجر به پراکندگی نور شده و در نتیجه عبور نور را کاهش داده است.



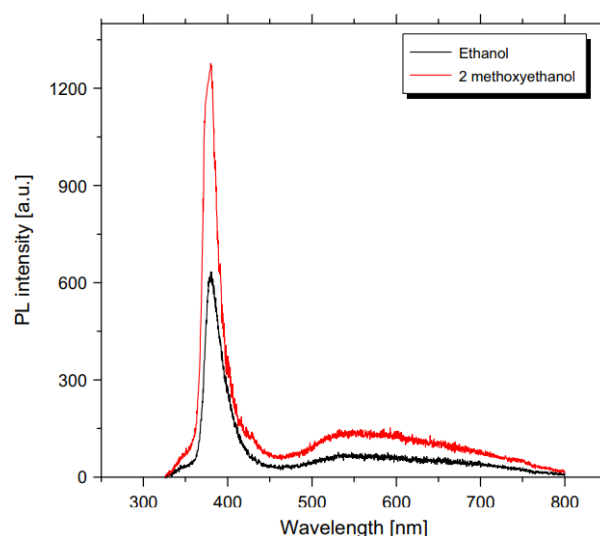
شکل ۱-۱۰: طیف عبور لایه های نازک اکسید روی تهیه شده با دو حلال مختلف [۱۸].

شکل ۱-۱۱ گاف نواری لایه های نازک اکسید روی تهیه شده با حلال های مختلف را نشان می دهد. با استفاده از ضریب جذب (α) ، مقدار گاف نواری (E_g) بر اساس رابطه تاک و رسم منحنی $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی فوتون های فرودی و برون یابی داده ها با محور افقی تعیین شده است.



شکل ۱-۱۱: $(\alpha h\nu)^2$ برحسب تابعی از انرژی فوتون $h\nu$ لایه های نازک اکسید روی تهیه شده با حلال های مختلف [۱۸].

شکل ۱-۱۲ طیف فوتولومینسانس (PL) نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد. طیف PL در هر دو نمونه دارای دو قله گسیلی است: یک گسیل قوی نزدیک به لبه باند نواری (NBE) در 380 nm ناشی از گذار اکسیتون های آزاد و یک قله پهن در حدود 530 nm منطبق با گسیل سبز که به عیوب مرز دانه و نقص های داخلی مانند تهی جاهای اکسیژن نسبت داده شده است.



شکل ۱-۱۲: طیف PL لایه های نازک ZnO بازپخت شده در دمای 500°C [۱۸].

۴-۵-۱ بررسی اثر نیتروژن بر خواص اپتیکی لایه های نازک اکسید

روی به روش سل ژل چرخشی

اکسوی^۲ و همکاران [۱۹] برای تهیه لایه های نازک اکسید روی خالص و آرایش یافته با نیتروژن از روش سل ژل چرخشی استفاده کردند. استات روی دو آبه^۳ به عنوان پیش ماده، ۲-متوکسی اتانول به

^۱Photoluminescence

^۲Aksoy

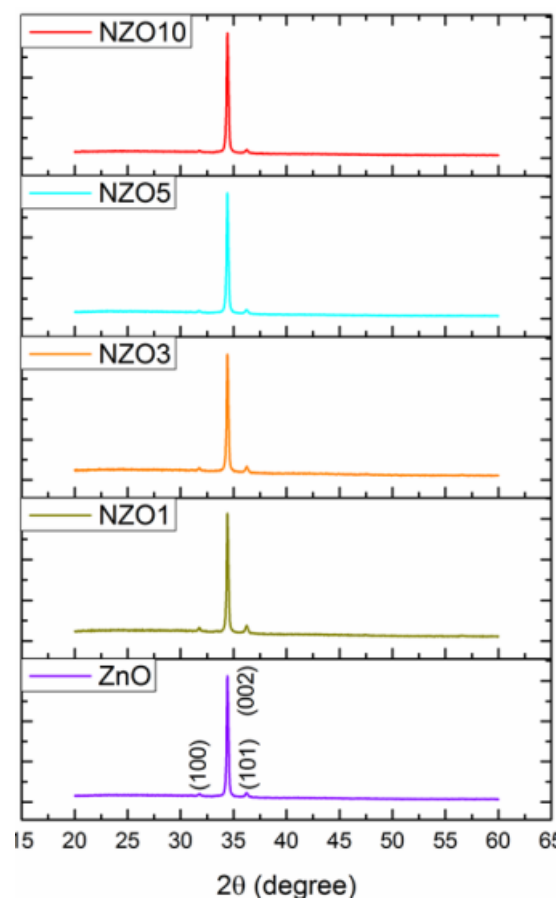
^۳ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

عنوان حلال و مونواتانول آمین^۱ (MEA) به عنوان تثبیت کننده برای آماده سازی محلول مورد استفاده قرار گرفتند. ناخالصی نیتروژن به صورت آمونیوم استات^۲ به محلول مورد نظر اضافه شده است. نسبت مولی آمونیوم استات به مونواتانول آمین ۱ به ۱ حفظ شده و غلظت استات روی و آمونیوم استات ۰/۳۵ مولار بوده است. ابتدا محلول استات روی و آمونیوم استات در دمای □ ۶۰ به مدت ۲ ساعت همزده شده تا محلول یکنواخت و شفاف بدست آید. سپس محلول های تهیه شده با نسبت حجمی متفاوت از ۱٪ تا ۱۰٪ مخلوط شدند. محلول های تهیه شده با نسبت های مختلف ۲۴ ساعت قبل از لایه نشانی در تاریکی نگهداری شدند. در نهایت، پس از ریختن محلول ها بر روی زیرلایه شیشه ای به صورت قطره ای لایه ها به مدت ۳۰ ثانیه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه به چرخش درآمدند. این فرآیند ۱۰ بار برای هر نمونه تکرار شد. خشک سازی در دمای □ ۳۰۰ به مدت ۱۰ دقیقه در کوره در هوای محیط برای تبخیر حلال انجام شد. دمای لایه نشانی □ ۵۵۰ به مدت ۱ ساعت در محیط هوا تنظیم شد.

شکل ۱-۱۳ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) همه لایه ها را نشان می دهد. همه الگوها نشان دهنده فاز شش گوشه و جهتگیری ترجیحی در راستای (۰۰۲) هستند. میانگین اندازه بلورک ها با استفاده از فرمول شرر و ثابت های شبکه با استفاده از روش تحلیلی برای ساختار شش گوشه محاسبه شده اند که با شماره کارت استاندارد (JCPDS-۳۶-۱۴۵۱) مطابقت دارد.

^۱Monoethanolamine(MEA)

^۲(CH₃CO₂NH₄) (NAC)



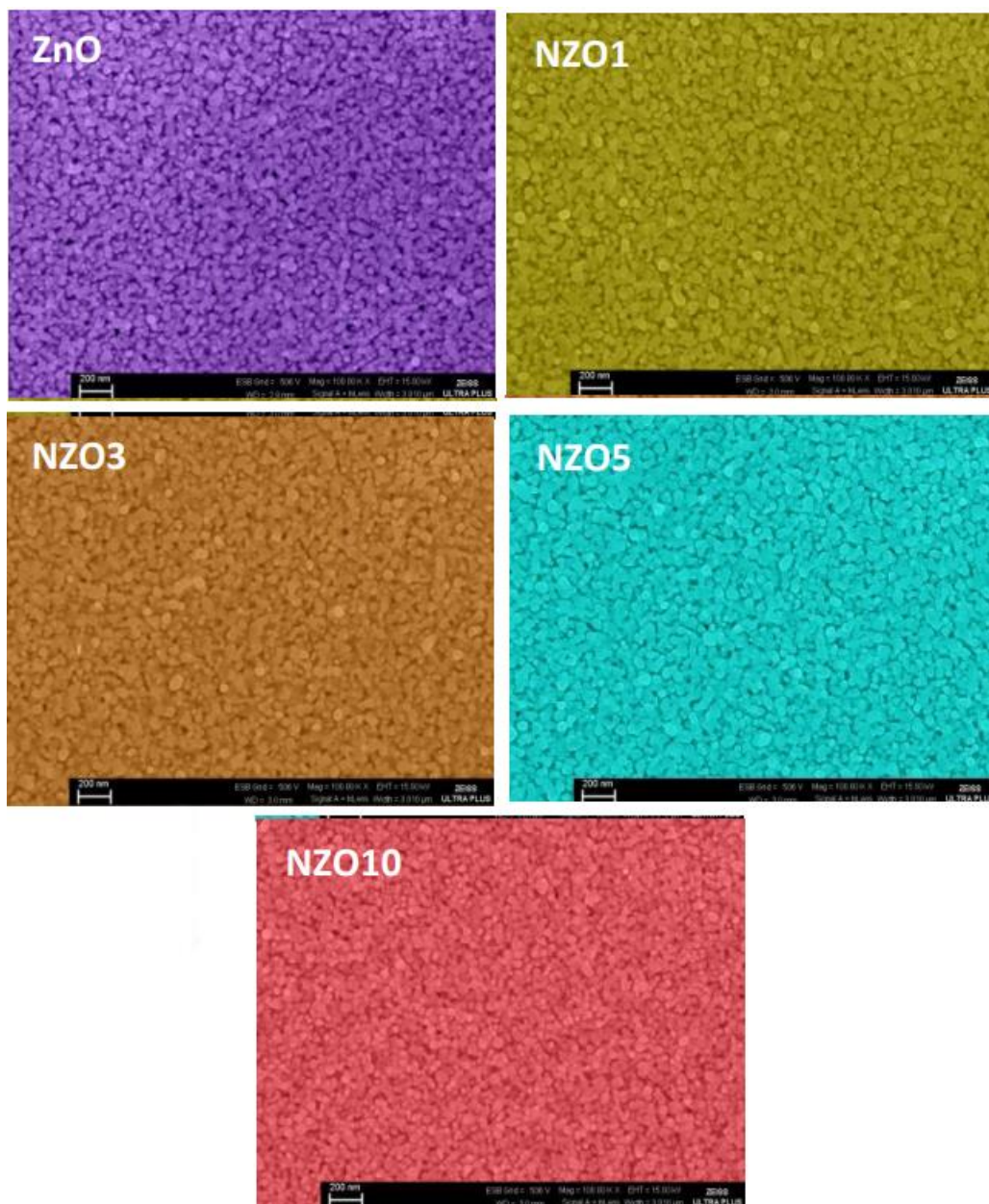
شکل ۱-۳: الگوی XRD لایه های نازک اکسید روی خالص و آرایش شده با N [۱۹].

مقادیر محاسبه شده در جدول ۱-۲ ارائه شده است. با اینکه اندازه بلورکها به وسیله ناخالصی N تحت تاثیر قرار نگرفته است، ثابت‌های های شبکه روند کاهشی را با افزایش ناخالصی نشان می دهند.

جدول ۱-۲: پارامترهای ساختاری و ثابت های شبکه لایه های نازک اکسید روی خالص و آلیش شده با N [۱۹].

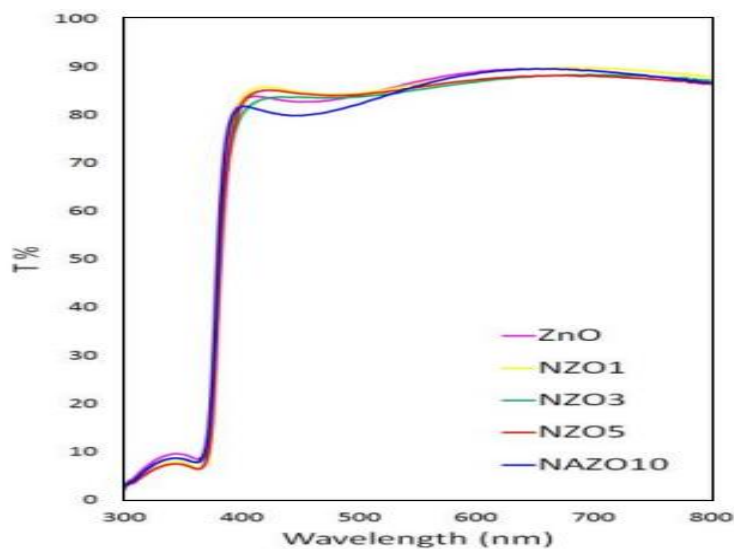
Film	(hkl)	2θ	FWHM	Grain size (nm)	a (Å)	c (Å)
ZnO	100	31.749	0.151	58	3.25176	5.21036
	002	34.397	0.150			
	101	36.219	0.232			
NZO1	100	31.736	0.197	58	3.25313	5.20786
	002	34.414	0.150			
	101	36.210	0.231			
NZO3	100	31.728	0.157	58	3.25392	5.20818
	002	34.411	0.151			
	101	36.207	0.233			
NZO5	100	31.754	0.082	56	3.25124	5.20960
	002	34.402	0.154			
	101	36.199	0.305			
NZO10	100	31.742	0.183	52	3.20764	5.20764
	002	34.415	0.169			
	101	36.205	0.231			

شکل ۱-۱۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لایه ها را نشان می دهد. تمام لایه ها دارای سطح یکنواخت و ساختار دانه ای هستند و اندازه دانه ها در حدود 50 nm تخمین زده شده است. این نتایج نشان می دهد که با افزایش میزان آلیش نیتروژن اندازه دانه ها کاهش یافته است.



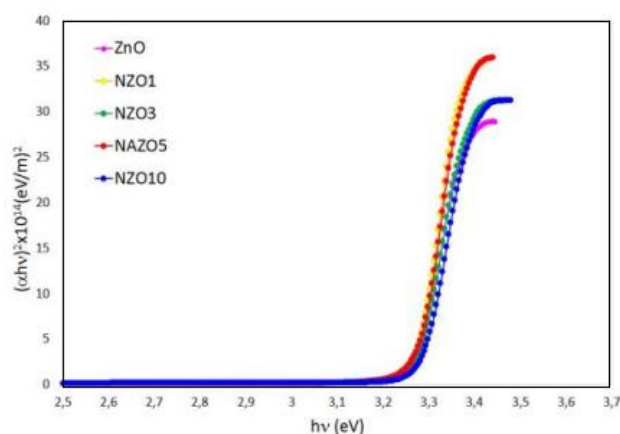
شکل ۱-۱۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لایه های نازک اکسید روی خالص و آلیش شده با N [۱۹].

شکل ۱-۱۵ طیف عبور نمونه ها با استفاده از طیف سنج دو باریکه ای (SIMADZU UV ۲۴۵۰) تهیه شده است را نشان می دهد. همه لایه ها شفافیت نوری بالایی دارند و میانگین نور عبوری آنها بالای ۸۵٪ می باشد.



شکل ۱-۱۵: طیف عبور لایه های نازک اکسید روی خالص و آلايش شده با N [۱۹].

شکل ۱-۱۶ گاف نواری نمونه ها را نشان می دهد که با استفاده از داده های مربوط به طیف جذب محاسبه شده اند. گاف نواری نمونه های ZnO، NZO1، NZO3، NZO5 و NAZO10 به ترتیب برابر ۳/۲۷، ۳/۲۷، ۳/۲۷، ۳/۲۷ و ۳/۲۸ eV است. گاف نواری لایه ها با افزایش N، تغییر چندانی نداشته اند.



شکل ۱-۱۶: $(\alpha h\nu)^2$ به صورت تابعی از انرژی فوتون ($h\nu$) لایه های نازک اکسید روی خالص و آلايش شده با N [۱۹].

۵-۵-۱ بررسی اثر دمای بازپخت بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های

نازک اکسید روی

سان جیو^۱ و همکاران [۲۰] به بررسی اثر دمای بازپخت بر ویژگی های ساختاری و اپتیکی لایه های نازک اکسید روی به روش سل ژل چرخشی پرداختند. استات روی دو آبه^۲ به عنوان پیش ماده، ۲- متوکسی اتانول^۳ به عنوان حلال و مونواتانول آمین^۴ (MEA) به عنوان تثبیت کننده برای آماده سازی محلول مورد استفاده قرار گرفتند. ابتدا استات روی دوآبه در ۲- متوکسی اتانول حل شده و سپس مونواتانول آمین در دمای اتاق به محلول اضافه شده است. نسبت مولی استات روی به مونواتانول آمین ۱ به ۱ حفظ شده و غلظت استات روی ۰/۳ مولار بوده است. محلول در دمای ۸۰ °C به مدت ۲ ساعت همزده شده و برای بدست آمدن محلول شفاف به محلول اجازه داده شده است که در دمای اتاق خنک شود. عملیات لایه نشانی روی زیر لایه شیشه ای که از قبل تمیز شده بود با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ ثانیه در دمای اتاق به روش سل ژل چرخشی صورت گرفته است. سپس خشک سازی اولیه لایه ها در دمای ۱۵۰ درجه به مدت ۱۰ دقیقه بر روی یک صفحه داغ برای تبخیر حلال انجام شده است. فرآیند لایه نشانی تا خشک سازی برای بدست آوردن ضخامت مناسب لایه چندین بار تکرار شده است و در پایان فیلم های چندلایه ای برای مطالعه تاثیر دمای بازپخت در دماهای ۲۰۰ تا ۴۰۰ °C به مدت یک ساعت در داخل کوره قرار گرفتند و بازپخت شدند. مورفولوژی لایه های نازک با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مورد مطالعه قرار گرفته است. میزان جذب و عبور نور از لایه های نازک نیز در محدوده ۳۰۰ تا ۹۰۰ nm گزارش شده است.

^۱ Sanjeev

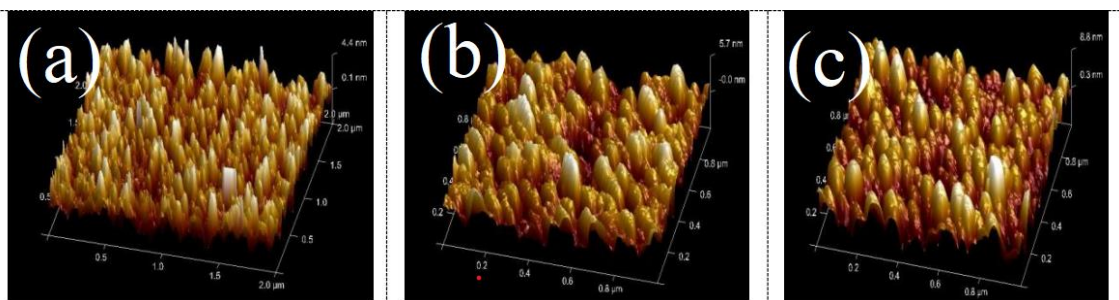
^۲ Zn(CH₃COO)₂·2H₂O

^۳ 2-Methoxyethanol

^۴ Monoethanolamine (MEA)

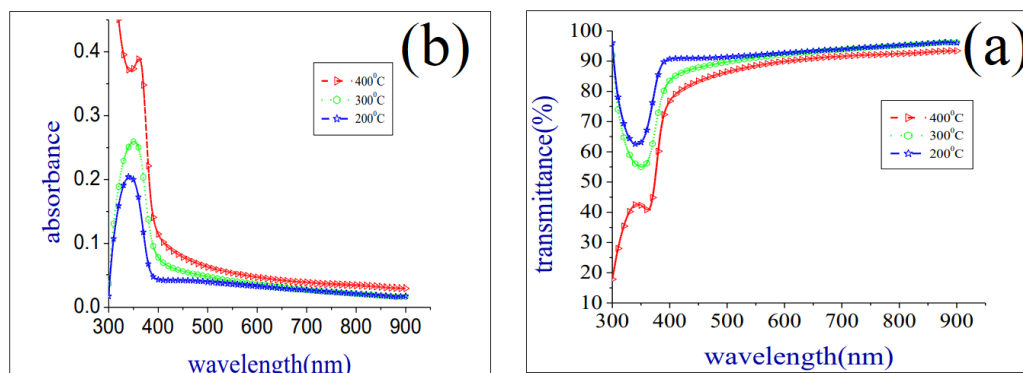
^۵ atomic force microscope (AFM)

شکل ۱-۱۷ تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی لایه های نازک اکسید روی که در دماهای ۲۵۰، ۳۵۰ و ۴۰۰^oC بازپخت شده اند را نشان می دهد. لایه نازک تهیه شده به روش سل ژل چرخشی یکنواخت است، این به وسیله تصاویر AFM که در دو قسمت مختلف از یک لایه گرفته شده بودند، مشاهده شد. با مقایسه تصاویر لایه های نازک بازپخت شده در دمای ۲۵۰، ۳۵۰ و ۴۰۰^oC مشاهده شد که زبری فیلم با افزایش دمای بازپخت افزایش می یابد و این امر ناشی از افزایش اندازه دانه ها در اثر افزایش دمای بازپخت است.



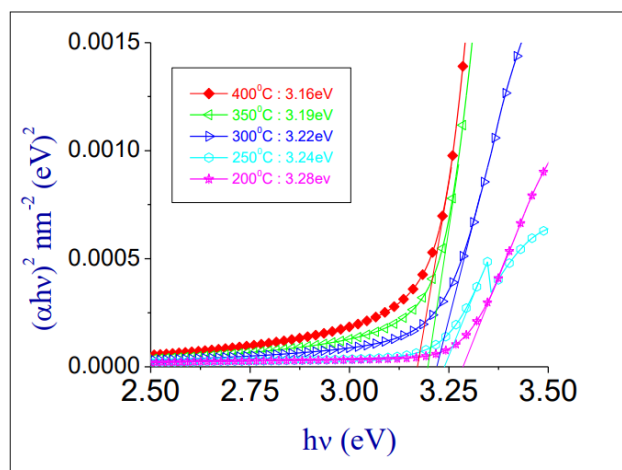
شکل ۱-۱۷: تصاویر AFM لایه های نازک اکسید روی رشد داده شده بر روی زیرلایه شیشه ای: (a) بازپخت در دمای ۲۵۰^oC، (b) بازپخت در دمای ۳۵۰^oC و (c) بازپخت در دمای ۴۰۰^oC [۲۰].

شکل ۱-۱۸ طیف های عبور و جذب لایه های نازک اکسید روی را در دماهای بازپخت مختلف نشان داده است. میزان جذب و عبور نور با استفاده از یک طیف سنج نوری تکفام در محدوده طول موج ۳۰۰ تا ۹۰۰ nm گزارش شده است. همانطور که در شکل ۱-۲۰b مشاهده می شود با افزایش دمای بازپخت میزان جذب انرژی فوتون ها توسط لایه های نازک اکسید روی افزایش یافته است و در شکل ۱-۲۰a میزان عبور نور با افزایش طول موج افزایش و با افزایش دمای بازپخت کاهش می یابد. به طور کلی میزان عبور لایه ها در ناحیه مرئی بیش از ۸۰٪ است .



شکل ۱-۱۸: طیف های (a) عبور، (b) جذب اپتیکی لایه های نازک اکسید روی باز پخت شده در دماهای مختلف [۲۰].

شکل ۱-۱۹ گاف نواری لایه های نازک اکسید روی را در دماهای بازپخت مختلف نشان داده است. با استفاده از ضریب جذب (α) مقدارگاف نواری (E_g) براساس معادله تاک و رسم منحنی $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی فوتون های فرودی و برون یابی داده ها با محور افقی تعیین شده است (شکل ۴-۵ (الف)). بزرگی گاف نواری محاسبه شده تقریباً با گاف نواری ZnO حجمی (۳,۳۷eV) همخوانی دارد. افزایش دمای بازپخت از ۲۰۰ تا ۴۰۰°C سبب کاهش گاف نواری لایه ها از ۳,۲۸ به ۳,۱۶ eV شده است.



شکل ۱-۱۹: $(\alpha h\nu)^2$ برحسب تابعی از انرژی فوتون $h\nu$ لایه های نازک اکسید روی باز پخت شده در دماهای مختلف [۲۰].

فصل دوم

معرفی روش های مشخصه یابی لایه های نازک

اکسید روی ستر شده

۱-۲ مقدمه

در سال‌های اخیر مواد نانوفاز و نانوساختار به دلیل کاربردهای بسیاری که در حوزه الکترونیک، اپتیک، کاتالیست، انرژی و ... دارند مورد توجه پژوهشگران و فناوران قرار گرفته‌اند. اندازه، ساختار و برهمکنش‌های بین اتمی و مولکولی نقش اصلی را در تعیین خواص و ویژگی‌های این مواد ایفا می‌کنند و از این‌رو مشخصه‌یابی و تعیین ویژگی‌های این ساختارها ضروری است. این مشخصات شامل تعیین اندازه ذرات، توزیع اندازه، شکل، ترکیب شیمیایی، فاز بلوری، بافت، خواص فیزیکی و شیمیایی نانومواد می‌شود. برای تعیین هر یک از این خصوصیات نیاز به ابزارها و روش‌های مختلفی است که اطلاعات دقیقی را به ما ارائه دهند. روش‌هایی از قبیل: میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی اپتیکی (UV-VIS)، اثرهال و طیف سنجی فوتولومینسانس استفاده می‌شود که در ادامه به توضیح و تفسیر هر کدام می‌پردازیم.

۲-۲ مشخصه‌یابی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM)

میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی یکی از دستگاه‌های متداول در حوزه‌های مختلف از جمله نانو فناوری است. اساس کار این دستگاه تونل زنی با اعمال میدان بسیار قوی می‌باشد. با افزایش شدت میدان امکان شار الکترونی بیش‌تر شده و سد پتانسیل کاهش می‌یابد و در نتیجه احتمال تونل زنی افزایش خواهد یافت. از جمله محدودیت‌های این دستگاه قدرت تفکیک و بزرگ‌نمایی پایین تصاویر است که سبب نامناسب بودن این میکروسکوپ برای ساختارهای بسیار ریز می‌شود. قبل از تصویربرداری، نمونه مورد نظر نیازمند آماده‌سازی است که این فرآیند بسته به اندازه، جنس نمونه، کیفیت و امثال آن‌ها متغیر خواهد بود. برای تصویربرداری از سطح نمونه‌ها بهتر است که نمونه‌ها رسانا باشد، برای بررسی سطوح عایق باید سطح با لایه نازکی از ماده رسانا پوشانده شود و این امر علاوه بر

زمانبر بودن باعث تغییر مورفولوژی می شود و تفکیک پذیری را به چندین نانومتر کاهش می دهد. علاوه بر این نمونه ها بایستی عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب باشند. تصاویر حاصل می تواند قسمت های بیرونی سطوح را با بزرگنمایی ۱۰ تا ۱۰۰۰۰۰ برابر و با قدرت تفکیک در حد ۳ تا ۱۰۰ nm نشان دهد. تصویری از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی و طرح شماتیکی از اجزای اصلی آن در شکل ۱-۲ نشان داده شده است.



شکل ۱-۲ (a) تصویری از میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (مدل Sigma 300- HV) بکار گرفته شده در دانشگاه صنعتی شاهرود، (b) طرح شماتیکی از اجزای داخلی مسیر عبور باریکه تا سطح نمونه.

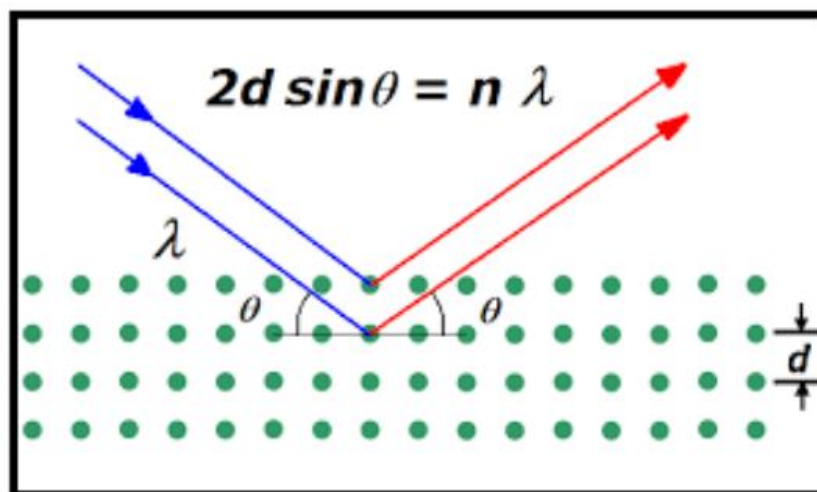
۲-۳ مشخصه یابی ساختاری با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)

پراش پرتو ایکس (XRD) روش قدیمی و بسیار کاربردی است که نخستین بار توسط ویلیام هنری براگ و پسرش ویلیام لورنتس مورد استفاده قرار گرفت. پراش علاوه بر تعیین ساختارهای بلوری در محاسبه اندازه دانه های بلوری، اندازه گیری تنش، مطالعه فازها و تعیین جهتگیری های بلوری نیز به کار گرفته می شود. طول موج پرتو ایکس به کار گرفته شده در مشخصه یابی کوتاه و در حدود ۰/۵ تا ۲/۵ Å است که تقریباً با فواصل اتم ها در شبکه بلوری ماده برابر بوده و همین امر سبب پراش پرتو ایکس توسط شبکه بلوری خواهد شد. در پراش پرتو ایکس به ازای طول موج های مشخص تابشی،

شدت پرتو ایکس بازتابیده از بلور در زوایای خاصی بیشترین مقدار را خواهد داشت که به قله های براگ موسوم اند. زاویه هر قله به فاصله بین صفحه و شدت قله مربوط به آرایش اتم ها در صفحات بستگی دارد. هر دسته از صفحات بلوری با شاخص های میلر (hkl) معرفی می شوند. با استفاده از پراش پرتو ایکس، الکترون ها و نوترون ها و برخورد آن ها با ماده می توان ابعاد بلوری را محاسبه کرد. شکل ۲-۲ طرح شماتیکی از چگونگی فرود و بازتاب پرتو ایکس از صفحات بلوری را نشان می دهد. قانون براگ (۱-۲) گویای این مطلب است که تقویت پرتو بازتابش شده از دو سطح مختلف بلوری زمانی حاصل می شود که اختلاف دو مسیر برای دو تابش نورانی مضرب کاملی از طول موج باشد.

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

که در آن θ زاویه بین پرتو فرودی با صفحات براگ، d فاصله بین صفحات براگ، n مرتبه پراش که عددی صحیح می باشد و λ طول موج پرتو فرودی می باشد.



شکل ۲-۲ طرح شماتیکی از چگونگی فرود و بازتاب پرتو ایکس از صفحات بلوری بر اساس مدل براگ.

دستگاه XRD مورد استفاده در این پایان نامه مدل - BRUKER D8 ADVANCE با طول موج $\lambda = 0.15405$ Å

و گستره زاویه ای $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ است.



شکل ۳-۲ تصویر دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) واقع در دانشگاه دامغان.

برای محاسبه کمیت های ساختاری وابسته به الگوی پراش پرتو ایکس از روابط زیر استفاده شده است:

الف) میانگین ابعاد بلورکها (D): میانگین ابعاد بلورکها با استفاده از فرمول دبای شرر محاسبه می شود. فرمول شرر اندازه بلوری را برحسب پهنای قله پراش پرتو ایکس در نصف ارتفاع و سایر شرایط پراش می دهد.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2-2)$$

که در آن λ طول موج پرتو ایکس و β بزرگی پهنای در نصف بیشینه ارتفاع (FWHM) می باشد [۲۱].
ب) چگالی در رفتگی (δ): طول خطوط در رفتگی بر واحد سطح بلور می باشد که از رابطه (۲-۳) محاسبه می شود.

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (2-3)$$

که در آن D ابعاد بلورک ها است.

ج) کرنش (ϵ) که از بزرگی پهنای در نصف بیشینه ارتفاع وابسته به طیف (XRD) نمونه ها بدست می

آید و با رابطه ی (۲-۴) محاسبه می شود.

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (2-4)$$

د) با استفاده از معادله (۲-۵) ثابت های شبکه بلوری برای ساختار شش گوشه محاسبه می شوند.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2-5)$$

که در آن h و k و l شاخص های میلر، d فاصله صفحات بلوری و a و c ثابت های شبکه می باشند.

و) حجم سلول واحد برای ساختار شش گوشه بوده که از معادله (۲-۶) بدست می آید.

$$V = 0.866 a^2 c \quad (2-6)$$

ه) با استفاده از معادله (۲-۷) طول پیوند (Zn - O) بدست می آید.

$$L = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{2} - z \right)^2 c^2} \quad (2-7)$$

که در آن L طول پیوند، a و c ثابت های شبکه و Z برابر با: $Z = \frac{a^2}{3c^2} + \frac{1}{4}$ می باشد [۲۲].

ی) روش ویلیامسون و هال به منظور تعیین اندازه دانه و کرنش های درون شبکه ای. یکی از ایرادهای روش شرر این است که پهن شدگی قله ها را تنها به اندازه دانه ها مربوط می کند درحالی که مطالعات نشان می داد پهنای قله علاوه بر اندازه دانه به کرنش های شبکه ای هم مربوط می شود. ویلیامسون و هال اندازه دانه و کرنش های درون شبکه ای را عامل پهن شدگی قله های حاصل از پراش پرتو ایکس معرفی کردند. بر اساس نظریه ارائه شده توسط آن ها عرض قله در نصف شدت بیشینه تابعی از اندازه ذرات (β_D) و همچنین کرنش های درون شبکه ای (β_S) است [۲۳].

رابطه (۲-۸) فرمول ویلیامسون هال را نشان می دهد.

$$\beta \cos \theta = \frac{\kappa \lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (2-8)$$

که در آن λ طول موج پرتو ایکس، β بزرگی پهنای در نصف بیشینه ارتفاع، D اندازه بلورک و ε کرنش

بلوری است. با رسم منحنی $\beta \cos \theta$ برحسب $4 \sin \theta$ به ازای هر قله نقطه ای در نمودار داریم به طوریکه شیب خط بدست آمده از برازش نقاط کرنش بلوری و عرض از مبدا (y_0) یعنی نقطه ای که خط مورد نظر محور $\beta \cos \theta$ را قطع کند ($4 \sin \theta \approx 0$) اندازه بلورک را طبق رابطه (۲-۹) به ما خواهد داد.

$$D = \frac{K\lambda}{y_0} \quad (2-9)$$

۲-۴ طیف سنجی اپتیکی در ناحیه فرابنفش - مرئی (UV-VIS)

طیف سنجی UV-VIS یکی از پرکاربردترین روش های آنالیزی است. این دستگاه مستقیماً برای اندازه گیری شدت نور در طول موج های مختلف استفاده می شود و می تواند درصد نور عبور یافته، جذب شده و یا بازتاب شده را به صورت تابعی از طول موج اندازه گیری نماید. در این دستگاه نور توسط یک منبع نور تولید شده و پس از گذشتن از میان نمونه مورد نظر، نور به صورت طیفی منتشر می شود سپس به وسیله حسگرها آشکارسازی می شود و خروجی همیشه نموداری از شدت نور برحسب طول موج است. به کمک این داده ها می توان پارامترهای اپتیکی نمونه از قبیل گاف نواری را محاسبه کرد. شکل ۲-۴ تصویری از دستگاه UV-VIS مورد استفاده ما واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می دهد که این دستگاه بازه طول موجی از ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ nm را پوشش می دهد.



شکل ۲-۴: دستگاه طیف سنجی اپتیکی مورد استفاده در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود.

۲-۴-۱ تعیین گاف نواری با استفاده از طیف جذب

به بازه ی انرژی بین بالاترین تراز انرژی در نوار ظرفیت و پایین ترین تراز انرژی در نوار رسانش گاف نواری گفته می شود که بسیاری از خواص فیزیکی مواد نیمرسانا به بزرگی و نوع آن بستگی دارد. چنانچه انرژی فوتون فرودی که به ماده نیمرسانا فرود می آید بزرگتر یا مساوی انرژی گاف نواری آن باشد الکترون ها انرژی لازم برای گذار از نوار ظرفیت به نوار رسانش را بدست آورده و به تراز بالاتر رفته و در نتیجه جذب اتفاق می افتد اما چنانچه انرژی فوتون فرودی از گاف نواری ماده کمتر باشد، از ماده عبور کرده و جذب رخ نمی دهد. برای محاسبه بزرگی و نوع گاف نواری می توان از رابطه تاک (۲-۸) استفاده کرد.

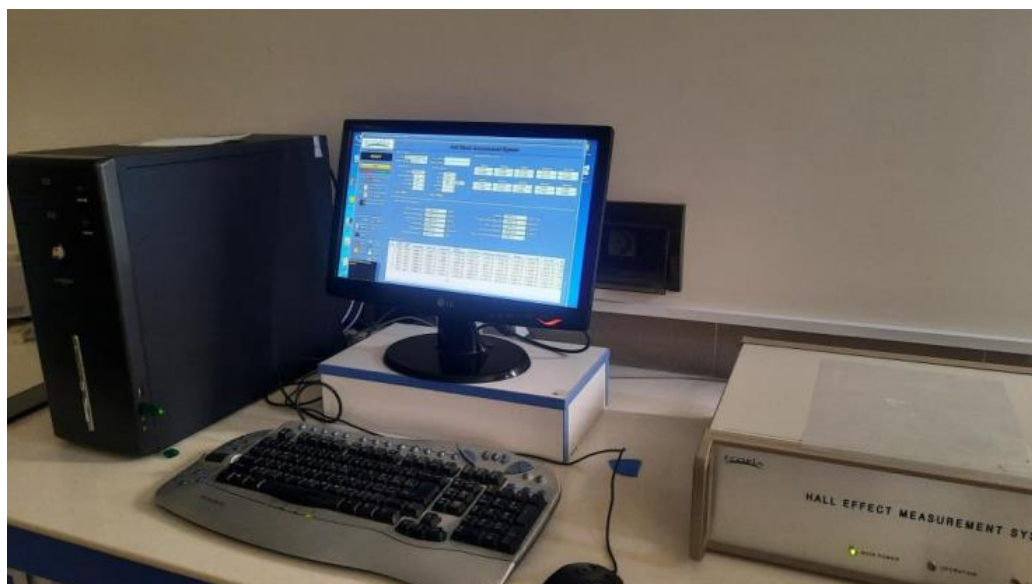
$$(ahv)^n = A (hv - E_g) \quad (2-10)$$

در این رابطه α ضریب جذب، ν فرکانس فوتون فرودی، A عددی ثابت و E_g گاف نواری می باشد [۲۴]. در مواد نیمرسانا با گاف نواری مستقیم $n=2$ و در مواد با گاف نواری غیر مستقیم $n=5/0$ است. با رسم منحنی $(\alpha hv)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها و برون یابی قسمت خطی نمودار با محور افقی

به ازای $\alpha = 0$ می توان بزرگی گاف نواری را تعیین کرد.

۵-۲ مشخصه یابی الکتریکی (اثر هال)

اثر هال پدیده ای است که نوع حامل های بار و تراکم حامل های اکثریت در مواد را تعیین می کند. در واقع با قرار دادن یک نیم رسانا حامل جریان در میدان مغناطیسی، در دو سر نیم رسانا یک ولتاژ عرضی ایجاد می گردد. این پدیده توسط ادوین هربرت هال در سال ۱۸۷۹ یعنی ۱۸ سال قبل از کشف الکترون مشاهده شد. در این پایان نامه مقاومت سطحی نمونه ها تحت دما به وسیله دستگاه اثر هال بر اساس پیکربندی و اندرپا^۲ اندازه گیری شده است، که روشی مناسب و آسان برای تعیین مقاومت سطحی در بسیاری از نیم رساناها می باشد [۲۵]. در این روش برای لایه هایی با ضخامت کم، چهار اتصال اهمی بسیار کوچک در چهار گوشه ایجاد کرده و با استفاده از چسب رسانا بین نمونه و پروب دستگاه اتصال اهمی به وجود آمده و مدار بسته می شود. برای اندازه گیری، از دو اتصال مجاور باید جریان عبور داده شود و از دو اتصال مجاور دیگر ولتاژ اندازه گیری شود. شکل ۲-۵ تصویری از دستگاه اثر هال واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می دهد.



شکل ۲-۵ تصویر دستگاه اثر هال واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

^۱Hall effect

^۲Van der pauw

۶-۲ مشخصه یابی فوتولومینسانس (PL)

یکی از شناخته شده ترین روش های لومینسانس، فوتولومینسانس است که در آن برانگیختگی یا تحریک ماده به وسیله فوتون های فرودی صورت می پذیرد. در این فرآیند الکترون های برانگیخته به ترازهایی با انرژی بالاتر رفته و سپس در برگشت الکترون ها به ترازهایی با انرژی کمتر، از طریق انتشار فوتون، انرژی جذب شده آزاد می شود. برای ایجاد این تحریک در نمونه، ابتدا پرتوی با انرژی بیشتری در مقایسه با انرژی گاف نواری ($h\nu > E_g$) به نمونه تابیده می شود. در این صورت نمونه برانگیخته شده و شروع به گسیل نور می کند. نور گسیل شده توسط نمونه به وسیله یک طیف سنج تفکیک می شود تا شدت طول موج های گسیل شده توسط نمونه بدست آید. از جمله کاربردهای این روش بررسی ساختار ترازهای الکترونی در مواد، بررسی خواص نثری داروها و تعیین غلظت می باشد. دستگاه PL مورد استفاده در این پایان نامه مدل - Spectro 96 ساخت کشور انگلستان با لامپ گزنون و در محدوده طول موجی ۲۰۰ تا ۹۰۰ nm می باشد و از جمله کاربردهای آن تعیین ترازهای ناخالصی و نقایص بلوری است.



شکل ۶-۲ تصویر دستگاه فوتولومینسانس (PL) واقع در دانشگاه گلستان.

فصل سوم

جزئیات مراحل آزمایشگاهی

۳-۱ مقدمه

برای تولید نانوساختارها از روش های "بالا به پایین" یا "پایین به بالا" استفاده می شود. در روش بالا به پایین برای تولید محصول، یک ماده توده ای را شکل دهی و اصلاح می کنند. درحقیقت در این روش، یک ماده بزرگ را، با کاهش ابعاد و شکل دهی آن، به یک محصول با ابعاد نانو می رسانیم. روش بالا به پایین مستلزم کاهش اندازه به کمترین میزان ممکن تا مقیاس نانومتری است مانند بریدن، آسیاب کردن، تراشیدن و ذوب کردن که همگی روش ذکر شده را بیان می کنند [۲۶]. روش پایین به بالا از پیش ماده ها (اتم ها و مولکول های تشکیل دهنده ساختار) شروع کرده و به ساختار مورد نظرمی رسد. روش های ساخت بالا به پایین مقیاس پذیرتر، کم هزینه تر و با قابلیت تولید صنعتی هستند در حالی که روش های ساخت پایین به بالا قابلیت کنترل بالاتری دارند. در این پژوهش ما از روش لایه نشانی چرخشی که در گروه روش های از پایین به بالا است، به دلایلی از قبیل کم هزینه بودن و سادگی استفاده کرده ایم که در ادامه به شرح توضیحات آن می پردازیم.

۳-۲ معرفی روش لایه نشانی چرخشی

فرآیند سل ژل روشی نوین برای انباشت لایه های نازک به ویژه لایه های نازک اکسید فلزی می باشد. به طور کلی تهیه لایه نازک به روش سل ژل شامل دو مرحله اصلی می باشد: مرحله اول تهیه سل و مرحله دوم تشکیل لایه مورد نظر است که معمولاً به چندین روش از جمله سل ژل چرخشی انجام می شود. روش سل ژل چرخشی برای تهیه لایه های نازک یکنواخت بر روی زیرلایه صاف استفاده می شود. در این روش به کمک یک سرنگ از محلول انباشت تهیه شده روی مرکز سطح زیرلایه چکانده شده، سپس زیرلایه با سرعت مشخصی (برحسب دور بر دقیقه) که قبل از شروع لایه نشانی تنظیم شده است شروع به چرخش می کند و از طریق نیروی گریز از مرکز، مایع بر روی سطح زیرلایه پخش

^۱top-down

^۲bottom-up

شده و باقیمانده محلول از سطح جدا می شود. ضخامت نهایی لایه نازک و خواص دیگر آن به ماهیت سل (ویسکوزیته، سرعت خشک کردن، درصد مواد جامد، کشش سطحی و غیره) و سایر پارامترهایی که برای فرآیند اسپین انتخاب شده‌اند از جمله سرعت چرخش، زمان چرخش، غلظت محلول و حجم محلول مورد استفاده بستگی دارد. از آنجاییکه می‌توان با استفاده از روش سل ژل چرخشی لایه‌هایی با ضخامت کم تهیه نمود، این روش اغلب در ساخت لایه‌های شفاف به کار گرفته می‌شود. یکی از مهم‌ترین عوامل روش اسپین تکرارپذیری است. تغییرات اندک در پارامترهایی که فرآیند اسپین به آن‌ها وابسته است می‌تواند منجر به تغییرات چشمگیری در لایه نازک پوشش داده شده شود [۲۷]. از جمله مزایای این روش می‌توان به انباشت لایه‌هایی با ضخامت کم روی سطح زیرلایه، کنترل آسان و جابه‌جایی مواد شیمیایی و زیرلایه، ساخت لایه‌های نازک با سرعت بالا و عدم نیاز به تجهیزات پیچیده و کم هزینه بودن آن اشاره کرد. شکل ۱-۳ تصویری از دستگاه لایه نشانی چرخشی که در دانشگاه صنعتی شاهرود برای لایه نشانی از آن استفاده گردیده است را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۳: تصویر دستگاه لایه نشانی چرخشی در دانشگاه صنعتی شاهرود که برای لایه نشانی استفاده شد.

۳-۳ مراحل آزمایشگاهی تهیه لایه های نازک اکسید روی (Zno)

۳-۳-۱ آماده سازی زیرلایه

برای تهیه لایه های نازک اکسید روی در این پژوهش از زیرلایه شیشه استفاده کردیم. ضخامت زیرلایه شیشه ای ۱mm و ابعاد $25 \times 25 \text{ mm}^2$ می باشد. در این فرآیند سطح زیرلایه باید عاری از هرگونه آلودگی باشد. برای تمیزکردن زیرلایه شیشه ای باید مراحل زیر انجام شود.

۳-۳-۲ مراحل شستشوی زیرلایه در دستگاه فراصوتی

۱. ابتدا زیرلایه با آب و صابون به مدت ۱ min شستشو داده شد.
۲. زیرلایه با اتانول و آب دوبار تقطیر شستشو داده شد.
۳. زیر لایه به مدت ۲۰ min با اتانول و آب دوبار تقطیر در دمای 40°C در دستگاه فراصوتی شستشو داده شد.
۴. بعد از شستشو با دستگاه فراصوتی (شکل ۳-۲) زیرلایه با آب دوبار تقطیر شستشو داده شد.
۵. خشک سازی زیرلایه با استفاده از پمپ هوا صورت گرفت.



شکل ۳-۲: تصویر دستگاه فراصوتی در دانشگاه صنعتی شاهرود که برای شستشوی زیرلایه ها استفاده شد.

۳-۳-۳ روش سنتز لایه های نازک اکسید روی

برای انجام آزمایش ابتدا با استفاده از پودر سفید رنگ استات روی دو آبسه $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ و حلال مورد نظر محلول ۰/۷۶ مولار استات روی تهیه و به مدت ۱۰ دقیقه همزده شد. سپس مونواتانول آمین ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$) به عنوان پایدار ساز به محلول اضافه گردیده است. نسبت مولی اتانول آمین به استات روی ۱ به ۱ اختیار شد. محلول ها به مدت ۱ ساعت در دمای $60-70^\circ\text{C}$ همزده شدند و سپس در دمای اتاق برای تهیه محلول همگن و شفاف به مدت ۲۴ ساعت استراحت داده شد. شکل ۳-۳ محلول ۰/۷۶ مولار استات روی بعد از افزودن پایدارساز را نشان می دهد.



شکل ۳-۳ محلول ۰/۷۶ مولار استات روی بعد از افزودن پایدارساز.

در این مرحله زیرلایه شستشو داده شده را روی دستگاه قرار داده و سرعت چرخش دستگاه ۳۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ ثانیه تنظیم گردید. هر بار محلول با استفاده از میکروپیپت روی زیرلایه ریخته شده و پس از فرآیند انباشت، لایه ها در دمای $30 \pm$ به مدت ۱۰ دقیقه در کوره خشک شدند تا حلال تبخیر شود و سپس به مدت ۱۰ دقیقه در محیط هوا خنک سازی صورت گرفت. شکل ۳-۴ تصویر کوره موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می دهد که جهت خشک سازی لایه ها مورد استفاده قرار گرفته است.



شکل ۳-۴: تصویر کوره جعبه ای موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود که جهت خشک سازی لایه ها مورد استفاده قرار گرفته است.

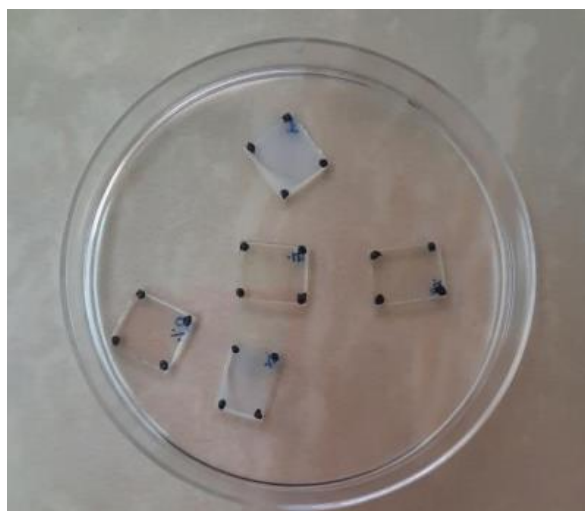
به منظور تهیه لایه هایی با ضخامت های متفاوت فرآیند لایه نشانی چندین بار تکرار شد. در پایان لایه ها به مدت ۱ ساعت با استفاده از کوره در حضور هوا بازپخت شده اند. شکل ۳-۵ کوره تیوپی موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می دهد که جهت بازپخت لایه ها مورد استفاده قرار گرفته است.



شکل ۳-۵: تصویر کوره تیوپی موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۳-۴ آماده سازی لایه ها برای آزمایش اثر هال

برای گرفتن آزمایش اثر هال از نمونه ها باید چهار اتصال اهمی بسیار کوچک در چهار رأس ایجاد شود که این اتصال با استفاده از چسب رسانا بین نمونه و پروب دستگاه به وجود آمده است. شکل ۳-۶ نمونه های آماده شده جهت آزمایش اثر هال را نشان می دهد.



شکل ۳-۶ نمونه های آماده شده جهت آزمایش اثر هال را نشان می دهد.

۳-۵ شرایط نمونه های سنتز شده

اهداف و شرایط نمونه های سنتز شده در این تحقیق (فصل ۴) به شرح ذیل می باشد:

در بخش ۴-۱ به بررسی تاثیر ضخامت بر لایه های نازک اکسید روی خالص که با حلال اتانول تهیه شده اند خواهیم پرداخت که در آن تعداد دفعات لایه نشانی ۱، ۳، ۵، ۶ و ۸ بار بوده و دمای بازپخت نمونه ها 500°C است.

در بخش ۲-۴ به بررسی تاثیر آلايش اتم های Al (به ترتيب با درصد های وزنی ۲، ۴، ۶ و ۸ نسبت به استات روی) بر لایه های نازک اکسید روی که با حلال اتانول تهیه شده اند خواهیم پرداخت که در آن تعداد دفعات لایه نشانی ۵ بار و دمای بازپخت نمونه ها $\square$ ۵۰۰ می باشد.

در بخش ۳-۴ به بررسی تاثیر دمای بازپخت بر لایه های نازک اکسیدروی خالص که با حلال ۲- متوکسی اتانول تهیه شده اند خواهیم پرداخت که در آن تعداد دفعات لایه نشانی ۱۵ بار و دمای بازپخت نمونه ها به ترتيب ۴۰۰ و $\square$ ۵۰۰ هستند.

در بخش ۴-۴ به بررسی تاثیر ضخامت بر لایه های نازک اکسیدروی خالص که با حلال ۲- متوکسی اتانول تهیه شده اند خواهیم پرداخت که در آن تعداد دفعات لایه نشانی ۱۵ بار و دمای بازپخت نمونه ها $\square$ ۵۰۰ می باشد.

در بخش ۵-۴ به بررسی تاثیر آلايش اتم های Al (به ترتيب با درصد های وزنی ۲، ۴ و ۶ نسبت به استات روی) بر لایه های نازک اکسید روی که با حلال ۲- متوکسی اتانول تهیه شده اند خواهیم پرداخت که در آن تعداد دفعات لایه نشانی ۱۵ بار و دمای بازپخت نمونه ها $\square$ ۵۰۰ در نظر گرفته شد. در بخش ۶-۴ به بررسی تاثیر آلايش اتم های N (با ۴٪ وزنی نسبت به استات روی) بر لایه های نازک اکسید روی که با حلال ۲- متوکسی اتانول تهیه شده اند خواهیم پرداخت که در آن تعداد دفعات لایه نشانی ۱۵ بار و دمای بازپخت نمونه ها $\square$ ۵۰۰ می باشد.

فصل چہارم

نتیجہ و بحث

مقدمه

در این تحقیق تاثیر پارامترهای مختلف بر روی خواص فیزیکی لایه های نازک نانوساختار اکسید روی تهیه شده بر روی زیرلایه شیشه ای به روش سل-ژل چرخشی مورد بحث و مطالعه قرار گرفته شده است. پارامترهای مورد بررسی در این تحقیق شامل: بررسی تاثیر ضخامت بر لایه های نازک اکسید روی خالص با حلال اتانول (بخش ۴-۱)؛ مطالعه آلاینش لایه ها با اتم های آلومینیوم با حلال اتانول (بخش ۴-۲)؛ مطالعه تاثیر دمای بازپخت بر خواص فیزیکی لایه های اکسید روی خالص با حلال ۲-متوکسی اتانول (بخش ۴-۳)؛ مطالعه تاثیر ضخامت بر لایه های اکسید روی خالص با حلال ۲-متوکسی اتانول (بخش ۴-۴)؛ مطالعه آلاینش لایه ها با اتم های آلومینیوم با حلال ۲-متوکسی اتانول (بخش ۴-۵) و مطالعه آلاینش لایه ها با اتم های نیتروژن با حلال ۲-متوکسی اتانول (بخش ۴-۶) می باشد.

مشخصه یابی های به کار گرفته شده در این تحقیق عبارتند از: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف نگاری فوتولومینسانس (PL)، طیف نگاری اپتیکی (UV-Vis) و بررسی خواص الکتریکی (اثر هال). در ادامه به ارائه و بحث در مورد نتایج به دست آمده از این تحقیق می پردازیم.

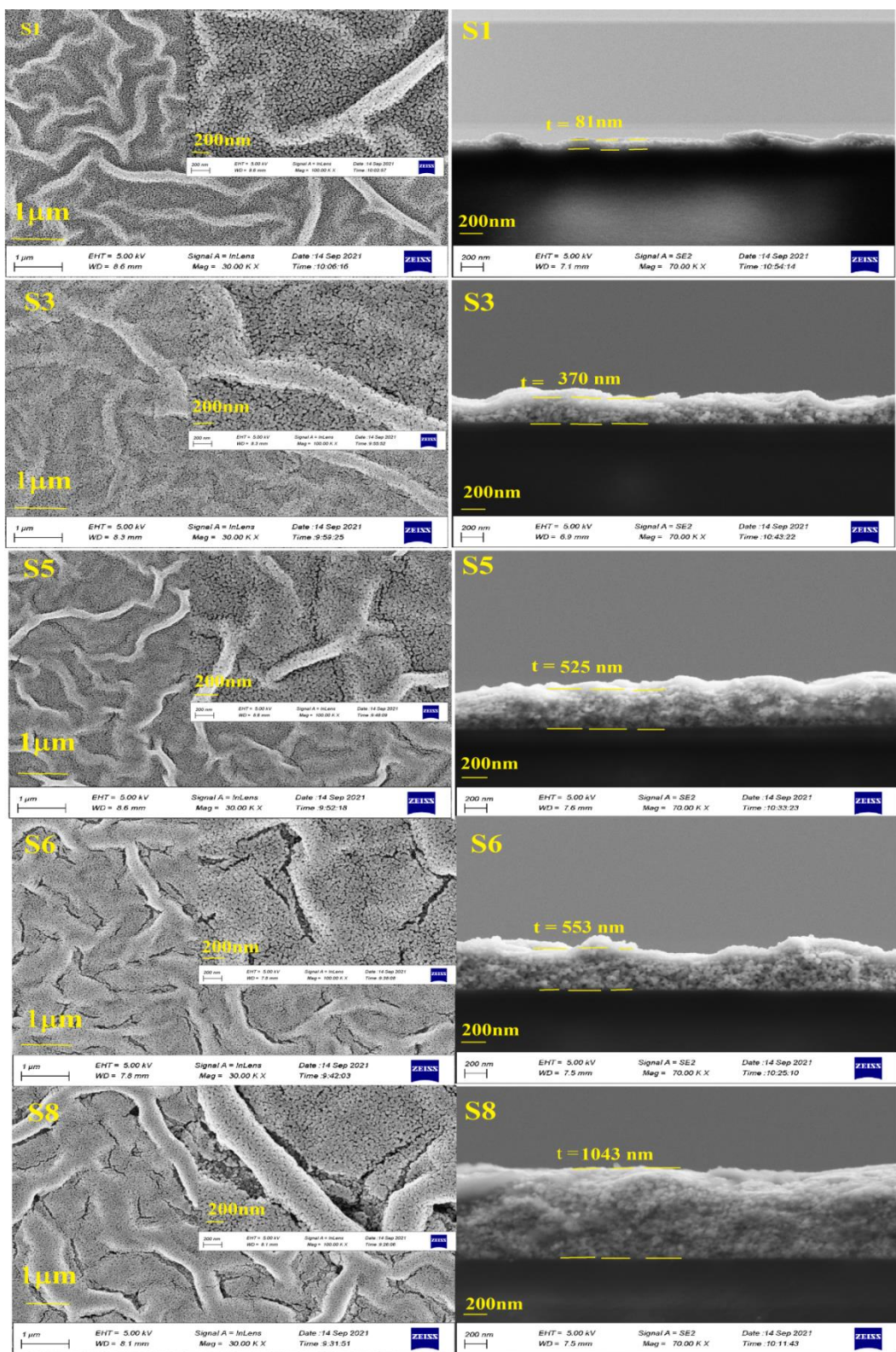
۴-۱ بررسی تاثیر ضخامت بر لایه های نازک اکسید روی خالص

به روش سل ژل چرخشی با حلال اتانول

در این بخش از محلول ۰,۷۶ مولار استات روی دوآبه ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) با استفاده از حلال اتانول استفاده شده است. لایه ها به روش لایه نشانی چرخشی بر روی زیرلایه ی شیشه رسوب گذاری گردیدند (جزئیات مراحل محلول سازی و لایه نشانی در بخش ۳-۳-۳ آمده است). در این مرحله به مطالعه تاثیر ضخامت لایه های سنتز شده با تغییر دفعات لایه گذاری (۱، ۳، ۵، ۶ و ۸) پرداخته ایم. این نمونه ها بترتیب با اسامی S_1 ، S_3 ، S_5 ، S_6 و S_8 نامگذاری شده اند.

۴-۱-۱ مورفولوژی سطح

شکل ۴-۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) نمونه ها را از دو دیدگاه بالا و عرضی در مقیاس ۲۰۰ nm نشان می دهد. تصاویر بدست آمده نشان دهنده تشکیل دانه هایی نانوساختار شبیه به گل کلم بسیار ریز و نزدیک بهم می باشد. مقادیر میانگین اندازه این دانه ها و نیز ضخامت لایه های سنتز شده در جدول ۴-۱ آمده است. چنانچه پیداست اندازه نانو ذرات تغییرات چندانی نداشته و در گستره ۲۰ تا ۳۰ nm متغیرند، اما ضخامت لایه ها تغییرات محسوسی داشته و در گستره ۸۱ تا ۱۰۴۳ nm روندی افزایشی داشته اند.



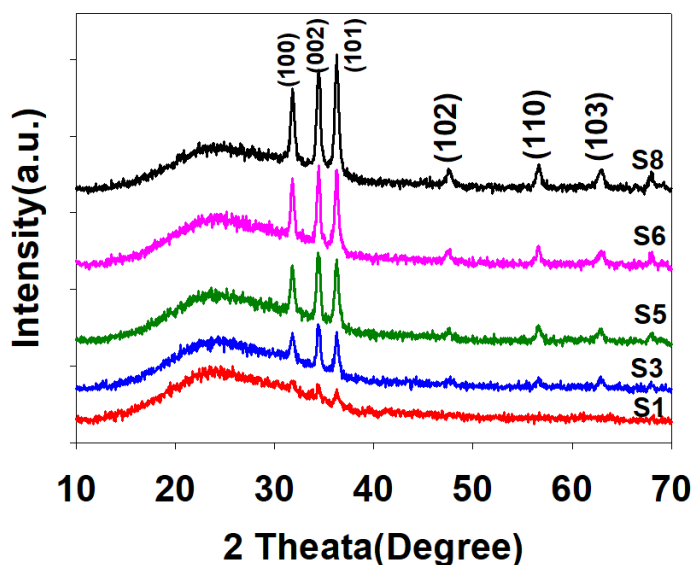
شکل ۴-۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های مورد بررسی با تعداد دفعات لایه نشانی مختلف از دیدگاه بالا (چپ) در دو مقیاس ۱ μm و ۲۰۰ nm (تصاویر ضمیمه) و کنار با مقیاس ۲۰۰ nm (راست).

جدول ۴-۱: میانگین اندازه دانه ها و ضخامت لایه های سنتز شده با تعداد دفعات مختلف.

نمونه	ضخامت لایه (nm)	میانگین اندازه دانه ها (nm)
S ₁	۸۱	۳۰
S ₃	۳۷۰	۲۶
S ₅	۵۲۵	۲۱
S ₆	۵۵۳	۲۱
S ₈	۱۰۴۳	۳۱

۲-۱-۴ خواص ساختاری

الگوهای پراش پرتو X نمونه ها در گستره ۲۰ تا ۷۰° (با شماره کارت استاندارد ۱۴۵۱-۳۶ JCPDS) در شکل ۴-۲ نشان داده شده است. این نتایج حاکی از آن است که این نمونه ها همگی دارای ساختار بس بلوری در فاز شش گوشه بوده به گونه ای که در نمونه های S₃، S₅ و S₆ در زاویه ۳۴/۴۲° قله پراش با بیش ترین شدت، وابسته به صفحات بلوری با جهتگیری (۰۰۲) است. در نمونه S₁ و S₈ این جهتگیری در راستای (۱۰۱) در زاویه ۳۶/۲۷° است.



شکل ۴-۲: الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) لایه های نازک ZnO با ضخامت های مختلف.

ثابت های شبکه بلوری (a و c/a) از رابطه (۲-۵)، کمیت حجم سلول واحد^۱ (V) از معادله (۲-۶)، طول پیوند^۲ (L) از معادله (۲-۷) و فاصله بین صفحات بلوری در راستای (hkl) از رابطه براگ (۲-۱) برای ساختار شش گوشه محاسبه شده اند. مقادیر مربوط به ثابت های شبکه a و c به ترتیب با توجه به شماره کارت استاندارد (JCPDS-۱۴۵۱-۳۶)، بترتیب برابر $3/2498 \text{ \AA}$ و $5/2066 \text{ \AA}$ بخوبی با مقادیر بدست آمده در جدول ۲-۴ مطابقت دارند.

جدول ۲-۴: نتایج پراش پرتو ایکس شامل: جهتگیری با شدت بیشینه در نمونه ها، فاصله صفحات بلوری، ثابت های شبکه، حجم سلول واحد و طول پیوند در نمونه های مورد بررسی.

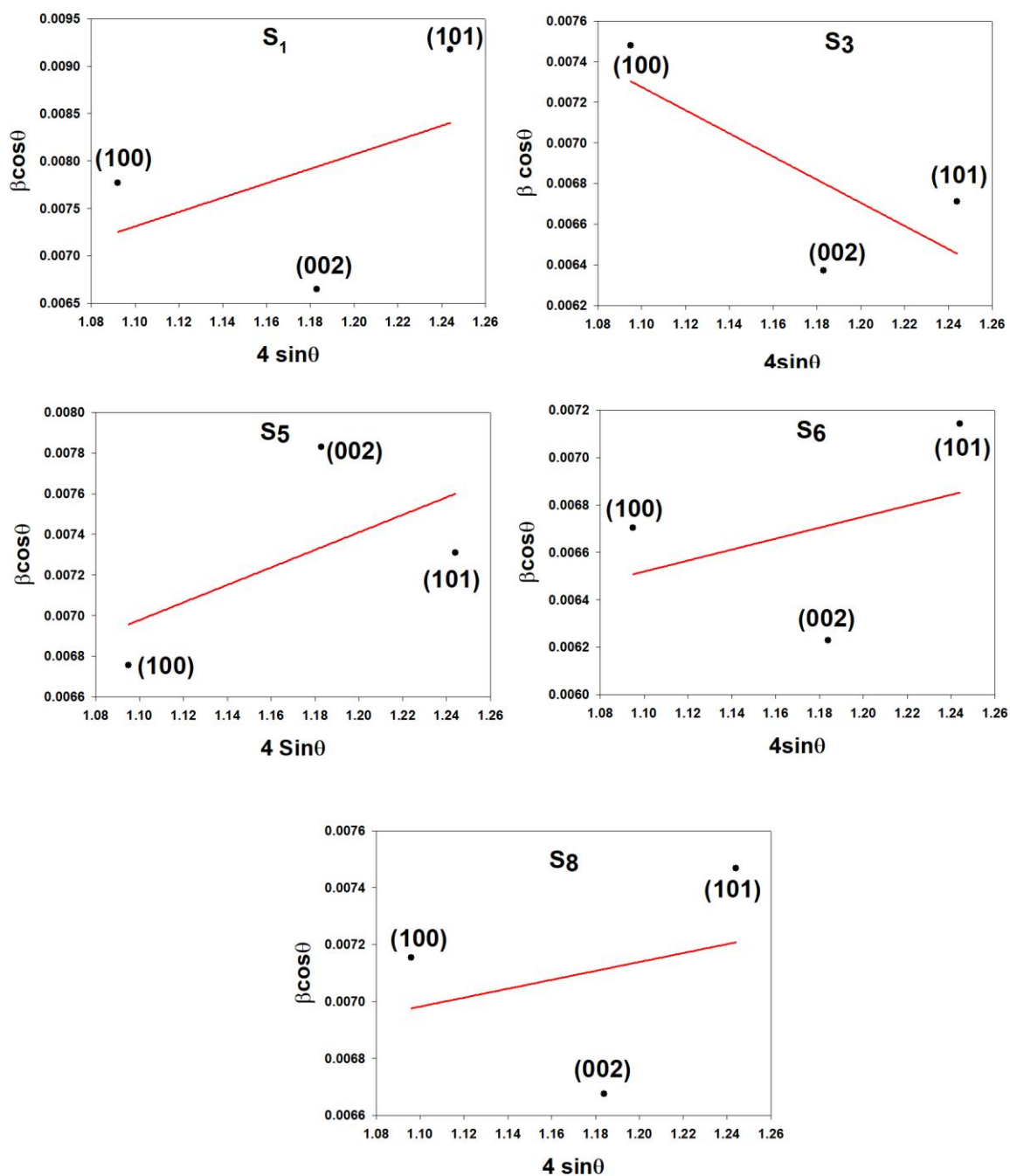
نمونه	(hkl)	d(hkl) ($\text{\AA}$)	a ($\text{\AA}$)	c ($\text{\AA}$)	c/a	V ($\text{\AA}$) ³	L ($\text{\AA}$)
S ₁	(۱۰۱)	۲/۸۱۴	۳/۲۴۹۴	۵/۲۰۳۵	۱/۶۰۱۳	۴۷/۵۷۹	۱/۹۷۷۶
S ₃	(۰۰۲)	۲/۶۰۱	۳/۲۵۶۸	۵/۲۰۳۷	۱/۵۹۷۷	۴۷/۷۹۸	۱/۹۸۰۵
S ₅	(۰۰۲)	۲/۶۰۲	۳/۲۵۰۵	۵/۲۰۴۳	۱/۶۰۱۰	۴۷/۶۱۹	۱/۹۷۷۹
S ₆	(۰۰۲)	۲/۶۰۲	۳/۲۴۶۶	۵/۲۰۱۶	۱/۶۰۲۴	۴۷/۱۵۱	۱/۹۷۶۰
S ₈	(۱۰۱)	۲/۴۷۵	۳/۲۴۳۰	۵/۲۰۱۲	۱/۶۰۳۸	۴۷/۰۴۳	۱/۹۷۴۵

برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری به محاسبه میانگین ابعاد بلورک ها از رابطه (۲-۹) و مقدار کرنش های بلوری با استفاده از فرمول ویلیامسون - هال (معادله ۲-۸) پرداختیم که نتایج این تحلیل در شکل ۳-۴ آورده شده است. همچنین تراکم دررفتگی ها (δ) از رابطه (۲-۳) بدست آمده است. همانطور که در جدول ۳-۴ مشاهده می شود، نمونه S₅ دارای بزرگترین ابعاد بلورک و کمترین کرنش بلوری و نمونه S₃ دارای کوچکترین ابعاد بلورک و بیش ترین کرنش بلوری است. این نتایج

^۱ Volume of unit cell

^۲Zn-O bond length

نشان دهنده آن است که نمونه S_5 از کیفیت بلوری مناسب تری در مقایسه با دیگر نمونه ها برخوردار است.



شکل ۴-۳: تحلیل داده های ساختاری به کمک رابطه ویلیامسون-هال در نمونه های اکسید روی خالص با ضخامت های مختلف.

جدول ۳-۴: مقادیر حاصل از تحلیل داده های پراش پرتو ایکس در نمونه های اکسید روی با ضخامت های متفاوت.

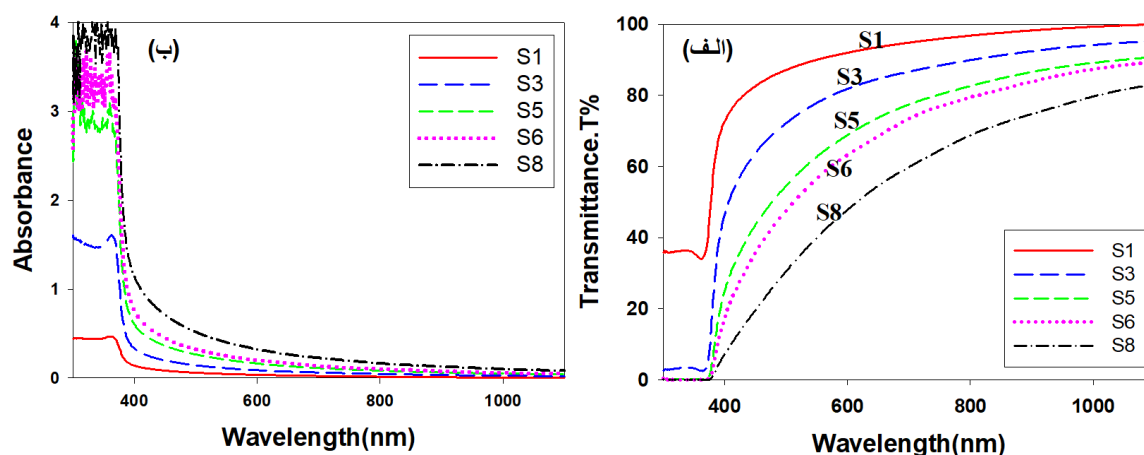
نمونه	D (nm)	δ ($\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$)	$\varepsilon (\times 10^{-2})$
S ₁	۲۰/۸۵	۲/۳۰۰	۷/۵۷۶
S ₃	۱۰/۲۶	۹/۵۰۰	-۵/۶۹۳
S ₅	۶۲/۰۴	۰/۲۵۹	۴/۳۱۰
S ₆	۳۴/۸۶	۰/۸۲۲	۲/۳۱۲
S ₈	۲۶/۳۵	۱/۴۴۰	۱/۵۶۷

۳-۱-۴ خواص الکتریکی

مقاومت الکتریکی سطحی نمونه های ساخته شده بالا بوده (بیش از $1 \text{ G}\Omega/\text{sq}$) و با امکانات موجود در آزمایشگاه، سنجش خواص الکتریکی آنها امکان پذیر نبود.

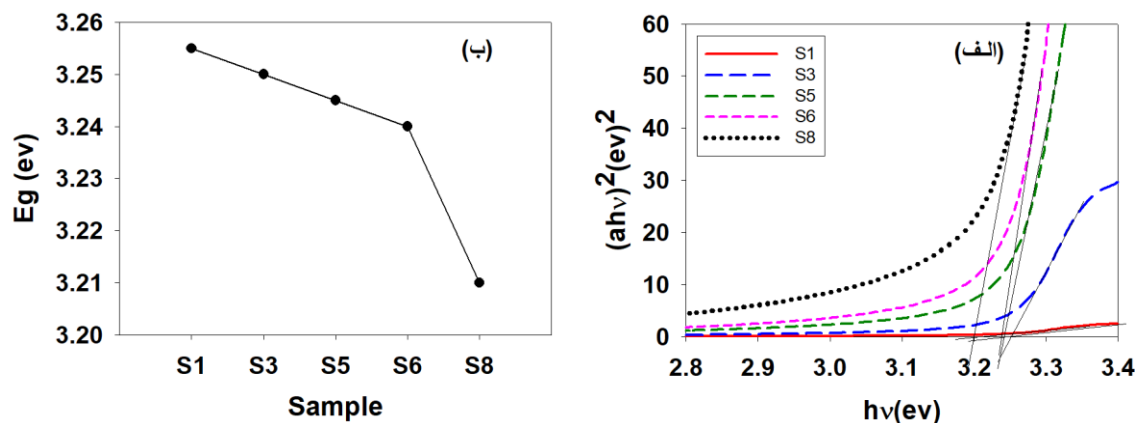
۴-۱-۴ خواص اپتیکی

شکل ۴-۴ طیف های عبور و جذب لایه های مورد بررسی را نشان می دهد. بر اساس داده های شکل ۴-۴ الف در طول موج های بزرگتر از حدود 400 nm با افزایش تعداد دفعات لایه نشانی از مقدار عبور اپتیکی لایه ها کاسته شده و در ناحیه طول موجی کوچکتر از لبه جذب (400 nm) مقدار عبور بشدت کاهش یافته که این امر با افزایش ضخامت لایه های سنتز شده مطابقت دارد. همچنین با توجه به داده های شکل ۴-۴ ب وابسته به طیف های جذب نمونه ها در نزدیکی لبه جذب و در موقعیت طول موج حدود 380 nm جذب اکسیتونی به وضوح قابل مشاهده است که در نیمرسانای اکسید روی به دلیل انرژی اکسیتونی نسبتا بالا (در حدود 60 meV) امری قابل انتظار در دمای اتاق است.



شکل ۴-۴: طیف های (الف) عبور و (ب) جذب اپتیکی در لایه های مورد بررسی.

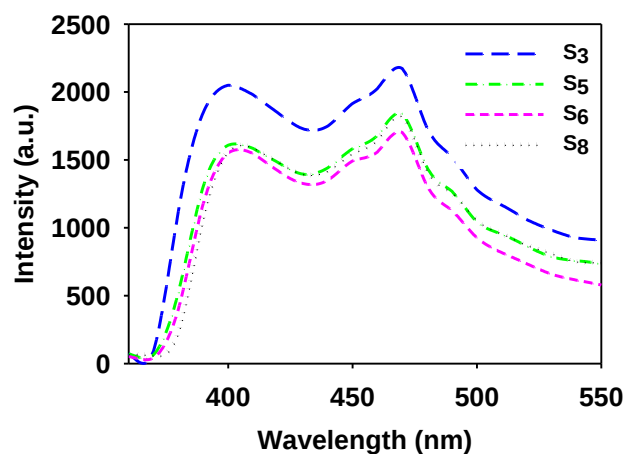
با استفاده از داده های مربوط به طیف جذب (شکل ۴-۴-ب) می توان بزرگی گاف نواری (E_g) را براساس رابطه تاک (معادله ۲-۸) و رسم منحنی $(ah\nu)^2$ برحسب انرژی فوتون ها و برونیابی داده ها با محور افقی به ازای $a = 0$ تعیین کرد (شکل ۴-۵-الف). روند تغییرات گاف نواری محاسبه شده در شکل ۴-۵-ب) نشان داده شده است. این تغییرات می تواند ناشی از ترازهای وابسته به نواقص بلوری (عمدتا تهی جاهای اکسیژن) در ساختار بلوری این ماده که سبب ایجاد دنباله نواری در ساختار نواری ماده می گردد باشد [۲۸]. این داده ها نشانگر آن است که با افزایش ضخامت لایه ها گاف نواری نمونه ها روند کاهشی دارند به طوری که نمونه S_1 از بزرگترین گاف نواری و نمونه S_8 از کوچکترین گاف نواری برخوردار است. این تغییرات با توجه به روند افزایشی میزان جذب در محدوده ی طول موجی ۴۰۰ - ۶۰۰ nm که در طیف جذب از انرژی کوچکتری در مقایسه با گاف نواری نمونه ها برخوردارند مشاهده می شود می تواند نشانگر تاثیر دنباله نواری در کنترل گاف نواری نمونه ها باشد.



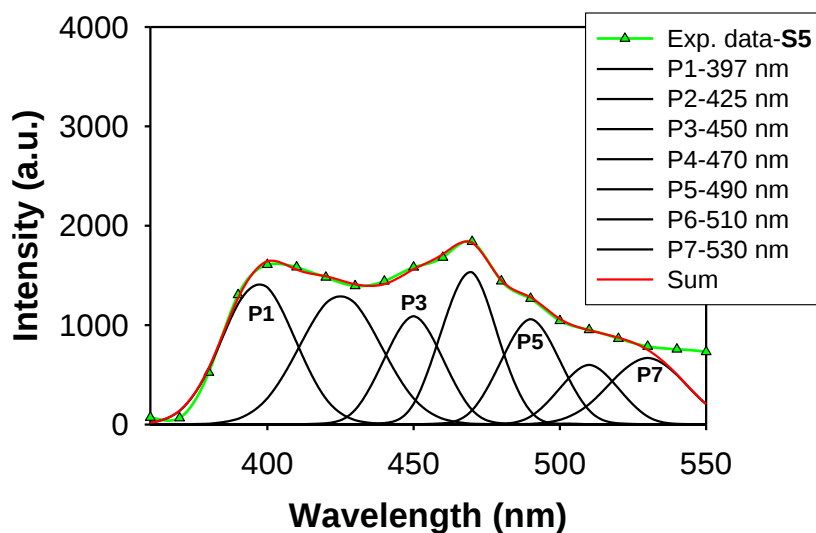
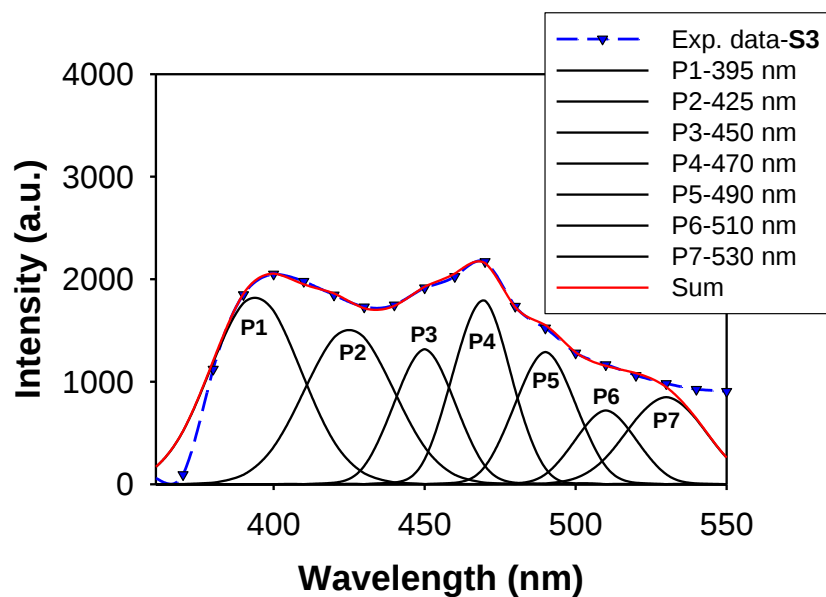
شکل ۴-۵: (الف) تغییرات $(ah\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها و (ب) نمودار تغییرات گاف نواری نمونه ها با ضخامت متفاوت.

۵-۱-۴ طیف فوتولومینسانس (PL)

طیف فوتولومینسانس در نمونه های نیمرسانا که مبتنی بر بازترکیب الکترونها در ترازهای بالاتر انرژی با ترازهای خالی انرژی در گستره گاف نواری و یا نوار ظرفیت است از جمله مشخصه یابی های مهم در شناخت نواقص بلوری در ماده بشمار می آید. شکل ۴-۶ طیف های فوتولومینسانس لایه های مورد بررسی را نشان می دهد.



شکل ۴-۶: طیف های PL نمونه های مورد بررسی با ضخامت های مختلف.



شکل ۴-۷: برازش طیف های PL نمونه های S_3 و S_5 توسط توابع گوسی. در این شکل علامت های مثلثی داده های

تجربی و خط قرمز نشانگر حاصل جمع کلیه ی توابع گوسی می باشد.

با انجام تحلیل داده ها به کمک برازش توابع گوسی چنانچه در شکل ۴-۷ پیداست با در نظر گرفتن توابع گوسی با قله های مشخصه در طول موج های ۳۹۵ nm (۳۹۷ nm) (فرابنفش)، ۴۲۵ nm و ۴۵۰ nm (بنفش)، ۴۷۰ nm و ۴۹۰ nm (آبی)، ۵۱۰ nm و ۵۳۰ nm (سبز) بترتیب متناظر با انرژی های ۳/۱، ۲/۹، ۲/۸، ۲/۶، ۲/۵، ۲/۴ و ۲/۳ eV انطباق قابل قبولی با داده های تجربی حاصل شده است. فوتون های گسیل شده وابسته به طول موج های فوق با توجه مقاله مالیک و همکاران [۲۹] و در نظر گرفتن

توزیع ترازهای مربوط به نواقص بلوری متناظر با بازترکیب های نوار - نوار، ترازهای وابسته به اتم های روی بین جایگاهی - نوار ظرفیت، اتم های روی بین جایگاهی - تهی جاهای روی، و تهی جاهای اکسیژن - نوار ظرفیت باشد. نکته قابل ذکر آنکه با توجه به برازش های انجام شده در نمونه های S_3 و S_5 ، با افزایش ضخامت در لایه های سنتز شده قله وابسته به بازترکیب نوار - نوار به سمت طول موج های بلندتر (انرژی های پایین تر) جابه جا شده اند. این نحوه تغییرات بخوبی با روند کاهشی گاف نواری در این نمونه ها سازگار است.

۴-۲ بررسی تاثیر آلایش آلومینیوم (Al) بر لایه های نازک

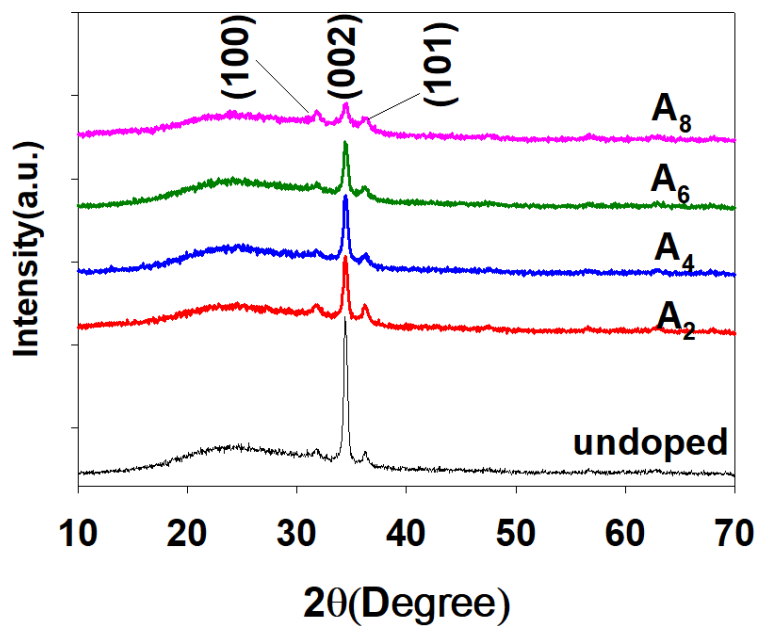
اکسید روی به روش سل ژل چرخشی با حلال اتانول

چنانچه ملاحظه شد لایه های نازک اکسید روی سنتز شده یک نیمرسانای با گاف نواری پهن و غالباً به صورت ذاتی، به علت وجود نواقص بلوری به ویژه تهی جاهای اکسیژن، دارای رسانندگی الکتریکی نوع n بوده اما این رسانندگی غالباً بسیار ناچیز بوده و مقدار مقاومت الکتریکی لایه ها بسیار بالا می باشد. به منظور افزایش رسانندگی الکتریکی این لایه ها می توان از عناصر مختلفی از جمله آلومینیوم، گالیوم، ایندیوم و کبالت استفاده کرد [۳۰، ۳۱]. یکی از متداولترین ناخالصی های کاربردی در این مورد آلومینیوم (از عناصر گروه III) با ۳ الکترون در پوسته ظرفیت می باشد. انتظار می رود در صورت جایگزینی این اتم ها در جایگاه های شبکه ای Zn به ازای هر اتم جایگزین شده، یک الکترون به شبکه بلوری اکسید روی بخشیده و به افزایش تراکم حامل های آزاد الکترونی در نوار رسانش ماده بیانجامد.

در این بخش محلول ۰/۷۶ مولار استات روی دوآبه مطابق مطالب ذکر شده در بخش (۳-۳-۳) تهیه شده و ناخالصی آلومینیوم با استفاده از پودر نیترات آلومینیوم با درصدهای وزنی متفاوت (۲، ۴، ۶ و ۸) نسبت به استات روی اضافه گردید، بترتیب نمونه های A_2 ، A_4 ، A_6 و A_8 . این نمونه ها همگی با توجه به نتایج بدست آمده در بخش ۴-۱ و دریافت این نکته که نمونه ی خالص با ۵ بار لایه نشانی (نمونه ی S5) از ساختار بلوری بهتری در مقایسه با دیگر نمونه ها برخوردار است شامل ۵ بار لایه گذاری بوده و در نهایت در دمای 500°C به مدت ۱ h بازپخت شده اند.

۴-۲-۱ خواص ساختاری

شکل ۴-۸ الگوهای پراش پرتو X نمونه ها را با درصدهای مختلف ناخالصی نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود نمونه ها به صورت بسبلوری با جهتگیری های (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) در فاز بلوری ششگوشی (ورتزایت) (به شماره کارت استاندارد JCPDS-۳۶-۱۴۵۱) هستند. همچنین چنانچه پیداست کلیه نمونه ها دارای جهتگیری ترجیحی (۰۰۲)، در موقعیت زاویه ای $34/4^{\circ}$ هستند. که نشان دهنده تشکیل ساختار شش گوشه اکسید روی می باشد. چنانچه ملاحظه می شود به طور کلی با افزایش درصد ناخالصی شدت قله (۰۰۲) کاهش یافته که می تواند متاثر از بی نظمی ساختاری لایه بر اثر حضور ناخالصی ها در مواضع بین جایگاهی در شبکه ی بلوری ماده باشد.



شکل ۴-۸: الگوهای پراش پرتو ایکس لایه های نازک AZO با درصد های مختلف ناخالصی به همراه نمونه بدون آلاینش.

ثابت های شبکه بلوری (a و c) از رابطه $(2-5)$ و فاصله بین صفحات موازی و متوالی در راستای (hkl) از رابطه براگ $(2-1)$ برای ساختار شش گوشه محاسبه شده اند.

جدول ۴-۴: نتایج مربوط به فاصله صفحات بلوری به ازای قله ترجیحی (002) و ثابت های شبکه ای در نمونه های مورد بررسی.

نمونه	$d(hkl)$ (Å)	a (Å)	c (Å)
A_2	۲/۶۰۱	۳/۲۴۹۹	۵/۲۰۳۸
A_4	۲/۶۰۱	۳/۲۴۷۷	۵/۲۰۲۱
A_6	۲/۶۰۰	۳/۲۴۹۴	۵/۲۰۰۳
A_8	۲/۶۰۱	۳/۲۴۳۸	۵/۲۰۳۷

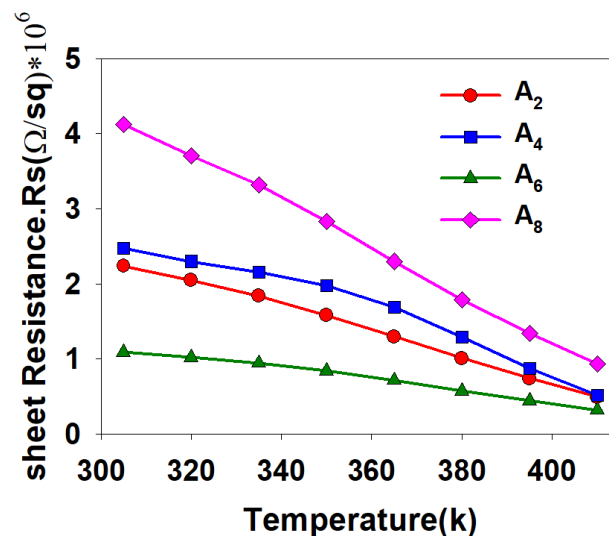
برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری به محاسبه ابعاد بلورک ها (D) از رابطه ی شرر (معادله ۲-۲) و نیز تراکم دررفتگی های بلوری (δ) (معادله ۳-۲)، همچنین کرنش های بلوری (معادله ۴-۲) به ازای قله ی ترجیحی (۰۰۲) در جدول ۴-۵ آمده است. همانطور که مشاهده می شود نمونه ی A4 دارای بزرگترین ابعاد بلورک و کوچکترین تراکم دررفتگی بلوری در مقایسه با دیگر نمونه هاست. با مقایسه ی مقادیر ابعاد بلورکها و همچنین تراکم دررفتگیها در جدول ۴-۵ در نمونه های سنتز شده ملاحظه می شود که با افزایش تراکم ناخالصی تا ۶ درصد وزنی تغییرات چندانی در مقادیر ابعاد بلورکها، تراکم دررفتگیها و کرنش های بلوری رخ نداده اما در نمونه ی با آلایش بالاتر (نمونه ی A8) ابعاد بلورکها تغییر قابل توجهی پیدا کرده است. در این بین، نمونه ی با ۴٪ وزنی ناخالصی (A4) دارای بزرگترین ابعاد بلورک و کوچکترین میزان دررفتگی بلوری است که می تواند به معنی کیفیت بلوری بهتر در این نمونه باشد.

جدول ۴-۵: ابعاد بلورکها، تراکم دررفتگی ها و کرنش های بلوری در نمونه های اکسید روی آلایش شده.

نمونه	D (nm)	δ ($\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$)	$\varepsilon (\times 10^{-3})$
A ₂	۱۸/۵۴	۲/۹۰	۱/۸۷
A ₄	۱۸/۷۸	۲/۸۳	۱/۸۴
A ₆	۱۸/۷۳	۲/۸۵	۱/۸۴
A ₈	۱۴/۸۳	۴/۵۴	۲/۳۳

۲-۴ خواص الکتریکی

مقاومت سطحی نمونه های ساخته شده تحت دما (در بازه ۳۰۰ K تا ۴۱۰ K) با استفاده از دستگاه اثر هال اندازه گیری شد (شکل ۴-۹). همانطور که مشاهده می شود با افزایش دما مقاومت الکتریکی سطحی نمونه ها روندی کاهشی دارند. این افزایش در رسانندگی الکتریکی با افزایش دما را می توان متأثر از برانگیختگی گرمایی الکترونی ترازهای شبه-بخشنده وابسته به نواقص بلوری در نزدیکی نوار رسانش دانست. اگرچه انتظار می رود با افزایش تراکم ناخالصی آلومینیوم مقاومت الکتریکی لایه ها کاهش پیدا کند لکن نتایج بدست آمده حاکی از آن است که روند مورد انتظار رخ نداده، به طوری که نمونه ی A_6 از کمترین و نمونه ی A_8 از بیشترین مقاومت الکتریکی برخوردار است. علت این موضوع می تواند ناشی از جانشانی اتم های Al در مواضع بین جایگاهی، بجای قرار گیری در جایگاه های صحیح اتم های Zn در شبکه بلوری اکسید روی باشد.

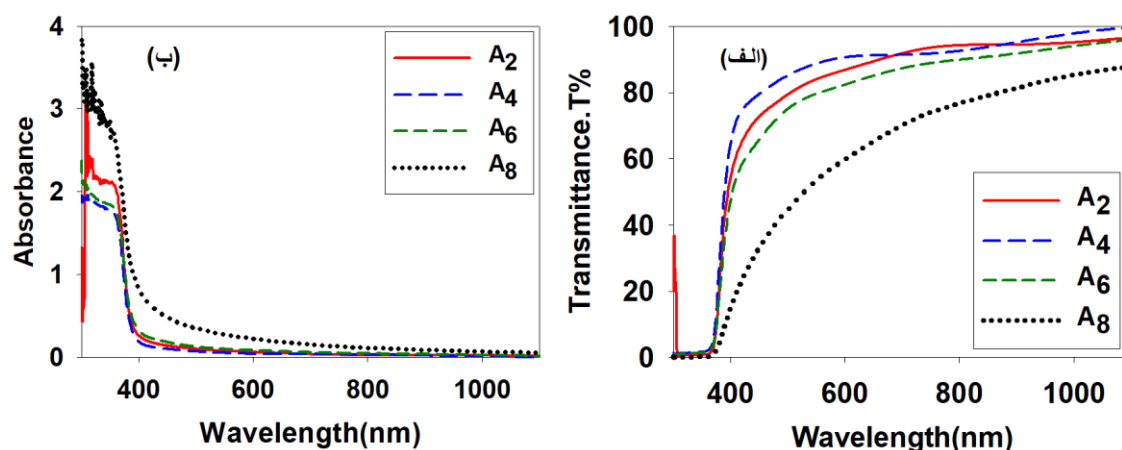


شکل ۴-۹: نمودار تغییرات مقاومت سطحی لایه های نازک AZO با درصد های مختلف ناخالصی.

۳-۲-۴ خواص اپتیکی

شکل ۴-۱۰ طیف های عبوری و جذبی لایه های مورد بررسی را نشان می دهد. همانطور که در داده های طیف های عبوری نمونه ها (شکل ۴-۱۰-الف) مشاهده می شود روند کلی به گونه ای است که با افزایش درصد اتم های آلومینیوم در لایه ها نمونه ها کدرتر شده و عبور متوسط نمونه ها در ناحیه مرئی از حدود ۸۰٪ به ۴۰٪ کاهش یافته است. این تغییرات می تواند ناشی از تغییرات در ضخامت لایه ها و همچنین میزان ناخالصی ها، دررفتگیهای بلوری (مرز دانه ها) باشد که نقش مهمی در پراکندگی فوتون ها دارند.

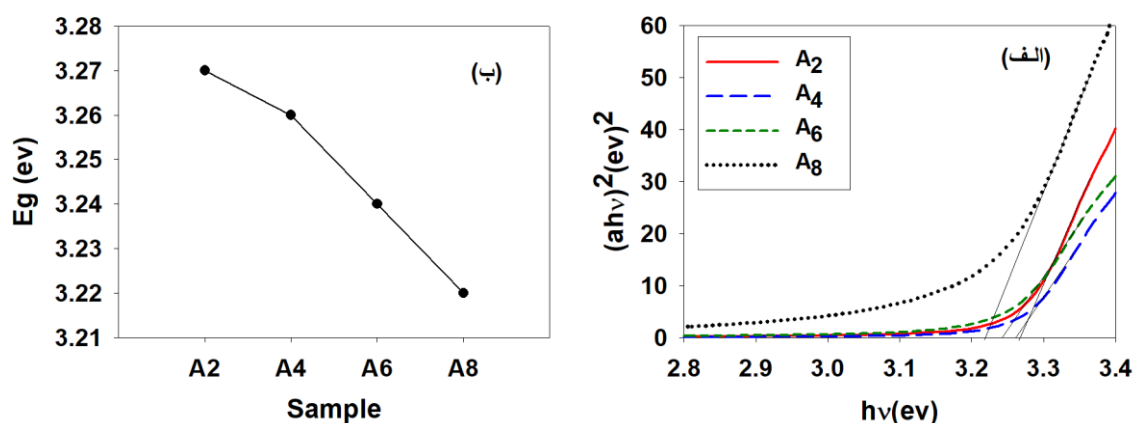
با توجه به طیف های جذب اپتیکی لایه ها می توان مشاهده کرد که همه نمونه ها در موقعیت لبه جذب (در حدود ۴۰۰ nm) میزان جذب نور با شیب زیادی افزایش یافته که می تواند تاییدی بر گاف نواری مستقیم در لایه های اکسید روی سنتز شده باشد، همچنین در ناحیه طول موج های بالاتر میزان جذب بسیار ناچیز است که به دلیل کوچک بودن انرژی فوتونها در مقایسه با گاف نواری اکسید روی امکان پذیر نمی باشد.



شکل ۴-۱۰ : طیف های الف) عبور، و ب) جذب اپتیکی لایه های آلایش شده با Al با مقادیر متفاوت.

به منظور تعیین گاف نواری نمونه ها با استفاده از معادله تاک (۲-۱۰) نمودار $(ahv)^2$ را برحسب $h\nu$ رسم کردیم. (شکل ۴-۱۱-الف). با برون یابی داده ها در ناحیه ی خطی با محور انرژی به

ازای $a = 0$ مقدار گاف نواری نمونه ها بدست می آید. روند تغییرات گاف نواری محاسبه شده در شکل ۴-۱۱ ب نشان داده شده است. چنانچه پیداست به طور کلی با افزایش درصد آلاینش مقدار گاف نواری در لایه ها کاهش یافته است که می تواند ناشی از تغییر در پهنای دنباله نواری متاثر از ترازهای انرژی وابسته به اتم های ناخالصی و نواقص بلوری در ساختار نواری نمونه ها باشد.

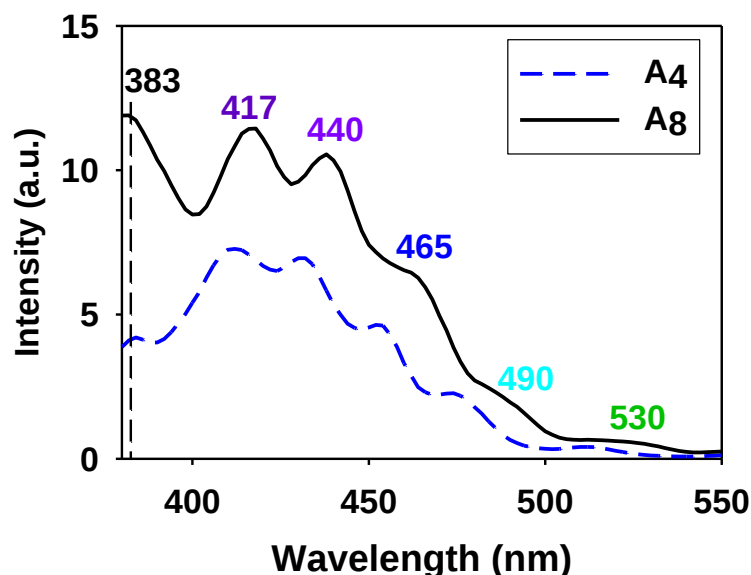


شکل ۴-۱۱: الف) تغییرات $(ahv)^2$ برحسب انرژی فوتون ها و ب) نمودار تغییرات مقدار گاف نواری در نمونه های آلاینش شده.

۴-۲-۴ طیف فوتولومینسانس (PL)

شکل ۴-۱۲ طیف فوتولومینسانس (PL) نمونه های آلاینشی A₄ و A₈ را نشان می دهد. نتایج بدست آمده بیانگر آن است که هر دو نمونه دارای قله های متعدد در موقعیت های فرابنفش (کوچکتر از ۴۰۰ nm) و نیز ناحیه مرئی هستند. با توجه به توضیحات ارائه شده در بخش ۴-۲-۵ قله واقع در ناحیه فرابنفش می تواند نشانگر بازترکیب نوار به نوار و قله های واقع در ناحیه مرئی ناشی از ترازهای وابسته به حضور نواقص بلوری مختلف در ناحیه ی گاف نواری این نمونه ها باشد. نکته قابل ذکر آنکه از مقایسه طیف های PL نمونه ها در شرایط خالص و آلاینش شده در ناحیه مرئی طیف پس از آلاینش نمونه ها توسط اتم های آلومینیوم قله های وابسته به ناحیه سبز بسیار ضعیف تر از سایر قله هاست

که می تواند به معنی کاهش تراکم ترازهای وابسته به تهی جاهای اکسیژن در لایه ها بوده و در نتیجه بهبود تناسب عنصری لایه باشد، که با گزارش اسریناتا و همکاران [۳۲] مطابقت دارد.



شکل ۴-۱۲: طیف های فوتولومینسانس (PL) نمونه های آلیشی A4 و A8.

۴-۳ بررسی تاثیر دمای بازپخت بر لایه های نازک اکسید روی

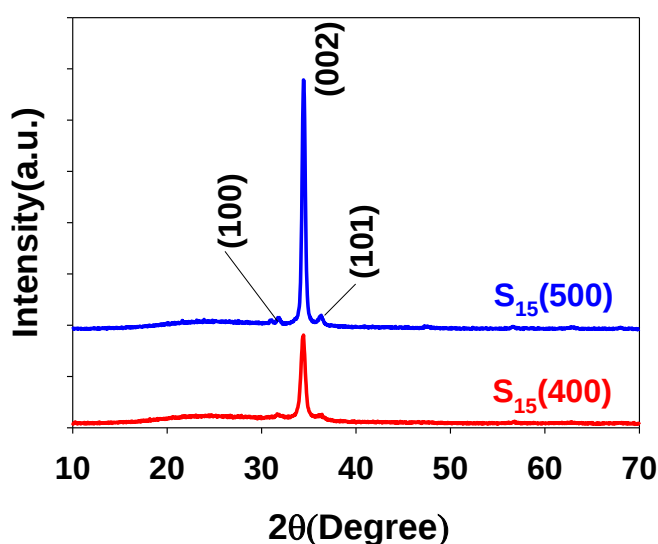
خالص تهیه شده به روش سل ژل چرخشی با حلال ۲ -

متوکسی اتانول

در این بخش به بررسی تاثیر دمای بازپخت بر لایه های نازک اکسید روی به روش سل ژل چرخشی می پردازیم. در این قسمت از محلول ۰/۷۶ مولار استات روی دو آبه ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) با حلال ۲ - متوکسی اتانول استفاده شد و تعداد دفعات لایه نشانی ۱۵ بار اختیار گردیده است. در مرحله نهایی نمونه ها در داخل کوره در حضور هوا و در دماهای ۴۰۰ و ۵۰۰°C، به ترتیب نمونه های $S_{15}(400)$ و $S_{15}(500)$ ، به مدت ۱ h بازپخت شدند.

۱-۳-۴ خواص ساختاری

شکل ۴-۱۳ الگوی پراش پرتو X نمونه ها را در گستره ۱۰ تا ۷۰° نشان می دهد. همانطور که پیداست هر دو نمونه ساختار بس بلوری در فاز شش گوشه داشته و دارای جهتگیری ترجیحی (۰۰۲) در زاویه ۳۴/۴° هستند. این نتایج حاکی از آن است که نمونه ی S₁₅(500) از قله های دیگر شامل جهتگیری های (۱۰۰) و (۱۰۱) با شدت بیشتر نسبت به نمونه ی S₁₅(400) برخوردار می باشد.



شکل ۴-۱۳: الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) لایه های نازک اکسید روی خالص با دمای بازپخت متفاوت.

ثابت های شبکه بلوری (a ، c و c/a) از رابطه (۲-۵) و فاصله بین صفحات موازی و متوالی در راستای (hkl) از رابطه براگ (۲-۱) برای ساختار شش گوشه محاسبه شده اند. مقادیر مربوط به ثابت های شبکه a و c به ترتیب برابر است با ۳/۲۴۹۸ و ۵/۲۰۶۶ Å که با شماره کارت استاندارد (JCPDS-۱۴۵۱-۳۶) مطابقت دارند. نتایج حاصل از این محاسبات به ازای قله های ترجیحی (۰۰۲) در جدول ۴-۶ آمده است. نتایج بدست آمده از این تحقیق نشانگر آن است که ثابت های شبکه ای نمونه ی S₁₅(500) در مقایسه با نمونه ی S₁₅(400) به شرایط استاندارد نزدیکتر است.

جدول ۴-۶: ثابت های شبکه ای و فاصله صفحات بلوری محاسبه شده به ازای قله ترجیحی (۰۰۲).

نمونه	(hkl)	d (hkl) (Å)	a (Å)	c (Å)	c/a
S ₁₅ (500)	(۰۰۲)	۲/۶۰۵	۳/۲۴۵۱	۵/۱۹۹۳	۱/۶۰۲۲
S ₁₅ (400)	(۰۰۲)	۲/۶۰۴	۳/۲۵۹۸	۵/۲۰۹۷	۱/۵۹۸۱

برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری به محاسبه میانگین ابعادبلورک ها از رابطه شرر (معادله ۲-۲) همچنین تراکم دررفتگی ها (δ) از رابطه (۳-۲) پرداختیم که نتایج محاسبات در جدول ۴-۷ آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود نمونه ی S₁₅(500) در مقایسه با نمونه ی S₁₅(400) از ابعاد بلورک بزرگتر و میزان کرنش بلوری کوچکتری برخوردار بوده که بیانگر بلورینگی مناسب تر این نمونه می باشد.

جدول ۴-۷: مشخصات ساختاری محاسبه شده در نمونه های سنتز شده در دماهای بازپخت متفاوت.

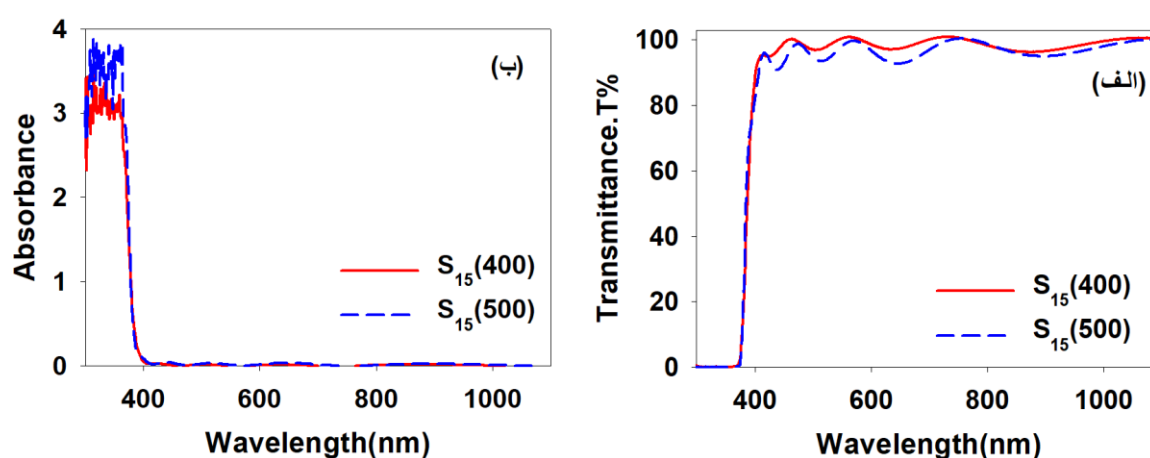
نمونه	D(nm)	$\delta (\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2})$	$\varepsilon (\times 10^{-2})$
S ₁₅ (500)	۲۰/۶۴	۲/۳۴۷	۱/۶۷۸
S ₁₅ (400)	۱۵/۳۴	۴/۲۴۹	۲/۲۵۸

۲-۳-۴ خواص الکتریکی

مقاومت الکتریکی سطحی نمونه های ساخته شده بالا بوده (بیش از ۱ GΩ/sq) و با امکانات موجود در آزمایشگاه، سنجش خواص الکتریکی آنها امکان پذیر نبود.

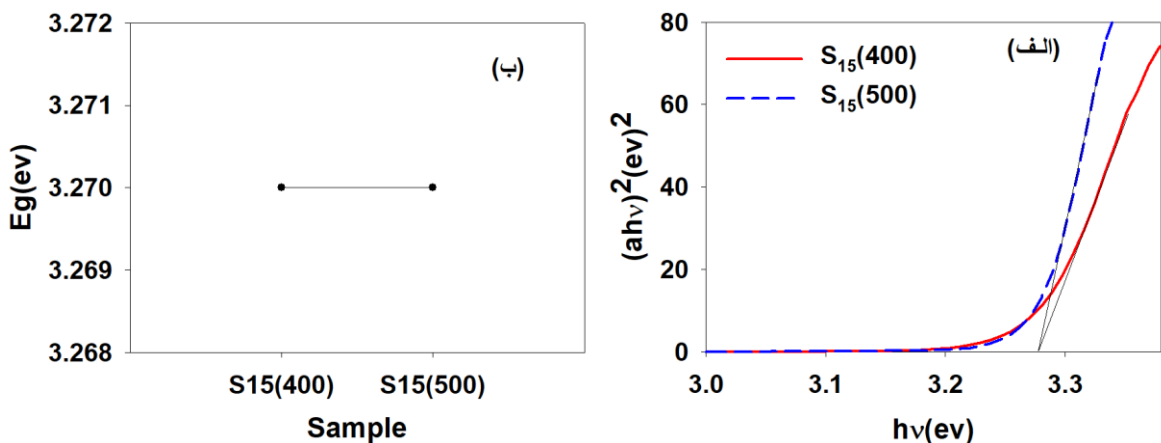
۳-۳-۴ خواص اپتیکی

شکل ۴-۱۴ طیف های عبور و جذب لایه های مورد بررسی را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود هر دو نمونه از میزان عبور اپتیکی بالایی (در حدود ۹۵٪) در ناحیه مرئی و فروسرخ نزدیک برخوردار بوده و در ناحیه ی فرابنفش به دلیل جذب فوتون ها و برانگیختگی الکترونی در پهنای گاف نواری عبور بشدت کاهش یافته و بیشینه مقدار جذب ظاهر گردیده است.



شکل ۴-۱۴: طیف های الف) عبور، و ب) جذب اپتیکی لایه های مورد بررسی.

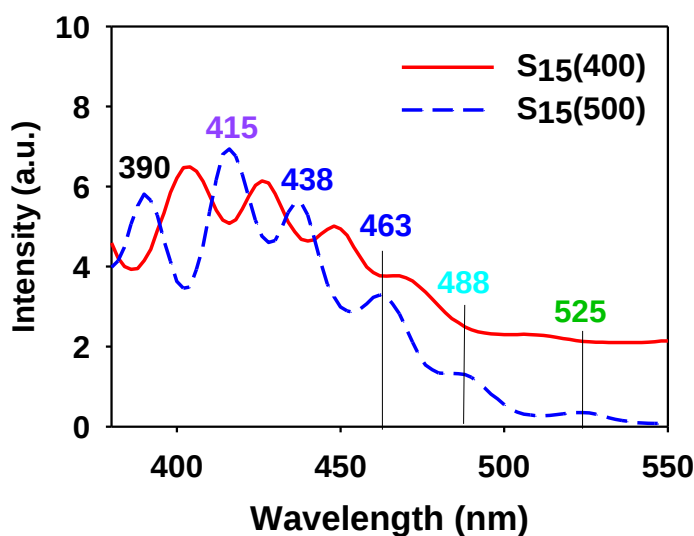
شکل ۴-۱۵ نمودار تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب $h\nu$ را نشان می دهد. با برون یابی داده ها در منطقه خطی می توان مقدار عرض از مبدا در موقعیت $a=0$ را با محور انرژی که متناظر با گاف نواری لایه است بدست آورد. نتایج بدست آمده نشانگر آن است که با تغییر دمای بازپخت مقدار گاف نواری نمونه ها تغییر محسوسی نداشته و باهم برابرند.



شکل ۴-۱۵: الف) تغییرات $(ahv)^2$ بر حسب انرژی و ب) تحلیل داده ها بر مبنای معادله تاک برای محاسبه گاف نواری نمونه های بازپخت شده در دماهای مختلف.

۴-۳-۴ طیف فوتولومینسانس (PL)

شکل ۴-۱۶ طیف فوتولومینسانس لایه های مورد بررسی را نشان می دهد. با توجه به این نتایج شدت قله ی وابسته به طول موج ۵۲۵ nm (در ناحیه سبز) که ناشی از بازترکیب های وابسته ترازهای منتسب به تهی جاهای اکسیژن به عنوان یکی از نواقص بلوری ذاتی در اکسید روی می باشد در نمونه بازپخت شده در دمای ۴۰۰ □ در مقایسه با نمونه بازپخت شده در دمای ۵۰۰ □ از شدت بیشتری برخوردار است.



شکل ۴-۱۶: طیف فوتولومینسانس (PL) نمونه های بازپخت شده در دماهای ۴۰۰ و ۵۰۰ °C

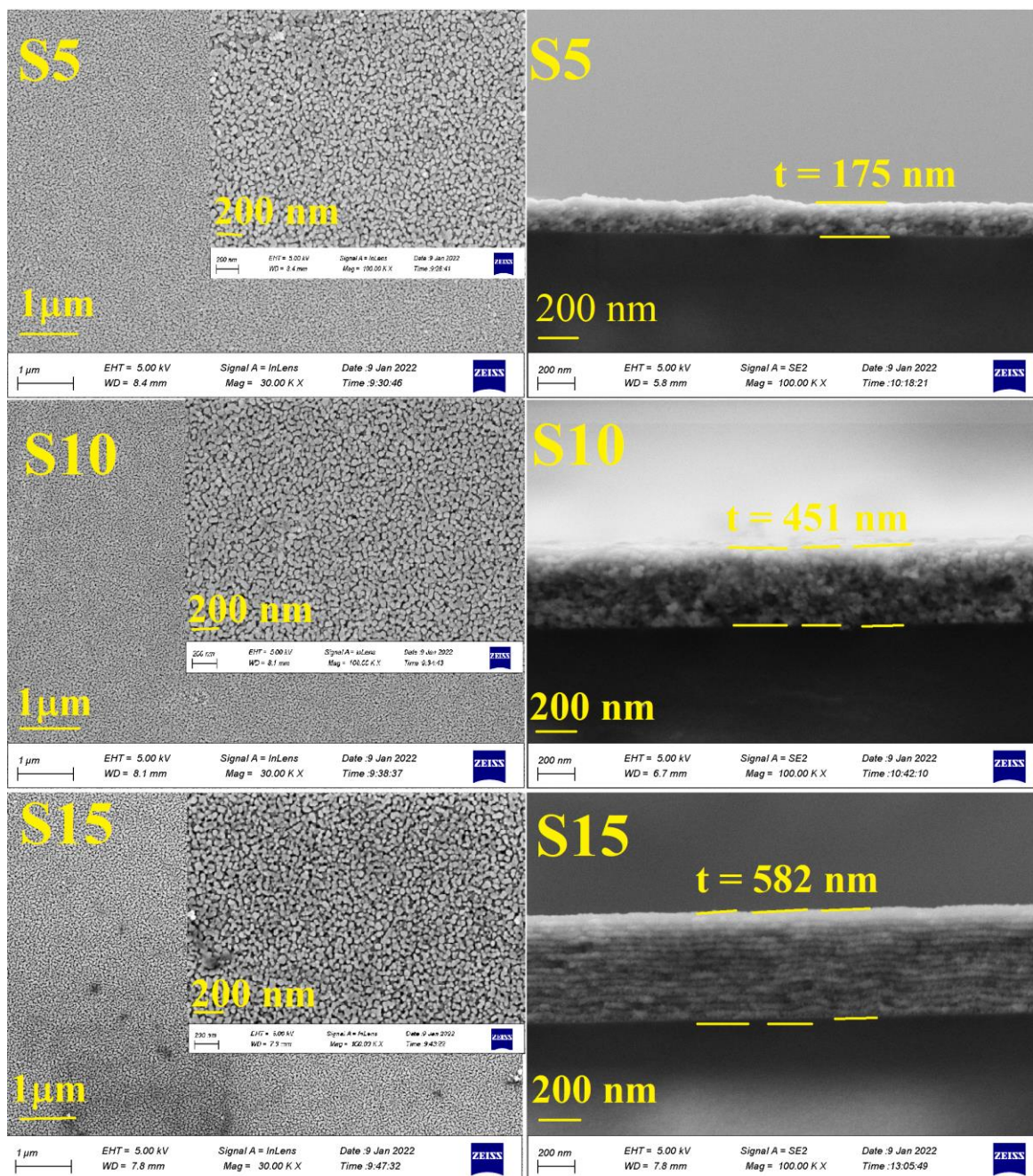
۴-۴ بررسی تاثیر ضخامت بر لایه های نازک اکسید روی خالص

به روش سل ژل چرخشی با حلال ۲ - متوکسی اتانول

با توجه به بخش قبل (۳-۴) که معلوم شد نمونه ی بازپخت شده در دمای 500°C از کیفیت بلوری مناسبتری در مقایسه با نمونه ی بازپخت شده در دمای 400°C برخوردار است، در این بخش به تاثیر ضخامت، به ترتیب با ۵، ۱۰ و ۱۵ بار لایه نشانی، در دمای 500°C پرداخته ایم. نمونه های رسوب گذاری شده بترتیب S_5 ، S_{10} و S_{15} نامگذاری شده اند. در این تحقیق از محلول 0.76 مولار استات روی دوآبه $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ که از ۲- متوکسی اتانول به عنوان حلال و مونواتانول آمین به عنوان تثبیت کننده (بخش ۳-۳-۳) استفاده شده است، استفاده کرده ایم.

۴-۴-۱ مورفولوژی سطح

شکل ۴-۱۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) نمونه ها را از دو دیدگاه بالا و کنار در مقیاس 200 nm نشان می دهد. تصاویر بدست آمده نشان دهنده تشکیل دانه هایی نانوساختار شبیه به گل کلم بسیار ریز و نزدیک بهم می باشد. مقادیر میانگین اندازه این دانه ها و نیز ضخامت لایه های سنتز شده در جدول ۴-۸ آمده است. چنانچه پیداست اندازه نانو ذرات تغییرات چندانی نداشته و در گستره 28 nm تا 32 nm متغیرند، اما ضخامت لایه ها تغییرات محسوسی داشته و در گستره 175 nm تا 582 nm روندی افزایشی داشته اند به طوریکه در نمونه S_{15} تعداد لایه ها به وضوح قابل مشاهده می باشد.



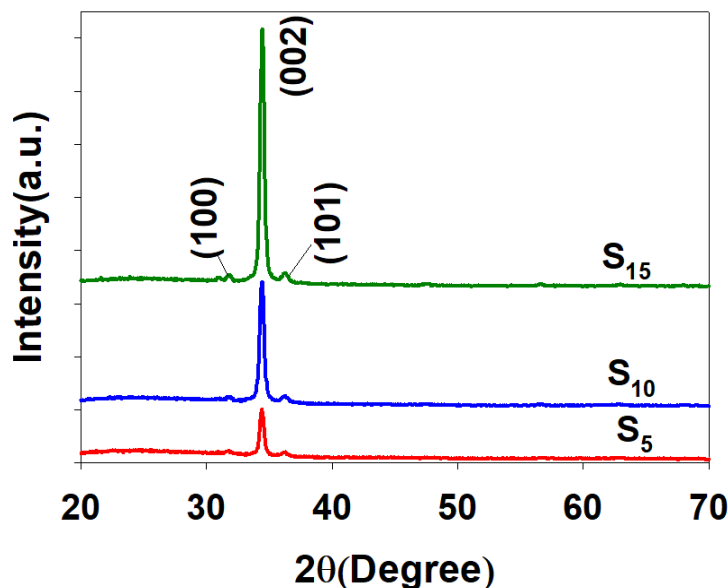
شکل ۴-۱۷: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های مورد بررسی با تعداد دفعات لایه نشانی مختلف از دیدگاه بالا (چپ) در دو مقیاس ۱ μm و ۲۰۰ nm (تصاویر ضمیمه) و کنار با مقیاس ۲۰۰ nm (راست).

جدول ۴-۸: میانگین اندازه دانه ها و ضخامت لایه های سنتز شده با تعداد دفعات مختلف.

میانگین اندازه دانه ها (nm)	ضخامت لایه (nm)	نمونه
۳۲	۱۷۵	S ₅
۲۸	۴۵۱	S ₁₀
۳۲	۵۸۲	S ₁₅

۴-۴-۲ خواص ساختاری

الگوهای پراش پرتو X نمونه ها در گستره ۲۰ تا ۷۰° در شکل ۴-۱۸ مشاهده می شود. هر سه نمونه ساختار بس بلوری در فاز شش گوشه با جهتگیری ترجیحی (۰۰۲) داشته و موقعیت زاویه ای آن در نمونه های مختلف عبارتند از: نمونه S₅ در ۳۴/۴۲۹°، نمونه S₁₀ در ۳۴/۴۳۰° و برای نمونه S₁₅ در زاویه ۳۴/۴۵۸° است که موقعیت زاویه ای پراش وابسته به این قله بخوبی با دیگر پژوهش های تجربی گزارش شده مطابقت دارد [۱۹]. تفاوت در موقعیت زاویه ای قله با افزایش ضخامت و انتقال آن به سوی مقادیر بالاتر می تواند ناشی از وجود کرنش های بلوری در نمونه ها باشد.



شکل ۴-۱۸: الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) لایه های نازک ZnO با ضخامت های مختلف با استفاده از حلال ۲- متوکسی اتانول.

ثابت های شبکه بلوری (a و c/a) از رابطه (۲-۵)، کمیت حجم سلول واحد (V) از معادله (۲-۶)، طول پیوند (L) از معادله (۲-۷) و فاصله بین صفحات بلوری در راستای (hkl) از رابطه براگ (۲-۱) برای ساختار شش گوشه محاسبه شده اند. مقادیر مربوط به ثابت های شبکه a و c با توجه به شماره کارت استاندارد به کار گرفته شده، بترتیب برابر با $3/2498 \text{ \AA}$ و $5/2066 \text{ \AA}$ که بخوبی با مقادیر بدست آمده در جدول ۹-۴ مطابقت دارند.

جدول ۹-۴: نتایج مربوط به نتایج پراش پرتو ایکس شامل: جهتگیری ترجیحی در نمونه ها، فاصله صفحات بلوری، ثابت های شبکه، حجم سلول واحد و طول پیوند در نمونه های اکسید روی خالص مورد بررسی.

نمونه	(hkl)	d (hkl) ($\text{\AA}$)	a ($\text{\AA}$)	c ($\text{\AA}$)	c/a	V ($\text{\AA}$) ³	L ($\text{\AA}$)
S ₅	(۰۰۲)	۲/۶۰۱	۳/۲۴۹۰	۵/۲۰۳۵	۱/۶۰۱۵	۴۷/۵۶۷	۱/۹۷۷۲
S ₁₀	(۰۰۲)	۲/۶۰۲	۳/۲۴۶۹	۵/۲۰۳۴	۱/۶۰۲۵	۴۷/۵۰۳	۱/۹۷۶۳
S ₁₅	(۰۰۲)	۲/۶۰۵	۳/۲۴۵۱	۵/۱۹۹۳	۱/۶۰۲۲	۴۷/۴۱۵	۱/۹۷۵۰

برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری به محاسبه میانگین ابعاد بلورک ها از رابطه شرر (معادله ۲-۲) همچنین تراکم دررفتگی ها (δ) از رابطه (۲-۳) پرداختیم که نتایج محاسبات در جدول ۱۰-۴ آورده شده است. همانطور که ملاحظه می شود نمونه ی S₁₅ دارای بزرگترین ابعاد بلورکی بوده و حاکی از آن است که در این شرایط از بلورینگی مناسب تری در مقایسه با دیگر نمونه ها برخوردار است.

جدول ۴-۱۰: مشخصات ساختاری محاسبه شده در نمونه های سنتز شده اکسید روی خالص با استفاده از حلال

۲- متوکسی اتانول.

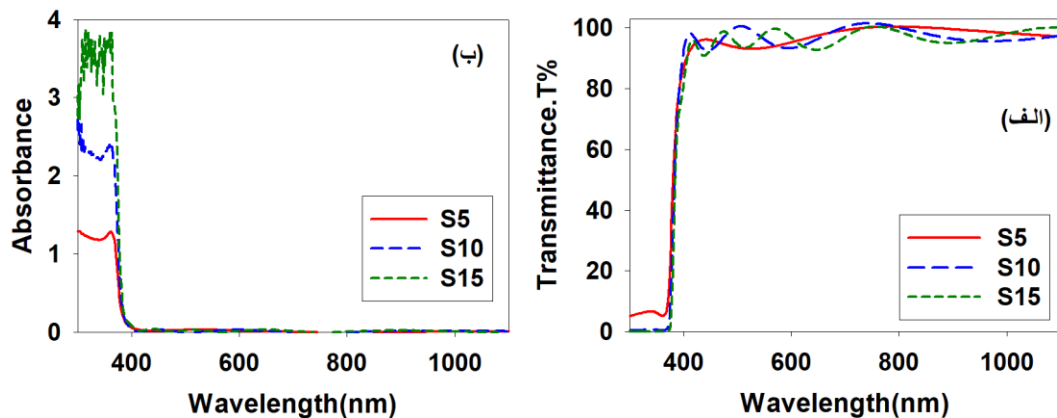
نمونه	D (nm)	δ ($\times 10^{-2} \text{ nm}^{-2}$)	$\varepsilon (\times 10^{-2})$
S ₅	۲۰/۲۱	۲/۴۴۸	۱/۷۱۴
S ₁₀	۲۰/۰۹	۲/۴۷۷	۱/۷۲۴
S ₁₅	۲۰/۶۴	۲/۳۴۷	۱/۶۷۸

۳-۴-۴ خواص الکتریکی

مقاومت الکتریکی سطحی نمونه های ساخته شده بالا بوده (بیش از $1 \text{ G}\Omega/\text{sq}$) و با امکانات موجود در آزمایشگاه، سنجش خواص الکتریکی آنها امکان پذیر نبود.

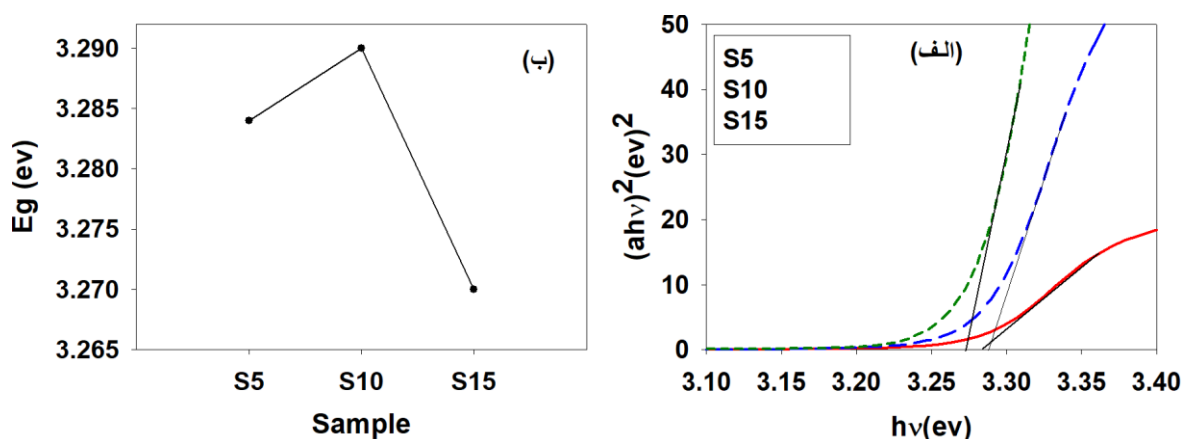
۴-۴-۴ خواص اپتیکی

شکل ۴-۱۹ طیف های عبور و جذب اپتیکی لایه های مورد بررسی را نشان می دهد. مطابق شکل ۴-۱۸ (الف)، در هر سه نمونه میزان عبور نور در گستره ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ nm تا حد زیادی یکسان و مستقل از ضخامت لایه می باشد. این امر می تواند به معنی ناچیز بودن میزان نواقص بلوری در لایه ها که می توانند بر مقدار ضریب جذب لایه ها تاثیر بگذارد باشد. علاوه بر این، مطابق شکل ۴-۱۸ (ب) در موقعیت لبه جذب (حدود ۳۹۰nm)، جذب اکسیتونی به وضوح قابل مشاهده است که می تواند گواهی بر کیفیت بلوری بالا در نمونه های سنتز شده باشد.



شکل ۴-۱۹: طیف های (الف) عبور و (ب) جذب اپتیکی در لایه های مورد بررسی.

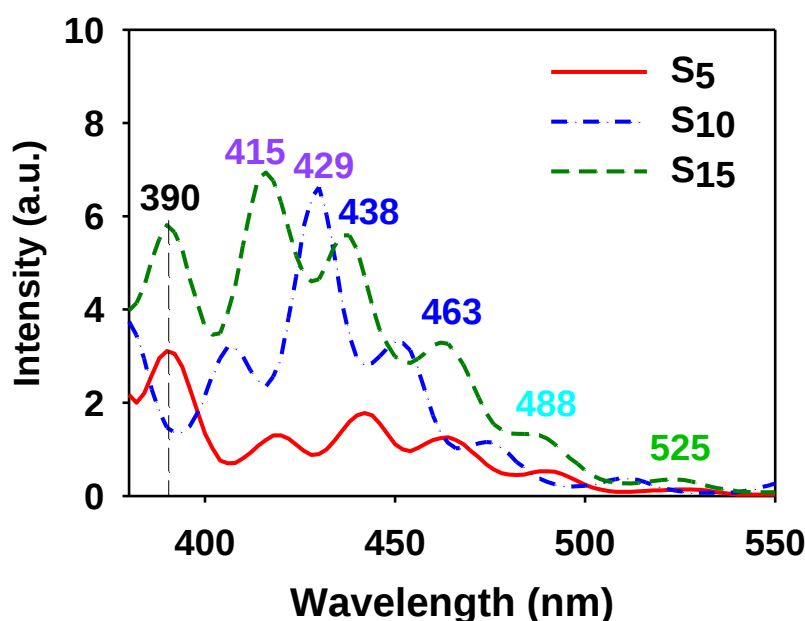
با استفاده از داده های مربوط به طیف های جذب اپتیکی می توان بزرگی گاف نواری (E_g) را بر اساس رابطه تاک (معادله ۲-۱۰) و رسم منحنی $(ah\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها و برون یابی داده ها با محور افقی به ازای $a = 0$ تعیین کرد (شکل ۴-۲۰ (الف)). روند تغییرات گاف نواری محاسبه شده در شکل ۴-۲۰ (ب) نشان داده شده است. این تغییرات با توجه به تغییرات ابعاد بلورکها (جدول ۴-۹) می تواند ناشی از وقوع پدیده ی محدودیت کوانتومی در این نمونه ها باشد. در این میان نمونه S_{15} با بزرگترین ابعاد بلورکی از کوچکترین گاف نواری برخوردار است.



شکل ۴-۲۰: (الف) تغییرات $(ah\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ها و (ب) نمودار تغییرات گاف نواری نمونه ها با ضخامت متفاوت.

۵-۴-۴ طیف فوتولومینسانس (PL)

شکل ۴-۲۱ طیف فوتولومینسانس لایه های اکسید روی خالص با استفاده از حلال ۲- متوکسی اتانول که دارای ضخامت های متفاوت هستند را نشان می دهد. نتایج بدست آمده بیانگر آن است که هر سه نمونه دارای قله های متعدد در ناحیه ی فرابنفش و نیز مرئی هستند. در بین این نمونه ها، نمونه های S₅ و S₁₅ دارای قله ای در موقعیت ۳۹۰ nm هستند که می تواند مربوط به بازترکیب های بین نواری باشد، اما در نمونه S₁₀ این قله ظاهر نشده است که می تواند ناشی از بالا بودن تراکم دررفتگیها (جدول ۴-۹) در این نمونه در مقایسه با دو نمونه ی دیگر باشد. وجود قله های گسیلی در نواحی بنفش، آبی و سبز حاکی از وجود ترازهای وابسته به نواقص بلوری در این نمونه هاست. همانطور که پیداست در بین این قله ها، قله وابسته به طول موج سبز (در محدوده ۵۰۰-۵۵۰ nm) دارای کمترین شدت است که می تواند به معنی پایین بودن تراکم نواقص بلوری وابسته به تهی جاهای اکسیژن باشد [۳۲].



شکل ۴-۲۱: طیف فوتولومینسانس (PL) نمونه های ZnO خالص با استفاده از حلال ۲- متوکسی اتانول، با ضخامت

های مختلف.

۴-۴-۶ مقایسه خواص فیزیکی نمونه های اکسید روی خالص تهیه

شده با حلال های متفاوت (اتانول و ۲- متوکسی اتانول)

در این بخش به منظور بررسی تاثیر نوع حلال های استفاده شده (اتانول و ۲- متوکسی اتانول) در نمونه های اکسید روی خالص که در بخش های ۴-۱ و ۴-۴ ارائه گردیدند، نمونه های هم ضخامت که با ۵ بار لایه نشانی تهیه شده اند (بترتیب نمونه های $S_5(1)$ و $S_5(2)$) را مورد بررسی قرار داده ایم. از مقایسه خواص فیزیکی انجام شده در این نمونه ها به طور خلاصه می توان دریافت:

۱ - خواص ساختاری (XRD): نمونه ی $S_5(1)$ از بلورک های با ابعاد بزرگتری نسبت به نمونه ی $S_5(2)$ برخوردار است.

۲ - خواص اپتیکی (طیف UV-Vis): میزان عبور اپتیکی در ناحیه مرئی تحت تاثیر ضخامت، در نمونه ی $S_5(1)$ کمتر از نمونه ی $S_5(2)$ است. همچنین تحلیل داده ها نشان داد که گاف نواری $S_5(1)$ متأثر از پدیده ی محدودیت کوانتومی کوچکتر از گاف نواری $S_5(2)$ می باشد.

۳ - خواص اپتیکی (طیف PL): با توجه به شدت پایین برخی قله های گسیلی در ناحیه مرئی (به ویژه در ناحیه سبز) در نمونه ی $S_5(2)$ میزان نواقص ذاتی بلوری در این نمونه از نمونه ی $S_5(1)$ کمتر است.

۴-۵ بررسی تاثیر آلایش آلومینیوم (Al) بر لایه های نازک

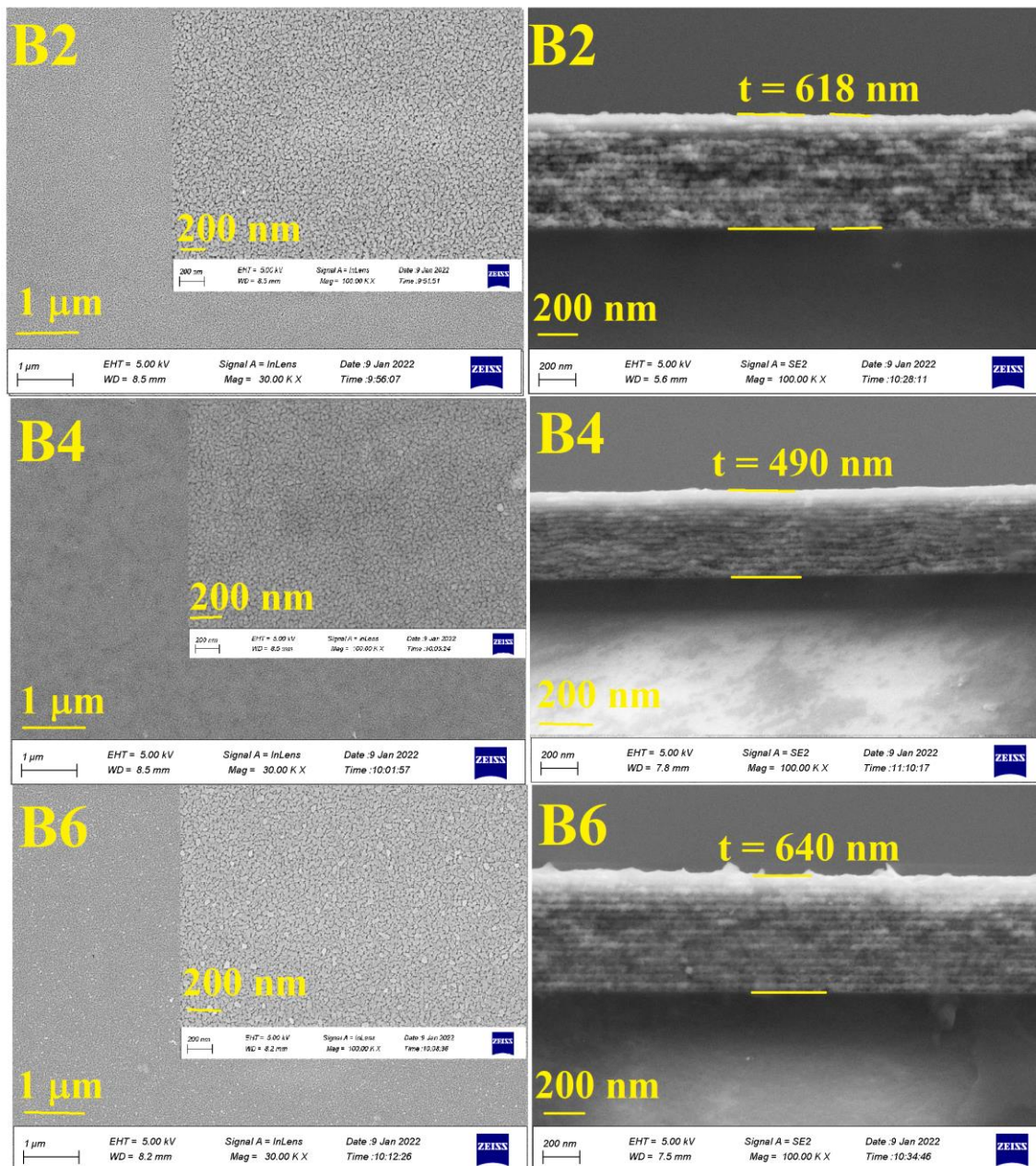
اکسید روی به روش سل-ژل چرخشی با حلال ۲ - متوکسی

اتانول

در این بخش محلول ۰/۷۶ مولار استات روی دوآبه مطابق مطالب ذکرشده در بخش (۳-۳-۳) تهیه شده و ناخالصی آلومینیوم با استفاده از پودر نیترات آلومینیوم با درصدهای وزنی متفاوت (۲، ۴ و ۶) نسبت به استات روی اضافه گردید، بترتیب نمونه های B2، B4 و B6. این نمونه ها، با توجه به نتایج بدست آمده در بخش ۴-۴ و دریافت این نکته که نمونه ی با ۱۵ بار لایه نشانی (نمونه ی S15) از ساختار بلوری بهتری در مقایسه با دیگر نمونه ها برخوردار است، شامل ۱۵ بار لایه گذاری بوده و در نهایت در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۱ h بازپخت شده اند.

۴-۵-۱ مورفولوژی سطح

شکل ۴-۲۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) نمونه ها را از دو دیدگاه بالا و عرضی در مقیاس ۲۰۰ nm نشان می دهد. تصاویر بدست آمده نشان دهنده سطحی نسبتاً تخت بوده و در تمام نمونه ها تعداد لایه های رسوب گذاری شده به وضوح قابل مشاهده می باشد. همچنین چنانچه پیداست این لایه ها متشکل از دانه هایی نانوساختار شبیه به گل کلم بسیار ریز و نزدیک بهم می باشند؛ مقادیر میانگین اندازه این دانه ها و نیز ضخامت لایه های سنتز شده در جدول ۴-۱۱ آمده است. ملاحظه می شود که اندازه نانو ذرات در گستره ۲۷ تا ۲۸ nm متغیر بوده و نمونه ی B4 دارای کوچکترین ابعاد دانه های نانوساختار است. با توجه به ضخامت لایه ها که در گستره ۴۹۰ تا ۶۴۰ nm هستند و نمونه ی B4 از کمترین ضخامت (۴۹۰ nm) برخوردار است کوچکی ابعاد دانه ها در این نمونه می تواند به معنی فشردگی دانه بندی در این نمونه باشد.



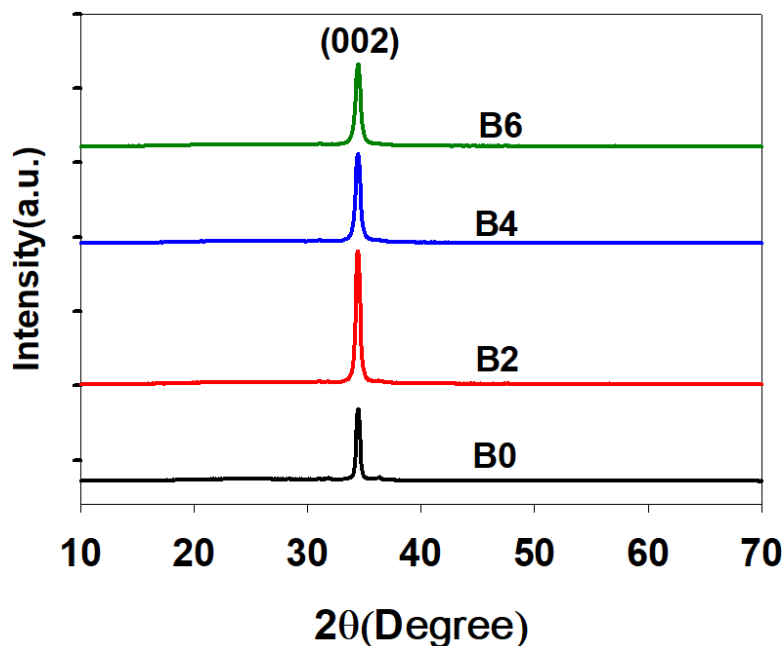
شکل ۴-۲۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های مورد بررسی با درصدهای مختلف ناخالصی از دیدگاه بالا (چپ) در دو مقیاس ۱ μm و ۲۰۰ nm (تصاویر ضمیمه) و کنار با مقیاس ۲۰۰ nm (راست).

جدول ۴-۱۱: میانگین اندازه دانه ها و ضخامت لایه های سنتز شده با درصدهای مختلف ناخالصی.

میانگین اندازه دانه ها (nm)	ضخامت لایه (nm)	نمونه
۲۷	۶۱۸	B2
۲۵	۴۹۰	B4
۲۸	۶۴۰	B6

۲-۵-۴ خواص ساختاری

شکل ۴-۲۳ الگوی های پراش پرتو X نمونه ها را با درصدهای مختلف ناخالصی Al نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود طیف های XRD ثبت شده برای تمام نمونه ها دارای جهتگیری ترجیحی (۰۰۲)، حدوداً در زاویه 34.4° بوده و نشان دهنده شکل گیری ساختار شش گوشه اکسید روی می باشد (کارت استاندارد ۳۶-۱۴۵۱-JCPDS). به طور کلی با افزایش درصد ناخالصی، شدت قله (۰۰۲) کاهش یافته است که می تواند به معنی تنزل کیفیت بلوری در این نمونه ها باشد.



شکل ۴-۲۳: الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) لایه های نازک AZO با درصدهای مختلف ناخالصی آلومینیوم.

ثابت های شبکه بلوری (a و c) از رابطه (۲-۵) و فاصله بین صفحات موازی و متوالی در راستای (hkl) از رابطه براگ (۲-۱) برای ساختار شش گوشه محاسبه شده اند. نتایج حاصل از این محاسبات به ازای قله های ترجیحی وابسته در جدول ۴-۱۲ آمده است.

جدول ۴-۱۲: مقادیر ثابت های شبکه، و فاصله صفحات محاسبه شده به ازای قله ترجیحی (۰۰۲).

نمونه	(hkl)	d (hkl) (Å)	a (Å)	c (Å)	c/a
B2	(۰۰۲)	۲/۶۰۱	۳/۲۴۷۱	۵/۲۰۱۶	۱/۶۰۱۹
B4	(۰۰۲)	۲/۶۰۱	۳/۲۴۹۸	۵/۲۰۲۷	۱/۶۰۰۹
B6	(۰۰۲)	۲/۶۰۰	۳/۲۰۹۸	۵/۲۰۰۹	۱/۶۲۰۳

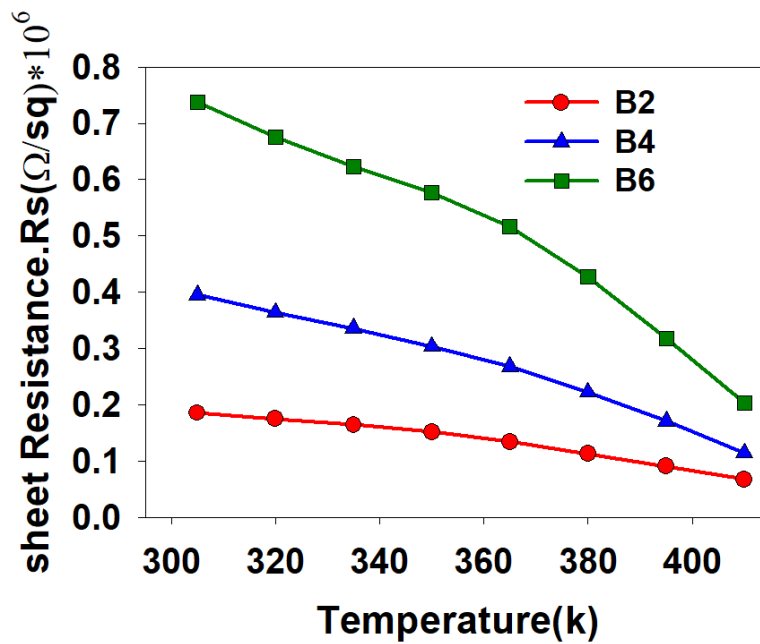
برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری به محاسبه ابعاد بلورک ها (D) از رابطه ی شرر (معادله ۲-۲) و نیز تراکم دررفتگی های بلوری (δ) (معادله ۲-۳)، همچنین کرنش های بلوری (معادله ۲-۴) به ازای قله ی ترجیحی (۰۰۲) به همراه نمونه ی بدون آلاینش (B0) در جدول ۴-۱۳ آمده است. همانطور که مشاهده می شود در مقایسه با نمونه ی بدون آلاینش، (الف) در نمونه های آلاینش شده ابعاد بلورکها کاسته شده؛ و (ب) در بین نمونه های آلاینشی نمونه ی B2 دارای بیش ترین ابعاد بلورک و کمترین میزان دررفتگی بلوری و کرنش می باشد. این موضوع بیانگر آن است که با افزایش تراکم ناخالصی از بلورینگی نمونه ها کاسته شده است.

جدول ۴-۱۳: مشخصات ساختاری محاسبه شده در نمونه بدون آلاینش و آلاینش شده.

نمونه	D (nm)	$\delta (\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2})$	$\varepsilon (\times 10^{-3})$
B0 (S15)	۲۰/۶۴	۲/۳۴	۱/۶۷۸
B2	۱۸/۰۴	۳/۰۷	۱/۹۱۹
B4	۱۶/۰۹	۳/۸۶	۲/۱۵۳
B6	۱۵/۳۴	۴/۲۴	۲/۲۵۷

۳-۵-۴ خواص الکتریکی

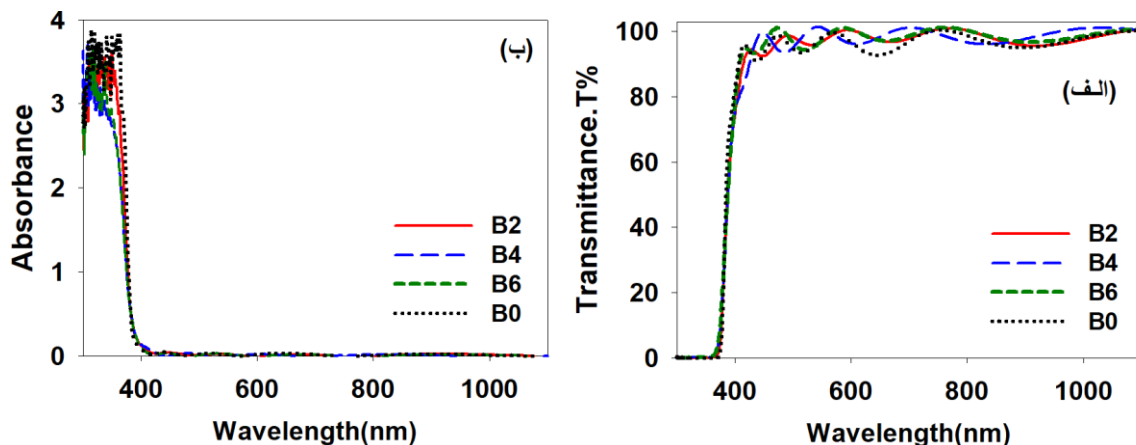
مقاومت سطحی نمونه های ساخته شده تحت دما (در بازه ۳۰۰ تا ۴۲۰ K) با استفاده از دستگاه اثر هال اندازه گیری شد (شکل ۴-۲۴). همانطور که مشاهده می شود در هر یک از نمونه ها با افزایش دما از مقدار مقاومت الکتریکی لایه کاسته شده است. کاهش مقاومت الکتریکی با افزایش دما از ویژگی مواد نیمرسانا بوده و می تواند ناشی از افزایش تراکم حامل های بار بر اثر برانگیختگی گرمایی در بین نوارهای انرژی و / یا ترازهای وابسته به ناخالصی ها و نواقص بلوری ذاتی در گستره گاف نواری باشد. نکته ی دیگر آنکه چنانچه ملاحظه می شود در یک دمای معین با افزایش تراکم ناخالصی مقاومت الکتریکی نمونه ها بر خلاف انتظار افزایش یافته است. این تغییرات می تواند ناشی از کاهش تحرک پذیری حامل ها بر اثر افزایش تراکم دررفتگیها (جدول ۴-۱۳) و نیز عدم قرار گیری اتم های ناخالصی در جایگاه های صحیح شبکه ای در این نمونه ها باشد.



شکل ۴-۲۴: نمودار تغییرات مقاومت سطحی لایه های نازک AZO با درصدهای مختلف ناخالصی.

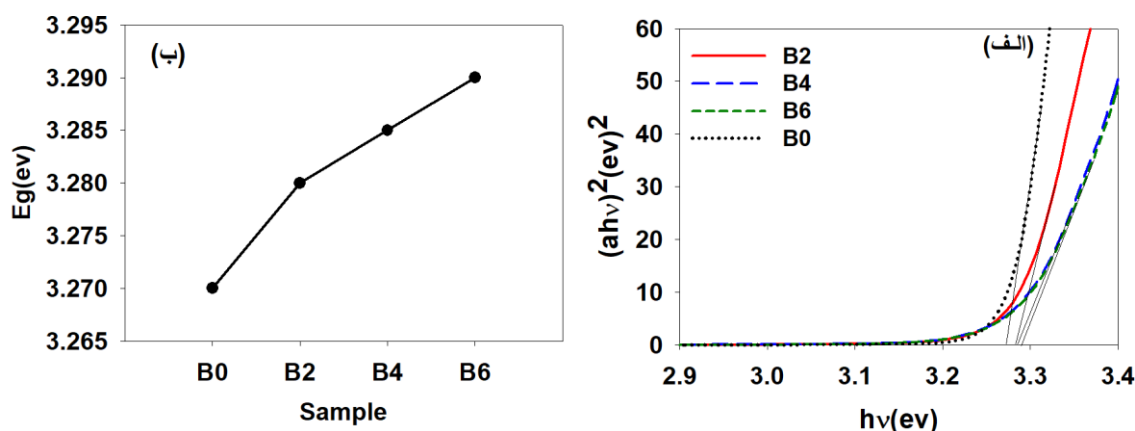
۴-۵-۴ خواص اپتیکی

شکل ۴-۲۵ طیف های عبور و جذب اپتیکی لایه های مورد بررسی را نشان می دهد. همانطور که در شکل ۴-۲۵ (الف) مشاهده می شود با افزایش درصد اتم های آلومینیوم موجود در لایه ها، عبور متوسط نمونه ها در ناحیه مرئی در حدود ۹۰٪ بوده و تحت آرایش لایه ها تغییر چندانی نداشته است. همچنین تفاوت در میزان جذب نور در نمونه ها شکل ۴-۲۵ (ب) محسوس نبوده و لبه جذب تیزی در محدوده طول موج ۳۷۰ nm مشاهده می شود.



شکل ۴-۲۵: طیف های الف) عبور، ب) جذب اپتیکی لایه های مورد بررسی.

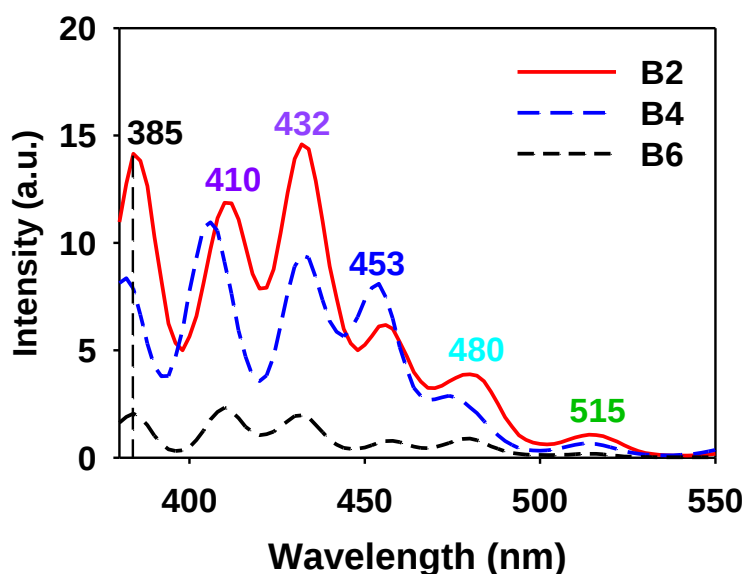
نمودار $(ah\nu)^2$ برحسب $h\nu$ در شکل ۴-۲۶ الف) رسم شده است. با برون یابی داده ها در منطقه خطی با محور انرژی، گاف نواری نمونه بدست می آید. چنانچه پیداست گاف نواری در نمونه های آلایشی روندی افزایش داشته و از $3/28$ تا حدود $3/29$ eV تغییر پیدا کرده اند. این نتایج همچنین نشانگر آن است که گاف نواری در نمونه های آلایش شده بزرگتر از مقدار گاف نواری در نمونه ی بدون آلایش ($3/27$ eV)، بخش $4-4$ ، می باشد. روند افزایشی گاف نواری در نمونه های آلایشی در مقایسه با نمونه ی خالص می تواند ناشی از کاهش در اندازه بلورک ها و در نتیجه وقوع پدیده محدودیت کوانتومی باشد.



شکل ۴-۲۶: الف) تغییرات $(ah\nu)^2$ برحسب انرژی فوتونها در نمونه ی خالص و نمونه های آلایش شده.

۵-۴-۵ طیف فوتولومینسانس (PL)

شکل ۴-۲۷ طیف های PL لایه های مورد بررسی را نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می شود با افزایش درصد ناخالصی آلومینیوم در نمونه ها شدت قله های گسیلی کاهش پیدا کرده اند که می تواند تحت تاثیر کاهش نواقص بلوری ذاتی (نظیر تهی جاهای اکسیژن، اتم های روی بین جایگاهی و غیره) در لایه های آلایشی باشد.



شکل ۴-۲۷: طیف های فوتولومینسانس (PL) نمونه های آلایشی مورد بررسی.

۴-۶ بررسی تاثیر آلایش نیتروژن بر خواص فیزیکی لایه های

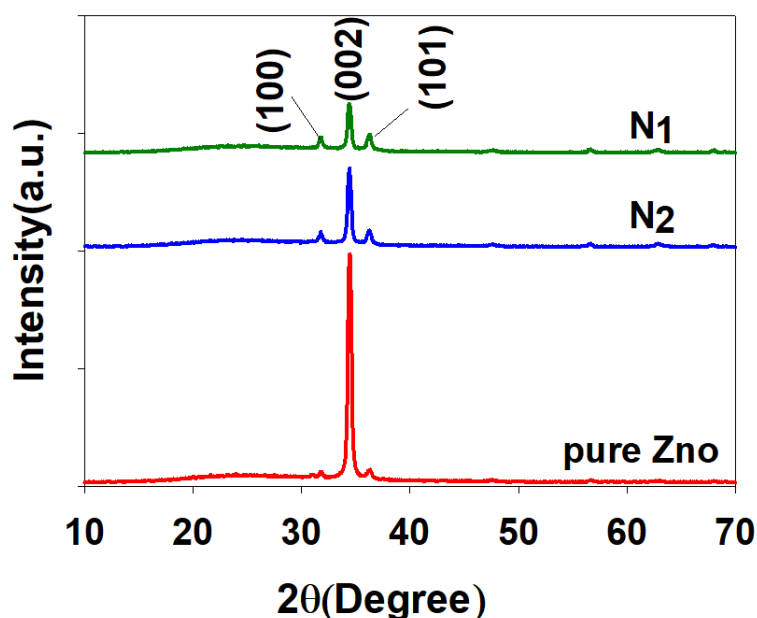
نازک اکسید روی با استفاده از حلال ۲-متوکسی اتانول

در این بخش محلول ۰/۷۶ مولار استات روی دوآبه ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) مطابق مطالب ذکر شده در بخش (۲-۴) با حلال ۲ - متوکسی اتانول تهیه شده و ناخالصی نیتروژن با استفاده از دو

پیش ماده مختلف: محلول دی متیل فرمامید ($\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$)، نمونه ی N1 و استات آمونیوم ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2(\text{NH}_4)$)، نمونه ی N2، به مقدار ۴ درصد وزنی نسبت به استات روی اضافه گردیده و عملیات لایه نشانی ۱۵ بار تکرار شده است. در انتها نمونه ها در دمای 500°C به مدت ۱ ساعت بازپخت شده اند. خواص مختلف نمونه ها با نمونه ی خالص S15 که در بخش ۴-۴ آورده شده مقایسه شده است.

۱-۶-۴ خواص ساختاری

شکل ۴-۲۸ الگوی پراش پرتو X نمونه ها را نشان می دهد. نمونه ها دارای جهتگیری ترجیحی (002)، حدوداً در زاویه 34.4° ، نشان دهنده تشکیل ساختار شش گوشه اکسید روی بوده که با افزوده شدن ناخالصی نیتروژن از شدت آن در مقایسه با نمونه خالص کاسته شده است.



شکل ۴-۲۸: الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) لایه نازک ZnO خالص، اکسید روی آلایش یافته با محلول نیتروژن دار (N1) و اکسید روی آلایش یافته با آمونیوم استات (N2).

ثابت های شبکه بلوری (a و c/a) از رابطه (۲-۵) و فاصله بین صفحات موازی و متوالی در راستای (hkl) از رابطه براگ (۲-۱) برای ساختار شش گوشه محاسبه شده اند نتایج حاصل از این محاسبات به ازای قله ی ترجیحی (۰۰۲) در جدول ۴-۱۴ آمده است.

جدول ۴-۱۴: بررسی ثابت های شبکه و فاصله صفحات محاسبه شده به ازای قله ترجیحی (۰۰۲) در نمونه های خالص و آلاینش شده با نیتروژن.

نمونه	(hkl)	d(hkl) (Å)	a (Å)	c (Å)	c/a
Pure ZnO	(۰۰۲)	۲/۶۰۵	۳/۲۴۵۱	۵/۱۹۹۳	۱/۶۰۲۲
N1	(۰۰۲)	۲/۶۰۲	۳/۲۴۷۴	۵/۲۰۴۲	۱/۶۰۲۵
N2	(۰۰۲)	۲/۶۰۲	۳/۲۴۷۴	۵/۲۰۴۰	۱/۶۰۲۵

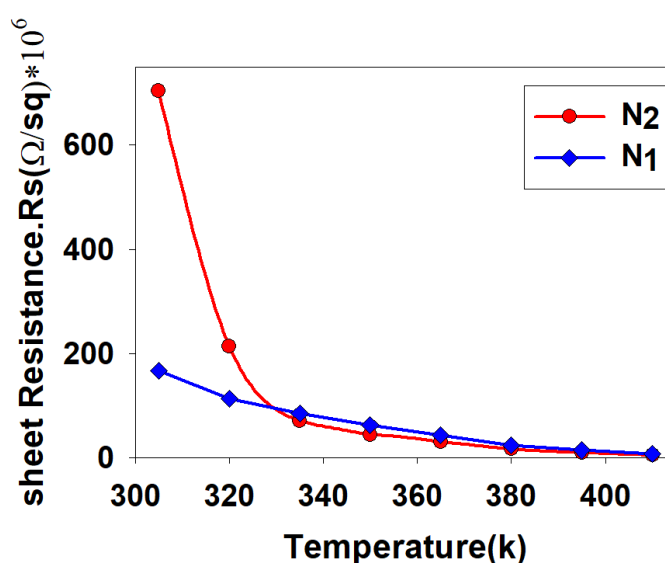
برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری به محاسبه میانگین ابعاد بلورک ها از رابطه شرر (معادله ۲-۲) همچنین تراکم دررفتگی ها (δ) از رابطه (۲-۳) پرداختیم که نتایج محاسبات در جدول ۴-۱۵ آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود نمونه N₂ دارای بیش ترین ابعاد بلورک و کمترین میزان کرنش است و بیانگر آن است که از بلورینگی مناسب تری در مقایسه با نمونه ی N1 برخوردار است.

جدول ۴-۱۵: مشخصات ساختاری محاسبه شده

نمونه	D (nm)	$\delta (\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2})$	$\varepsilon (\times 10^{-2})$
Pure ZnO	۲۰/۶۴	۲/۳۴	۱/۶۷۸
N1	۲۰/۲۲	۲/۴۴	۱/۶۹۹
N2	۲۰/۸۴	۲/۳۰	۱/۶۶۲

۲-۶-۴ خواص الکتریکی

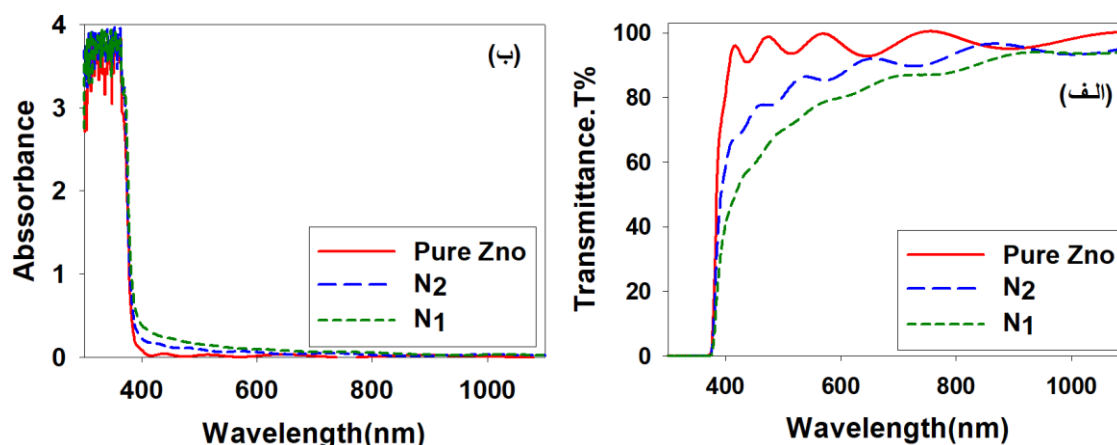
مقاومت الکتریکی سطحی نمونه های ساخته شده تحت دما با استفاده از دستگاه اثر هال اندازه گیری شد. مقاومت نمونه خالص در محدوده اندازه گیری دستگاه نبود ولی همانطور که در شکل ۴-۲۹ مشاهده می شود در نمونه های آلایشی با افزایش دما مقاومت سطحی روند کاهشی دارند که با توجه به برانگیختگی حامل ها از ترازهای وابسته نواقص بلوری اکسید روی به نوار رسانش امری قابل انتظار است. علاوه بر این ملاحظه می شود که در دمای اتاق نمونه ی N1 از مقاومت کمتری در مقایسه با نمونه ی N2 برخوردار است. علت این تفاوت می تواند متاثر از نحوه ی قرار گیری اتم های نیتروژن در جایگاه های صحیح شبکه ای (که حاصل آن کاهش انرژی فعالسازی این ناخالصی و نزدیکی تراز وابسته به آن به لبه نوار رسانش خواهد بود) در مقایسه با جاگیری اتم ها به صورت بین جایگاهی باشد.



شکل ۴-۲۹: نمودار تغییرات مقاومت سطحی لایه های نازک ZnO با اتم های نیتروژن با استفاده از دو پیش ماده ی متفاوت.

۳-۶-۴ خواص اپتیکی

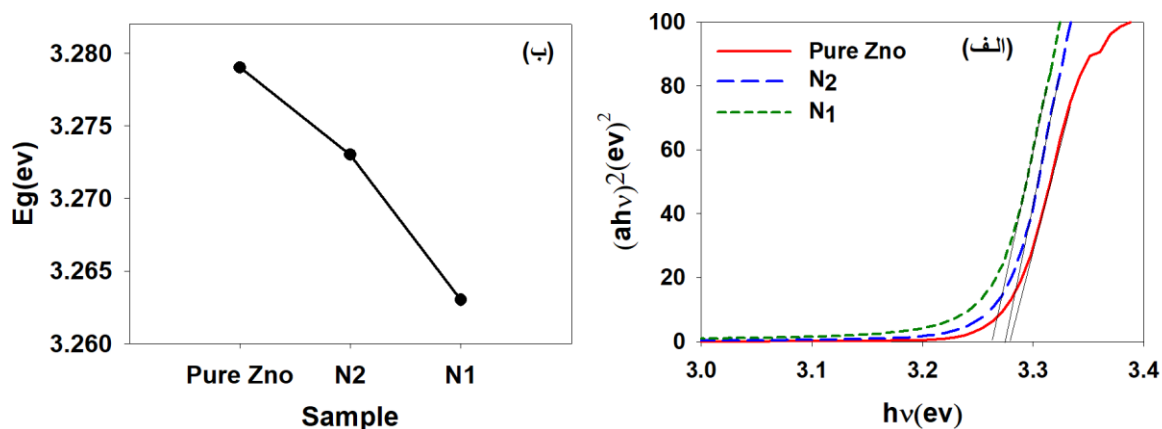
شکل ۴-۳۰ طیف های عبور و جذب لایه های مورد بررسی را نشان می دهد. همانطور که در شکل ۴-۳۰ (الف) مشاهده می شود با افزودن اتم های ناخالصی لایه سنتز شده در مقایسه با حالت خالص، کدرتر می شود و میزان عبور نور در ناحیه مرئی کاهش می یابد که با تغییرات میزان جذب در ناحیه مرئی مطابقت دارد. علت کمتر بودن طیف عبور در نمونه ی N1 در مقایسه با نمونه ی N2 می تواند، با توجه به نتایج خواص ساختاری لایه ها (جدول ۴-۱۵) ناشی از افزایش تراکم دررفتگیهای بلوری بیشتر در نمونه ی N1 نسبت به نمونه ی N2 باشد.



شکل ۴-۳۰: طیف های (الف) عبور، (ب) جذب اپتیکی لایه های آلیش شده با نیتروژن با دو پیش ماده متفاوت.

نمودار $(ahv)^2$ برحسب $h\nu$ در شکل ۴-۳۱ (الف) رسم شده است. با برون یابی در منطقه خطی با محور انرژی، گاف نواری بدست می آید. روند تغییرات گاف نواری محاسبه شده در شکل ۴-۳۱ (ب) نشان داده شده است. با افزایش ناخالصی گاف نواری نمونه کاهش یافته است که می تواند ناشی از تاثیر پهنای دنباله نواری در این نمونه ها باشد. چنانچه در بخش خواص الکتریکی معلوم شد کوچکتر بودن مقاومت الکتریکی در نمونه ی N1 به کوچکتر بودن مقدار انرژی فعالسازی در این نمونه نسبت داده شد. بدیهی است هر قدر انرژی فعالسازی در این نمونه کوچکتر باشد می تواند به معنی توزیع

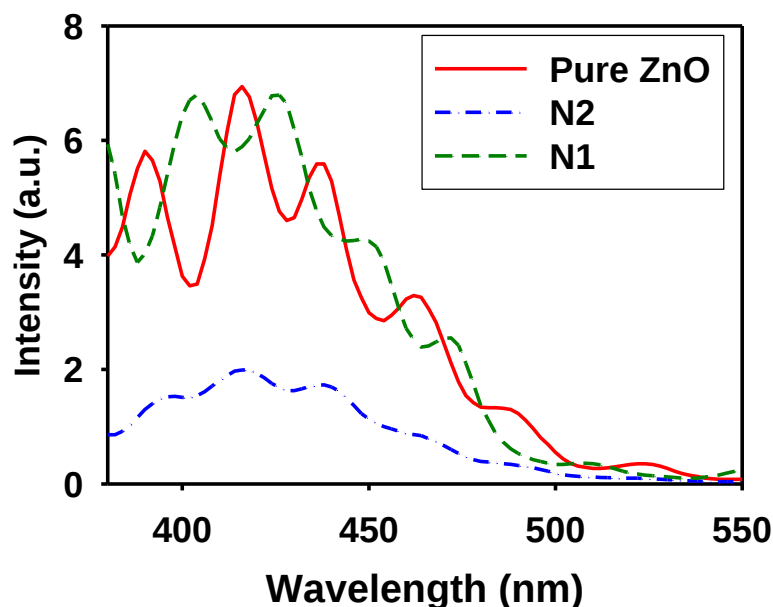
ترازهای ناخالصی در نزدیکی نوار رسانش منجر شده و تاثیر بیشتری در کاهش گاف نواری داشته باشد.



شکل ۴-۳۱: الف) تغییرات $(ahv)^2$ برحسب انرژی فوتون ها و ب) نمودار نقطه ای تغییرات گاف نواری در نمونه های خالص و آلوده با نیتروژن.

۴-۶-۴ طیف فوتولومینسانس (PL)

شکل ۴-۳۲ طیف فوتولومینسانس لایه های مورد بررسی را نشان می دهد. اگرچه موقعیت قله های گسیلی در نمونه های آلوده قدری با نمونه ی خالص متفاوت است اما در نمونه های آلوده شده با نیتروژن موقعیت قله ها بهم نزدیکند. تفاوت در موقعیت قله ها نسبت به حالت خالص می تواند ناشی از حذف برخی از ترازهای مرتبط با نواقص ذاتی بلوری در لایه ها پس از عملیات آلوده نیتروژن باشد. همچنین ملاحظه می شود در ناحیه مرئی نمونه ی N2 از قله های گسیلی با شدت کمتری نسبت به نمونه ی N1 برخوردار است. علت این رخداد می تواند ناشی از کاهش تراکم نواقص ذاتی بلوری در این لایه باشد، که با آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه ها (جدول ۴-۱۳) مطابقت دارد.



شکل ۴-۳: طیف فوتولومینسانس (PL) نمونه های آلاش شده با نیتروژن با دو پیش ماده متفاوت.

نتیجه گیری

در بخش ۴-۱ نمونه های اکسید روی به روش سل ژل چرخشی با تعداد دفعات مختلف بر

روی زیر لایه ی شیشه سنتز شدند. تصاویر (FESEM) حاکی از آن است سطح لایه ها از نانوساختار هایی به شکل گل کلم با ابعاد ریز (در گستره ۲۰-۳۰ nm) تشکیل شده و ضخامت لایه ها با افزایش تعداد دفعات لایه نشانی در گستره ۸۱ تا ۱۰۴۳ nm تغییر کرده اند. نتایج پراش پرتو ایکس نمونه ها نشان داد که تمامی نمونه ها دارای ساختار بس بلوری در فاز شش گوشه با قله های مشخصه وابسته به جهتگیری های (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) هستند. این طیف ها همچنین حاکی از آن است که نمونه ی S5 (با ۵ لایه) از بیشترین ابعاد بلورکی به مقدار ۶۲/۰۴ nm و کمترین تراکم دررفتگی بلوری برخوردار است. نتایج بدست آمده از طیف های اپتیکی نشانگر کاهش عبور اپتیکی نمونه ها در محدوده نور مرئی و فروسرخ با افزایش ضخامت لایه هاست. تحلیل داده های اپتیکی بیانگر روند کاهشی گاف نواری در محدوده ۳/۲۵ تا ۳/۲۱ eV تحت تاثیر دنباله نواری وابسته به نواقص بلوری

می باشد که بخوبی با نتایج طیف PL نمونه ها مطابقت دارد.

در بخش ۴-۲ نانو ساختار های اکسید روی با درصدهای مختلف ناخالصی از اتم های Al، با

حلال اتانول آرایش شده و به روش سل ژل چرخشی بر روی زیرلایه ی شیشه لایه نشانی شدند. پراش پرتو ایکس نمونه ها ساختار بس بلوری در فاز شش گوشه را نشان می دهد که به طور کلی با افزایش درصد ناخالصی، شدت قله ی ترجیحی (۰۰۲) کاهش می یابد. تحلیل داده های ساختاری نشان داد که در بین نمونه های سنتز شده نمونه ی A_4 از کیفیت بلوری مناسب تری برخوردار است. در بررسی خواص الکتریکی لایه های آرایش شده مشاهده شد که با افزایش تراکم ناخالصی، روند انتظاری برای تغییر در مقاومت الکتریکی نمونه ها به علت عدم جانشانی صحیح اتم های Al در مواضع اتم های Zn در شبکه بلوری، رخ نداده است. نتایج بدست آمده از طیف های اپتیکی، کاهش عبور نور از نمونه ها را با افزایش میزان ناخالصی نشان می دهد و تحلیل داده های اپتیکی بیانگر روند کاهشی در مقدار گاف نواری در محدوده ۳/۲۷ تا ۳/۲۲ eV است که می تواند ناشی از تاثیر دنباله نواری وابسته به نواقص بلوری باشد. با توجه به نتایج وابسته به طیف های فوتولومینسانس لایه ها دریافتیم حضور اتم های Al در شبکه ZnO نه تنها به تشکیل اکسیتون های بسیاری در نمونه منجر شده بلکه همچنین سبب کاهش نواقص بلوری در لایه شده است.

در بخش ۴-۳ به بررسی تاثیر دمای بازیخت (۴۰۰ و ۵۰۰ °C) در حضور هوا به مدت ۱ h بر

خواص فیزیکی لایه های نازک اکسید روی به روش سل-ژل چرخشی با ضخامت های یکسان (۱۵ لایه) پرداختیم. در این کار از محلول ۰/۷۶ مولار استات روی دو آبه ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) با حلال ۲ - متوکسی اتانول استفاده شد. نتایج پراش پرتو ایکس (XRD) نشانگر کیفیت بلوری بهتر (ابعاد بلورک بزرگتر و تراکم دررفتگی کمتر) در نمونه ی بازیخت شده در دمای ۵۰۰ °C نسبت به نمونه ی بازیخت شده در دمای ۴۰۰ °C می باشد. مطالعه خواص اپتیکی لایه ها نشان داد اگرچه تفاوت محسوسی در طیف های عبور و جذب لایه ها وجود نداشته و مقدار گاف نواری نمونه ها تا حد

زیادی باهم یکسان هستند اما با توجه به نتایج طیف های PL نمونه ها در نمونه سنتز شده در دمای 500°C میزان نواقص بلوری ذاتی نظیر تھی جاهای اکسیژن کمتری در مقایسه با نمونه ی بازپخت شده در دمای 400°C دارا می باشد.

در بخش ۴-۴ نانوساختار های اکسید روی خالص به روش سل-ژل چرخشی با ضخامت های

مختلف (۵، ۱۰ و ۱۵ لایه) بر روی زیرلایه شیشه با استفاده از حلال ۲- متوکسی اتانول سنتز شدند. پراش پرتو ایکس همه نمونه ها ساختار بس بلوری در فاز شش گوشه را نشان می دهد به طوری که نمونه ی با ۱۵ بار لایه نشانی به کیفیت بلوری بالاتری در مقایسه با دو نمونه ی دیگر برخوردار است. نتایج بدست آمده از طیف های اپتیکی نشانگر آن است که میزان عبور نور در ناحیه مرئی و فروسرخ نزدیک در همه ی نمونه ها تقریباً یکسان و در حدود ۹۰ درصد است. تحلیل داده های اپتیکی بیانگر تغییر گاف نواری در محدوده $3/27\text{ eV}$ تا $3/29\text{ eV}$ است که می تواند ناشی از تاثیر محدودیت کوانتومی در این نمونه ها باشد.

در بخش ۵-۴ نانوساختارهای اکسید روی با درصدهای مختلف ناخالصی از اتم های Al، با

حلال ۲ - متوکسی اتانول آلاش شده و به روش سل ژل چرخشی روی زیر لایه شیشه ای سنتز شدند. پراش پرتو ایکس نمونه ها ساختار بس بلوری در فاز شش گوشه را نشان می دهد که با افزایش درصد ناخالصی شدت قله ترجیحی (۰۰۲) و نیز ابعاد بلورکها کاهش پیدا کرده اند. اندازه گیری های وابسته به خواص الکتریکی نمونه ها نشان داد که با افزایش تراکم ناخالصی در نمونه های رشد داده شده مقاومت سطحی لایه ها افزایش یافته که با توجه به افزایش تراکم دررفتگی ها و در نتیجه کاهش تحرک پذیری حامل ها امری قابل انتظار است. تحلیل داده های اپتیکی نشان داد که در مقایسه با نمونه ی خالص، گاف نواری نمونه ها با افزایش تراکم ناخالصی رو به افزایش گذارده اند که می تواند ناشی از کاهش در اندازه بلورک ها و در نتیجه وقوع پدیده محدودیت کوانتومی باشد. نتایج

حاصل از طیف PL نمونه ها نیز حاکی از آن است که با افزایش درصد ناخالصی شدت قله های گسیلی در گستره نور مرئی تحت تاثیر کاهش نواقص بلوری ذاتی کاهش پیدا کرده اند.

در بخش ۴-۶ نانوساختارهای اکسیدروی با اتم های نیتروژن با استفاده از حلال ۲ - متوکسی

اتانول آلايش شده و به روش سل ژل چرخشی روی زیرلایه شیشه ای سنتز شدند. الگوی پرتو ایکس نمونه ها ساختار بس بلوری درفازشش گوشي را نشان می دهد که با افزودن ناخالصی شدت قله (۰۰۲) نسبت به نمونه خالص کاهش می یابد. نتایج بدست آمده از طیف های اپتیکی کاهش عبور نواراز نمونه ها را با افزودن ناخالصی نسبت به نمونه خالص نشان می دهد و تحلیل داده های اپتیکی بیانگر تغییر گاف نواری در محدوده ۳/۲۸ تا ۳/۲۵ eV است که می تواند ناشی از تاثیر پهنای دنباله نواری وابسته به ترازهای ناخالصی نیتروژن باشد. نتایج حاصل از طیف (PL) نمونه ها نیز حاکی از آن است که با افزودن نیتروژن با استفاده از پیش ماده محلول دی متیل فرمامید (نمونه N1) شدت قله های وابسته به نواقص ذاتی بلوری تا حد زیادی کاهش پیدا کرده اند.

پیشنهادهات

در ادامه ی این تحقیقات موارد زیر پیشنهاد می گردد:

* مطالعه ی تغییرات غلظت محلول استات روی دو آبه، حلال و شرایط بازپخت (تاثیر مدت و نوع

آتمسفر محیط نظیر نیتروژن و خلاء)

* بررسی تاثیر تغییرات نسبت مولی اتانول امین به استات روی

* مطالعه تغییر نوع پیش ماده ی وابسته به عنصر روی در رشد و مشخصه یابی لایه های اکسید

روی

* بررسی تاثیر نوع زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه های سنتز شده

* مطالعه ی تغییر نوع پیش ماده ی آلایشی بر خواص الکتریکی لایه ها

* بررسی جنبه های کاربردی در مواردی نظیر فوتورسانایی، فوتوکاتالیستی و حسگری لایه ها

1. Khan, I., K. Saeed, and I. Khan, *Nanoparticles: Properties, applications and toxicities*. Arabian Journal of Chemistry, 2019. **12**(7): p. 908-931.
2. Chopra, K.N. and A.K. Maini, *Thin films and their applications in military and civil sectors*. 2010: Defence Research and Development Organisation, Ministry of Defence.
3. Chopra, K.L., S. Major, and D.K. Pandya, *Transparent conductors—A status review*. Thin Solid Films, 1983. **102**(1): p. 1-46.
4. Pan, Q. and X. Song, *Al-doped ZnO films deposited by magnetron sputtering: effect of sputtering parameters on the electrical and optical properties*. Materials Science-Poland, 2017. **35**(2): p. 374-381.
5. Tseng, S.-F., *Investigation of post-annealing aluminum-doped zinc oxide (AZO) thin films by a graphene-based heater*. Applied Surface Science, 2018. **448**: p. 163-167.
6. Khayatian, A., et al., *Enhanced gas-sensing properties of ZnO nanorods encapsulated in an Fe-doped ZnO shell*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2014. **47**(7): p. 075003.
7. Zielony, E., et al., *Investigation of micro-strain in ZnO/(Cd,Zn)O multiple quantum well nanowires grown on Si by MBE*. Applied Surface Science, 2021. **538**: p. 148061.
8. Bahramian, R., H. Eshghi, and A. Moshaii, *Influence of annealing temperature on morphological, optical and UV detection properties of ZnO nanowires grown by chemical bath deposition*. Materials & Design, 2016. **107**: p. 269-276.
9. Hasabeldaim, E., et al., *Effect of PLD growth atmosphere on the physical properties of ZnO:Zn thin films*. Optical Materials, 2017. **74**: p. 7.٩-٨٥
10. Mousa, A.O., N.F. Habubi, and N.A. Nema, *Substrate effects on structural and optical properties of ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis*. International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, 2015. **51**: p. 69-77.
11. Nolan, M.G., et al., *The characterisation of aerosol assisted CVD conducting, photocatalytic indium doped zinc oxide films*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2011. **219**(1): p. 10-15.
12. Alfaro Cruz, M.R., et al., *ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering: Effects of the annealing and atmosphere conditions on the photocatalytic hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2018. **43**(22): p. 10301-10310.
13. Tiwari, A. and P.P. Sahay, *Sn–Ga co-doping in sol-gel derived ZnO thin films: Studies of their microstructural, optical, luminescence and electrical properties*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2020. **118**: p. 105178.
14. Wibowo, A., et al., *ZnO nanostructured materials for emerging solar cell applications*. Rsc Advances, 2020. **10**(70): p. 42838-42859.
15. Zhu, L. and W. Zeng, *Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review*. Sensors and Actuators A: Physical, 2017. **267**: p. 242-261.

16. Khan, M.I., et al., *Characterizations of multilayer ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating technique*. Results in Physics, 2017. 7: p. 651-655.
17. Shafura, A.K., et al. *Structural properties of Al-doped ZnO thin films deposited by Sol-Gel spin-coating method*. in *RSM 2013 IEEE Regional Symposium on Micro and Nanoelectronics*. 2013.
18. Boukaous, C., et al., *Influence of solvent on humidity sensing of sol-gel deposited ZnO thin films*. The European Physical Journal-Applied Physics, 2014. 65(2).
19. Aksoy, S. and S. Ruzgar, *Effect of Nitrogen on optical properties of ZnO film deposited by sol gel method*. Journal of Materials and Electronic Devices, 2015. 1(1): p. 29-33.
20. Sanjeev, S. and D. Kekuda, *Effect of Annealing Temperature on the Structural and Optical Properties of Zinc Oxide (ZnO) Thin Films Prepared by Spin Coating Process*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2015. 73: p. 012149.
21. Ghazai, A.J., E.A. Salman, and Z.A. Jabbar, *Effect of aluminum doping on zinc oxide thin film properties synthesis by spin coating method*. American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS), 2016. 26(3): p. 202-211.
22. Othman, A.A., et al., *Influence of Cu doping on structural, morphological, photoluminescence, and electrical properties of ZnO nanostructures synthesized by ice-bath assisted sonochemical method*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. 683: p. 399-411.
23. Habibi, A., H. Naghshara, and S. Mohammadi Aref, *X-ray diffraction analysis of zinc oxide nano-structure thin films using Williamson-Hall method*.
24. Islam, M.R., et al., *Structural, optical and photocatalysis properties of sol-gel deposited Al-doped ZnO thin films*. Surfaces and Interfaces, 2019. 16: p. 120-126.
25. Philips' Gloeilampenfabrieken, O., *A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape*. Philips Res. Rep, 1958. 13(1): p. 1-9.
26. مرکی، ت. ملک، آذرگمان، روش ساخت نانو ذرات به روش بالا به پایین. رویکردهای نوین در آزمایشگاه‌های علمی ایران، ۲۰۱۸. ۲(۴): ۳۷-۴۶
27. Tyona, M., *A theoretical study on spin coating technique*. Advances in materials Research, 2013. 2(4): p. 195.
28. Klubnuan, S., S. Suwanboon, and P. Amornpitoksuk, *Effects of optical band gap energy, band tail energy and particle shape on photocatalytic activities of different ZnO nanostructures prepared by a hydrothermal method*. Optical Materials, 2016. 53: p. 134-141.
29. Malik, G., et al., *Optical and other physical properties of hydrophobic ZnO thin films prepared by dc magnetron sputtering at room temperature*. Journal of Applied Physics, 2017. 122(14): p. 143105.
30. Khuili, M., et al., *Comparative first principles study of ZnO doped with group III elements*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. 688: p. 368-375.

31. Borhani Zarandi, M. and H. Amrollahi Bioki, *Effects of Cobalt Doping on Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited by Sol–Gel Spin Coating Technique*. Journal of Optoelectrical Nanostructures, 2017. **2**(4): p. 33-44.
32. Srinatha, N., et al., *Spin-coated Al-doped ZnO thin films for optical applications: Structural, micro-structural, optical and luminescence studies*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **722**: p. 888-895.

Abstract

In this research, we have investigated the surface morphology, structural, electrical and optical properties of nanostructured zinc oxide (ZnO) thin films grown on glass substrate by sol-gel spin coating method in order to achieve layers with high transparency and conductivity. For characterization of the synthesized samples we used: Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), Hall effect, Ultraviolet-Visible (UV-Vis) and photoluminescence (PL) spectroscopies.

Through the synthesis of zinc oxide thin layers we used zinc acetate dehydrate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and different solvents “ethanol” and “2-methoxy ethanol”. In the beginning, using ethanol as the solvent, we studied the effect of thickness in pure layers and also the influence of aluminum (Al) doping (various weight percentages of 2, 4, 6 & 8 compare to zinc acetate). In continue, using 2-methoxy ethanol as the solvent we found from structural point of view, the suitable annealing temperature is 500 °C. Based on this fact, using 2-methoxy ethanol as the solvent, we investigated the effect of the thickness in pure layers and also the influence of Al-doping (various weight percentages of 2, 4 & 6 compare to zinc acetate). Finally, the influences of nitrogen (N) doping using two different chemical compounds (dimethylformamid and ammonium acetate) were studied.

The XRD spectra confirmed the formation of ZnO hexagonal phase in all synthesized samples. The optical data showed the effect of thickness and the amount of impurities on optical transparency of the layers in the visible and infra-red range, and the optical analysis clarified the variation of band gap in the range of 3.21-2.29 eV due to band tail corresponding to crystalline defect and/or quantum confined effect. From electrical properties of the layers at room temperature it is found that all pure samples have a very high sheet resistance, but in Al-doped layers synthesized by ethanol solvent are in range of 1-4 MΩ/sq., those synthesized by 2-methoxy ethanol are in range of 0.2-0.7 MΩ/sq., and in N-doped samples it is in the range of 200-700 MΩ/sq. Also PL spectra showed that the UV peak (less than 400 nm) is due to band to band recombination, and the emitted peaks in the visible range are due to recombination of crystalline defects related levels in the band gap of the prepared samples.

Keywords: Zinc oxide (ZnO); Thin films; Nanostructure; Sol-gel spin coating; Annealing; Al-doping; N-doping.



**Shahrood University of
Technology**

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

MSc Thesis in Nano Physics

**Synthesis and characterization of ZnO nanostructure thin films,
influence of doping and annealing**

By:

Maryam Shamsaei

Supervisor:

Dr. Hossein Eshghi

Feb.2022