

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک

گرایش نانو فیزیک

عنوان :

رشد نانوساختارهای اکسید روی (ZnO) به روش اسپری پیرولیز - تبخیر حرارتی

نگارش :

یاسر ارجمند

استاد راهنما :

دکتر حسین عشقی

پایان نامه کارشناسی ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تیر ماه ۱۳۹۰

به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه ایثار و از خودگذشتگی

به پاس قلب های بزرگشان که فریادس است و سرکردانی و ترس در پناهشان به شجاعت می گراید

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخش وجودشان که در این سردترین روزگار ان بهترین پشتیبان است

و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند

این مجموعه را به پدر و مادر عزیزم تقدیم می کنم

خدایا
سرنوشت مرا خیر بنویس
تقدیری مبارک
تا هر چه را که تو دیر می خواهی زود نخواهم،
و هر چه را تو زود می خواهی دیر نخواهم...
و هر چه را که تو دیر می خواهی زود نخواهم،
و هر چه را تو زود می خواهی دیر نخواهم...

بسی شایسته است که با درود فراوان خدمت پدر و مادر بسیار عزیز، دلسوز و فداکارم که پیوسته جرعه نوش جام تعلیم و تربیت، فضیلت و انسانیت آنها بوده‌ام و همواره چراغ وجودشان روشنگر راه من در سختی‌ها و مشکلات بوده است، از ایشان تقدیر و تشکر نمایم.

بر خود وظیفه می‌دانم از زحمات بی‌دریغ استاد گرامی و بزرگوارم جناب آقای دکتر حسین عشقی که موفقیت در این عرصه را مدیون زحمات، حمایتها و پیگیریهای دلسوزانه ایشان می‌دانم، نهایت تشکر و سپاسگذاری را داشته باشم.

همچنین از اساتید محترم جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی و جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد که زحمت داوری این پایان نامه را تقبل نموده اند، صمیمانه تشکر می‌نمایم.

از تمامی دوستان، همکلاسی‌های گرامیم و همکارانم در آزمایشگاه که لحظاتی سرشار از صفا و صمیمیت را در کنار خود برایم به یادگار گذاشتند و همیشه اینجانب را مورد لطف و محبت خود قرار داده و به من درس صداقت و مهرورزی آموختند بسیار سپاسگزار می‌باشم.

در پایان از زحمات برادرانه جناب آقای مسکنی در آزمایشگاه رشد بلور صمیمانه قدردانی می‌کنم.

تعهدنامه

اینجانب یاسر ارجمند دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته نانو فیزیک، دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه رشد نانوساختارهای اکسید روی (ZnO) به روش اسپری پایرولیزیز - تبخیر حرارتی تحت راهنمایی جناب آقای دکتر حسین عشقی متعهد می‌شوم:

- 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 تا کنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « **Shahrood University of Technology** » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تاثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجودات 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 اخلاقی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

در این تحقیق تجربی مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی نانوساختارهای اکسید روی خالص رشد داده شده به روشهای اسپری پایرولیز و تبخیر حرارتی را بر روی زیرلایه های شیشه، ITO و سیلیکون مورد بررسی قرار داده ایم. در این مطالعه از دستگاه های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش اشعه X (XRD)، طیف سنجی UV-Vis-NIR و فوتولومینسانس (PL) استفاده کرده ایم.

در نمونه های رشد یافته به روش اسپری پایرولیز با استفاده از محلول ۰/۱ مولار کلرید روی در دماهای زیرلایه ای مختلف دریافتیم: نمونه ها از ویژگی نانوساختاری همراه با ساختار بسبوری ورتزایت با راستای ترجیحی (۰۰۲) برخوردارند. تحلیل داده های اپتیکی حاکی از آن است که با افزایش دمای زیرلایه (۴۰۰-۵۵۰ درجه سلسیوس) ضریب عبور اپتیکی، ضخامت لایه ها و گاف نواری لایه ها کاهش می یابد.

در نمونه های رشد یافته به روش تبخیر حرارتی نانو ساختارهای ZnO با استفاده از پودر Zn خالص (۹۹/۹٪) در حضور گاز اکسیژن، به عنوان گاز واکنش دهنده، سنتز شدند. در این مرحله تاثیر دمای بوته، فاصله زیرلایه تا بوته و اثر نوع زیرلایه (Si و ITO) بر خواص فیزیکی لایه های رشد داده شده مورد بررسی قرار گرفتند. دریافتیم نمونه ها همگی دارای فاز بسبوری با ساختار ورتزایت بوده و سطح نمونه از انواع گوناگون ساختارهای نانومتری شامل نانومیله ها، نانوسیم ها، میکرو قفس ها، نانو ساختارهای گل مانند و چهارپا گونه پوشیده شده است.

کلید واژه ها : اکسید روی، نانو ساختار، اسپری پایرولیز، تبخیر حرارتی (CVD).

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱. ارجمند، یاسر؛ عشقی، حسین، (۱۳۸۹) « بررسی اثر دمای زیرلایه بر خواص فیزیکی و مورفولوژی سطح لایه های نانوساختار ZnO تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز »، دهمین کنفرانس ماده چگال انجمن فیزیک ایران - دانشگاه شیراز.

۲. ارجمند، یاسر؛ عشقی، حسین، (۱۳۸۹) « سنتز و بررسی مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی نانوساختارهای ZnO تهیه شده به روش اسپری پایرولیزیز »، هفدهمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران - مرکز بین المللی علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، ماهان کرمان.

۳. ارجمند، یاسر؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۰) « بررسی مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی نانوساختارهای ZnO تهیه شده از محلول آبی کلرید روی و تیوره به روش اسپری پایرولیزیز »، ارسال شده به کنفرانس سالانه فیزیک ایران - دانشگاه ارومیه.

۴. ارجمند، یاسر؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۰) « بررسی اثر دمای بوته بر مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی نانوساختارهای ZnO تهیه شده به روش تبخیر حرارتی »، ارسال شده به کنفرانس سالانه فیزیک ایران - دانشگاه ارومیه.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه ای بر نانوساختارهای اکسید روی

۱-۱- مقدمه ای بر نانو فناوری.....	۲
۱-۱-۱- از تکنیکهای میکرو تا نانو.....	۲
۱-۱-۲- نانوساختارها.....	۲
۲-۱- اکسید روی	۳
۱-۲-۱- ساختار بلوری، پارامترهای شبکه و صفحات قطبی ZnO	۵
۳-۱- پارامترهای مؤثر بر ریخت شناسی (مورفولوژی)، خواص ساختاری و اپتیکی نانوساختارهای اکسید روی (ZnO) تهیه شده به روش افشانه داغ (اسپری پیرولیز).....	۷
۱-۳-۱- بررسی اثر دمای زیرلایه	۷
۲-۳-۱- بررسی اثر نوع زیرلایه	۱۰
۳-۳-۱- بررسی اثر تیوره	۱۳
۴-۱- پارامترهای مؤثر بر ریخت شناسی (مورفولوژی)، خواص ساختاری و اپتیکی نانوساختارهای ZnO تهیه شده به روش تبخیر حرارتی.....	۱۵
۱-۴-۱- بررسی اثر فاصله زیرلایه از بوته	۱۵
۲-۴-۱- بررسی اثر نوع زیرلایه.....	۱۸
۳-۴-۱- بررسی اثر دمای بوته	۲۱

فصل دوم : معرفی برخی روش های مشخصه یابی نانوساختارها

- ۲-۱- مقدمه..... ۲۷
- ۲-۲- مورفولوژی سطح..... ۲۷
- ۲-۲-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)..... ۲۷
- ۲-۳- مشخصه یابی ساختاری..... ۲۸
- ۲-۳-۱- طیف پراش پرتو X..... ۲۸
- ۲-۴- مشخصه یابی اپتیکی..... ۳۰
- ۲-۴-۱- طیف عبور اپتیکی..... ۳۰
- ۲-۴-۲- ضریب جذب..... ۳۱
- ۲-۴-۳- ثوابت اپتیکی..... ۳۱
- ۲-۴-۴- گاف نواری..... ۳۲
- ۲-۴-۵- انرژی اورباخ (دنباله نواری)..... ۳۳
- ۲-۵- طیف سنجی فوتو نورتابی (فوتولومینسانس)..... ۳۳

فصل سوم : مراحل آزمایشگاهی رشد نانو ساختارهای ZnO به روش اسپری پایرولیز و

تبخیر حرارتی

- ۳-۱- مقدمه..... ۳۷
- ۳-۲- روش های رشد نانوساختارها..... ۳۷
- ۳-۳- تهیه نانوساختار به روش اسپری پایرولیز..... ۳۹
- ۳-۳-۱- جزئیات دستگاه اسپری پایرولیز..... ۴۰

- ۴۱.....آماده سازی زیرلایه.....۳-۳-۲.....۴۱
- ۴۲.....تهیه محلول.....۳-۳-۳.....۴۲
- ۴۴.....پارامترهای لایه نشانی.....۳-۳-۴.....۴۴
- ۴۵.....تهیه لایه های نازک نانوساختار به روش تبخیر حرارتی.....۳-۳-۴.....۴۵
- ۴۵.....جزئیات دستگاه تبخیر حرارتی.....۳-۴-۱.....۴۵
- ۴۶.....آماده سازی زیرلایه.....۳-۴-۲.....۴۶
- ۴۷.....فرایند رشد.....۳-۴-۳.....۴۷
- ۴۷.....پارامترهای لایه نشانی.....۳-۴-۴.....۴۷

فصل چهارم : نتایج و بحث در مورد ریخت شناسی (مورفولوژی)، خواص ساختاری و اپتیکی

نانوساختارهای ZnO

- ۵۰.....مقدمه.....۴-۱.....۵۰
- ۵۱.....بررسی اثر دمای زیرلایه بر خواص فیزیکی و مورفولوژی سطح لایه های نانوساختار ZnO تهیه شده به روش اسپری پایرولیز.....۴-۲.....۵۱
- ۵۱.....مطالعه مورفولوژی سطح لایه.....۴-۲-۱.....۵۱
- ۵۳.....مطالعه خواص ساختاری لایه ها.....۴-۲-۲.....۵۳
- ۵۵.....مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف عبوری.....۴-۲-۳.....۵۵
- ۵۶.....الف- تعیین ضخامت، ضریب جذب و گاف نواری نمونه ها.....۵۶
- ۵۹.....ب- تعیین ضریب شکست و ضریب خاموشی لایه ها.....۵۹
- ۶۰.....ج- تعیین پهنای دنباله نواری.....۶۰

- ۴-۲-۴- مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف فوتولومینسانس..... ۶۱
- ۴-۳- بررسی اثر نوع زیرلایه بر مورفولوژی سطح، خواص ساختاری و اپتیکی نانوساختار های ZnO خالص تهیه شده به روش اسپری پایرولیز..... ۶۳
- ۴-۳-۱- مطالعه مورفولوژی سطح نانوساختارهای ZnO با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی..... ۶۳
- ۴-۳-۲- مطالعه خواص ساختاری لایه ها با استفاده از طیف پراش پرتو X (XRD)..... ۶۴
- ۴-۳-۳- مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف فوتو نورتابی (فوتولومینسانس)..... ۶۵
- ۴-۴- بررسی اثر Thiourea بعنوان افزاینده بر مورفولوژی سطح، خواص ساختاری و اپتیکی نانوساختار های ZnO خالص تهیه شده به روش اسپری پایرولیز..... ۶۷
- ۴-۴-۱- مطالعه مورفولوژی سطح نانوساختارهای ZnO با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی..... ۶۷
- ۴-۴-۲- مطالعه خواص ساختاری لایه ها با استفاده از طیف پراش پرتو X..... ۶۹
- ۴-۴-۳- مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف عبوری..... ۷۰
- الف- تعیین ضخامت، ضریب جذب و گاف نواری نمونه ها..... ۷۱
- ب- تعیین ضریب شکست و ضریب خاموشی لایه..... ۷۲
- ج- تعیین پهنای دنباله نواری..... ۷۳
- ۴-۴-۴- مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف فوتو نورتابی (فوتولومینسانس)..... ۷۴
- ۴-۵- بررسی خواص فیزیکی لایه های ZnO تهیه شده به روش تبخیر حرارتی..... ۷۶
- ۴-۵-۱- بررسی اثر فاصله زیرلایه تا بوته..... ۷۶

الف - مطالعه مورفولوژی سطح.....	۷۶
ب - مطالعه خواص ساختاری لایه ها با استفاده از طیف پراش پرتو X.....	۷۸
ج - مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف فوتولومینسانس.....	۷۹
۴-۵-۲- بررسی اثر نوع زیرلایه.....	۸۱
الف - مطالعه مورفولوژی سطح.....	۸۱
ب- مطالعه خواص ساختاری لایه ها با استفاده از طیف پراش پرتو X.....	۸۲
ج- مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف فوتولومینسانس.....	۸۳
۴-۵-۳- بررسی اثر دمای بوته.....	۸۵
الف- مطالعه ریخت شناسی (مورفولوژی سطح).....	۸۵
ب- مطالعه خواص ساختاری لایه ها با استفاده از طیف پراش پرتو X.....	۸۷
ج- مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف فوتو نورتابی (فوتولومینسانس).....	۸۸
نتیجه گیری	۹۰
مراجع	۹۳

فهرست شکل ها

شکل	صفحه
شکل ۱-۱- نانوساختارهای مختلف ZnO	۴
شکل ۲-۱- ساختار هگزاگونال ورتزایت اکسید روی	۵
شکل ۳-۱- تصاویر SEM نمونه های سنتز شده بر روی زیرلایه شیشه در دماهای زیرلایه ای مختلف :	
(a) ۴۰۰، (b) ۴۵۰، (c) ۴۹۰ و (d) ۵۴۰ درجه سانتیگراد	۷
شکل ۴-۱- تصاویر SEM سطوح ZnO در دماهای زیرلایه ای : (a) ۳۵۰، (b) ۴۵۰، (c) ۵۰۰ و (d)	
۵۵۰ °C درجه سانتیگراد	۸
شکل ۵-۱- طیف XRD نمونه های نانوساختار ZnO که در دماهای مختلف بر روی زیرلایه شیشه	
رشد یافته اند	۹
شکل ۶-۱- طیف عبور در دماهای زیرلایه ای مختلف	۹
شکل ۷-۱- طیف فوتولومینسانس دمای اتاق نانومیله های ZnO در دماهای زیرلایه ای (a) ۴۸۰ و (b)	
۵۴۰ درجه سانتیگراد	۱۰
شکل ۸-۱- نانومیله های رشد یافته تحت شرایط مشابه بر روی زیرلایه های (a) شیشه و (b) ITO	۱۱
شکل ۹-۱- طیف XRD نانوساختار های ZnO بر روی زیرلایه های (a) ITO و (b) شیشه	۱۱
شکل ۱۰-۱- طیف PL نانومیله های ZnO بر روی زیرلایه ITO در دماهای مختلف	۱۲
شکل ۱۱-۱- میکرو گراف SEM از نمونه های ZnO لایه نشانی شده از محلول : (a) بدون تیوره و (b)	
شامل تیوره	۱۳
شکل ۱۲-۱- طرح شماتیک مکانیزم رشد تشکیل نانومیله های ZnO از محلول های ZnCl ₂ بدون و	
با تیوره	۱۴
شکل ۱۳-۱- طیف XRD نانومیله های ZnO از محلول حاوی تیوره	۱۴

شکل ۱-۱۴- طیف PL نانو میله های ZnO از محلول $ZnCl_2$ بدون و با تیوره ۱۵

شکل ۱-۱۵- تصویر شماتیک از چیدمان آزمایش برای رشد نانو ساختارهای اکسید روی در فواصل مختلف تا بوته ۱۶

شکل ۱-۱۶- تصاویر SEM نانوساختارهای ZnO در فواصل متفاوت از مواد چشمه: (a) بر روی زیر لایه ۱ (b) بر روی زیرلایه ۲ و (c) بر روی لبه زیرلایه ۲ ۱۶

شکل ۱-۱۷- طیف XRD نانوساختارهای ZnO در فواصل متفاوت زیرلایه از بوته ۱۷

شکل ۱-۱۸- طیف PL نانو ساختارهای اکسید روی تهیه شده در فواصل متفاوت از بوته ۱۸

شکل ۱-۱۹- تصاویر SEM نانو ساختارهای ZnO : (a) بر روی سیلیکون در $450^{\circ}C$ (b) بر روی شیشه در $450^{\circ}C$ (c) بر روی سیلیکون در $480^{\circ}C$ (d) بر روی شیشه در $480^{\circ}C$ ۱۹

شکل ۱-۲۰- طیف XRD نانو ساختارهای ZnO : در دمای بوته ای $450^{\circ}C$ (a) بر روی زیرلایه سیلیکون (b) بر روی زیرلایه شیشه؛ و در دمای بوته ای $480^{\circ}C$ (c) بر روی زیرلایه سیلیکون و (d) بر روی زیرلایه شیشه ۱۹

شکل ۱-۲۱- تصاویر SEM نانوساختارهای رشد یافته بر روی زیرلایه : (a) سیلیکون و (b) سیلیکون متخلخل ۲۰

شکل ۱-۲۲- پراش اشعه X نانوساختارهای رشد یافته بر روی زیرلایه های (a) سیلیکون و (b) سیلیکون متخلخل ۲۰

شکل ۱-۲۳- طیف PL نانو ساختارهای ZnO بر روی زیرلایه های مختلف ۲۱

شکل ۱-۲۴- تصاویر نانوساختارهای ZnO در دماهای سنتز گوناگون : (a) $620^{\circ}C$ ، (b) $770^{\circ}C$ ، (c) $840^{\circ}C$ و (d) $900^{\circ}C$ سانتیگراد ۲۲

شکل ۱-۲۵- میکروگراف FESEM نانوساختارهای ZnO در دماهای : (a) $1200^{\circ}C$ (b) $1150^{\circ}C$ و (c) $1100^{\circ}C$ ۲۳

شکل ۱-۲۶- طیف XRD نانو ساختارهای ZnO در دماهای چشمه مختلف ۲۳

- شکل ۱-۲۷- طیف PL نانو ساختارهای ZnO رشد یافته در دماهای مختلف ۲۴
- شکل ۱-۲۸- تصاویر SEM نانو ساختارهای ZnO در دماهای مختلف : (a) ۷۰۰، (b) ۸۰۰، (c) ۹۰۰ و (d) ۱۰۰۰°C ۲۴
- شکل ۱-۲۹- طیف فوتولومینسانس نانو ساختارهای ZnO در دماهای سنتز مختلف ۲۵
- شکل ۲-۱- (a) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) بکار گرفته شده در مورفولوژی سطح نمونه ها در دانشگاه تهران و (b) تصویر شماتیک از اجزاء داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه ۲۸
- شکل ۲-۲- (a) دورنمایی از دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان (b) محل قرار گرفتن نمونه ۲۹
- شکل ۲-۳- شمای یک شبکه بلوری برای نشان دادن قانون براگ ۳۰
- شکل ۲-۴- (a) دستگاه اسپکتروفوتومتر (Shimadzu (UV-1800 در دانشگاه شاهرود (b) جایگاه ههای قرار گیری نمونه های مرجع و شاهد ۳۱
- شکل ۲-۵- طرح شماتیکی از فرایند فوتولومینسانس بین ترازهای کم عمق و لبه های نواری (a)، (b) و (c). تصویر d باز ترکیب های غیر تابشی را نشان می دهد ۳۴
- شکل ۲-۶- (a) نمودار پایه از دستگاه اسپکتروفوتومتر، (b) دستگاه اسپکتروفوتومتر فلئورسانس (Cary Eclipse fluorescence) در دانشگاه صنعتی شریف ۳۵
- شکل ۳-۱- روش های رشد شیمیایی و فیزیکی ۳۹
- شکل ۳-۲- (a) دستگاه اسپری استفاده شده در این تحقیق. Spray Coating System.S.C.S.86 در دانشگاه شاهرود (b) طرح شماتیک از دستگاه اسپری ۴۰
- شکل ۳-۳- (a) محلول اولیه قبل از اضافه کردن اسید استیک و (b) محلول پس از اضافه کردن اسید استیک ۴۳

شکل ۳-۴- (a) دستگاه تبخیر حرارتی استفاده شده در این تحقیق در دانشگاه شاهرود. (b) طرح شماتیک از دستگاه تبخیر حرارتی..... ۴۶

شکل ۴-۱- تصاویر FESEM نمونه های سنتز شده بر روی شیشه در دماهای: (a) ۴۰۰، (b) ۴۵۰، (c) ۴۹۰، (d) ۵۰۰، (e) ۵۴۰ و (f) ۵۵۰ درجه سانتیگراد..... ۵۲

شکل ۴-۲- طیف XRD نمونه های نانوساختار ZnO که در دماهای مختلف بر روی زیرلایه شیشه به روش اسپری پیرولیز رشد یافته اند..... ۵۳

شکل ۴-۳- طیف عبور نوری مربوط به نمونه های مورد بررسی در دماهای زیرلایه ای مختلف..... ۵۶

شکل ۴-۴- ضریب جذب لایه های نانوساختار اکسید روی در دماهای زیرلایه ای مختلف..... ۵۷

شکل ۴-۵- تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ در نمونه های رشد یافته در دماهای زیرلایه ای مختلف..... ۵۸

شکل ۴-۶- تغییرات گاف نواری بر حسب دما در نمونه های مورد بررسی..... ۵۹

شکل ۴-۷- تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای لایه های اکسید روی..... ۶۰

شکل ۴-۸- تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای لایه های اکسید روی..... ۶۰

شکل ۴-۹- نمودار $\ln(\alpha)$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه های مورد بررسی، تصویر الصافی مربوط به نمونه رشد یافته در دمای 550°C است..... ۶۱

شکل ۴-۱۰- طیف PL در نمونه رشد داده شده بر روی شیشه در دمای زیرلایه ای 540°C ۶۲

شکل ۴-۱۱- تصاویر FESEM نمونه های سنتز شده بر روی زیر لایه های (a) Si، (b) ITO در دمای زیرلایه ای 540°C ۶۳

شکل ۴-۱۲- طیف XRD نمونه های نانوساختار ZnO که بر روی زیرلایه های (a) Si (100) و (b) ITO رشد داده شده اند. قله های مربوط به زیرلایه Si و ITO بترتیب با نمادهای Δ و $*$ در شکل نشان داده شده است..... ۶۴

شکل ۴-۱۳- طیف PL در دمای اتاق در نانومیله های ZnO رشد داده شده در دمای 540°C بر روی زیرلایه های سیلیکون و ITO..... ۶۶

- شکل ۴-۱۴- تصاویر FESEM نمونه های سنتز شده بر روی زیرلایه های (a) Si، (b) شیشه و (c) ITO در دمای زیرلایه ای 540°C ۶۸
- شکل ۴-۱۵- طیف XRD نمونه های نانوساختار ZnO که بر روی زیرلایه های (100) Si، شیشه و ITO از محلول حاوی تیوره رشد داده شده اند. قله های مربوط به زیرلایه سیلیکون و ITO بترتیب با نمادهای Δ و * در شکل نشان داده شده است..... ۶۹
- شکل ۴-۱۶- طیف عبور نوری مربوط به نمونه رشد یافته بر روی شیشه..... ۷۱
- شکل ۴-۱۷- ضریب جذب لایه نانوساختار اکسید روی بر روی زیرلایه شیشه..... ۷۱
- شکل ۴-۱۸- تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ در نمونه های رشد یافته بر روی شیشه..... ۷۲
- شکل ۴-۱۹- تغییرات ضریب شکست لایه اکسید روی بر حسب طول موج..... ۷۳
- شکل ۴-۲۰- تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای لایه اکسید روی..... ۷۳
- شکل ۴-۲۱- نمودار $\ln(\alpha)$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه مورد بررسی..... ۷۴
- شکل ۴-۲۲- طیف PL در دمای اتاق در ساختارهای ZnO رشد داده شده بر روی زیر لایه های ITO، سیلیکون و شیشه..... ۷۵
- شکل ۴-۲۳- تصاویر FESEM نمونه های سنتز شده : در داخل بوتله و سایر نمونه ها..... ۷۷
- شکل ۴-۲۴- طیف XRD نمونه های نانوساختار ZnO رشد یافته بر روی زیرلایه های سیلیکونی در فواصل مختلف از بوتله، قله مربوط به زیرلایه سیلیکون با نماد Δ نشان داده شده است..... ۷۸
- شکل ۴-۲۵- طیف PL در دمای اتاق در ساختارهای ZnO رشد داده شده در فواصل زیرلایه ای متفاوت از بوتله..... ۸۰
- شکل ۴-۲۶- تصاویر FESEM نمونه های سنتز شده بر روی زیر لایه های (a) Si، (b) ITO در دمای 550°C ۸۱
- شکل ۴-۲۷- طیف XRD نمونه های نانوساختار ZnO که بر روی زیرلایه های سیلیکون و ITO رشد یافته اند..... ۸۲

شکل ۴-۲۸- طیف PL در دمای اتاق در نانوساختارهای ZnO رشد داده شده بر روی زیرلایه های Si

و ITO ۸۴

شکل ۴-۲۹- تصاویر FESEM نمونه های سنتز شده : (a)، (c) و (e) بر روی زیرلایه سیلیکون در

دماهای مختلف، (b)، (d) و (f) پودر ZnO تشکیل شده در دماهای مختلف..... ۸۶

شکل ۴-۳۰- طیف XRD نمونه های نانوساختار ZnO که در دماهای مختلف بر روی زیرلایه

سیلیکون به روش تبخیر حرارتی رشد یافته اند، قله مربوط به زیرلایه سیلیکون با نماد Δ در شکل

نشان داده شده است ۸۷

شکل ۴-۳۱- طیف فوتولومینسانس نانوساختارهای ZnO در دماهای سنتز مختلف ۸۹

فهرست جدول ها

صفحه	جدول
۶.....	جدول ۱-۱- خواص ZnO ورتزایت
۳۸.....	جدول ۱-۳- مقایسه چند روش لایه نشانی مختلف
	جدول ۱-۴- مقادیر زاویه ای قله پراش (۰۰۲)، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورکها برای نمونه های ZnO در دماهای زیرلایه ای مختلف
۵۴.....	جدول ۲-۴- مقادیر ثوابت شبکه ای برای نمونه ها به همراه مقادیر مربوط به کارتهای JCPDS
۵۶.....	جدول ۳-۴- ضخامت لایه های نانوساختار اکسید روی رشد یافته در دماهای زیرلایه ای مختلف
۵۸.....	جدول ۴-۴- مقادیر گاف نواری برای نمونه های مورد بررسی در دماهای مختلف
۶۱.....	جدول ۵-۴- مقادیر انرژی اورباخ برای نمونه های مورد بررسی در دماهای مختلف
۶۵.....	جدول ۶-۴- اندازه بلورکها برای نمونه های ZnO بر روی زیرلایه های Si و ITO
۶۵.....	جدول ۷-۴- مقادیر ثوابت شبکه ای برای نمونه های لایه نشانی شده بر روی زیرلایه Si و ITO
۷۰.....	جدول ۸-۴- مقادیر زاویه ای قله ارجح، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورکها برای نمونه ها
۷۰.....	جدول ۹-۴- مقادیر ثوابت شبکه ای برای نمونه ها به همراه مقادیر مربوط به کارتهای JCPDS
۷۹.....	جدول ۱۰-۴- مقادیر زاویه ای قله ارجح، FWHM و اندازه بلورکها برای نمونه ها
۷۹.....	جدول ۱۱-۴- مقادیر ثوابت شبکه ای برای نمونه ها به همراه مقادیر مربوط به کارتهای JCPDS
۸۲.....	جدول ۱۲-۴- اندازه بلورکها برای نانوساختارهای ZnO بر روی زیرلایه های Si و ITO
	جدول ۱۳-۴- مقادیر ثوابت شبکه ای برای نانوساختارهای لایه نشانی شده بر روی زیرلایه Si و ITO
۸۳.....	
	جدول ۱۴-۴- مقادیر زاویه ای قله پراش (۰۰۲)، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورکها برای نمونه های ZnO در دماهای مختلف
۸۸.....	

جدول ۴-۱۵- مقادیر ثوابت شبکه‌ای برای نمونه‌ها به همراه مقادیر مربوط به کارتهای JCPDS ۸۸

فصل ۱: مقدمه ای بر نانوساختارهای اکسید روی

۱-۱- مقدمه‌ای بر نانو فناوری

۱-۱-۱- از تکنیک‌های میکرو تا نانو

پیشرفتهای حاصل در میکروفناوری تغییرات چشمگیری در زندگی ما ایجاد کرده است. برجسته ترین اثر آن در فناوری کامپیوتر که هم اکنون جزئی از زندگی روزمره گشته نمایان است. میکرو فناوری علاوه بر میکرو الکترونیک بسیاری از زمینه‌های دیگر را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در میکروفناوری اندازه ساختارهای قابل دسترس در گستره زیر میکرون است، که در مرز تفکیک پذیری نوری است و به سختی با یک میکروسکوپ نوری قابل مشاهده است. این محدوده ۱۰۰۰ برابر کوچکتر از ساختارهایی است که چشم غیر مسلح می‌تواند تشخیص دهد، در حالیکه ۱۰۰۰ برابر بزرگتر از یک اتم است. پیشرفتهای تازه در محدودهای زیر ابعاد ساختارهای موجود در میکروفناوری صورت گرفته است و چون ساختارهای این نوع مواد در گستره نانومتری قرار گرفته است، این روشها و تکنیکها نانوفناوری خوانده می‌شوند [۱].

۱-۱-۲- نانوساختارها

تفاوت میکرو فناوری و نانو فناوری به طور قراردادی توسط سنجش ابعادی مشخص می‌شود. نانوساختارها بر اساس ابعاد هندسی شان تعریف می‌شوند. ساختارهایی که حداقل دو بعد با اندازه‌ای کمتر از ۱۰۰ nm دارند تعریفی محدودی از نانوساختارها ارائه می‌دهند. تعریفی گسترده تر شامل ساختارهایی با یک بعد زیر ۱۰۰ nm و بعد دیگر زیر ۱ μm است. بر اساس این تعریف لایه‌های بسیار نازک با اندازه جانبی زیر میکرون نیز نانوساختار محسوب می‌شوند.

نانو ساختارها بویژه نانو ساختارهای یک بعدی در دو دهه اخیر به دلیل خواص ویژه و کاربردهای متعدد شان اهمیت زیادی پیدا کرده‌اند. از جمله این کاربردها می‌توان به گسیل الکترون از سطح یک ماده جامد تحت میدان الکتریکی قوی اشاره کرد. این پدیده می‌تواند در نمایشگرهای مسطح و دیگر سیستم های میکروالکترونیک مورد استفاده قرار گیرد. خواص نانولوله های کربنی

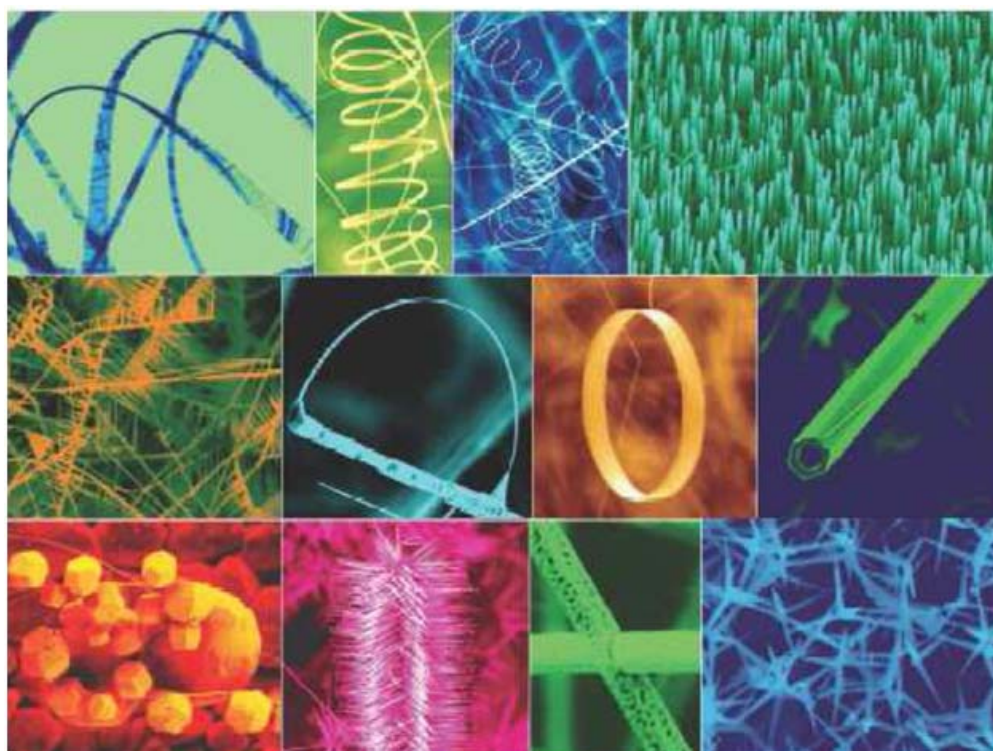
بعنوان نماینده مواد یک بعدی در دهه گذشته بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان می دهد که نانولوله های کربنی به علت تابع کار کم و پایداری مکانیکی زیاد نماینده خوبی برای کاربردهای گسیل میدان می باشند. از طرف دیگر نانو ساختارهای اکسید روی، به عنوان عضو جدیدی در خانواده نانو مواد به دلیل مورفولوژی غنی و کارکردهای گوناگون طرفداران زیادی پیدا کرده است. که از آن جمله می توان به نانولیزر، نانوترانزیستور، نانوزنراتور و غیره اشاره کرد. رسانایی اکسید روی به عنوان یک نیمرسانا با گاف انرژی پهن از طریق آلایش قابل کنترل است. به عنوان مثال اکسید روی آلائیده شده نوع n برای کاربردهای گسیل میدان مناسب است. برخی محققین نانو ذرات را روی سطح نانولوله های کربنی جهت بهبود عملکرد گسیل میدانی آنها پوشش داده اند [۲].

نانوساختارهای اکسید روی در کاربردهای وابسته به نانوفناوری از سه مزیت عمده برخوردار می باشند : (الف) این ترکیب ماده ای نیمرسانا با گاف انرژی مستقیم و پهن در حدود $3/37 \text{ eV}$ می باشد. در نتیجه در دمای اتاق و دماهای بالاتر دارای گسیلی در ناحیه فرابنفش بوده و در ناحیه مرئی شفاف است. (ب) به علت فقدان تقارن مرکزی ماده ای پیزوالکتریک بوده که پدیده ای کلیدی در حسگرهای الکترومکانیکی است. ضریب پیزوالکتریک این ماده در شرایط نانو تسمه ای در حدود سه برابر مقدار وابسته به شرایط کپه ای آن است. (ج) از آنجا که این ماده از نظر فیزیولوژیکی زیست سازگار است می تواند بدون پوشش دهی در کاربردهای پزشکی مورد استفاده قرار گیرد [۳].

۱-۲- اکسید روی

اکسید روی (ZnO) از سال ۱۹۳۵ به صورت گسترده ای مورد مطالعه قرار گرفته و در یک دهه اخیر با توجه به توسعه تکنولوژی رشد آن به صورت تک بلوری و لایه های نازک که منجر به ساخت دستگاه های الکترونیکی و اپتوالکترونیکی گردیده مورد توجه دانشمندان واقع شده است [۴]. اکسید روی ماده ای است با کاربردهای متنوع و دارای گروههای مختلف مورفولوژی رشد مانند نانو

سیم ها^۱، نانومیل ها^۲، نانو تسمه ها^۳، نانوقفس ها^۴، نانو شانه ها^۵، نانو فنرها^۶ و ... می باشد (شکل ۱-۱) [۳] و به روشهای مختلف از جمله لایه نشانی بخار شیمیایی^۷ (CVD)، هیدروترمال^۸، سل-ژل^۹، تبخیر کربوترمال^{۱۰}، لایه نشانی بخار شیمیایی آلی-فلزی^{۱۱} (MOCVD) و اسپری پایرولیز^{۱۲} (افشانه داغ) و ... تهیه شده اند [۵-۱۰].



شکل ۱-۱- نانو ساختارهای مختلف ZnO [۳].

^۱ Nanowires

^۲ Nanorods

^۳ Nanobelts

^۴ Nanocages

^۵ Nanocombs

^۶ Nanosprings

^۷ Chemical Vapor Deposition (CVD)

^۸ Hydrothermal

^۹ Sol-gel

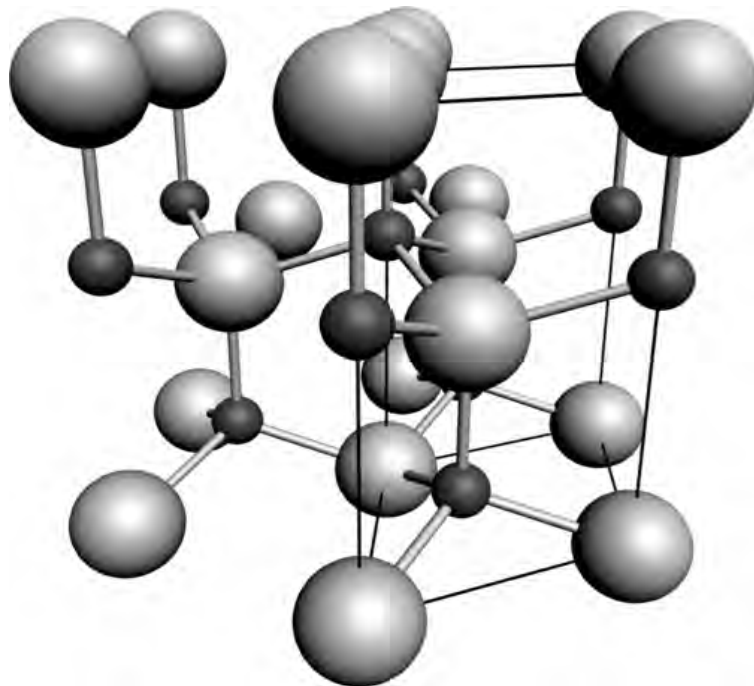
^{۱۰} Carbothermal

^{۱۱} Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)

^{۱۲} Spray pyrolysis

۱-۲-۱- ساختار بلوری، پارامترهای شبکه و صفحات قطبی ZnO

در شرایط فشار و دمای اتاق، ZnO به شکل ساختار ورتزایت بلوری می‌شود، شکل ۱-۲. این ساختار شبکه هگزاگونالی بوده و با دو زیر شبکه Zn^{+2} و O^{2-} مشخص می‌شود، به طوری که یونهای Zn با چهار وجهی های یونهای O و بر عکس محاصره شده اند [۴].



شکل ۱-۲- ساختار هگزاگونال ورتزایت اکسید روی. اتم های O با کره های بزرگ سفید و اتم های Zn با کره های کوچک سیاه رنگ نشان داده شده اند. یک واحد شبکه نیز در شکل مشخص شده است [۴].

متداول ترین چهار صفحه انتهایی ZnO در ساختار ورتزایت صفحات (۰۰۰۱) منتهی به Zn و صفحات (000 $\bar{1}$) منتهی به O که قطبی هستند و صفحات (11 $\bar{2}$ 0) و (10 $\bar{1}$ 0) که شامل تعداد مساوی اتم های O و Zn غیر قطبی می باشند [۴].

جدول ۱-۲ مجموعه ای از پارامترهای اصلی فیزیک ZnO را نشان می دهد. البته هنوز در برخی از موارد عدم قطعیت وجود دارد. برای مثال، گزارش های اندکی در مورد ZnO نوع P وجود دارد، بنابراین مقادیر تحرک و جرم مؤثر حفره ها قطعی نیست [۱۱].

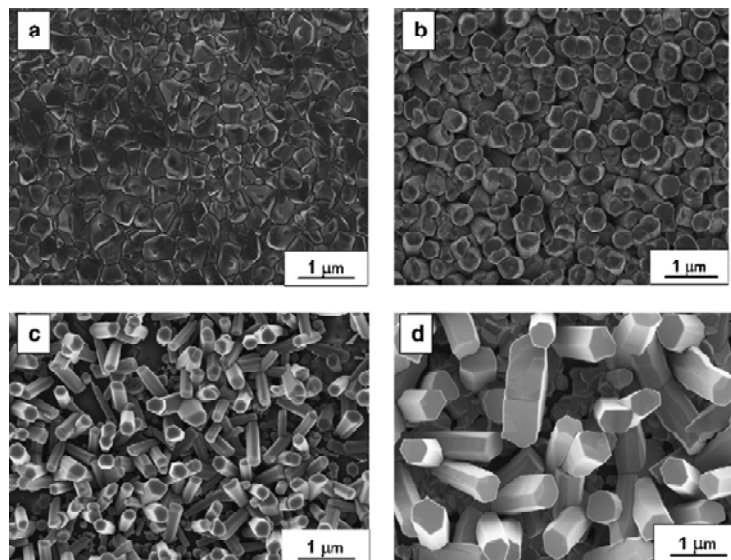
جدول ۱-۱ - خواص ZnO ورتزایت در دمای اتاق [۱۱].

مقدار	خاصیت
۰/۳۲۴۹۵ nm	a_0
۰/۵۲۰۶۹ nm	c_0
۱/۶۰۲	c_0/a_0
۵/۶۰۶ g/cm ³	چگالی
ورتزایت	فاز پایدار
۱۹۷۵ °C	دمای ذوب
۸/۶۵۶	ثابت دی الکتریک استاتیک
۲/۰۰۸	ضریب شکست
۳/۳۷ eV، مستقیم	گاف نواری
۰/۲۴ m_0	جرم مؤثر الکترون
۰/۵۹ m_0	جرم مؤثر حفره
۲۰۰ cm ² /V.s	تحرک الکترون ها
۵-۵۰ cm ² /V.s	تحرک حفره ها

۳-۱- پارامترهای مؤثر بر ریخت شناسی (مورفولوژی)، خواص ساختاری و اپتیکی نانو ساختارهای اکسید روی (ZnO) تهیه شده به روش افشانه داغ (اسپری پیرولیزیز)

۱-۳-۱- بررسی اثر دمای زیرلایه

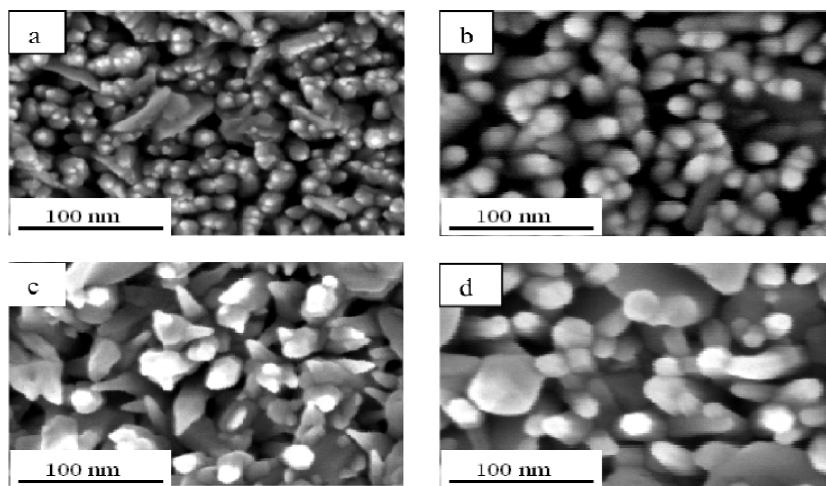
نانوساختارهای ZnO به روش اسپری پیرولیزیز توسط گروههای مختلف و با پارامترهای مختلف لایه نشانی شده است. تصاویر SEM^۱ (شکل ۳-۱) مربوط به لایه های نانوساختارهای اکسید روی که توسط کرومکس و همکاران [۱۲] از محلول آبی کلرید روی با غلظت ۰/۱M و حجم ۵۰ ml، آهنگ اسپری ۲/۵ ml/min و به ازای دمای زیرلایه ای ۴۰۰-۵۴۰°C بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی شده است، نشان دهنده حساسیت زیاد مورفولوژی و ابعاد ساختارهای تشکیل شده به دمای زیر لایه است. با توجه به این تصاویر در دمای زیرلایه ای ۴۰۰°C سطح پوشیده از پولکهایی متراکم با ابعاد ۵۰-۵۰۰nm در دمای ۴۵۰°C بلورهای استوانه ای با قطر ۳۰۰ nm، در دمای ۴۹۰°C منشورهای هگزاگونال به قطر ۲۰۰-۳۰۰ nm و در دمای ۵۴۰°C نانو میله هایی با قطر ۴۰۰-۶۰۰ nm و طول حدود ۲μm رشد یافته اند.



شکل ۳-۱- تصاویر SEM نمونه های سنتز شده بر روی زیرلایه شیشه در دماهای زیرلایه ای مختلف : (a) ۴۰۰، (b) ۴۵۰، (c) ۴۹۰ و (d) ۵۴۰ درجه سانتیگراد [۱۲].

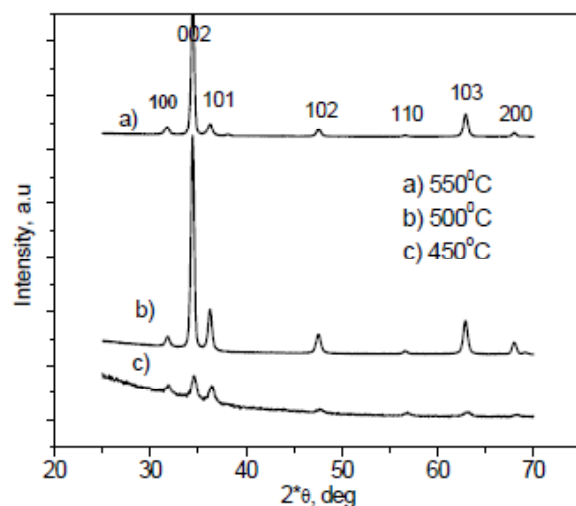
^۱ Scanning Electron Microscopy

لایه های نانو ساختار ZnO با حل کردن استات روی در آب مقطر و متانول به نسبت حجمی ۳:۱ با غلظت ۰/۲M، بر روی زیرلایه شیشه در محدوده دمایی ۳۵۰-۵۵۰°C، تحت گاز حامل نیتروژن و آهنگ اسپری ۵ml/min توسط تیج و همکاران [۱۳] لایه نشانی شده است. تصاویر SEM از این لایه ها (شکل ۴-۱) دانه های متراکم با قطر ۱۰ و ۱۵ nm را در دمای ۳۵۰°C نشان داده است. با افزایش دما تا ۴۵۰ و ۵۰۰°C لایه ها متشکل از نانومیله هایی با قطر ۱۰ تا ۳۰ nm می باشند. در دمای ۵۵۰°C منشورهای هگزاگونال با قطر ۲۰ تا ۴۰ nm تشکیل شده اند.



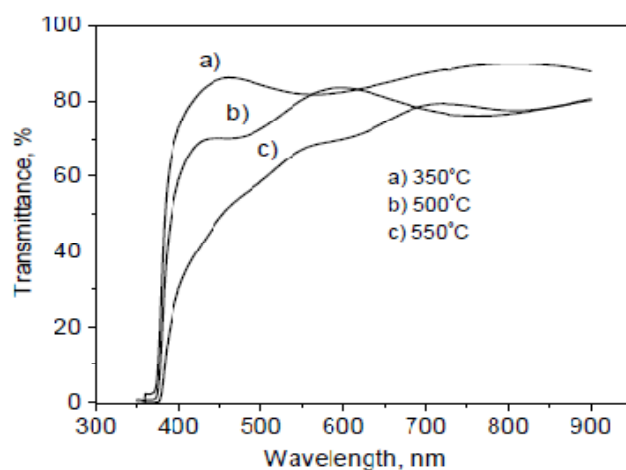
شکل ۴-۱- تصاویر SEM سطوح ZnO در دماهای زیرلایه ای : (a) ۳۵۰، (b) ۴۵۰، (c) ۵۰۰ و (d) ۵۵۰ °C درجه سانتیگراد [۱۳].

شکل ۵-۱ نشانگر طیف XRD مربوط به این لایه های نانوساختار است که در دماهای مختلف ۴۵۰، ۵۰۰ و ۵۵۰°C لایه نشانی شده اند. این تصاویر گویای بسببوری بودن لایه ها با جهت رشد ترجیحی (۰۰۲) و ساختار ورتزایت است، این نتایج همچنین نشان دهنده تأثیر دمای زیرلایه بر شدت قله ترجیحی (۰۰۲) است، به گونه ای که با ازای دمای زیرلایه ۵۰۰ °C ارتفاع قله افزایش یافته و سپس با افزایش بیشتر دما شدت قله کاهش یافته است. افزایش اولیه به بهبود بلورینگی، و کاهش بعدی به تشکیل ناخالصی های درون شبکه ای نسبت داده شده است [۱۳].



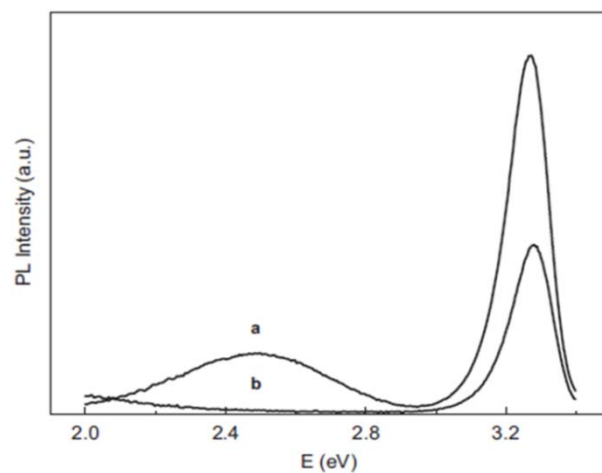
شکل ۱-۵- طیف XRD نمونه های نانوساختار ZnO که در دماهای مختلف بر روی زیر لایه شیشه رشد یافته اند [۱۳].

طیف عبور مربوط به این لایه ها در شکل ۱-۶ نشان داده شده اند. میزان عبور در ناحیه مرئی برای لایه ها از حدود ۸۵ درصد در دمای ۳۵۰°C به حدود ۶۵ درصد در دمای ۵۵۰°C بوده است. کاهش عبور اپتیکی با افزایش دمای زیرلایه توسط گروههای دیگری [۱۲] برای دماهای مختلف مشاهده شده است.



شکل ۱-۶- طیف عبور در دماهای زیرلایه ای مختلف [۱۳].

طیف فوتولومینسانس دمای اتاق برای نانو ساختارهای اکسید روی که بر روی زیرلایه شیشه در دماهای (a) 480°C و (b) 550°C به روش اسپری پاپرولیز از محلول آبی کلرید روی با آهنگ اسپری $2/5 \text{ ml/min}$ توسط کرومکس و همکاران [۱۴] (شکل ۷-۱) انجام شده است، نشان دهنده گسیل UV (گسیل نزدیک به لبه نواری^۱) در (380 nm) $\sim 3/27 \text{ eV}$ ، حاصل بازترکیب اکسیتون های آزاد در ZnO برای هر دو نمونه و گسیل سبز در (500 nm) $\sim 2/5 \text{ eV}$ ناشی از نقایص ساختاری از جمله تهی جاهای اکسیژن برای نمونه در دمای 480°C بوده است.



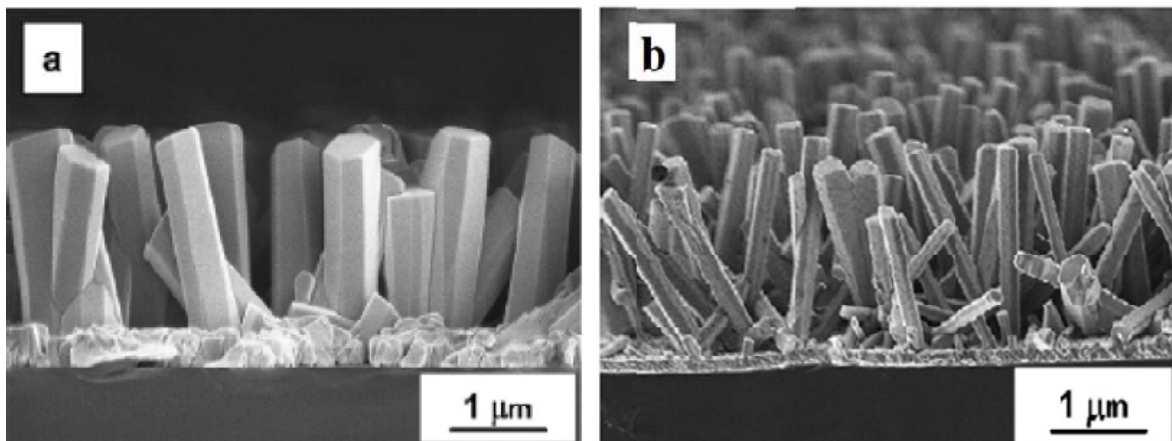
شکل ۷-۱- طیف فوتولومینسانس دمای اتاق نانو میله های ZnO در دماهای زیر لایه ای (a) 480°C و (b) 540°C درجه سانتیگراد [۱۴].

۱-۳-۲- بررسی اثر نوع زیرلایه

کرومکس و همکاران [۱۲] تأثیر زیرلایه را بر مورفولوژی نانو ساختارهای رشد یافته اکسید روی مورد بررسی قرار داده‌اند. شکل ۸-۱ تصاویر مربوط به این نمونه ها را بر روی زیرلایه های شیشه و شیشه اندود شده با لایه‌ای از اکسید قلع آلایش شده با ایندیوم (ITO) را نشان می‌دهد. تصاویر حاکی از تشکیل نانومیله هایی به قطر $400-600 \text{ nm}$ و طول حدود $2-2/5 \mu\text{m}$ بر روی زیر لایه شیشه و نانومیله هایی به قطر بین 70 و 200 نانومتر و طول حدود $2 \mu\text{m}$ بر روی زیر لایه ITO است.

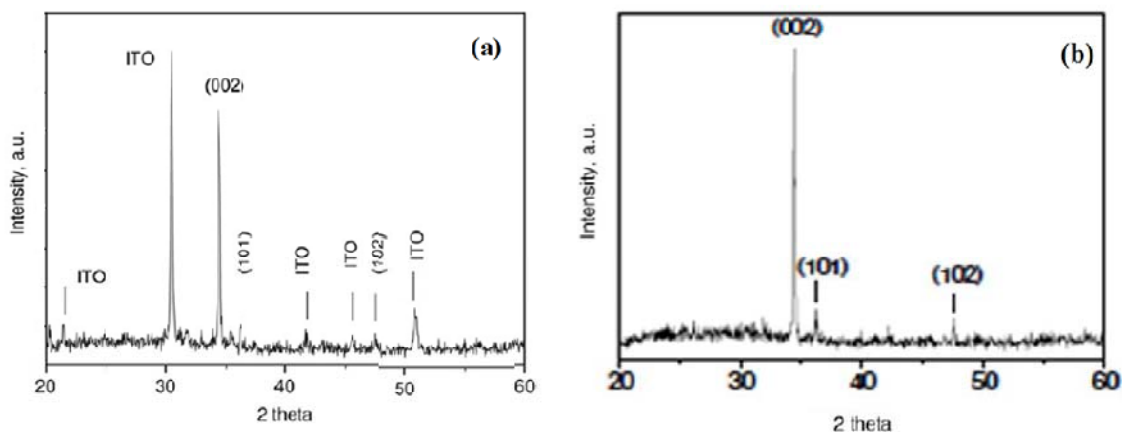
^۱ Near Band Edge (NBE)

نتایج نشانگر آن است که نانوساختارهای رشد یافته بر روی زیر لایه ITO قطر کمتری نسبت به ساختارهای رشد یافته بر روی شیشه دارند. بطور کلی جنس سطح زیر لایه با توجه به اهمیت فرایند جوانه زنی در رشد بعدی بلورها نقش زیادی به عهده دارد. دیگر گزارشها نیز بیانگر رشد نانو میله های یکنواخت با جهت گیری در امتداد محور c بر روی زیر لایه های شیشه و ITO با چگالی بالا است [۱۵ و ۱۶].



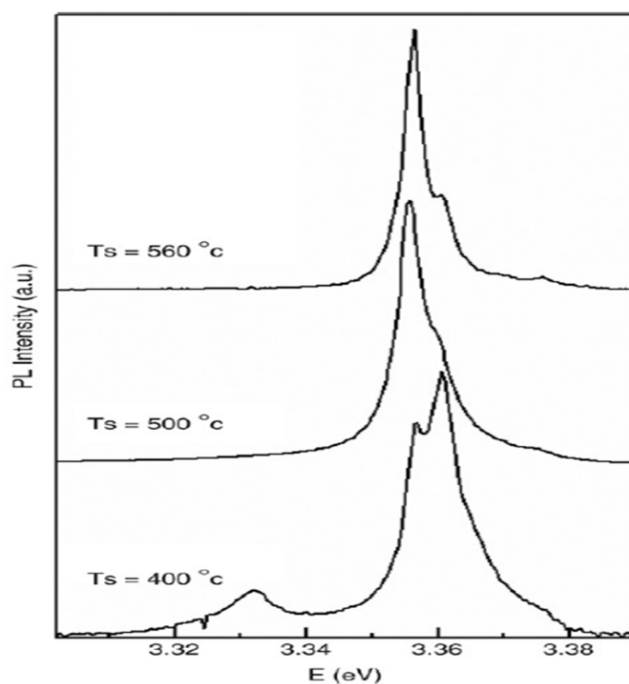
شکل ۸-۱- نانومیله های رشد یافته تحت شرایط مشابه بر روی زیر لایه های (a) شیشه و (b) ITO [۱۲].

اثر نوع زیرلایه بر روی خواص نانو ساختاری این لایه ها نیز بررسی شده است (شکل ۹-۱) [۱۰ و ۱۲]. بنابر این گزارشات نوع زیرلایه ها تاثیری بر موقعیت پیکها نشان نمی دهند و همه لایه ها بسببوری با ساختار ورتزایت می باشند.



شکل ۹-۱- طیف XRD نانوساختارهای ZnO بر روی زیرلایه های (a) ITO [۱۰] و (b) شیشه [۱۲].

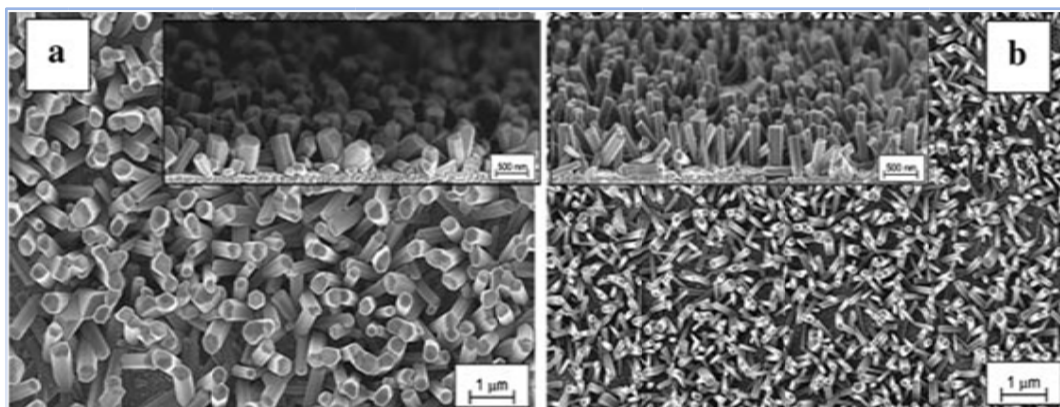
طیف فوتولومینسانس نانو میله های ZnO که به روش اسپری پایرولیز بر روی زیرلایه ITO در دماهای زیرلایه‌ای مختلف (شکل ۱-۱۰) [۱۰] نشانده شده، گسیل UV را برای همه نمونه ها با بیشترین شدت در ۳/۳۶ eV و ۳/۳۵۶ eV نشان داده است. بنا به گزارش این محققین یک قله وابسته به گسیل سبز در ۲/۴ eV نیز مشاهده شده است که با افزایش دمای زیرلایه کاهش پیدا کرده است. این کاهش بر بلورینگی بیشتر در نمونه ها نسبت داده شده است.



شکل ۱-۱۰- طیف PL نانو میله های ZnO بر روی زیر لایه ITO در دماهای مختلف [۱۰].

۱-۳-۳- بررسی اثر تیوره^۱

تیوره ترکیبی آلی حاوی گوگرد با فرمول شیمیایی $SC(NH_2)_2$ است، که ساختاری شیمیایی شبیه به اوره دارد با این تفاوت که اتم گوگرد جانشین اتم اکسیژن می شود، و بنابر گزارش ددوا و همکاران [۱۷] باعث کاهش قطر نانومیله ها می شود. این گروه نانو ساختارهای اکسید روی را از محلول تهیه شده از مخلوط کلرید روی و تیوره در نسبت های مولی متفاوت بر روی زیرلایه شیشه با پوشش SnO_2 با آهنگ اسپری $2/5 \text{ ml/min}$ در دمای 520°C و با استفاده از هوا بعنوان گاز حامل رشد داده اند. شکل (۱-۱۱) نانوساختار های اکسید روی که از محلول بدون تیوره و شامل تیوره لایه نشانی شده را نشان داده است. نتایج نشانگر آن است که استفاده از تیوره بعنوان افزاینده در محلول اولیه باعث کاهش قطر نانومیله ها از ۳۰۰ به ۱۲۰ نانومتر و افزایش طول آنها از ۵۰۰ به ۷۰۰ نانومتر شده است. علاوه بر این استفاده از تیوره باعث شده تا بر روی دیواره نانو ساختارها لکه هایی^۲ به دلیل واکنش بین $ZnCl_2$ و تیوره، علاوه بر تولیدات ZnO ، مقدار کمی نیز ZnS بر روی نانوساختارها تشکیل شوند.

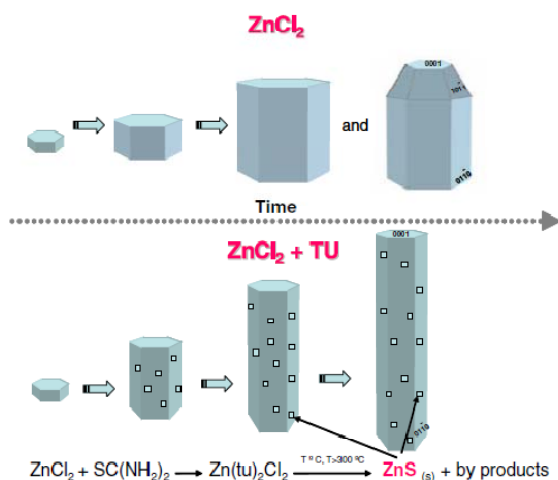


شکل ۱-۱۱- میکرو گراف SEM از نمونه های ZnO لایه نشانی شده از محلول : (a) بدون تیوره و (b) شامل تیوره [۱۷].

^۱ Thiourea

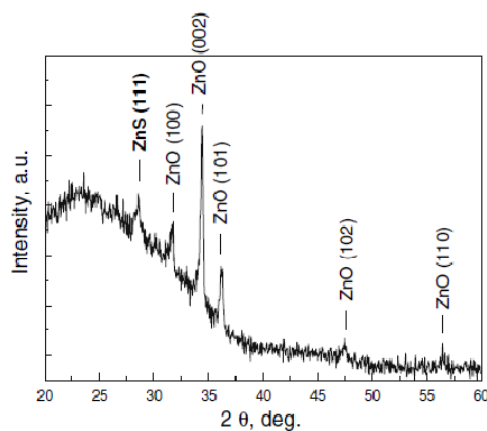
^۲ Spots

شکل ۱-۱۲ طرح شماتیک مکانیزم رشد تشکیل نانو میله های اکسید روی را در حضور و عدم حضور تیوره در محلول اسپری نشان می دهد.



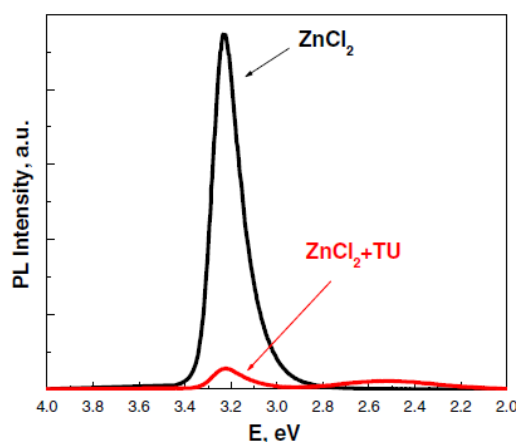
شکل ۱-۱۲- طرح شماتیک مکانیزم رشد تشکیل نانو میله های ZnO از محلول های ZnCl₂ بدون و با تیوره [۱۷].

طیف پراش پرتو X لایه های فوق در شکل ۱-۱۳ نشان داده شده است. وجود قله (۱۱۱) در زاویه $2\theta = 28/5^\circ$ نشان از حضور فاز ZnS در لایه می دهد. بنابر گزارش دِئوا و همکاران [۱۷] این قله در طیف XRD همواره ظاهر نمی شود. موقعیت باقی پیک ها بخصوص قله (۰۰۲) در $2\theta = 34/4^\circ$ مطابق با فاز ورتزایت ZnO بوده و جهت گیری در امتداد محور c است [۱۷].



شکل ۱-۱۳- طیف XRD نانو میله های ZnO از محلول حاوی تیوره [۱۷].

طیف فوتولومینسانس نانومیله ها از محلول بدون و با تیوره در شکل ۱-۱۴ نشان داده شده است [۱۷]. نانومیله هایی که از محلول بدون تیوره رشد یافته اند از گسیل UV بمراتب پر شدت تری در (۳۸۲ nm) ۳/۲۵ eV نسبت به نانومیله هایی که از محلول با تیوره بدست آمده اند برخوردارند، برای این نانومیله ها (شامل تیوره) گسیل سبز در (۵۱۷ nm) ۲/۴ eV ناشی از نقایص ساختاری نیز مشاهده شده است.



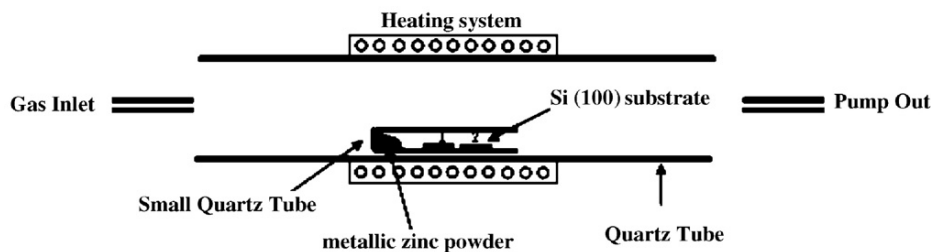
شکل ۱-۱۴- طیف PL نانومیله های ZnO از محلول ZnCl₂ بدون و با تیوره [۱۷].

۴-۱- پارامترهای مؤثر بر ریخت شناسی (مورفولوژی)، خواص ساختاری و اپتیکی نانوساختارهای ZnO تهیه شده به روش تبخیر حرارتی

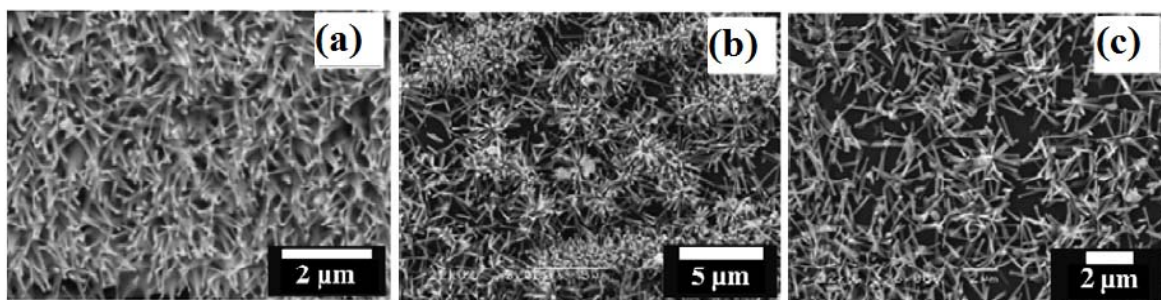
۴-۱-۱- بررسی اثر فاصله زیرلایه از بوته

احمد عمر و همکاران [۱۸] اثر فاصله زیرلایه از بوته را بر روی مورفولوژی نانوساختارهای ZnO تهیه شده به روش تبخیر حرارتی بررسی کرده اند. نانوساختارها توسط گرمایش پودر Zn در حضور اکسیژن بر روی زیرلایه Si(۱۰۰)، در خلأ ۵ Torr و دمای ۶۵۰°C تحت شار گاز نیتروژن (گاز حامل) با آهنگ شار ۸۰-۳۰ Sccm و گاز اکسیژن (گاز واکنش دهنده) با آهنگ شار ۲۰۰-۶۰ Sccm در مدت زمان یک ساعت و ۴۵ دقیقه لایه نشانی شده اند. زیرلایه ها با فواصل متفاوت از بوته قرار داده

شده اند (شکل ۱-۱۵). نتایج مورفولوژی سطح نمونه های سنتز شده در شکل ۱-۱۶ ارائه شده است. با توجه به این تصاویر می توان دریافت بر روی زیرلایه ۱ (شکل ۱-۱۶-a) که در فاصله کمتری از بوته قرار گرفته نانو سیم هایی با قطر $80-100\text{ nm}$ و طول $2-3\text{ }\mu\text{m}$ رشد پیدا کرده اند. این نانو سیم ها دارای سطحی صاف هستند. بر روی زیرلایه ۲، در شکل (۱-۱۶-b)، نانو ساختارهای ZnO به صورت گل مانند متشکل از نانو میله هایی با قطر $120-150\text{ nm}$ و طول بین $1/5$ و $2\text{ }\mu\text{m}$ تشکیل شده اند، علاوه بر این مورفولوژی های گل مانند، نانو میله هایی با قطر $120-150\text{ nm}$ و طول $2/5$ تا 3 میکرومتر بر روی لبه زیرلایه ۲ نیز رشد یافته است (شکل ۱-۱۶-c).



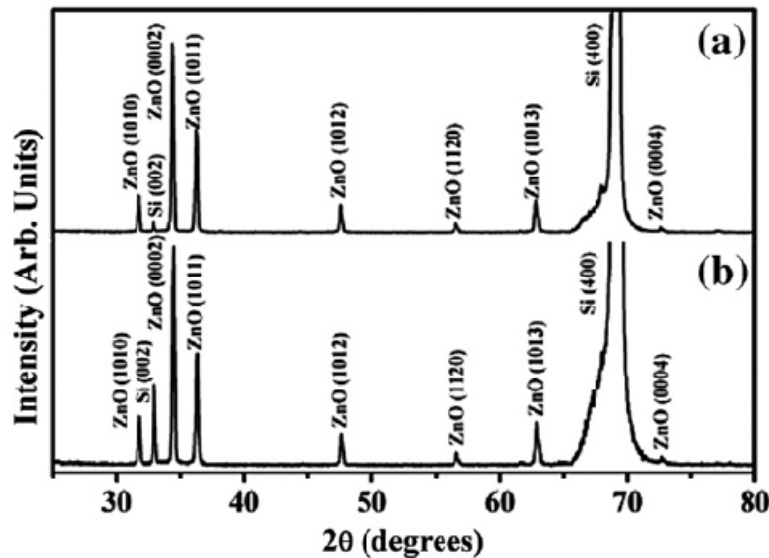
شکل ۱-۱۵- تصویر شماتیک از چیدمان آزمایش برای رشد نانو ساختارهای اکسید روی در فواصل مختلف تا بوته [۱۸].



شکل ۱-۱۶- تصاویر SEM نانوساختارهای ZnO در فواصل متفاوت از مواد چشمه: (a) بر روی زیر لایه ۱ (b) بر روی زیر لایه ۲ و (c) بر روی لبه زیر لایه ۲ [۱۸].

طیف XRD این نانوساختارها خواص ساختاری آنها را در شکل ۱-۱۷ نشان می دهد. تمامی قله های ظاهر شده در طیف منطبق با فاز هگزاگونال ورتزایت کپه ای ZnO گزارش شده در کارت های JCPDS (No. 36-1451) هستند. در این تصاویر اثری از وجود قله مربوط به عنصر فلزی روی

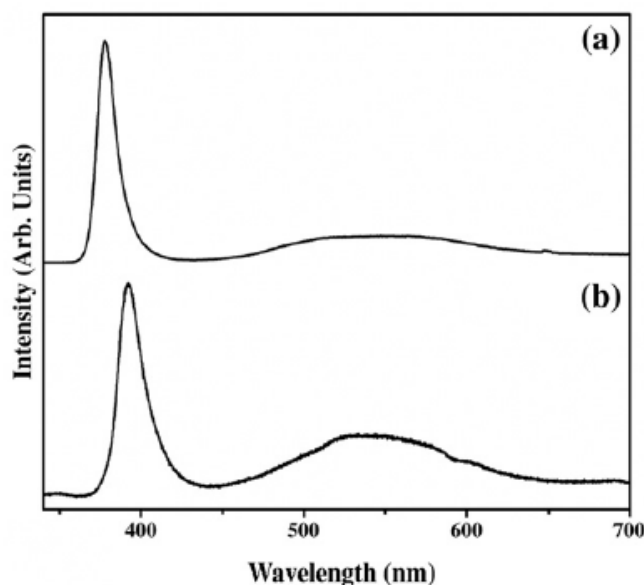
که در واکنش اکسیداسیون شرکت نکرده باشند مشاهده نشده است.



شکل ۱-۱۷- طیف XRD نانوساختارهای ZnO در فواصل متفاوت زیرلایه از بوته [۱۸].

شکل ۱-۱۸ طیف فوتولومینسانس این نمونه ها را نشان می‌دهد. در این طیفها دو قله مشهود است، یک قله با شدت زیاد در طول موج ۳۸۶ nm (ناحیه UV) که ناشی از گسیل نزدیک به لبه نواری و حاصل باز ترکیب اکسیژن های آزاد در یک فرایند برخورد اکسیژن - اکسیژن است، و یک قله ضعیف و پهن در طول موج ۵۳۰ nm (سبز رنگ) که آن را به باز ترکیبهای وابسته به تراز های کم عمق در گاف انرژی ناشی از مراکز ناکاملی بلوری از قبیل تهیجهای اکسیژن، اکسیژن های درون شبکه، اکسیژن های پاد جابجا شده و تهی جاهای روی در شبکه بسلوری نسبت می‌دهند [۱۹]. گسیل سبز به باز ترکیب الکترونهای متعلق به تهی جاهای اکسیژن تک یونیزه با حفره های فوتوبرانگیخته^۱ در نوار ظرفیت [۲۰] و به گذار از نوار رسانش به حفره عمیقا به دام افتاده [۲۱] نیز ربط داده شده است. حضور گسیل سبز در نانو ساختارهای ZnO وابسته به کیفیت بلوری تولیدات رشد داده شده است.

^۱ Photoexcited

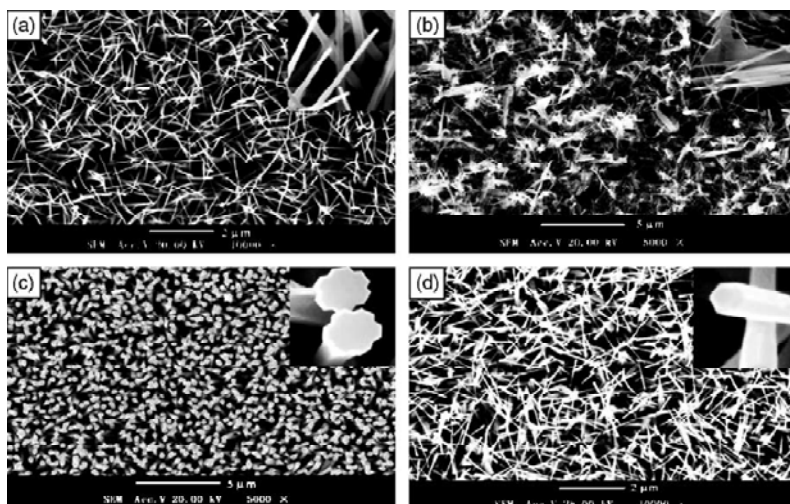


شکل ۱۸-۱- طیف PL نانو ساختارهای اکسید روی تهیه شده در فواصل متفاوت از بوت‌ه [۱۸].

۱-۴-۲- بررسی اثرنوع زیرلایه

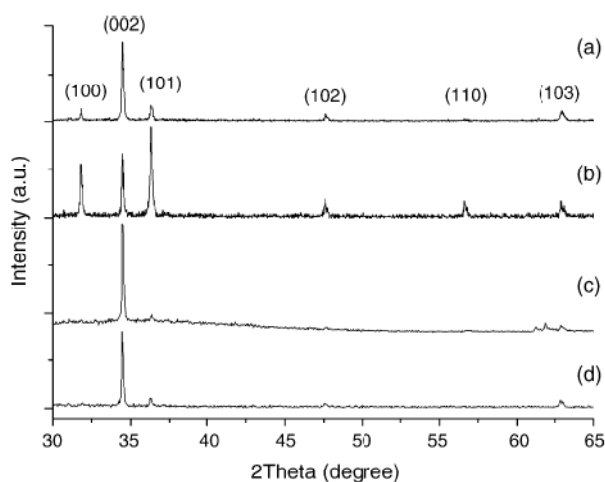
لیو و همکاران [۲۲] از جمله محققینی هستند که مطالعاتی بر روی دما و نوع زیرلایه نانو ساختارهای اکسید روی انجام داده‌اند. برای رشد نانوساختارها از پودر روی و زیرلایه‌های شیشه و $\text{Si}(100)$ استفاده شده است. در این لایه نشانی فشار خلأ ۳pa، دمای رشد 450°C و 480°C ، آهنگ شار گاز آرگون و اکسیژن به ترتیب ۵۰ و ۸۰ Sccm و زمان لایه نشانی ۶۰ دقیقه گزارش شده است. تصاویر SEM نمونه‌های آنها در شکل ۱-۱۹ نشان داده شده است. تصاویر (a) و (b) مربوط به دمای بوت‌ه 450°C به ترتیب بر روی زیرلایه‌های سیلیکون و شیشه و تصاویر (c) و (d) در دمای بوت‌ه 480°C رشد یافته‌اند. این تصاویر به ترتیب حاکی از شکل‌گیری نانو سیم‌های ZnO با قطر ۲۰-۳۰ نانومتر، نانو پره‌های^۱ ZnO با پهنای $1\text{ }\mu\text{m}$ و ضخامت ۲۰-۱۰ nm، نانو میله‌های توخالی و توپر با قطر ۸۰-۶۰ nm می‌باشد.

^۱ Nanofeathers



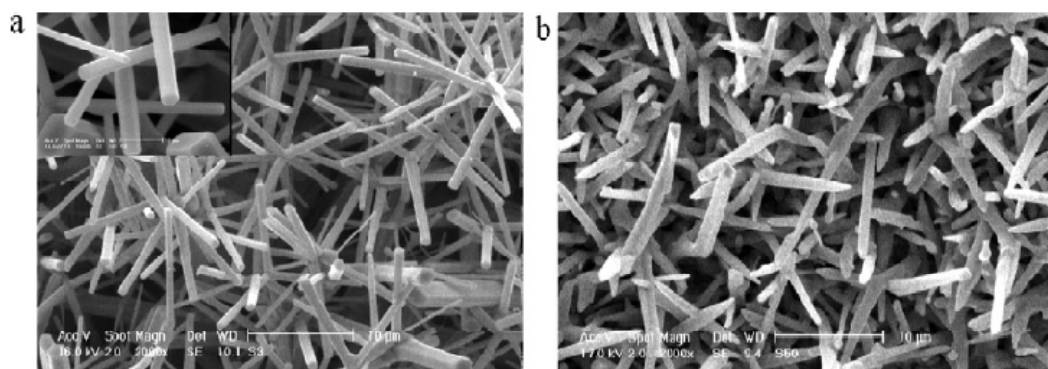
شکل ۱-۱۹- تصاویر SEM نانو ساختارهای ZnO: (a) بر روی سیلیکون در 450°C (b) بر روی شیشه در 450°C (c) بر روی سیلیکون در 480°C (d) بر روی شیشه در 480°C [۲۲].

طیف XRD این نانوساختارها در شکل ۱-۲۰ نشانگر آن است که همگی آنها از ساختار هگزاگونال ورتزایت بسلوری با جهت رشد ترجیحی (۰۰۲) با پارمترهای شبکه $a = 0.325 \text{ nm}$ و $c = 0.521 \text{ nm}$ هستند.



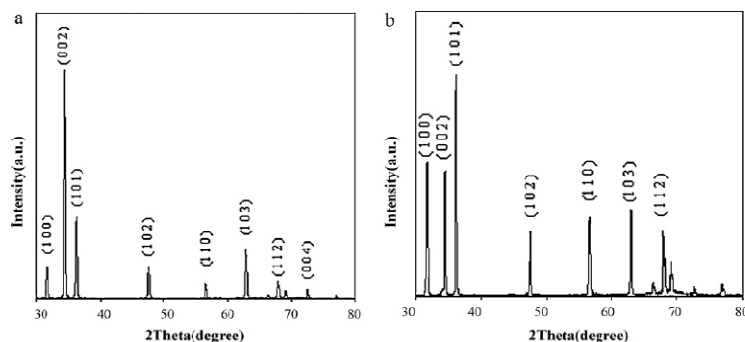
شکل ۱-۲۰- طیف XRD نانو ساختارهای ZnO: در دمای بوته ای 450°C (a) بر روی زیرلایه سیلیکون (b) بر روی زیرلایه شیشه؛ و در دمای بوته ای 480°C (c) بر روی زیرلایه سیلیکون و (d) بر روی زیرلایه شیشه [۲۲].

رجبی و همکاران [۲۳] نیز اثر نوع زیرلایه را بر روی نانو ساختارهای ZnO مورد بررسی قرار داده اند. برای رشد نانوساختارها از زیرلایه های Si(۱۰۰) و سیلیکون متخلخل، مخلوطی از پودر ZnO و گرافیت با نسبت های وزنی مساوی و نیتروژن (گاز حامل) با آهنگ شار ۵۰۰ Sccm استفاده شده است. فرایند رشد در دمای ۹۰۰ °C و به مدت یک ساعت انجام شده است. نتایج (شکل ۱-۲۱) حاکی از شکل گیری نانوسیم های چند پایه و نانومیله هایی با قطر ۹۰۰-۲۰۰ nm و طول ۱۰-۵ μm بترتیب بر روی زیرلایه ها ی سیلیکون و سیلیکون متخلخل است.



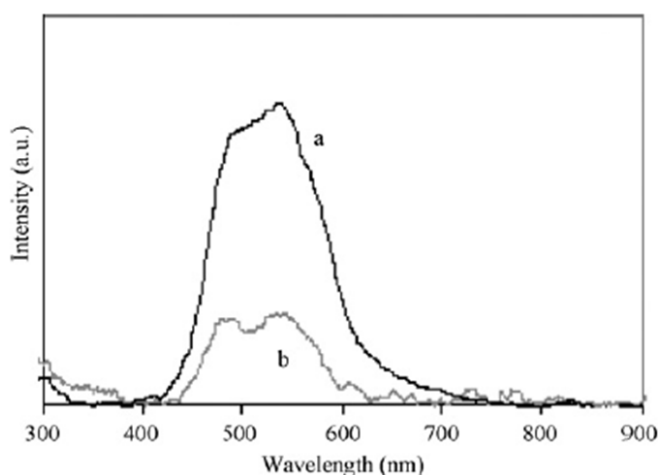
شکل ۱-۲۱- تصاویر SEM نانوساختارهای رشد یافته بر روی زیرلایه : (a) سیلیکون و (b) سیلیکون متخلخل [۲۳].

طیف XRD این نمونه ها (شکل ۱-۲۲) ساختار ورتزایت هگزاگونال را نشان داده است، و نمونه رشد یافته بر زیرلایه سیلیکون شدت بالاتری از پیک (۰۰۲) را داراست.



شکل ۱-۲۲- پراش اشعه X نانوساختارهای رشد یافته بر روی زیرلایه های (a) سیلیکون و (b) سیلیکون متخلخل [۲۳].

به منظور بررسی خواص اپتیکی این نانوساختارها از طیف فوتولومینسانس (شکل ۱-۲۳) استفاده شده است. گسیل UV بسیار ضعیف در طول موج ۳۹۰ nm در مقایسه با گسیلهای آبی و سبز ناشی از نقایص ساختاری بترتیب در ۴۹۰ و ۵۴۵ nm برای هر دو نمونه مشاهده شده است.



شکل ۱-۲۳- طیف PL نانو ساختارهای ZnO بر روی زیرلایه های مختلف [۲۳].

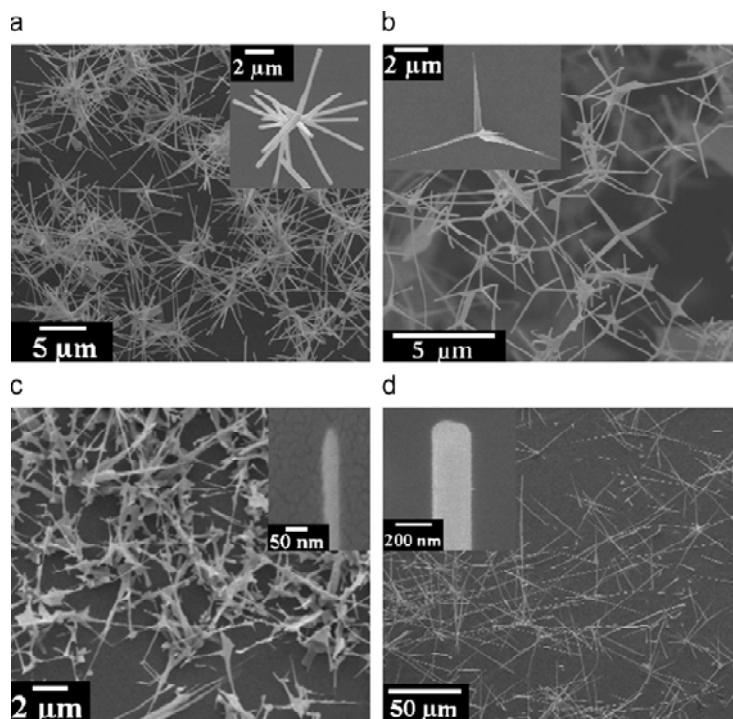
۱-۴-۳- بررسی اثر دمای بوته

هو و همکاران [۲۴] تأثیر دمای سنتز را بر مورفولوژی نانوساختارهای ZnO بررسی کرده اند. بنابر این گزارش، بعد از بار گذاری پودر روی و ویفر سیلیکون نوع P در یک کوره افقی با لوله کوارتز سیستم توسط گاز آرگون با شار ۳۰۰ Sccm به مدت ۳۰ دقیقه پاکسازی و سپس تا دماهای ۶۲۰، ۷۷۰، ۸۴۰ و ۹۰۰ درجه سانتیگراد گرما داده شده و گازهای آرگون (۸۰ Sccm) و اکسیژن (Sccm) به مدت ۳۰ دقیقه جاری می‌شوند. همانگونه که پیداست (شکل ۱-۲۴) مورفولوژی نانو ساختارهای ZnO به دمای سنتز بسیار حساس است. در دمای ۶۲۰ °C ساختارهای چند پایه^۱ متشکل از نانو میله هایی با طول حدود ۵ μm و قطر ۲۵۰ nm، نمونه رشد داده شده در دمای ۷۷۰ °C متشکل از ساختارهایی به شکل پروانه های چهارپا^۲ به طول ۴ μm و قطر ۱۰۰ nm، در دمای

^۱ Multipods

^۲ Tetrapods

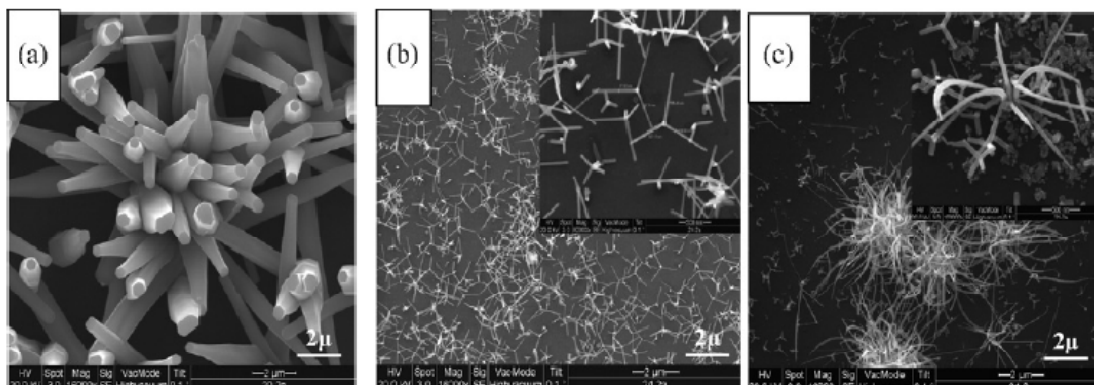
۸۴۰ °C نانو سوزن هایی^۱ با طول حدود ۵ μm و قطر ۲۰ nm و در دمای ۹۰۰ °C نانو سیم هایی با طول ۵۰ μm و قطر ۲۰۰ nm تشکیل شده است.



شکل ۱-۲۴- تصاویر نانو ساختارهای ZnO در دماهای سنتز گوناگون : (a) ۶۲۰، (b) ۷۷۰، (c) ۸۴۰ و (d) ۹۰۰ درجه سانتیگراد [۲۴].

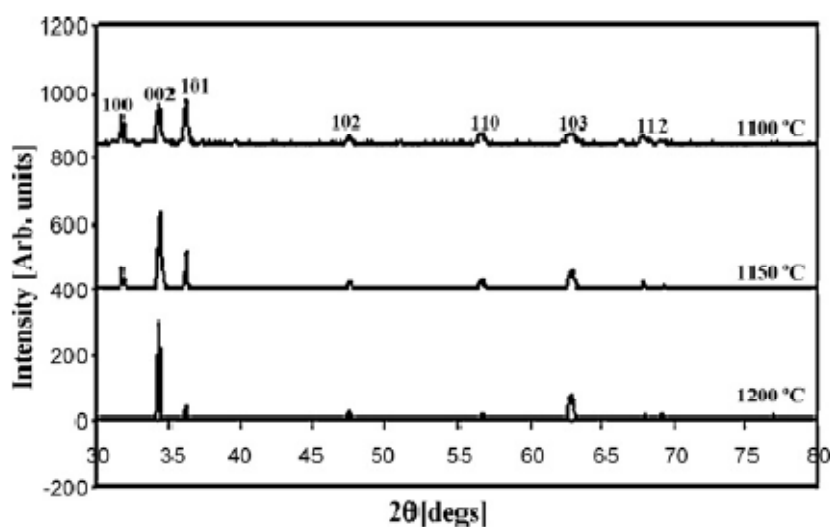
تأثیر دمای سنتز بر مورفولوژی، خواص ساختاری و فوتولومینسانس توسط الازی و همکاران [۲۵] بررسی شده است. این گروه از مخلوط پودر اکسید روی و گرافیت با نسبت جرمی ۱:۱، زیرلایه Si(۱۰۰) که در فاصله ۱۱ cm از بوته قرار گرفته و آرگون (گاز حامل) با آهنگ شار ۴۰ Sccm برای لایه نشانی استفاده کرده اند. مواد بوته در محدوده دمایی ۱۲۰۰-۱۱۰۰ °C گرما داده شده اند. شکل ۱-۲۵ مورفولوژی نانوساختارهای ZnO تشکیل شده که شامل نانوسیم ها با قطر ۲۰۰-۵۰ nm و طول ۴-۸ μm در دمای ۱۲۰۰ °C، نانوساختارهای چند پایه به قطر ۵۰-۱۰۰ nm و طول ۱ μm - ۵/۰ در ۱۱۵۰ °C و نانوساختارهای گل مانند با طول ۳ μm و قطر ۵۰ تا ۱۰۰ nm در دمای ۱۱۰۰ °C را نشان داده است.

^۱ Nanoneedles



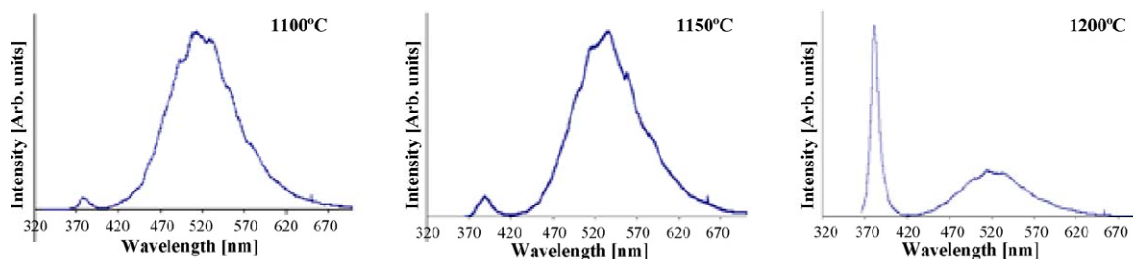
شکل ۱-۲۵- میکروگراف FESEM نانوساختارهای ZnO در دماهای : (a) ۱۲۰۰ (b) ۱۱۵۰ و (c) ۱۱۰۰ °C [۲۵].

شکل ۱-۲۶ طیف XRD این نمونه ها را نشان می دهد. موقعیت قله ها همسان با ساختار ورتزایت اکسید روی است. با افزایش دمای سنتز شدت قله (۰۰۲) افزایش یافته است. قله مربوط به Zinc بدون واکنش یا دیگر ناخالصیها مشاهده نشده که خلوص بالای تولیدات رشد داده شده را تأیید می کند.



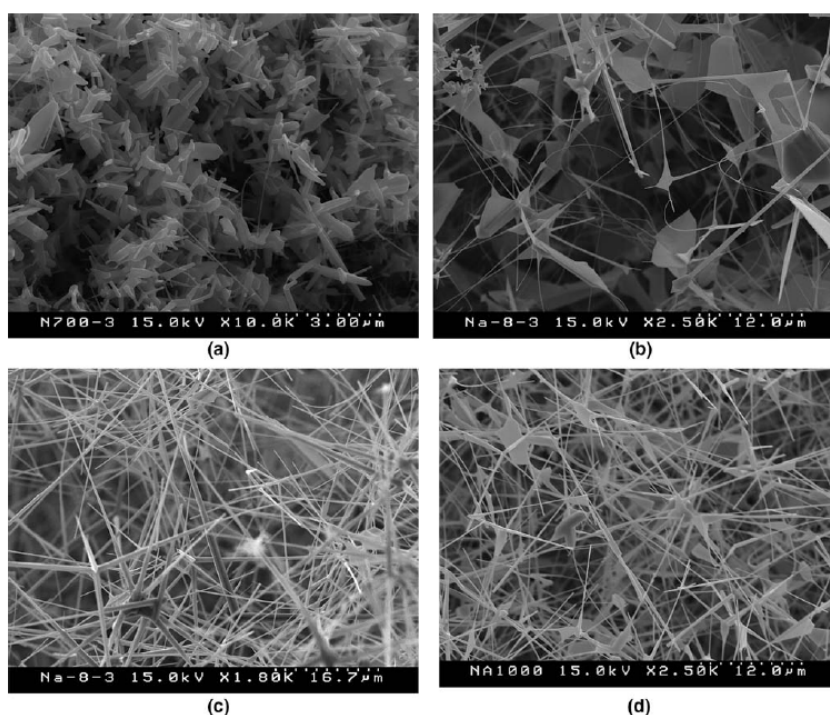
شکل ۱-۲۶- طیف XRD نانو ساختارهای ZnO در دماهای بوتتهای مختلف [۲۵].

طیف فوتولومینسانس (شکل ۱-۲۷) افزایش گسیل فرابنفش (طول موج ۳۸۱nm) و کاهش گسیل سبز (طول موج ۴۵۰ - ۶۰۰nm) را برای این نانوساختارها با افزایش دمای لایه نشانی نشان داده است.



شکل ۱-۲۷- طیف PL نانو ساختارهای ZnO رشد یافته در دماهای مختلف [۲۵].

پارک و همکاران [۲۶] با استفاده از پودر روی و گاز اکسیژن اثر دمای سنتز را بر مورفولوژی و خواص فوتولومینسانس نانوساختارهای اکسید روی تهیه شده به روش تبخیر حرارتی را بررسی کرده اند. آهنگ کل شار گاز آرگون و اکسیژن (۱/۶٪) ۲۰۰ Sccm و تبخیر به مدت ۰/۵ تا ۲ ساعت بترتیب در دماهای ۷۰۰، ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ °C انجام شده است. تصاویر FESEM (شکل ۱-۲۸) نشانگر تشکیل ساختارهای نانومیله مانند در دمای ۷۰۰°C، نانوسیم در ۸۰۰°C و نانوسوزن های ZnO در ۹۰۰ و ۱۰۰۰°C می باشند.

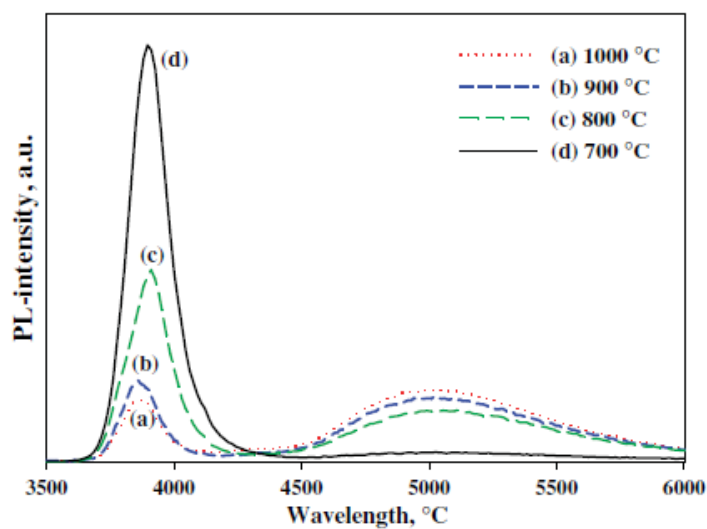


شکل ۱-۲۸- تصاویر SEM نانوساختارهای ZnO در دماهای مختلف: (a) ۷۰۰، (b) ۸۰۰، (c) ۹۰۰ و (d) ۱۰۰۰°C [۲۶].

طیف فوتولومینسانس نمونه ها بیانگر این موضوع است که با افزایش دمای بوته شدت گسیل

UV در طول موج ۳۸۰ nm یک روند کاهشی را نشان داده (شکل ۱-۲۹)، در صورتی که گسیل سبز

در طول موج ۵۱۰ nm روندی افزایشی را نمایان ساخته است.



شکل ۱-۲۹- طیف فوتولومینسانس نانو ساختارهای ZnO در دماهای سنتز مختلف [۲۶].

فصل ۲: معرفی برخی روش های مشخصه یابی

نانوساختارها

به دنبال رشد نانو ساختارها لازم است لایه مورد نظر از نظر مورفولوژی سطح، مشخصه یابی های ساختاری و اپتیکی مورد بررسی قرار گیرد. برای این منظور لازم است از روشهایی استفاده کرد که تا حد امکان از دقت بالایی برخوردار باشند. در ادامه به معرفی برخی از این روش ها می پردازیم.

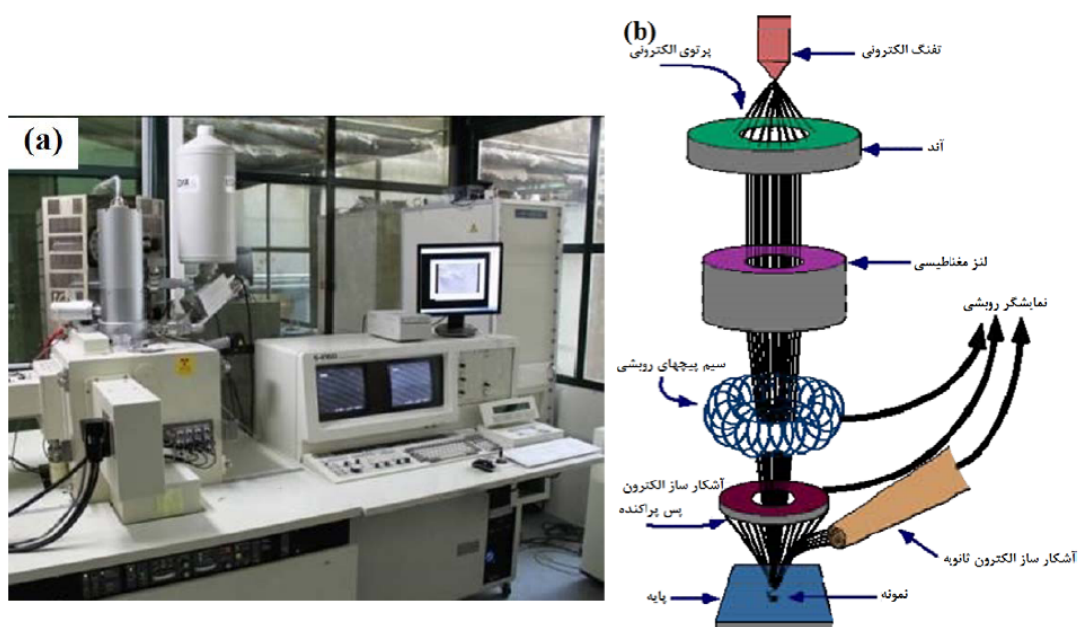
۲-۲- ریخت شناسی (مورفولوژی سطح)

۲-۲-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)^۱

بر خلاف میکروسکوپهای الکترونی روبشی که منبع باریکه آن الکترونهای گسیلی (تفنگ الکترونی) بر اثر گسیل گرمایونی از فیلامان یا رشته تنگستنی حاصل می شود، در میکروسکوپ های الکترونی روبشی گسیل میدانی از اعمال یک میدان الکتریکی برای تولید پرتو الکترونی مبتنی بر پدیده تونل زنی استفاده می شود. اعمال یک میدان قوی بر سطح فلز سبب کاهش سد پتانسیل الکترون شده و احتمال پدیده تونل زنی از سطح فلز افزایش یافته و شار بزرگی از الکترون ها ایجاد می گردد. مقدار بار گسیل شده در این فرایند به بزرگی میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. معمولاً برای بدست آوردن بهره هرچه بیشتر برای تولید جریان الکترونی لازم است از فلزی با نوک بسیار تیز استفاده کرد و برای جلوگیری از اکسیدشدن نوک فلز به خلاء بسیار بالا نیاز است. الکترون های ایجاد شده را می توان به کمک میدان های مغناطیسی (مرسوم به لنز مغناطیسی) کانونی کرده و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد. در اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده الکترون های ثانویه تولید می شوند. علاوه بر الکترون های ثانویه الکترون های پس پراکنده شده (بازگشتی) نیز وجود دارند. پرتو الکترون های ثانویه که از نزدیکی سطح ساطع می شوند، حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا توپوگرافی سطح نمونه هستند، در صورتی که پرتو الکترون های پس پراکنده حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب

^۱ Field Emission Scanning Electron Microscopy

شیمیایی ماده می‌باشند [۲۷]. در آماده سازی نمونه، مواد غیر رسانا معمولاً سطح نمونه با لایه نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش داده می‌شوند. علت این امر آن است که باید بین نمونه و پایه اتصال الکتریکی برقرار شود و نمونه هایی ریز نظیر پودرها باید روی یک فیلم رسانا پخش شده و کاملاً خشک شوند. نمونه ها باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب، محلول های پاک کننده آلی و فیلم های روغنی باقی مانده باشند. شکل ۱-۲ نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM; Hitachi S- 4160) به همراه طرح شماتیکی از آن را نشان داده است.



شکل ۱-۲- (a) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) بکار گرفته شده در مورفولوژی سطح نمونه ها در دانشگاه تهران و (b) تصویر شماتیک از اجزاء داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه [۲۸].

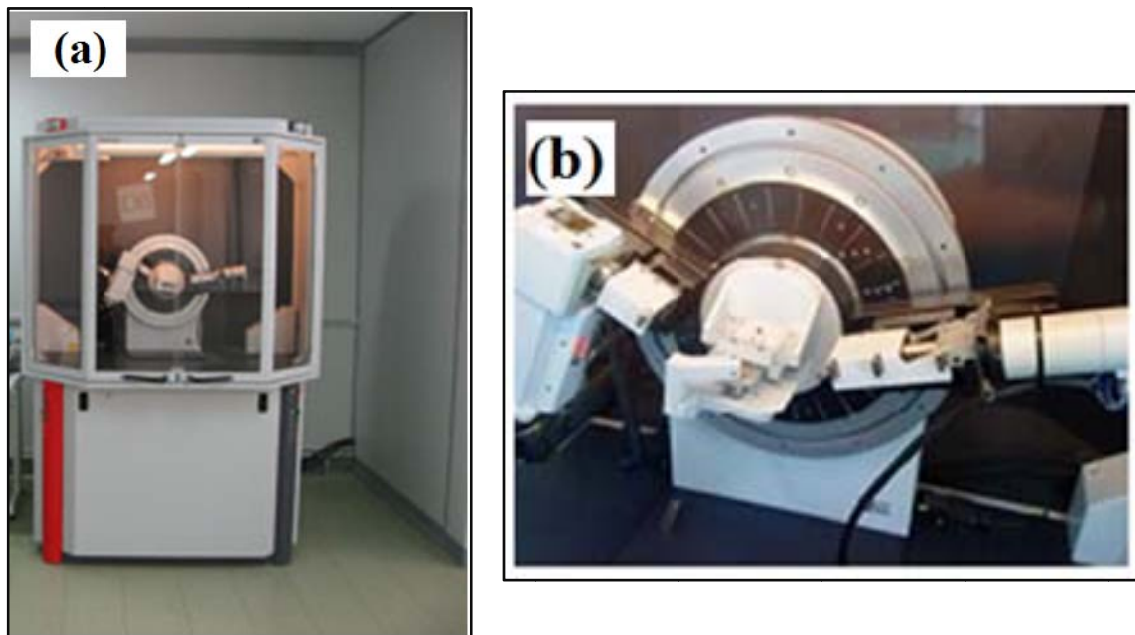
۳-۲- مشخصه یابی ساختاری

۳-۲-۱- طیف پراش پرتو X

طیف پراش پرتو X (XRD^1) روشی مرسوم است که برای شناسایی ساختار بلوری نانو ساختارها استفاده می‌شود. شکل ۲-۲ نمونه ای از دستگاه پراش پرتو X را نشان می‌دهد. نمونه ها در محل مورد نظر قرار گرفته و پرتویی با خط تابش $Cu K\alpha$ با طول موج $1/54$ آنگستروم به سطح نمونه

¹ X-Ray Diffraction

فرود می‌آید. از آنجا که نگهدارنده نمونه قابل چرخش است تابش فرودی می‌تواند با زوایای مختلف سطح نمونه را جاروب کند. پارامترهای مهمی از نانو ساختارها نظیر نوع ساختار بلوری (با توجه به موقعیت قله‌ها و مقایسه آن با کارتهای استاندارد^۱ JCPDS) و راستای رشد ترجیحی را یافت. همچنین به کمک این داده‌ها می‌توان اندازه بلورکها و ثابتهای شبکه ای ماده مورد نظر را به شرح ذیل محاسبه کرد.



شکل ۲-۲- (a) دورنمایی از دستگاه پراش پرتو X مدل Bruker-AXS در دانشگاه دامغان (b) محل قرار گرفتن نمونه.

به منظور تعیین ثابتهای شبکه ای یک بلور (بسبلور) لازم است از فاصله بین صفحات بلوری (d) اطلاع داشته باشیم. برای این مقصود می‌توان از قانون براگ به صورت [۲۹] :

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

استفاده کرد. در این رابطه d_{hkl} فاصله بین صفحات مجاور در راستای hkl (شکل ۲-۳)، θ زاویه پراش، n مرتبه پراش و λ طول موج پرتو X است. اکنون با معلوم شدن d و با استفاده از رابطه زیر که

^۱ Joint Committee of Powder Diffraction Society

برای ساختارهای شش گوشه (که مورد نظر ما در بلورهای اکسید روی است) [۳۰] :

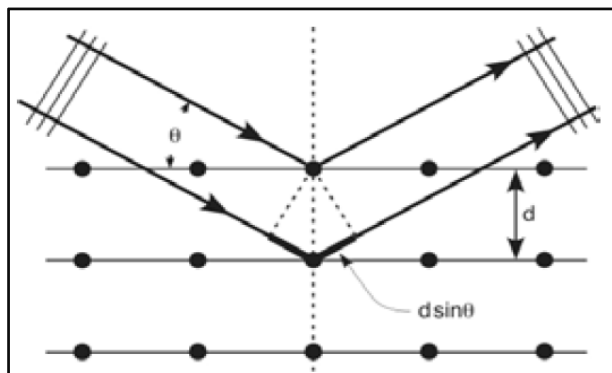
$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (2-2)$$

می توان a, c ثابتهای شبکه ماده مورد نظر را یافت.

علاوه بر ثابتهای شبکه ای می توان به کمک فرمول شرر [۳۱] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3-2)$$

اندازه میانگین ابعاد بلورکها را نیز یافت. در این فرمول λ طول موج پرتو X و β تمام پهنا در نیمه بیشینه ($FWHM^1$) قله پراش در زاویه 2θ است.



شکل ۲-۳- شمای یک شبکه بلوری برای نشان دادن قانون براگ [۲۹].

۲-۴- مشخصه یابی اپتیکی

۲-۴-۱- طیف عبور اپتیکی

به کمک طیف عبور اپتیکی لایه های نازک و روابط فیزیکی وابسته می توان به برخی از خصوصیات ماده از جمله ضریب شکست، ضریب خاموشی، ضریب جذب، گاف نواری، دنباله نواری و

¹ Full Width of Half Maximum (FWHM)

همچنین ضخامت نمونه پی برد. این کار غالباً توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر انجام می‌گیرد. یک نمونه از این دستگاه در شکل ۴-۲ نشان داده شده است. این دستگاه شامل یک مسیر برای قرار گیری نمونه لایه نشانی شده (مرجع) و مسیر دیگر برای نمونه شاهد (زیرلایه به تنهایی) است. پس از پردازش داده‌ها دستگاه ضریب عبوری نمونه مورد آزمایش را نسبت به نمونه شاهد بدست می‌دهد.



شکل ۴-۲- (a) دستگاه اسپکتروفوتومتر (Shimadzu UV-1800) در دانشگاه شاهرود (b) جایگاه‌های قرار گیری نمونه‌های مرجع و شاهد.

۲-۴-۲- ضریب جذب

به کمک داده‌های طیف عبوری و با داشتن ضخامت نمونه‌ها که با استفاده از نرم افزار پوما (PUMA)، محاسبه می‌شود می‌توان ضریب جذب (α) نمونه‌ها را با استفاده از قانون لامبرت [۳۰]:

$$\alpha = \frac{-1}{t} \ln(T) \quad (4-2)$$

پیدا کرد. که در آن t ضخامت لایه و T عبور اپتیکی است.

۲-۴-۳- ثوابت اپتیکی

ضریب شکست در محیط‌های رسانا به صورت $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ نوشته می‌شود بطوری که شامل دو بخش حقیقی و موهومی است. بخش حقیقی ضریب شکست، $n(\omega)$ و قسمت موهومی ضریب خاموشی^۱، $k(\omega)$ نامیده می‌شود. این کمیت با ضریب جذب به صورت زیر مرتبط

^۱ Extinction coefficient

است [۳۱]:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (۵-۲)$$

در این رابطه λ طول موج نور فرودی است. با نزدیک شدن انرژی فوتون به گاف نواری ضریب جذب به بیشترین مقدار خود می‌رسد، در نتیجه ماده خاصیت فلز-گونی بر اثر افزایش تراکم الکترونی پیدا می‌کند. از آنجا که ضریب شکست توسط رابطه $n = \sqrt{k_e}$ با ثابت دی الکتریک نسبی (k_e) متناسب است، می‌توان گفت در نزدیکی گاف نواری ضریب شکست و ضریب خاموشی از بیشترین مقدار بر خوردارند. این دو کمیت با افزایش طول موج کاهش و در طول موج های بلند به یک مقدار تقریباً ثابت میل می کنند.

۲-۴-۴- گاف نواری

هنگامی که نوری با فوتونهایی با انرژی $h\nu$ بر ماده ای نیمرسانا فرود می‌آید بسته به بزرگی انرژی آن ممکن است از نمونه عبور کرده، بازتاب شده و یا جذب شود. در صورتی که انرژی فوتونهای فرودی بیشتر از گاف نواری باشد جذب و در صورتی که کمتر باشد عبور می کند فرایند جذب در نیمرساناها تابع مستقیم و یا غیر مستقیم بودن گاف نواری ماده مورد نظر است. غالباً این پدیده توسط رابطه [۳۲]:

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

بیان می‌شود. در این رابطه $h\nu$ انرژی فوتون فرودی، E_g گاف نواری لایه و A یک ثابت است. در صورتی که گاف نواری لایه مورد نظر مستقیم، $m=۲$ و در صورت غیر مستقیم بودن، $m=۰/۵$ خواهد بود. از این معادله می‌توان در خصوص تعیین بزرگی گاف نواری و نیز نوع آن از طریق برون یابی بخش خطی نمودار $(\alpha h\nu)^m$ بر حسب $h\nu$ در انرژیهای بالا با محور افقی ($h\nu = ۰$) استفاده کرد.

۲-۴-۵- انرژی اورباخ^۱ (دنباله نواری)

بر اثر وجود تراکم بالای ناخالصی و یا نقایص بلوری در ماده این امکان وجود دارد که مجموعه این ترازها منجر به ایجاد یک دنباله نواری در لبه نوار رسانش و یا ظرفیت بشود. این موضوع در مورد لایه های نازک اکسید روی می تواند به دلیل حضور نقایص ساختاری ناشی از تهیج‌های اتمهای اکسیژن، قرار گیری اتم های Zn در مواضع بین شبکه ای و نیز حضور اتمهای ناخالصی رخ دهد. پدیده جذب فوتون های نوری با انرژی کمتر از گاف نواری نیمرسانا ناشی از حضور این دنباله در ساختار نواری ماده باشد. وجود دنباله نواری همچنین می تواند باعث شود که منحنی جذب در نزدیکی گاف نواری بجای تغییرات شدید تغییرات آرامتری داشته باشد [۳۳]. انرژی اورباخ (E_0) که پهنای انرژی این دنباله است، را می توان به کمک رابطه [۳۴-۳۶]:

$$\alpha(h\nu) = BE_0^{3/2} e^{h\nu/E_0} \quad h\nu < E_g \quad (۷-۲)$$

بدست آورد که در آن B یک ضریب ثابت و E_0 انرژی اورباخ است. با استفاده از داده های ضریب جذب (معادله ۲-۴) در انرژیهای کوچکتر و نزدیک به لبه نواری می توان انرژی اورباخ را تعیین کرد. وارون شیب نمودار لگاریتمی $\ln(\alpha)$ بر حسب $h\nu$ نشانگر مقدار E_0 در نمونه ها خواهد بود.

۲-۵- طیف سنجی فوتونورتابی (فوتولومینسانس^۲)

فوتولومینسانس به گسیل خود به خودی نور از مواد تحت برانگیختگی اپتیکی (غالباً چشمه نور حاوی طیف فرابنفش) که حاصل باز ترکیب الکترون - حفره ها در نیمرساناست اطلاق می شود. نور حاصل از این تابش اطلاعات مفیدی را در مورد ساختار نواری و ترازهای انرژی در ماده به ما می دهد. وجود ناخالصی ها و ناکاملی ها سبب ایجاد ترازهای انرژی در گاف انرژی ماده می گردد. این ترازها می توانند نقش ترازهای دهنده یا گیرنده الکترونی را به عهده داشته باشند. ترازهای به وجود

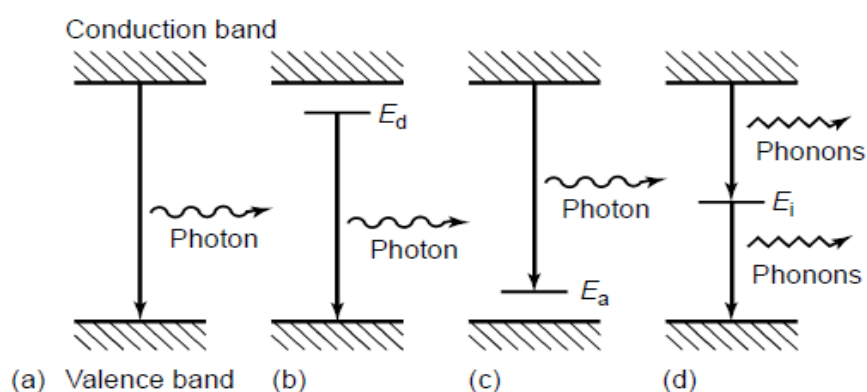
^۱ Urbach Energy

^۲ Photoluminescence

آمده به دو دسته ی عمیق^۱ و کم عمق^۲ تقسیم می شوند. ترازهای کم عمق نزدیک به نوار رسانش یا نوار ظرفیت و ترازهای عمیق معمولاً در وسط گاف نواری قرار دارند. از آنجایی که ترازهای عمیق معمولاً در بازترکیب های غیرتابشی و ترازهای کم عمق بازترکیب های تابشی را شامل می شوند (شکل ۲-۵) [۳۷]، با استفاده از طیف فوتولومینسانس می توان موقعیت این ترازها و نیز فاصله ترازهای انرژی وابسته به لبه های نواری را تعیین کرد.

از جمله مزایای طیف نگاری فوتولومینسانس می توان به موارد ذیل اشاره کرد: این روش غیر مخرب بوده و نیازی به محیط خاصی ندارند و با وجود اینکه در آنالیز به این روش نور باید به سطح نمونه برسد اما این روش در مقایسه با سایر روش های آنالیز نوری حساسیت کمتری نسبت به مستقیم بودن تابش و یا صاف بودن سطح نمونه دارد.

ضعف اساسی این روش اتکا بر فرآیندهای تابش نوری می باشد. موادی با خاصیت تابش نوری ضعیف مانند نیمرساناهای با گاف انرژی غیر مستقیم که بسیاری از فرایندهای بازترکیبی در آنها غیر تابشی بوده و به صورت انرژی فونونی آزاد می شوند را نمی توان به راحتی با این روش مورد مطالعه قرار داد.

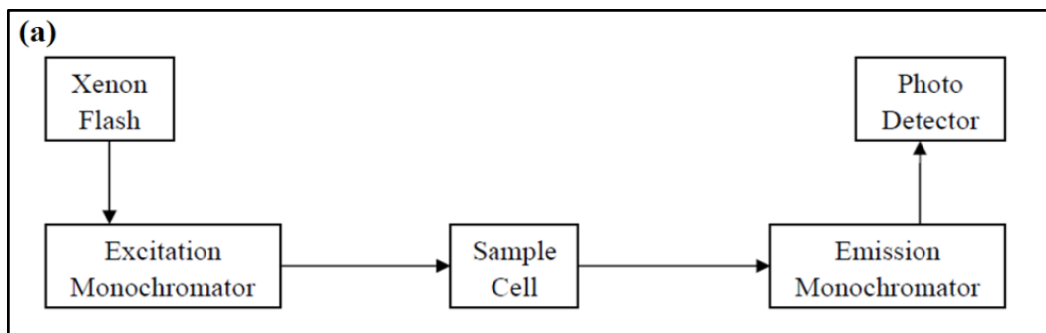


شکل ۲-۵- طرح شماتیکی از فرایند فوتولومینسانس بین ترازهای کم عمق و لبه های نواری (a، b و c). تصویر d بازترکیب های غیر تابشی را نشان می دهد [۳۷].

^۱ Deep level

^۲ Shallow level

ما در طیف سنجی PL نمونه های خود از دستگاه اسپکتروفوتومتر فلوئورسانس مدل (Cary Eclipse fluorescence spectrophotometer) استفاده کرده ایم. لامپ زنون به عنوان منبع برانگیزش برای عبور از فیلتر تکفامساز استفاده شده است. اندازه گیریها در دمای اتاق و با طول موج برانگیزش ۳۲۵ nm انجام شده است. شکل ۲-۶ نمودار پایه و دستگاه مورد استفاده را نشان می دهد.



شکل ۲-۶ (a) نمودار پایه از دستگاه اسپکتروفوتومتر ، (b) دستگاه اسپکتروفوتومتر فلوئورسانس (Cary Eclipse fluorescence) در دانشگاه صنعتی شریف.

فصل ۳: مراحل آزمایشگاهی رشد نانو ساختارهای

ZnO به روش اسپری پیرولیز و تبخیر حرارتی

روش های به کار گرفته شده در رشد نانوساختارها نقش کلیدی و بسیار مهمی در تعیین خواص فیزیکی آنها بازی می کند. شیوه های متفاوت، لایه هایی با مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی گوناگون بدست می دهند. حتی در صورت استفاده از روش لایه نشانی یکسان تغییر جزئی در پارامترهای لایه نشانی لایه هایی با خواص متفاوت تولید می کند. دست یابی به نانوساختارها با کنترل پارامترهای رشد که مهمترین آنها دما (شامل دمای محیط رشد و بازپخت)، نوع زیرلایه (از نظر آمورف یا بلوری بودن آن، و همچنین جهت گیری بلوری زیرلایه)، و زمان فرایند رشد می باشد، امکان پذیر است. بنابراین مرز بندی خاصی از نظر روش لایه نشانی جهت بدست آوردن ساختار با تخلخل میکرو یا نانو وجود ندارد. در این میان روش های شیمیایی مانند سل ژل، لایه نشانی بخار شیمیایی، و روش های الکتروشیمی و هم چنین برخی روش های فیزیکی به دلیل سهولت در انجام کار، هزینه کم و ایجاد ساختارهای بدیع توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در این فصل بعد از معرفی روش های لایه نشانی به بررسی روش های اسپری پیرولیز و تبخیر حرارتی برای تهیه نانوساختارهای اکسید روی می پردازیم.

۳-۲- روش های رشد نانوساختارها

برای رشد نانوساختارها روش های مختلفی وجود دارد که هر کدام از این روش ها از مزایا و معایبی برخوردارند. با استفاده از روش هایی مانند لایه نشانی بخار شیمیایی فلز آلی (MOCVD) و روآراستی پرتوی مولکولی (MBE)^۱ می توان لایه های با کیفیت بسیار بالا تولید کرد. ایراد وارد بر این روشها پیچدگی دستگاهی و نیز پرهزینه بودن لایه های حاصل از آن است. روش های دیگر مانند هیدروترمال، اسپاترینگ، لایه نشانی بخار فیزیکی (PVD)^۲، لایه نشانی با لیزر پالسی (PLD)^۳، سل -

^۱ Molecular Beam Epitaxy (MBE)

^۲ Physical Vapor Deposition (PVD)

^۳ Pulse Laser Deposition (PLD)

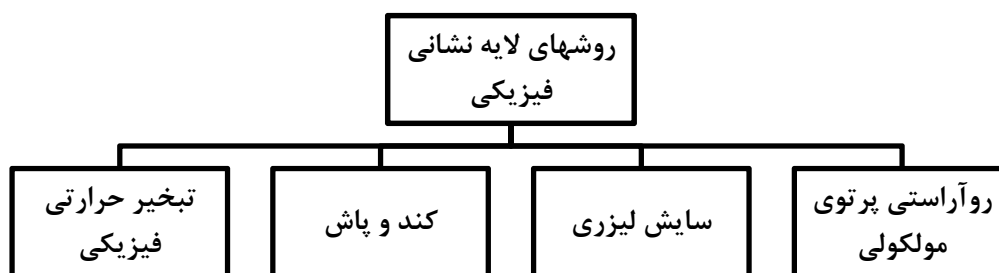
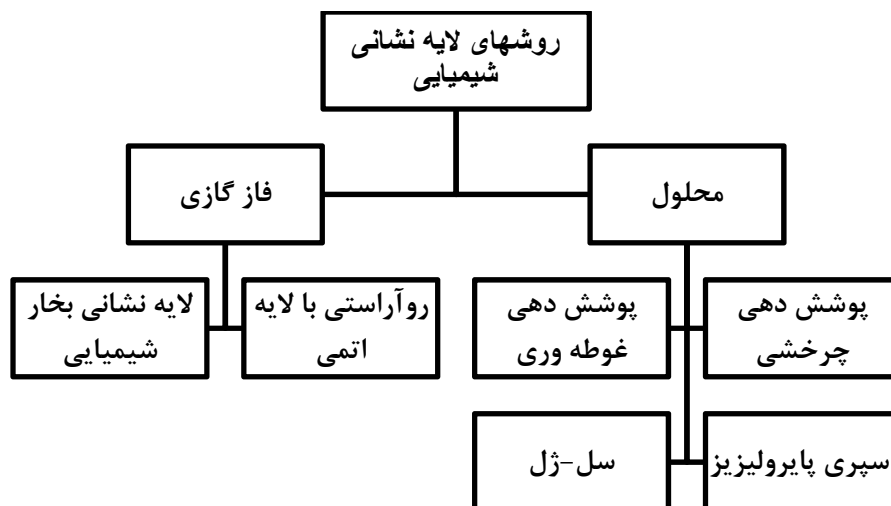
ژل، الکتروانباشت، اسپری پایرولیزیز، تبخیر حرارتی و ... روشهایی ساده و اقتصادی با امکان لایه نشانی در سطح وسیع هستند. از ایرادهای وارد بر این روشها عدم امکان کنترل مناسب بر پارامترهای لایه نشانی است.

چند روش مختلف لایه نشانی از نظر شرایط لایه نشانی، ابعاد و خواص لایه های به دست آمده و از حیث اقتصادی در جدول ۳-۱ مورد مقایسه قرار داده شده است.

جدول ۳-۱- مقایسه چند روش لایه نشانی مختلف [۳۸].

روش	دما	ابعاد نانوساختار		آهنگ رشد	یکنواختی	تکرار پذیری	قیمت
		طول (μm)	قطر (nm)				
الکتروانباشت	پایین	۱-۱/۶	۷۰-۳۰۰	پایین	ضعیف	متوسط	پایین
اسپری	بالا	۰/۵-۳	۱۰۰-۵۰۰	بالا	ضعیف	متوسط	پایین
هیدروترمال	پایین	۰/۵-۳	۶۰-۲۰۰	پایین	متوسط	خوب	پایین
تبخیر حرارتی	بالا	۱-۱۵	۲۰-۲۵۰	بالا	خوب	خوب	متوسط
VLS	بالا	۱-۲۰	۳۰-۱۰۰	بالا	خوب	خوب	متوسط
اسپاترینگ	پایین	۰/۵-۲	۶۰-۱۵۰	پایین	عالی	عالی	بالا

به طور کلی، روش های به کار رفته در لایه نشانی نانوساختارها را بر اساس طبیعت فرایند لایه نشانی می توان به دو گروه روش های لایه نشانی فیزیکی و شیمیایی تقسیم کرد (شکل ۳-۱). در ادامه با توجه به علاقه مندی ما در این پایان نامه به رشد نانوساختارها به روش های اسپری پایرولیزیز و تبخیر حرارتی به توضیح دقیقتر آنها می پردازیم.



شکل ۳-۱- روش های رشد شیمیایی و فیزیکی [۳۹].

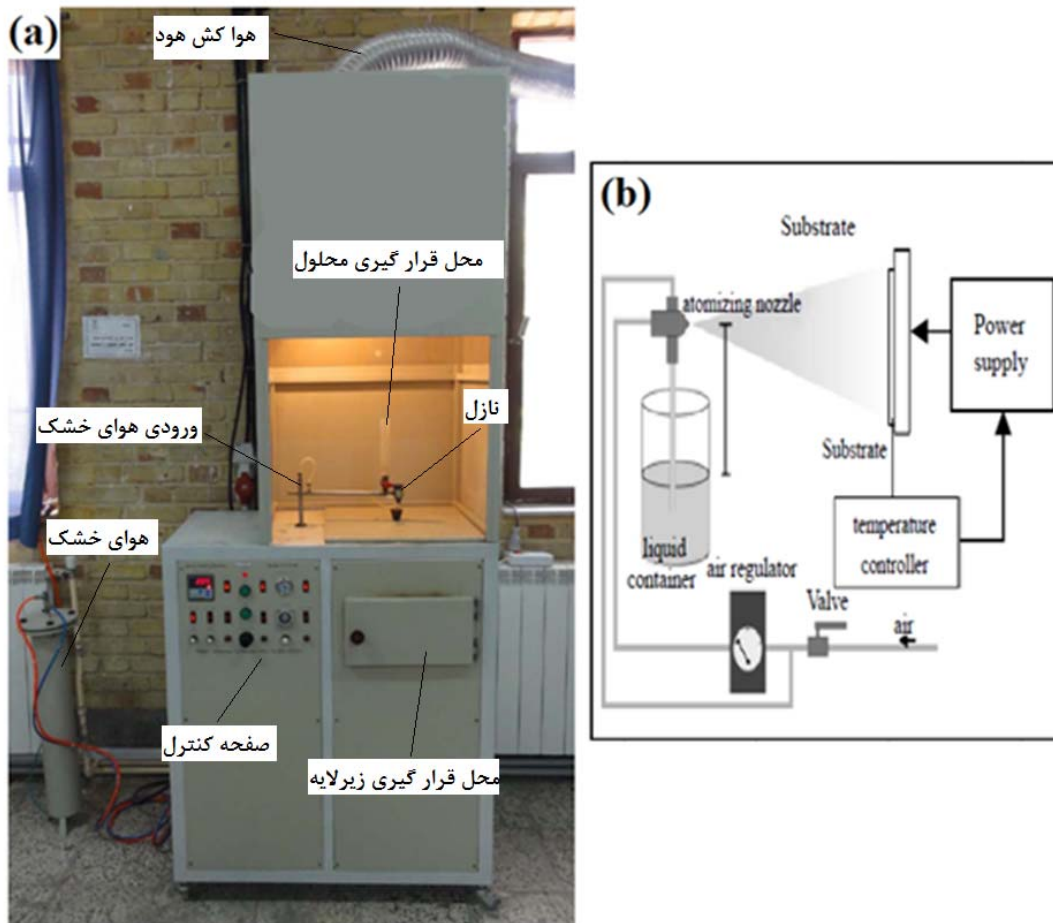
۳-۳- تهیه نانوساختار به روش اسپری پایرولیزیز

در این روش برای تهیه نانوساختارها از محلول ماده مورد نظر حل شده در یک حلال واسط (معمولاً آب و الکل) استفاده می شود.

در این روش ابتدا ماده ای که قرار است لایه نشانی شود به صورت محلول تهیه شده و تحت فشار یک گاز حامل بر روی سطح زیرلایه اسپری می شود. محلول اسپری به گونه ای انتخاب می شود که پس از انجام یک واکنش شیمیایی گرماگیر بتواند ماده مورد نظر را روی سطح زیرلایه بنشاند.

۳-۳-۱- جزئیات دستگاه اسپری پائولیزیز

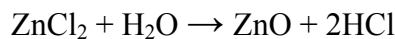
شکل ۳-۲ دستگاه اسپری پائولیزیز و قسمت های مختلف آن را نشان می دهد. با این دستگاه امکان کنترل دمای زیرلایه، فشار گاز حامل، فاصله زیرلایه از نازل، آهنگ افشاندن محلول بر روی زیرلایه، سرعت چرخش زیرلایه و سرعت چرخش نازل وجود دارد.



شکل ۳-۲- (a) دستگاه اسپری استفاده شده در این تحقیق Spray Coating System.S.C.S.86 در دانشگاه شاهرود (b) طرح شماتیک از دستگاه اسپری [۱۳].

این دستگاه شامل سیستمهای کنترل کننده دما، صفحه داغ قابل چرخش و نازل با حرکت روبشی بر روی سطح زیرلایه می باشد. محلول اسپری توسط کمپرسور هوای خشک تعبیه شده در این سیستم به ازای فشار تنظیم شده از استوانه بالایی نازل خارج و به صورت پودر بر روی سطح زیرلایه اسپری می شود. با تغییر میزان جریان الکتریکی عبوری از المنت های تعبیه شده در قسمت

زیرین دستگاه می توان دمای سطح صفحه داغ را تنظیم کرد. به علت دمای بالای زیرلایه عمل تجزیه حرارتی پس از اسپری محلول بر اثر دما رخ داده و لایه مورد نظر بر روی زیرلایه رسوب می کند. برای مثال واکنش زیر برای تشکیل لایه ZnO بر روی سطح زیرلایه های مختلف که ما در آزمایشهای خود استفاده کرده ایم رخ می دهد [۴۰] :



در این واکنش کلرید روی به عنوان محلول اولیه اسپری شده، ZnO لایه بجامانده بر روی سطح زیرلایه و HCl تبخیر شده است که از طریق هواکش هود به فضای بیرون منتقل می شود.

۳-۲-۳- آماده سازی زیرلایه

پیش از انجام اسپری، لازم است سطح زیرلایه ها از انواع آلودگیهای سطحی پاک شود. فرایند تمیزسازی به طور جداگانه برای زیرلایه های شیشه، اکسید ایندیوم قلع (ITO) و Si(۱۰۰) شامل چند مرحله به شرح زیر است:

(الف) : شیشه

۱. شستشوی زیرلایه ها با آب مقطر

۲. قرار دادن زیرلایه در محلول آب مقطر و جوشان به مدت ۱۰ دقیقه

۳. آلتراسونیک در محلول استون و الکل به مدت ۱۵ دقیقه

۴. خشک کردن زیرلایه ها با گاز نیتروژن

(ب): اکسید ایندیوم قلع (ITO)

با توجه به حساسیت زیرلایه ITO برای تمیز سازی آن تنها از آلتراسونیک در محلول استون و الکل به مدت ۵ دقیقه استفاده شده است.

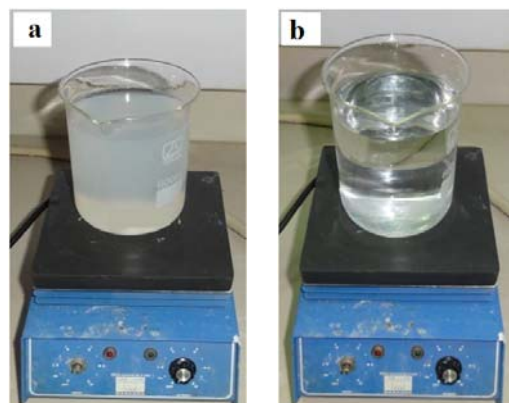
(ج) : سیلیکون نوع P با جهت گیری (۱۰۰)

در این تحقیق جهت از بین بردن آلودگی های سطحی ولایه اکسید بر روی زیرلایه Si از روش ایکیتوشی و همکاران [۴۱] استفاده شده است، که مراحل آن به شرح زیر است :

۱. آلتراسونیک در محلول استون و اتانول به مدت ۶ دقیقه
۲. فرو بردن در آب مقطر
۳. قرار دادن در محلول آب مقطر و HF به مدت ۲ دقیقه
۴. فرو بردن در آب مقطر
۵. قرار دادن در محلول آب مقطر و HNO_3 و جوشان به مدت ۲ دقیقه
۶. فرو بردن در آب مقطر
۷. قرار دادن در محلول آب مقطر و HF به مدت ۳۰ ثانیه
۸. فرو بردن در آب مقطر
۹. قرار دادن در محلول $\text{HCL}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (۱:۱:۴) و جوشان به مدت ۱۰ دقیقه
۱۰. فرو بردن در آب مقطر
۱۱. خشک کردن با گاز نیتروژن

۳-۳-۳- تهیه محلول

برای تهیه لایه های نانوساختار اکسید روی خالص از محلول اولیه کلرید روی و جرم مولی $M = 136/28 \text{ gr/mol}$ ، آب مقطر و متانول ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) با جرم مولی $M = 60/10 \text{ gr/mol}$ ، استفاده شد. غلظت محلول به کار رفته برای لایه نشانی برابر $0/1$ مولار انتخاب شد، یعنی $0/681$ گرم کلرید روی در 50 میلی لیتر محلول که نسبت آب به الکل در آن 3 به 1 بود (مثلا برای تهیه 50 میلی لیتر محلول، $37/5$ میلی لیتر آب مقطر و $12/5$ میلی لیتر الکل مخلوط شد). چون میزان حلالیت کلرید روی در متانول پایین است رنگ محلول حاصل قدری مات است (شکل ۳-۳-a)، برای شفاف شدن محلول از چند قطره اسید استیک استفاده شد (شکل ۳-۳-b).



شکل ۳-۳- (a) محلول اولیه قبل از اضافه کردن اسید استیک و (b) محلول پس از اضافه کردن اسید استیک.

برای اضافه کردن تیوره به محلول از ترکیب $(SC(NH_2)_2)$ با نسبت مولی ۰/۲۵ : ۱ استفاده شد. برای آماده سازی محلول اولیه با یک مولاریته معین باید ابتدا جرم ماده پودری اولیه مورد نیاز را بدست آورد. برای مثال جرم کلرید روی مورد نیاز برای تهیه ۵۰ میلی لیتر محلول اولیه ۰/۱ مولار (بدون افزایشده) به صورت زیر محاسبه می شود:

$$50 \text{ cc} \times (0.1 \text{ mol} / 1000 \text{ cc}) \times (136/28 \text{ g/mol} = \text{جرم مولی کلرید روی}) = 0.6814 \text{ gr}$$

در نمونه ای که از تیوره استفاده شد غلظت ماده اولیه ای که به عنوان افزایشده اضافه می شود (نسبت مولی $(ZnCl_2:Tu = 1:0.25)$) به صورت زیر عمل می کنیم:

$$[tu / ZnCl_2] = 1:4 \longrightarrow tu = 0.25 ZnCl_2 \longrightarrow tu = 0.025 \text{ mol/l}$$

با توجه به جرم مولی تیوره $(76/12 \text{ g/mol})$ با یک محاسبه ساده می توان جرم تیوره را بدست آورد :

$$50 \text{ cc} \times (0.025 \text{ mol} / 1000 \text{ cc}) \times (76/12 \text{ g/mol} = \text{جرم مولی تیوره}) = 0.095 \text{ gr}$$

به این دلیل که در اثر واکنش بخار زیادی از محلول حاصل می شود، باید به هنگام تهیه محلول ابتدا کلرید روی را با آب مقطر به وسیله هم زن کاملاً حل کرده و بعد تیوره را آهسته به محلول اضافه نمود. هنگامی که تیوره کاملاً حل شد الکل را اضافه کرده و در مرحله نهایی از چند قطره اسید استیک برای شفاف نمودن محلول استفاده می شود.

قبل از شروع عمل اسپری باید فاصله افشانه تا صفحه داغ و آهنگ شارش محلول را تنظیم و دهانه نازل را توسط الکلی تمیز کرد. با مقدار کمی اسپری کردن الکلی می توان گرفتگی دهانه افشانه را به علت رسوب محلول در اثر حرارت بر طرف کرد.

۳-۳-۴- پارامترهای لایه نشانی

لایه نشانی به روش اسپری می تواند تحت تاثیر پارامترهای گوناگون باشد. ما در این تحقیق برای لایه نشانی پارامترهای مختلف را به شرح زیر تنظیم کرده ایم.

۱. فاصله نازل تا زیر لایه: ۳۳ cm
۲. سرعت دوران صفحه داغ: ۱۰ دور بر دقیقه
۳. آهنگ اسپری: ۲/۵ میلی لیتر بر دقیقه
۴. فشار گاز حامل (هوا): ۲/۵ bar
۵. دمای زیر لایه: ۴۰۰ - ۵۵۰ درجه سانتیگراد
۶. زمان اسپری برای ۵۰ میلی لیتر محلول: ۲۰ دقیقه
۷. نوع زیرلایه: شیشه، ITO و Si(۱۰۰)

۴-۳- تهیه لایه های نازک نانوساختار به روش تبخیر حرارتی

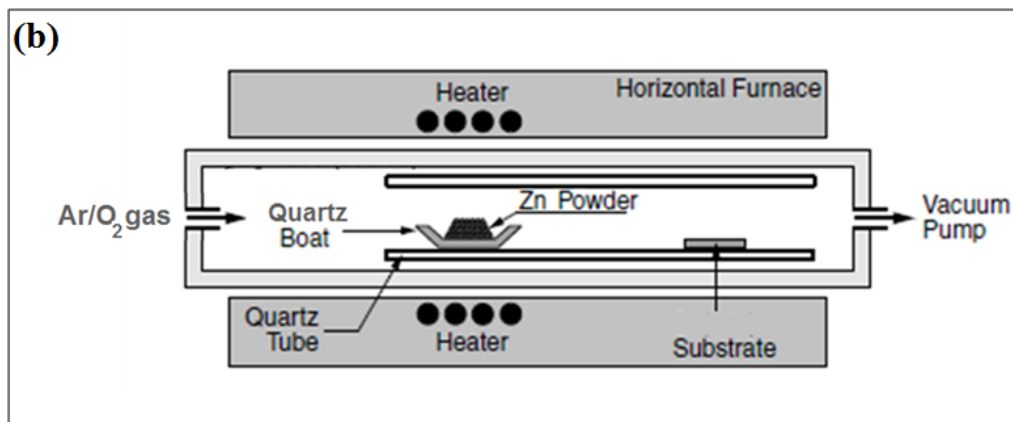
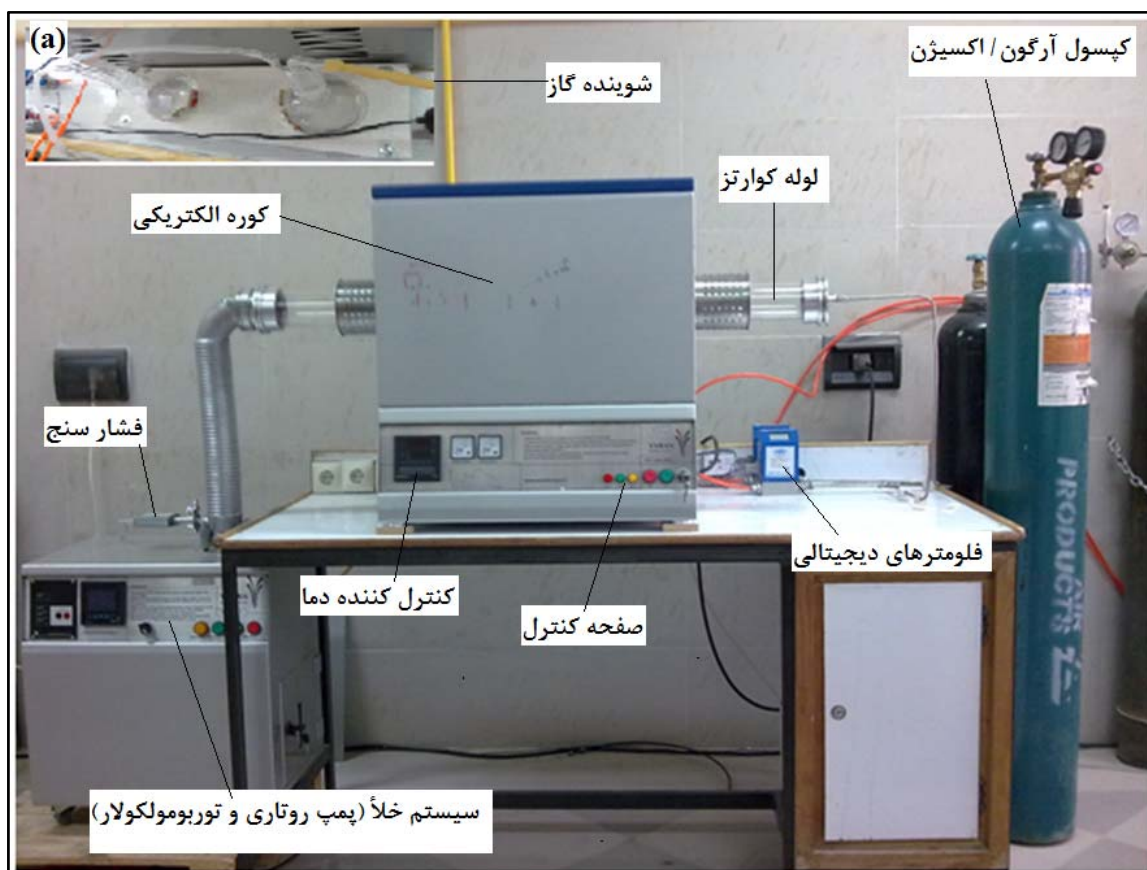
یکی از روشهای مرسوم در تهیه لایه های نازک نانوساختار اکسیدهای فلزی استفاده از روش تبخیر حرارتی است. در این روش از پودر ماده مورد نظر در حضور گاز حامل و گاز واکنش دهنده استفاده می شود.

اساس کار این روش بدین صورت است که پودر فلزی ماده‌ای (مثلاً روی برای تشکیل اکسید روی) که قرار است لایه نشانی شود بالاتر از نقطه ذوب با یک تبخیر سطحی توسط گاز حامل به سطح زیرلایه منتقل شده و با رسیدن به دمای مورد نظر برای رشد با گاز واکنش دهنده در یک بازه زمانی معین بر روی سطح زیرلایه ایجاد می شود.

۴-۳-۱- جزئیات دستگاه تبخیر حرارتی

شکل ۴-۳ دستگاه تبخیر حرارتی استفاده شده در این تحقیق که شامل یک کوره الکتریکی با لوله ای از جنس کوارتز که فشار درون آن توسط سیستم خلأ کنترل می شود، را نشان می دهد. این دستگاه مشتمل بر یک لوله کوارتز، سیستمهای کنترل دما، فلومتر دیجیتالی (مشخص کننده شار گازهای ورودی بر حسب سانتی متر مکعب استاندارد بر دقیقه ($^{1} \text{Scm}^3$))، سیستم شوینده گاز (به منظور تصفیه گازهای خروجی از بخارهای خطرناک و مضر از طریق عبور آن از درون یک مایع محلول کننده مانند آب یا روغن) و سیستم خلأ شامل فشار سنج، پمپ روتاری (با خلأ نهایی 10^{-3} Torr) و پمپ توربو مولکولار (با خلأ نهایی 10^{-7} Torr) می باشد. همراه با این دستگاه از کپسول های حاوی گاز آرگون و گاز اکسیژن خالص (با خلوص بیشتر از ۹۹ درصد) استفاده می شود. لازم به ذکر است که دمای دستگاه توسط کنترل کننده به عنوان جزء اصلی کوره تنظیم می گردد. این دستگاه قابلیت برنامه ریزی برای ایجاد نرخ های گرمایشی/ سرمایشی و همچنین تنظیم کوره در دما های ماندگار را می تواند فراهم سازد.

^۱ Standard Cubic Centimeters per Minute



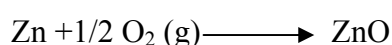
شکل ۳-۴- (a) دستگاه تبخیر حرارتی استفاده شده در این تحقیق در دانشگاه شاهرود. (b) طرح شماتیک از دستگاه تبخیر حرارتی.

۳-۴-۲- آماده سازی زیرلایه

تمیز سازی زیرلایه ها پیش از انجام عملیات تبخیر حرارتی مشابه بخش ۳-۳-۲ برای زیرلایه های ITO و Si (۱۰۰) انجام شده است.

۳-۴-۳- فرایند رشد

ما در رشد نانوساختارهای ZnO به روش تبخیر حرارتی از فرایند بخار- جامد (^۱VS) استفاده کرده ایم. به منظور تهیه لایه مورد نظر خود در بالاتر از نقطه ذوب روی ($419/5^{\circ}\text{C}$) بخار روی توسط گاز حامل (آرگون) به سطح زیرلایه رسیده و سپس در دمای مورد نظر برای رشد لایه اکسیدی گاز واکنش دهنده اکسیژن جاری می گردد. در این شرایط لایه اکسید روی با پیروی از رابطه :



تشکیل می شود بخارهای ZnO تشکیل شده چگالیده و در قالب نانوخوشه های ^۲ZnO بر روی سطح زیرلایه جوانه می زنند.

برای رشد نانوساختارهای اکسید روی خالص در این تحقیق از پودر Zn (با خلوص ۹۹/۹٪) و گاز اکسیژن بعنوان مواد اولیه و گاز آرگون به عنوان گاز حامل استفاده کرده ایم. مقدار پودر روی را در هر مرحله به مقدار ۲ gr اختیار و در یک بوته کوارتز در مرکز کوره افقی گذاشته شد. بعد از این بار گذاری لوله کوارتز تحت خلأ قرار گرفته و سپس کوره تا دمای مناسب با نرخ گرمایشی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تحت شار ثابت گاز آرگون (گاز حامل) گرما داده شد. با رسیدن کوره به دمای مورد نظر گاز اکسیژن (گاز واکنش دهنده) جاری شد. در پایان کوره تا دمای اتاق با نرخ سرمایشی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ سرد و پودر ZnO تشکیل شده در قایقک و زیرلایه ها از درون آن خارج گردید.

۳-۴-۴- پارامترهای لایه نشانی

در لایه نشانی به روش تبخیر حرارتی پارامترهای گوناگونی وجود دارند که می توانند تغییر کنند. بسته به نوع زیرلایه، دمای زیرلایه، منبع مواد اولیه و سرعت شار گاز حامل نانو ساختارهایی با

^۱ Vapor-Solid

^۲ Nanoclusters

اشکال گوناگون امکان شکل گیری دارند [۴۲-۴۵]. ما در کار خود برای لایه نشانی از تنظیمات ذیل

استفاده کرده ایم :

۱. فاصله زیرلایه تا بوته: ۱۰ cm
۲. نرخ گرمایش : ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه
۳. نرخ سرمایش : ۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه
۴. فشار خلأ : 10^{-4} Torr
۵. نرخ شار گاز آرگون : ۳۰۰ Sccm
۶. نرخ شار گاز اکسیژن : ۱۰۰ Sccm
۷. دمای سنتز : ۵۵۰ - ۹۵۰ درجه سانتیگراد
۸. زمان لایه نشانی : ۸۰ دقیقه
۹. زیرلایه ها : ITO و Si(۱۰۰)

فصل ۴: نتایج و بحث در مورد ریخت شناسی

(مورفولوژی)، خواص ساختاری و اپتیکی

نانوساختارهای ZnO

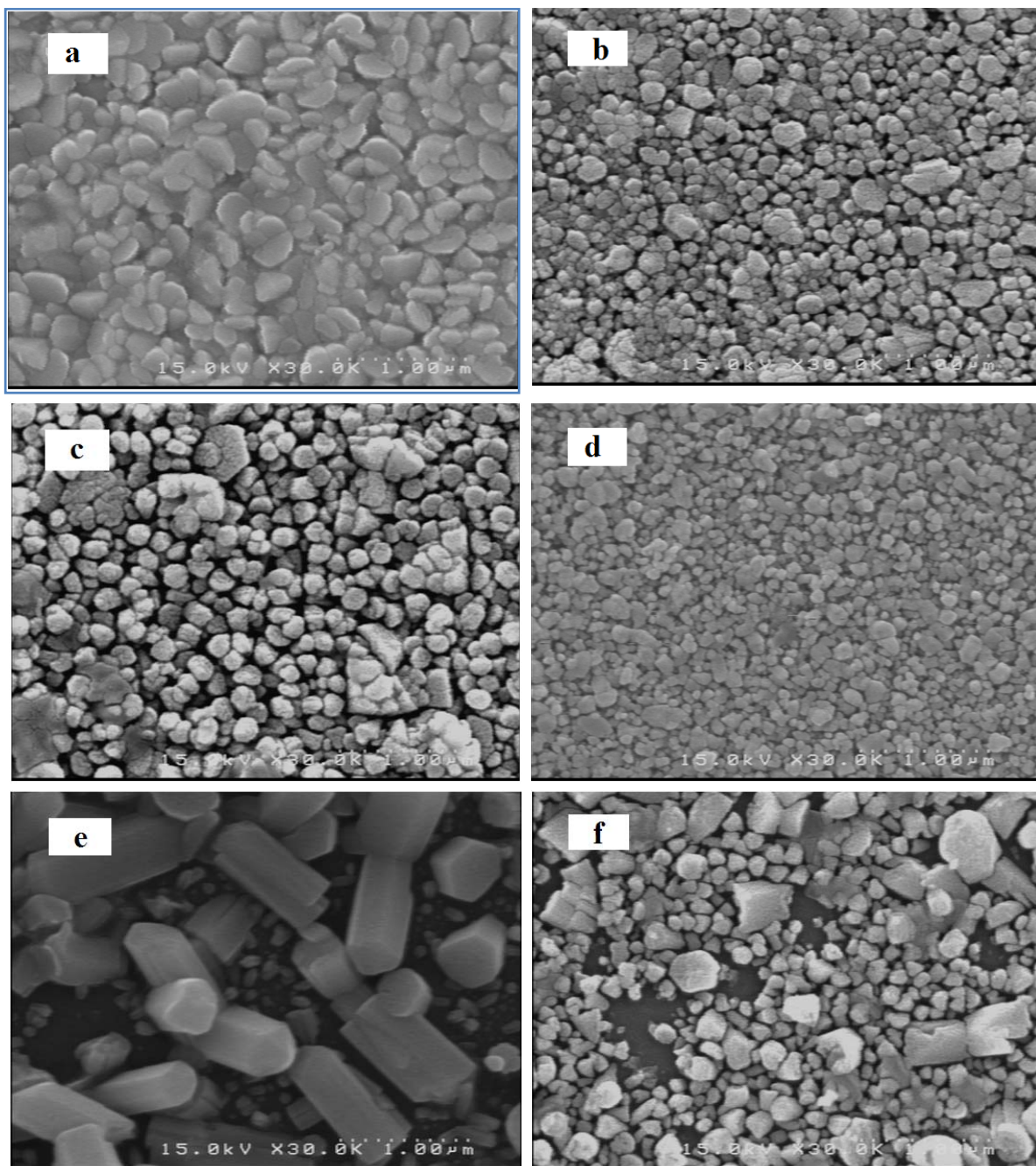
۴-۱- مقدمه

در این فصل مورفولوژی (ریخت شناسی)، خواص ساختاری و اپتیکی نانوساختارهای اکسید روی (ZnO) خالص تهیه شده به روش اسپری پایرولیز و تبخیر حرارتی را مورد مطالعه قرار می دهیم. مورفولوژی سطح نانوساختارها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM ; Hitachi S- 4160) انجام شده است. بررسی خواص ساختاری نمونه ها از طریق طیف پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه مدل BrukerAXS با طول موج ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) $\text{CuK}\alpha$ در بازه ی زوایه ای $2\theta = 20-60$ درجه انجام شده است. با استفاده از داده های این طیف، می توان نوع ساختار و راستای بلوری، همچنین ثوابت شبکه را محاسبه کرد. به منظور بررسی خواص اپتیکی نانوساختارهای رشد داده شده از اندازه گیری طیف فوتولومینسانس (PL) در دمای اتاق توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر فلوئورسانس مدل (Cary Eclipse fluorescence spectrophotometer) شامل قوس لامپ زنون با طول موج برانگیزی ۳۲۵ نانومتر در گستره طول موج ۳۵۰-۱۰۰۰ nm و همچنین از اندازه گیری طیفهای عبوری نمونه ها توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis مدل Shimadzu UV-1800 درگستره طول موج ۳۵۰-۱۰۰۰ nm برای نمونه های اکسید روی استفاده شده است. داده های حاصل از اندازه گیری طیفهای عبوری ما را در یافتن ضخامت، اندازه گاف انرژی و همچنین ثابتهای اپتیکی شامل ضریب شکست (n) و ضریب خاموشی (k) کمک می کند.

۲-۴- بررسی اثر دمای زیرلایه بر خواص فیزیکی و مورفولوژی سطح لایه های نانوساختار ZnO تهیه شده به روش اسپری پیرولیز

۲-۴-۱- مطالعه مورفولوژی سطح لایه

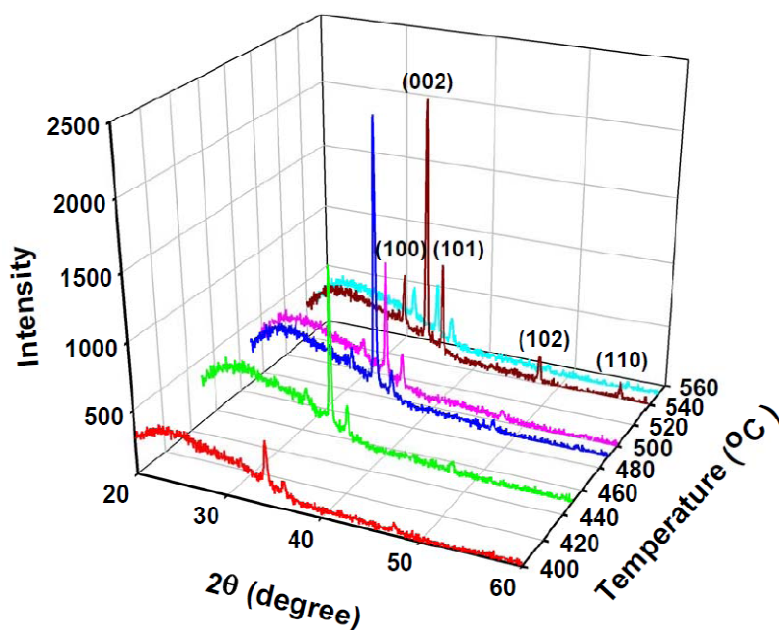
مورفولوژی لایه های نانوساختار اکسید روی خالص که به روش اسپری پیرولیز تهیه می شوند می تواند متأثر از عوامل مختلفی مانند دمای زیرلایه، آهنگ اسپری، نوع زیرلایه و غلظت محلول باشد [۱۷ و ۱۲]. با توجه به اهمیت مورفولوژی سطح در نمونه های نانوساختار ابتدا به بررسی این ویژگی در لایه های تهیه شده بر روی شیشه با دماهای زیرلایه ای مختلف در بازه $400-500^{\circ}\text{C}$ می پردازیم. شکل (۴-۱) تصاویر مربوط به هر کدام از نمونه ها را با بزرگ نمایی ۳۰۰۰ برابر نشان می دهد. نمونه لایه نشانی شده در دمای زیرلایه ای 400°C (شکل ۴-۱-a) متشکل از پولک هایی متراکم با ابعاد حدود $200-500\text{ nm}$ است. شکل ۴-۱-b وضعیت شکل گیری دانه هایی کوچکتر، در بازه $350-500\text{ nm}$ را در دمای زیرلایه ای 450°C تأیید می کند. با بیشتر شدن دمای زیرلایه تا 500°C (شکل ۴-۱-c) دانه های تشکیل شده دارای ابعادی یکنواخت تر با قطر میانگین 180 nm و فواصلی در حدود 50 nm هستند. به ازای دمای زیرلایه 500°C (شکل ۴-۱-d) دانه بندی لایه نشانگر شکل گیری منشور های هگزاگونال و متراکم با قطر میانگین 100 nm است. به طوری که در دمای زیرلایه ای 540°C (شکل ۴-۱-e) این ساختارها خود را به صورت نانومیله هایی با سطح مقطع ششگوشی با قطری در حدود 350 nm و ارتفاع 600 nm نمایان نموده اند. چنانچه در شکل ۴-۱-f دیده می شود با زیادتر شدن دمای زیر لایه به مقدار 10°C درجه مورفولوژی سطح تغییر فاحشی پیدا کرده و به صورت دانه های کلوخه ای نابرابر در آمده است. این تصاویر گویای این حقیقت است که مورفولوژی سطح ساختارهای رشد یافته از حساسیت زیادی نسبت به دمای زیرلایه برخوردارند.



شکل ۴-۱- تصاویر FESEM نمونه های سنتز شده بر روی شیشه در دماهای: (a) ۴۰۰، (b) ۴۵۰، (c) ۴۹۰، (d) ۵۰۰، (e) ۵۴۰ و (f) ۵۵۰ درجه سانتیگراد.

۲-۲-۴- مطالعه خواص ساختاری لایه ها

شکل ۲-۴ طیف XRD مربوط به این نمونه های بسببوری را نشان می دهد. همانگونه که پیداست در همه لایه ها قله های متعدد وابسته به سمتگیریهای بلوری مختلف وجود دارد. موقعیت این قله ها متناظر با قله های پراش مربوط به اکسید روی کپه ای با ساختار ششگوشی (ورتزایت) است [۴۶]. در تمامی این نمونه ها جهت رشد ترجیحی (۰۰۲) به موازات محور c است. علت سمتگیری در این راستا پایین تر بودن انرژی سطح در این راستا در مقایسه با دیگر راستاهاست. لازم به ذکر است که اتم ها در حین لایه نشانی عمدتاً بر روی سطحی پخش می شوند که از کمترین انرژی آزاد برخوردار باشند. این جهت رشد در نمونه های ما با نمونه های متناظر که در دیگر مقالات گزارش شده است [۴۷-۴۹] مطابقت دارد.



شکل ۲-۴- طیف XRD نمونه های نانوساختار ZnO که در دماهای مختلف بر روی زیرلایه شیشه به روش اسپری پایرولیز رشد یافته اند.

چنانچه پیداست دمای زیرلایه بر شدت قله بیشینه (۰۰۲) اثر گذاشته است به طوری که نمونه های رشد یافته در دماهای ۴۹۰ و ۵۴۰°C از بیشترین مقادیر برخوردارند. نکته قابل ذکر دیگر آنکه نمونه با دمای رشد ۵۴۰°C (با ساختار نانو میله ای) علاوه بر سایر قله های طیفی شامل یک قله اضافی با

جهتگیری (۱۱۰) نیز می باشد. بنابراین کاهش شدت قله ترجیحی در این راستا در نمونه های مختلف می تواند به افزایش انرژی آزاد سطح در آنها نسبت داده شود [۴۶].

با استفاده از رابطه شرر (معادله ۲-۳) اندازه بلورک های وابسته به سمتگیری غالب (۰۰۲) را می توان محاسبه کرد. مقادیر زاویه پراش مربوط به قله (۰۰۲)، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم (FWHM) (β در رابطه شرر) و اندازه بلورکها در نمونه های مورد بررسی در جدول (۴-۱) نشان داده شده است. تفاوت اندک مقادیر 2θ و FWHM در نمونه ها را می توان به وارد شدن ناخالصی به شبکه و نیز نواقص ذاتی بلوری (تهیجاههای اکسیژن در شبکه) نسبت داد [۵۰]. اندازه بلورکها در این نمونه ها بین ۲۸ تا ۳۹ نانومتر متغیر است.

جدول ۴-۱- مقادیر زاویه ای قله پراش (۰۰۲)، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورکها برای نمونه های ZnO در دماهای زیرلایه ای مختلف.

نمونه	$(2\theta)(\text{drgree})$	$\beta(\text{rad})$	D (nm)
ZnO (۴۰۰)	۳۴/۲۸	۰/۲۸	۲۸/۷۸
ZnO (۴۵۰)	۳۴/۶۰	۰/۲۳	۳۵/۸۹
ZnO (۴۹۰)	۳۴/۶۲	۰/۲۲	۳۶/۷۷
ZnO (۵۰۰)	۳۴/۵۹	۰/۲۳	۳۵/۸۸
ZnO (۵۴۰)	۳۴/۶۴	۰/۲۱	۳۹/۰۸
ZnO (۵۵۰)	۳۴/۶۸	۰/۲۱	۳۹/۴۷

با اطلاع از زاویه پراش براگ در این طیف ها و رابطه براگ (۲-۱) می توان مقادیر مربوط به ثابت های شبکه ای این ساختارها را به کمک فرمول (۲-۲) محاسبه کرد. نتایج مربوط به این محاسبات برای ثابتهای a و c در لایه های تهیه شده در جدول ۴-۲ آمده است. انحراف ناچیز مقادیر

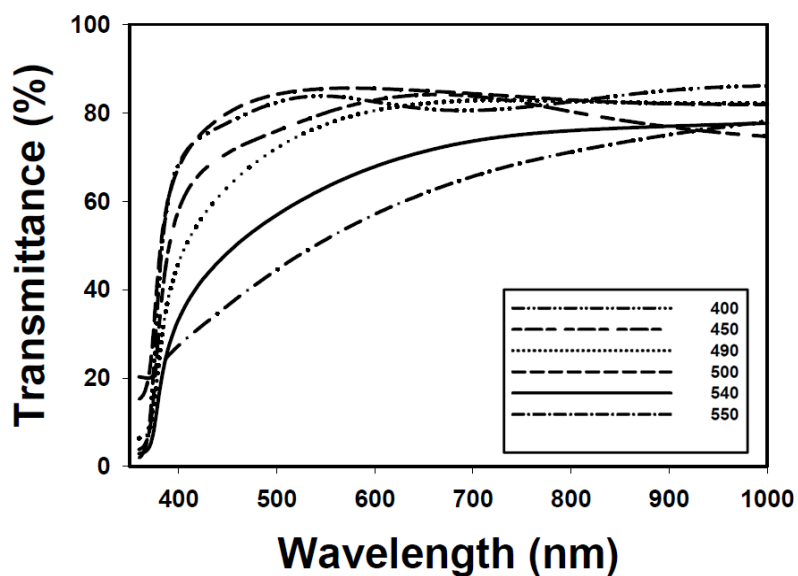
a و c از مقادیر ایده آل تک بلوری وابسته به کارتهای JCPDS می تواند ناشی از وجود نواقص بلوری باشد، که در بخش ۴-۲-۴ به آن پرداخته ایم.

جدول ۲-۴- مقادیر ثوابت شبکه ای a و c برای نمونه ها به همراه مقادیر مربوط به کارتهای JCPDS.

نمونه	کارتهای JCPDS	ZnO (۴۰۰)	ZnO (۴۵۰)	ZnO (۴۹۰)	ZnO (۵۴۰)	ZnO (۵۵۰)
a (Å)	۳/۲۴۹	۳/۲۷۳	۳/۲۳۳	۳/۲۲۸	۳/۲۲۵	۳/۲۲۱
c (Å)	۵/۲۰۶	۵/۲۲۸	۵/۱۸۴	۵/۱۷۶	۵/۱۸۵	۵/۱۶۸

۴-۲-۳- مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف عبوری

شکل ۳-۴ طیف عبور اپتیکی (T) نمونه های مورد بررسی را در دماهای زیرلایه ای مختلف برحسب تابعی از طول موج نور تابشی در بازه ۳۵۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر نشان می دهد. رفتار کلی در این داده ها حاکی از وابستگی ضریب عبور لایه ها به دمای رشد آنها می باشد، به طوری که با افزایش دمای رشد شدت عبوری لایه ها روندی کاهشی از خود نشان می دهند. برای مثال در طول موج مرئی ۵۵۰ nm ضریب عبور نمونه رشد یافته در دمای ۴۰۰°C از ۸۵ درصد به حدود ۵۰ درصد در نمونه رشد یافته در دمای ۵۵۰°C کاهش یافته است. این روند تغییرات توسط دیگر محققین نیز گزارش شده است [۱۲ و ۱۳]. بطور کلی با افزایش ابعاد دانه ها عبور اپتیکی بعلت کاهش پراکندگی فوتونهای نوری هنگام عبور از لایه روندی افزایشی خواهد داشت. در نمونه های مورد بررسی با افزایش ابعاد دانه ها (جدول ۴-۱) عبور اپتیکی بعلت افزایش پراکندگی فوتونها توسط نقایص بلوری [۵۱] کاهش یافته است.



شکل ۳-۴- طیف عبور نوری مربوط به نمونه های مورد بررسی در دماهای زیرلایه ای مختلف.

الف- تعیین ضخامت، ضریب جذب و گاف نواری نمونه ها

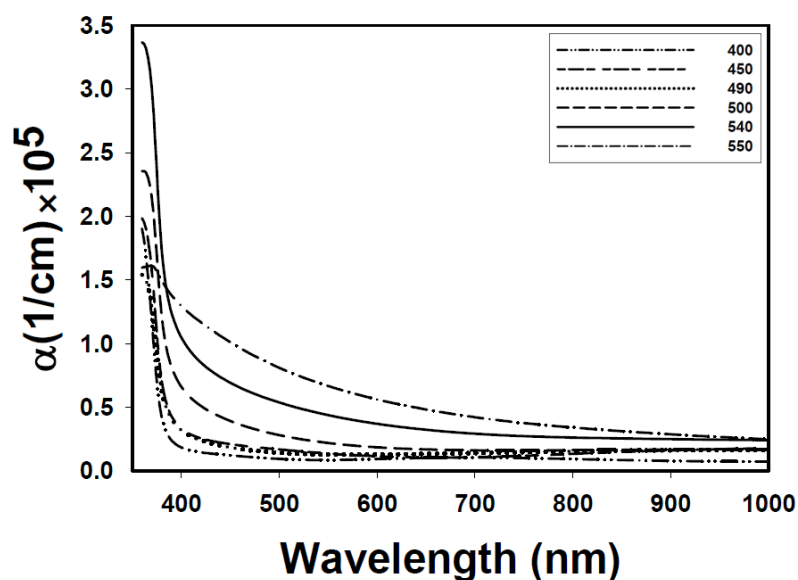
با توجه به اهمیت ضخامت لایه ها در خواص فیزیکی آنها که در محاسبات نقش دارند، لازم است این کمیت را در نمونه های مورد مطالعه بدست آوریم. این کار به صورت نظری به کمک داده های طیف عبوری و استفاده از نرم افزار PUMA انجام شده است. نتیجه این محاسبات در جدول ۳-۴ آمده است.

جدول ۳-۴- ضخامت لایه های نانوساختار اکسید روی رشد یافته در دماهای زیرلایه ای مختلف.

T_s (°C)	۴۰۰°C	۴۵۰°C	۴۹۰°C	۵۰۰°C	۵۴۰°C	۵۵۰°C
t (nm)	۲۰۷	۱۶۴	۱۲۲	۱۱۷	۱۰۵	۱۰۰

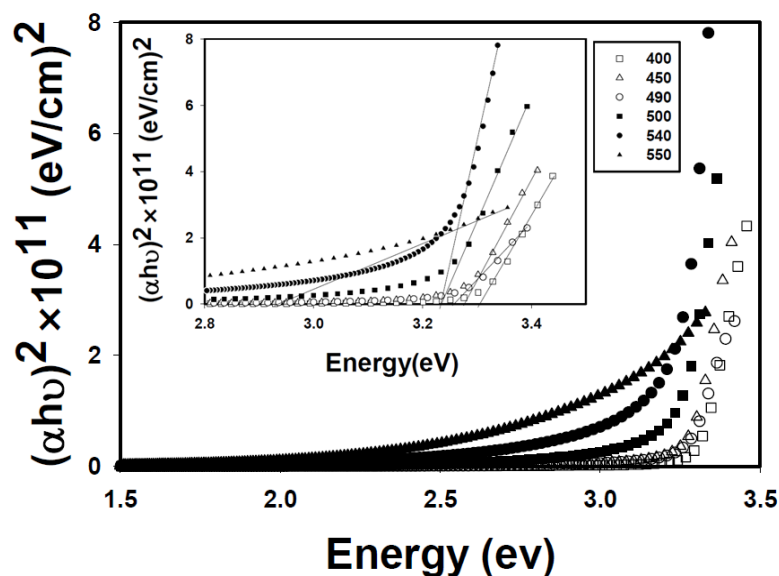
این نتایج نشانگر کاهش ضخامت لایه ها (از حدود ۲۰۰ نانومتر به ۱۰۰ نانومتر) با افزایش دمای زیرلایه است. علت این امر می تواند ناشی از افزایش آهنگ تبخیر ماده رشد یافته در دماهای رشد بالا باشد [۱۳].

اکنون به کمک طیف عبور لایه ها در شکل ۳-۴ و نیز ضخامت (t) آنها می توان ضریب جذب (α) نمونه ها را به کمک قانون لامبرت (معادله ۴-۲) تعیین نمود. شکل ۴-۴ ضریب جذب نمونه ها را بر حسب تابعی از طول موج نشان می دهد. همانگونه که پیداست نمونه رشد یافته در دمای زیرلایه ای 400°C دارای لبه جذب ($\lambda \approx 390 \text{ nm}$) بسیار تیز بوده و با افزایش دمای زیرلایه ضمن انتقال منحنی جذب به سوی بالا، لبه جذب به طرف طول موجهای بلندتر جابجا شده اند. این تغییرات می تواند نشانگر تشکیل دنباله نواری در داخل گاف نواری باشد. که به نوبه خود بر بزرگی گاف نواری ماده، که در ادامه به آن پرداخته ایم، تأثیر بگذارد.



شکل ۴-۴- ضریب جذب لایه های نانوساختار اکسید روی در دماهای زیرلایه ای مختلف.

به منظور تحقیق در تعیین بزرگی گاف نواری و صحت مستقیم بودن آن، می توان از معادله (۶-۲) به ازای $m=2$ و برون یابی بخش خطی نمودار در انرژیهای بالا با محور افقی ($h\nu = 0$) استفاده کرد. (شکل ۴-۵) داده های مربوط به این محاسبات و تصویر ضمیمه در آن جزئیات عمل برونیابی را با بزرگنمایی بیشتر نشان می دهد.

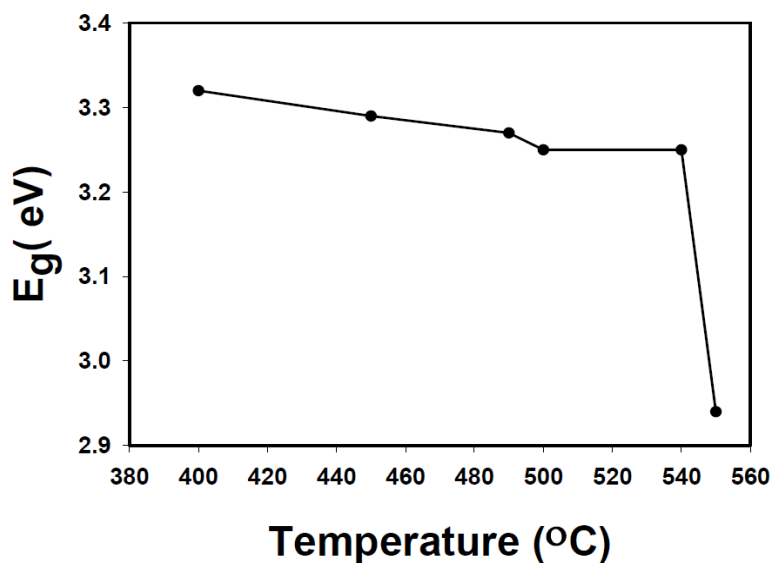


شکل ۴-۵- تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ در نمونه های رشد یافته در دماهای زیرلایه ای مختلف.

نتایج بدست آمده حاکی از آن است که گاف نواری این نمونه ها "مستقیم" بوده و همانطور که مقادیر آنها پیداست (جدول ۴-۴) با افزایش دمای زیرلایه گاف نواری از ۳/۳۲ الکترون ولت به ۲/۹۴ الکترون ولت کاهش پیدا می کند (شکل ۴-۶). این کاهش پهنای گاف نواری با افزایش دمای رشد با توجه به شواهد بدست آمده در طیف ضریب جذب نمونه ها می تواند حاصل تشکیل حالت های جایگزیده در گاف نواری ناشی از وجود نقایص ساختاری وابسته به تهیج های اکسیژن و یا سایر ناکاملی های بلوری در ماده باشد [۵۲]. شواهد در تأیید وجود این حالت ها در بخش ۴-۲-۴ آمده است.

جدول ۴-۴- مقادیر گاف نواری برای نمونه های مورد بررسی در دماهای مختلف.

T_s (°C)	۴۰۰°C	۴۵۰°C	۴۹۰°C	۵۰۰°C	۵۴۰°C	۵۵۰°C
E_g (eV)	۳/۳۲	۳/۲۹	۳/۲۷	۳/۲۵	۳/۲۴	۲/۹۴

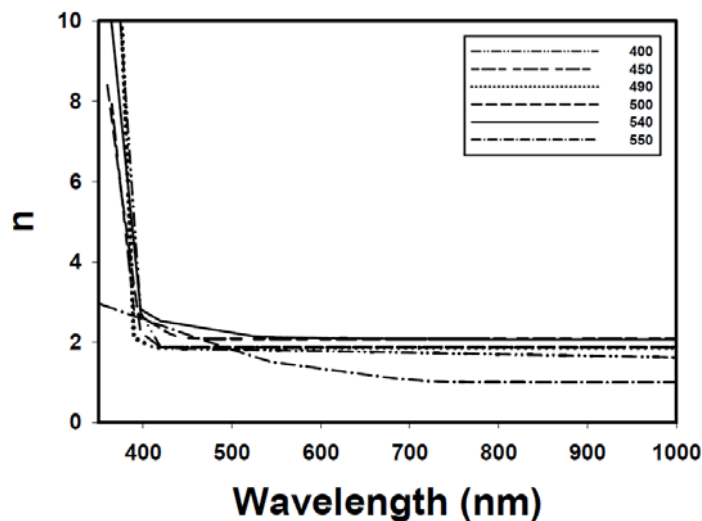


شکل ۴-۶- تغییرات گاف نواری بر حسب دما در نمونه های مورد بررسی.

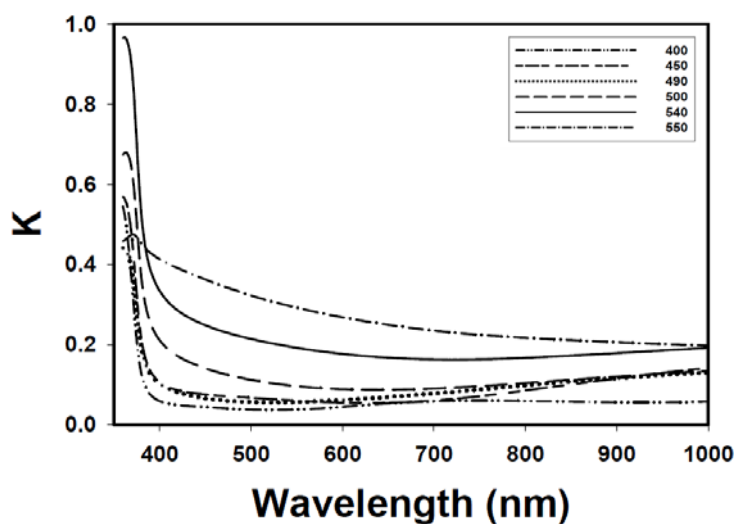
ب- تعیین ضریب شکست و ضریب خاموشی لایه ها

علاوه بر ضخامت، ضریب شکست لایه ها را نیز می توان با استفاده از نرم افزار پوما پیدا کرد. شکل ۴-۷ نمودار تغییرات طیف ضریب شکست بر حسب طول موج مربوط به نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد. همانگونه که پیداست در طول موج های نزدیک به گاف نواری، ضریب شکست بزرگ و با افزایش طول موج کاهش پیدا کرده و تقریباً ثابت می شود [۵۳].

به کمک نتایج مربوط به ضریب جذب و با استفاده از رابطه (۲-۵) می توان ضریب خاموشی (k) لایه ها را پیدا کرد. تغییرات k بر حسب طول موج در شکل ۴-۸ برای این نمونه ها رسم شده است. با توجه به این نمودارها ضریب خاموشی با افزایش طول موج رفتاری متناظر با طیف ضریب جذب تغییر پیدا می کند.



شکل ۴-۷- تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای لایه های اکسید روی.

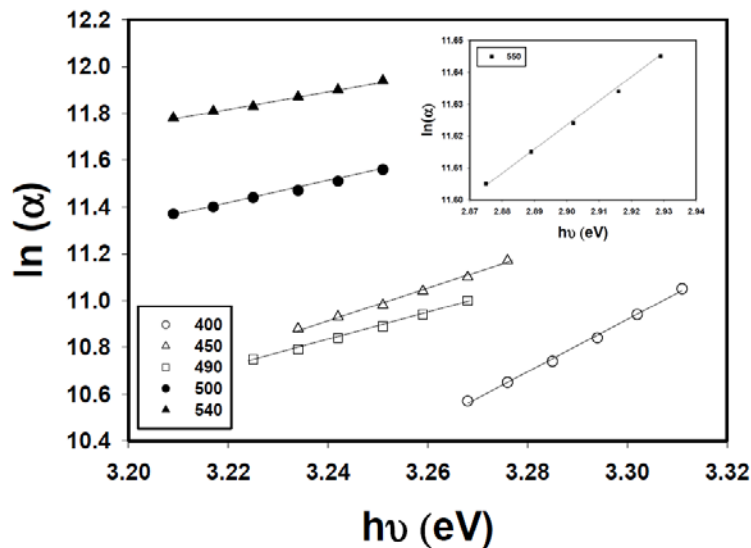


شکل ۴-۸- تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای لایه های اکسید روی.

ج- تعیین پهنای دنباله نواری

وجود ترازهای انرژی در قسمت زیرین گاف نواری در مجاورت لبه نواری رسانش که منجر به دنباله نواری می شود، به دلیل حضور نقایص ساختاری ناشی از تهیجابه های اتمهای اکسیژن، قرار گیری اتم های Zn در مواضع بین شبکه ای و نیز حضور اتمهای ناخالصی است. وارون شیب نمودار نیمه لگاریتمی $\ln(\alpha)$ بر حسب $h\nu$ (شکل ۴-۹) مقدار E_0 در نمونه های مورد نظر را نشان خواهد داد.

نتیجه این محاسبات در جدول ۴-۵ آمده است. همانگونه که پیداست کمینه پهنای دنباله نواری متعلق به نمونه در دمای 400°C می باشد که بالاترین گاف نواری را دارد و برای نمونه در دمای 550°C که نمودار آن در تصویر ضمیمه آمده بیشترین مقدار را دارد.



شکل ۴-۹- نمودار $\ln(\alpha)$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه های مورد بررسی، تصویر الصاقی مربوط به نمونه رشد یافته در دمای 550°C است.

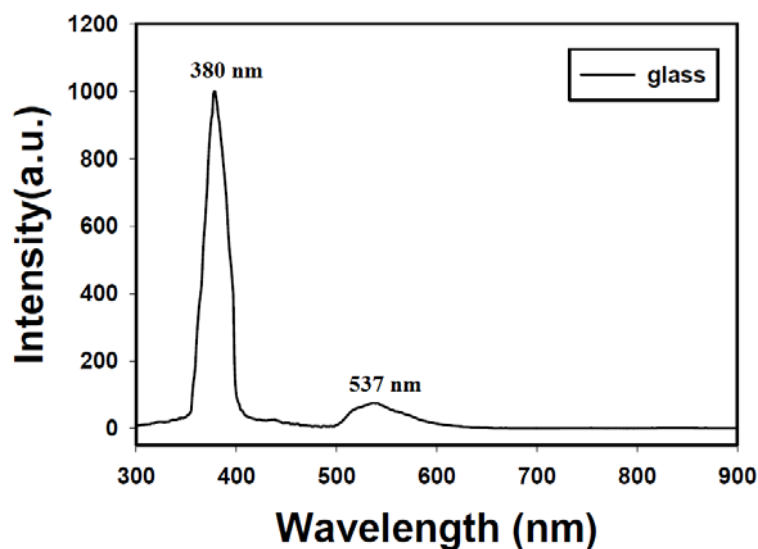
جدول ۴-۵- مقادیر انرژی اورباخ برای نمونه های مورد بررسی در دماهای مختلف.

$T_s (^{\circ}\text{C})$	400°C	450°C	490°C	500°C	540°C	550°C
$E_0 (\text{meV})$	۹۱	۱۴۴	۱۷۶	۲۲۳	۲۶۶	۱۳۹۸

۴-۲-۴- مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف فوتولومینسانس

به منظور مطالعه دقیقتر در ساختار نواری و حضور حالت های جایگزیده در آن می توان از اندازه گیری طیف فوتولومینسانس ماده استفاده کرد. شکل (۴-۱۰) این اندازه گیری را برای نمونه رشد یافته در دمای 540°C نشان می دهد. این طیف نشان دهنده حضور یک گسیل قوی در ناحیه

فرابنفش (UV) در طول موج ۳۸۰ nm (۳/۲۷ eV) و گسیلی ضعیفتر در ناحیه سبز طیف مرئی با طول موج ۵۳۷ nm (۲/۳۱ eV) است. گسیل UV ناشی از گسیل نزدیک به لبه نواری بوده و حاصل بازترکیب اکسیتون های آزاد در یک فرایند برخورد اکسیتون- اکسیتون است [۱۸]. گسیل سبز به بازترکیبهای وابسته به ترازهای کم عمق در گاف انرژی ناشی از نقایص ساختاری در شبکه بسبلوری است که می تواند به ناکاملیها از قبیل روی درون شبکه‌ای، تهیج‌های روی، تهیج‌های اکسیژن، اکسیژن درون شبکه‌ای و اکسیژن پادجابه‌جا شده نسبت داده شود [۱۹].

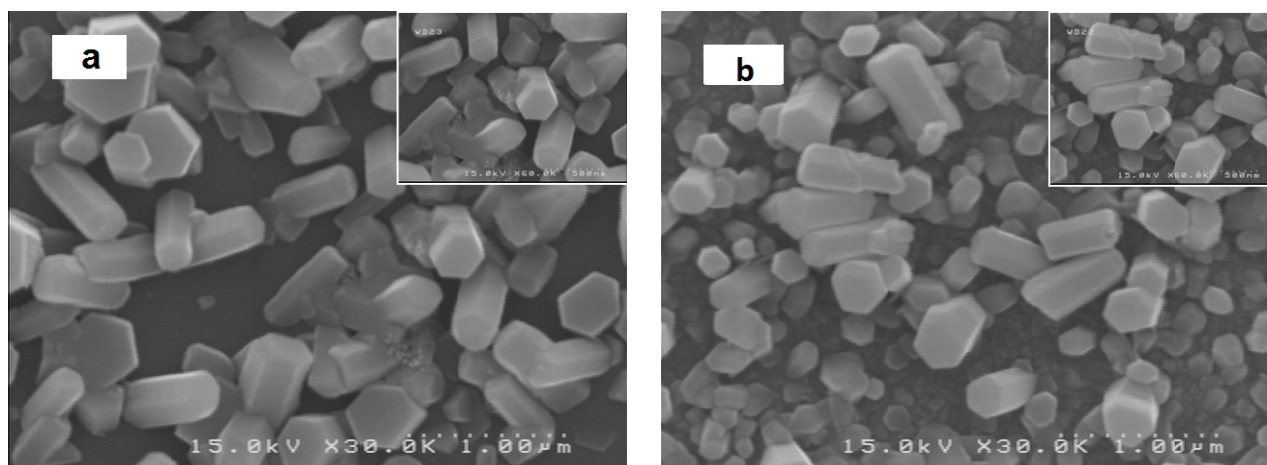


شکل ۴-۱۰- طیف PL در نمونه رشد داده شده بر روی شیشه در دمای زیرلایه ای 540°C .

۳-۴- بررسی اثر نوع زیرلایه بر مورفولوژی سطح، خواص ساختاری و اپتیکی نانوساختارهای ZnO خالص تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

۳-۴-۱- مطالعه مورفولوژی سطح نانوساختارهای ZnO با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

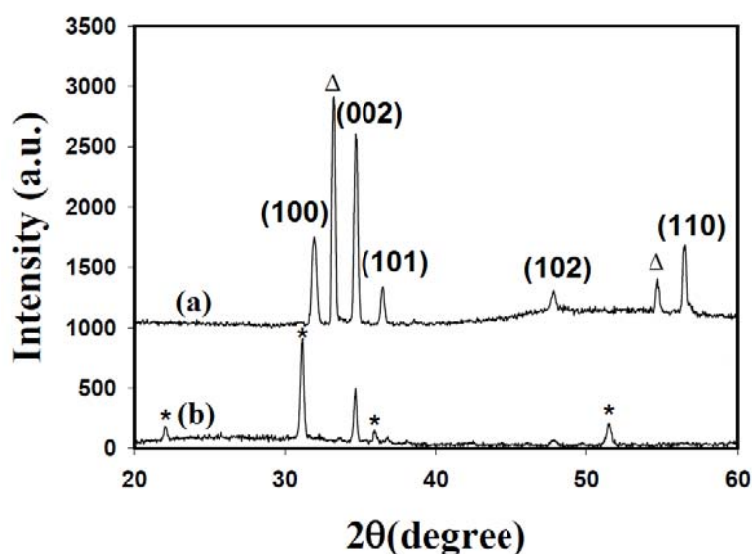
شکل ۴-۱۱ تصاویر سطح نمونه های ZnO رشد یافته بر روی زیرلایه های سیلیکون Si (۱۰۰) و شیشه های پوشش داده شده با لایه ای نازک از اکسید ایندیوم قلع (ITO) در دمای زیرلایه-ای °C ۵۴۰ (بعنوان دمای بهینه برای رشد نانو میله های اکسید روی) را نشان می دهند. با توجه به این تصاویر آشکار است که در هر دو مورد سطح زیرلایه پوشیده از نانومیله هایی با مقطع ششگوشی و با قطرهایی کم و بیش یکسان در حدود ۳۰۰ nm و ارتفاع ۰/۵ μm است. از مقایسه این تصاویر با لایه رشد یافته در همین شرایط بر روی شیشه (شکل ۴-۱۰-e) ملاحظه می شود که در نمونه رشد یافته بر روی زیرلایه سیلیکون (شکل ۴-۱۱-a) نانومیله ها از پوششی فشرده تر و نسبتاً منظم تر (همردیف) برخوردارند، این در حالی است که در نمونه رشد یافته بر روی زیرلایه ITO (شکل ۴-۱۱-b) نانومیله ها کوتاهتر و برخی به صورت کلوخه ای رشد پیدا کرده اند. این نتایج گویای این واقعیت است که مورفولوژی سطحی نمونه ها می تواند تحت تأثیر نوع زیرلایه به کار گرفته شده باشد.



شکل ۴-۱۱- تصاویر FESEM نمونه های سنتز شده بر روی زیرلایه های (a) Si، (b) ITO در دمای زیرلایه ای °C ۵۴۰.

۴-۳-۲- مطالعه خواص ساختاری لایه ها با استفاده از طیف پراش پرتو X (XRD)

شکل ۴-۱۲ طیف پراش پرتو X مربوط به نانوساختارهای ZnO لایه نشانی شده بر روی زیرلایه های (a) سیلیکون (۱۰۰) Si و (b) اکسید ایندیم قلع (ITO) را نشان می‌دهد. این نمونه ها بسببوری همانند نمونه های رشد یافته بر روی شیشه دارای ساختار ورتزایت (هگزاگونال) با ثابتهای شبکه ای متناظر با بلور ZnO که به صورت نظری محاسبه شده اند (جدول ۴-۷) بوده و از جهت رشد ترجیحی (۰۰۲) به موازات محور c برخوردارند. همانگونه که ملاحظه می شود نوع زیرلایه بر شدت این قله اثر گذاشته به گونه ای که در نمونه رشد یافته بر روی سیلیکون دارای بیشینه شدت و لایه رشد یافته بر روی ITO از کمینه شدت برخوردارند. بزرگی شدت قله مزبور در نمونه با زیرلایه سیلیکون نشانگر کیفیت بلوری بالاتر این نمونه در مقایسه با نمونه رشد یافته بر روی زیرلایه ITO است.



شکل ۴-۱۲- طیف XRD نمونه های نانوساختار ZnO که بر روی زیرلایه های (a) Si (100) و (b) ITO رشد داده شده اند. قله های مربوط به زیرلایه Si و ITO بترتیب با نمادهای Δ و * در شکل نشان داده شده است.

چنانچه محاسبات مربوط به اندازه بلورکها (جدول ۴-۶) نشان می دهد اندازه بلورکها در نمونه رشد یافته بر روی سیلیکون در مقایسه با نمونه های رشد یافته در همین شرایط بر روی شیشه (جدول ۴-۱) و ITO کوچکتر شده است.

جدول ۴-۶- اندازه بلورکها برای نمونه های ZnO بر روی زیرلایه های Si و ITO.

نمونه	$(2\theta)(\text{drgree})$	$\beta(\text{rad})$	D (nm)
ZnO (Si)	۳۴/۶۶	۰/۲۳	۳۵/۴۴
ZnO (ITO)	۳۴/۶۰	۰/۱۸	۴۴/۷۶

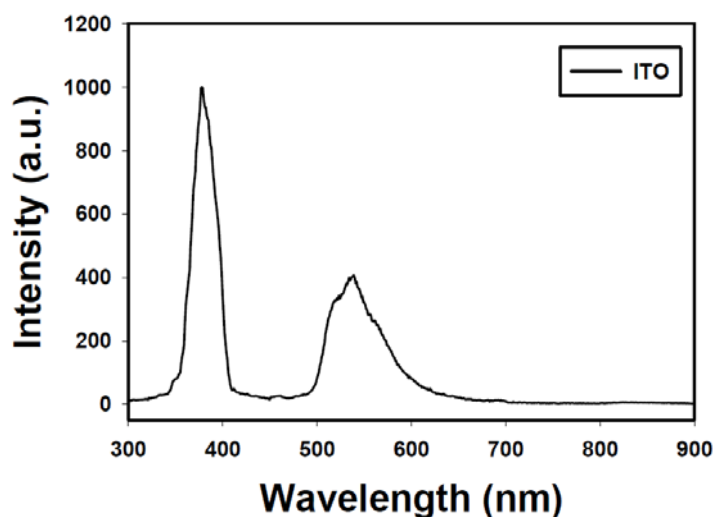
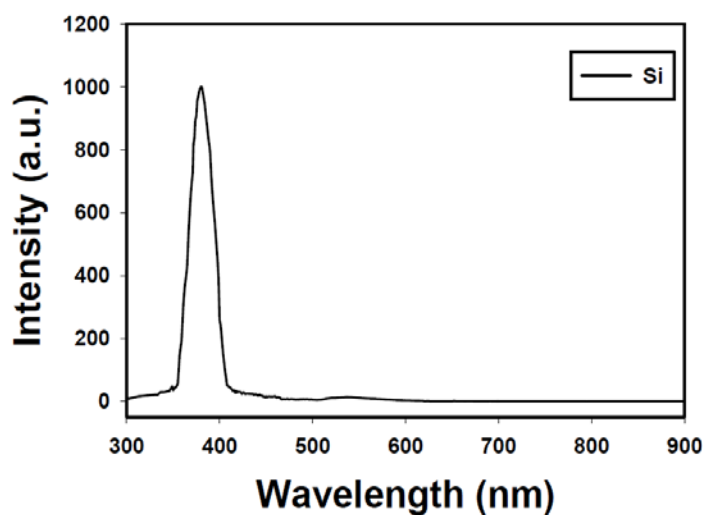
جدول ۴-۷- مقادیر ثوابت شبکه ای a و c برای نمونه های لایه نشانی شده بر روی زیرلایه Si و ITO.

نمونه	کارتهای JCPDS	ZnO (Si)	ZnO (ITO)
a (Å)	۳/۲۴۹	۳/۲۳۳	۳/۱۸۸
c (Å)	۵/۲۰۶	۵/۱۷۲	۵/۱۷۸

۳-۳-۴- مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف فوتو نورتابی (فوتولومینسانس)

به منظور مطالعه ساختار نواری این لایه ها نیز از فوتولومینسانس آنها در دمای اتاق (PL) استفاده کرده ایم (شکل ۴-۱۳). این طیفها نشان دهنده حضور یک گسیل قوی UV (در طول موج ۳۸۰~ نانومتر) در هر دو نمونه است. این گسیل در این نمونه ها همانند نمونه های رشد یافته بر روی شیشه ناشی از گسیل نزدیک به لبه نواری است. نمونه رشد یافته بر روی زیرلایه ITO، علاوه بر قله گسیل UV از قله ای در ناحیه ۵۰۰-۶۰۰ نانومتر (گسیل سبز) برخوردار است که به نقایص بلوری لایه وابسته می باشد. از مقایسه شدت این قله در طیف PL نمونه رشد داده شده بر روی شیشه در دمای زیرلایه ای یکسان ۵۴۰°C (شکل ۴-۱۰) می توان دریافت که نمونه رشد یافته بر روی ITO از

شدت بیشتری برخوردار است و در نمونه لایه نشانی شده بر روی سیلیکون این قله بسیار ضعیف شده است. با توجه به این موضوع که گسیل سبز در این ساختارها به بازترکیبهای وابسته به ترازهای کم عمق در گاف انرژی ناشی از نقایص ساختاری از قبیل تهی جاهای اکسیژن و روی درون شبکه ای نسبت داده می شود [۱۹] انتظار می رود کیفیت بلوری نانوساختارهای ZnO خالص رشد داده شده بر روی زیرلایه سیلیکون به دلیل حضور بسیار ضعیف گسیل سبز دارای کمترین نقایص ساختاری و نمونه رشد یافته بر روی ITO از بیشترین نقایص برخوردار باشد.



شکل ۴-۱۳- طیف PL در دمای اتاق در نانومیله های ZnO رشد داده شده در دمای 540°C بر روی زیرلایه های سیلیکون و ITO.

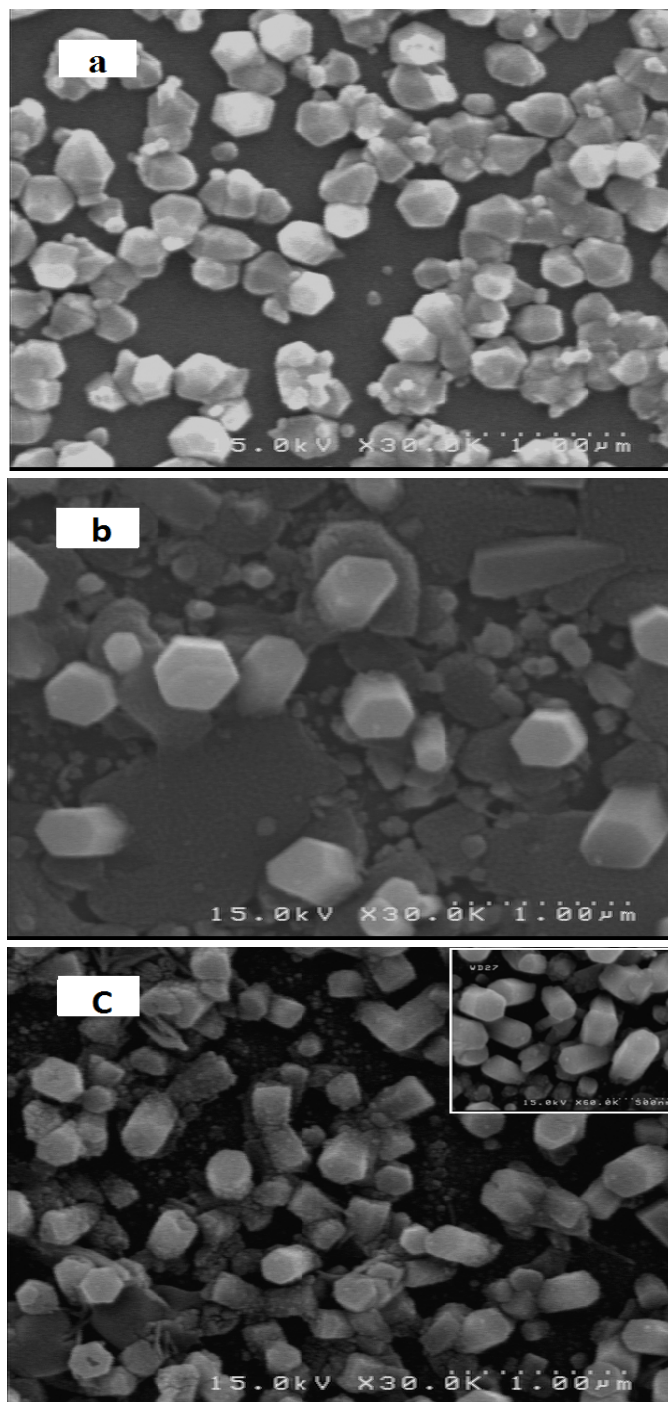
۴-۴- بررسی اثر Thiourea بعنوان افزاینده بر مورفولوژی سطح، خواص ساختاری و اپتیکی نانوساختار های ZnO خالص تهیه شده به روش اسپری پایرولیز

۴-۴-۱- مطالعه مورفولوژی سطح نانوساختارهای ZnO با استفاده از میکروسکوپ الکترونی رویشی گسیل میدانی

تصاویر مربوط به مورفولوژی سطح نمونه های ZnO رشد یافته بر روی زیرلایه های سیلیکون، شیشه و ITO به ازای دمای زیرلایه ای 540°C بترتیب در شکل ۴-۱۴ نشان داده شده است. نمونه لایه نشانی شده بر روی زیرلایه سیلیکون به صورت کلوخه‌ای متشکل از نانو بلورهایی با ابعاد حدود 300 nm است (۴-۱۴-a). در همین شرایط لایه رشد یافته بر روی شیشه شکل گیری نانومیله‌هایی پراکنده با قطرهایی در حدود 400 nm و ارتفاع $0.3\text{ }\mu\text{m}$ را تأیید می‌کند (شکل ۴-۱۴-b). در این تصویر همان گونه که پیداست علاوه بر ساختارهایی با مقطع ششگوشی اجزایی ناهموار بر روی زیرلایه شکل گرفته‌اند. وجود این بی‌نظمی ها در ساختار بلوری لایه رشد یافته بر خواص ساختاری و اپتیکی ماده تأثیر دارد که در این مورد در بخشهای مربوط به مطالعات ساختاری و گسیل تابشی آنها که در ادامه آمده است می‌پردازیم. در مقایسه با این دو نمونه، نانومیله های شکل گرفته بر روی زیر لایه ITO از پوشش نسبتاً یکنواخت و منظم (همردیف) و با فشردگی بیشتر برخوردارند. این نانو میله‌ها دارای قطری در حدود 250 nm و ارتفاع $0.5\text{ }\mu\text{m}$ (شکل ۴-۱۴-c) هستند. با توجه به بخش های ۴-۲-۱ و ۴-۳-۱ هنگامی که تنها از کلرید روی برای سنتز نانومیله ها استفاده شد سطوح جانبی کاملاً تخت بودند، لکن در این مورد ملاحظه می شود که در نانومیله های رشد یافته لکه هایی^۱ نیز وجود دارد که می تواند متأثر از حضور تیوره در محلول اولیه باشد. نکته قابل ذکر دیگر آنکه در بخش های قبلی مشاهده شد در نمونه های تهیه شده بدون تیوره نانو میله های رشد یافته بر روی زیرلایه سیلیکون از بهترین کیفیت بلوری و مورفولوژی برخوردارند ولی با استفاده از تیوره در محلول اولیه ساختارهای رشد یافته بر روی زیرلایه ITO از مورفولوژی بهتری نسبت به دیگر نمونه‌ها برخوردار است. تصاویر

^۱Spot

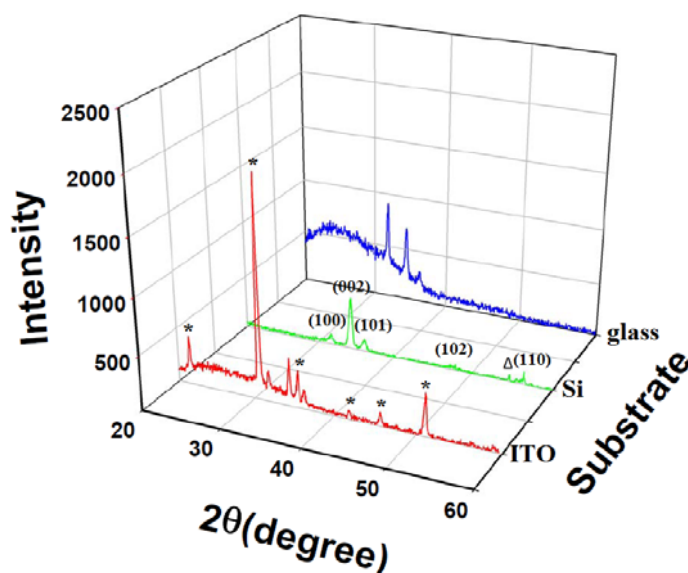
FESEM گویای این حقیقت است که ماده افزاینده (تیوره) و نوع زیرلایه بر مورفولوژی سطح لایه تشکیل شده تأثیر زیادی دارد.



شکل ۴-۱۴- تصاویر FESEM نمونه های سنتز شده بر روی زیرلایه های (a) Si، (b) شیشه و (c) ITO در دمای زیرلایه ای 540°C .

۴-۴-۲- مطالعه خواص ساختاری لایه ها با استفاده از طیف پراش پرتو X

شکل ۴-۱۵ طیف پراش پرتو X مربوط به نانوساختارهای ZnO را که با وجود محلول تیوره بر روی زیرلایه های سیلیکون (۱۰۰) Si، شیشه و اکسید ایندیم قلع (ITO) لایه نشانی شده اند را نشان می دهد. قله های متعدد ظاهر شده در این نمونه ها حاکی از بسببوری آنها با ساختار ورتزایت است. چنانچه پیداست، اضافه شدن تیوره به محلول اسپری سبب کاهش شدت قله (۰۰۲) در مقایسه با نمونه های متناظر بدون تیوره شده است. نکته قابل توجه دیگر در این طیف ها آنکه در این لایه ها قله های مرتبط با فازهای جانبی مشاهده نشده و قله های اضافی متعلق به زیرلایه ها است.



شکل ۴-۱۵- طیف XRD نمونه های نانوساختار ZnO که بر روی زیرلایه های Si (100)، شیشه و ITO از محلول حاوی تیوره رشد داده شده اند. قله های مربوط به زیرلایه سیلیکون و ITO بترتیب با نمادهای Δ و * در شکل نشان داده شده است.

در جدول (۴-۸) مقادیر مربوط به موقعیت زاویه ارجح، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورکها نمایش داده شده است. تغییرات در زاویه پراش و FWHM در نمونه های مختلف را می توان به نواقص ذاتی بلوری نسبت داد. اندازه بلورکها برای این لایه ها بین ۱۹ تا ۳۷ نانومتر متغیر است.

جدول ۴-۸- مقادیر زاویه ای قله ارجح، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورکها برای نمونه ها.

نمونه	$(2\theta)(\text{drgree})$	$\beta(\text{rad})$	D (nm)
ZnO (Si)	۳۴/۳۲	۰/۴۳	۱۹/۲۵
ZnO (glass)	۳۱/۷۲	۰/۲۲	۳۷/۵۷
ZnO (ITO)	۳۴/۴۰	۰/۲۴	۳۳/۹۵

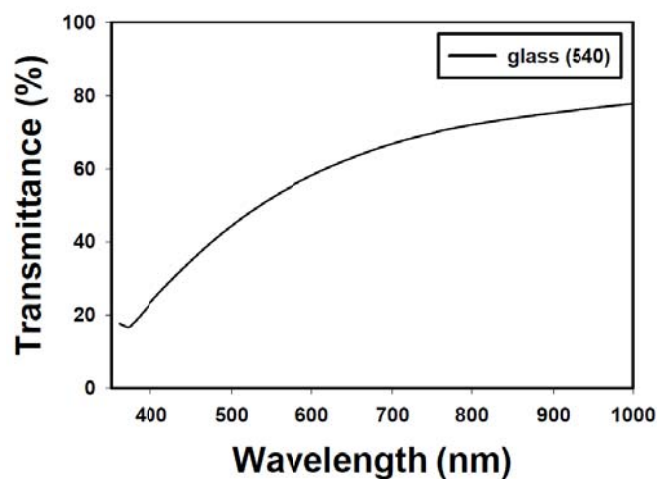
جدول (۴-۹) مقادیر محاسبه شده ثوابت شبکه a و c (فرمول ۲-۲) را برای این نمونه ها نشان می دهد که با مقایسه آنها با تصاویر کارتهای استاندارد، نزدیکی مقادیر تهیه شده بر روی زیرلایه ITO قابل توجه می باشد.

جدول ۴-۹- مقادیر ثوابت شبکه ای a و c برای نمونه ها به همراه مقادیر مربوط به کارتهای JCPDS.

نمونه	کارتهای JCPDS	ZnO (ITO)	ZnO (Si)	ZnO (glass)
a (Å)	۳/۲۴۹	۳/۲۴۶	۳/۲۶۵	۳/۲۳۷
c (Å)	۵/۲۰۶	۵/۲۰۳	۵/۲۱۳	۵/۲۰۷

۴-۴-۳- مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف عبوری

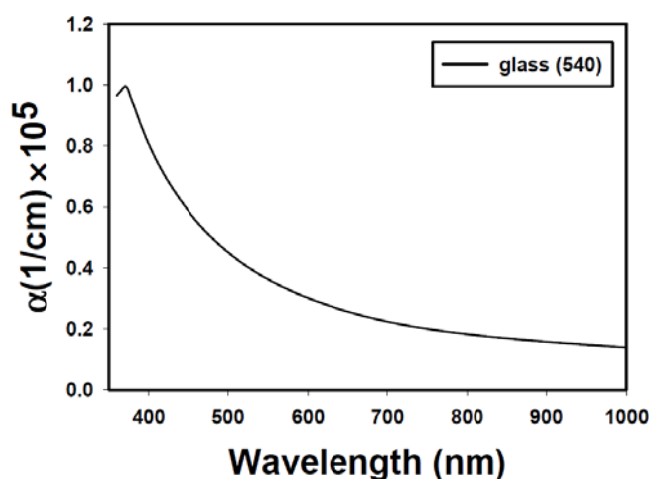
شکل ۴-۱۶ طیف عبور اپتیکی نمونه لایه نشانی شده بر روی زیرلایه شیشه در دمای ۵۴۰°C در بازه nm ۱۰۰۰-۳۵۰ را نشان می دهد. عبور در ناحیه مرئی در حدود ۶۰ درصد است. در ادامه به مشخصه یابی اپتیکی لایه ها می پردازیم. شیوه این مشخصه یابی ها همانند بخش ۴-۲-۳ می باشد.



شکل ۴-۱۶- طیف عبور نوری مربوط به نمونه رشد یافته بر روی شیشه.

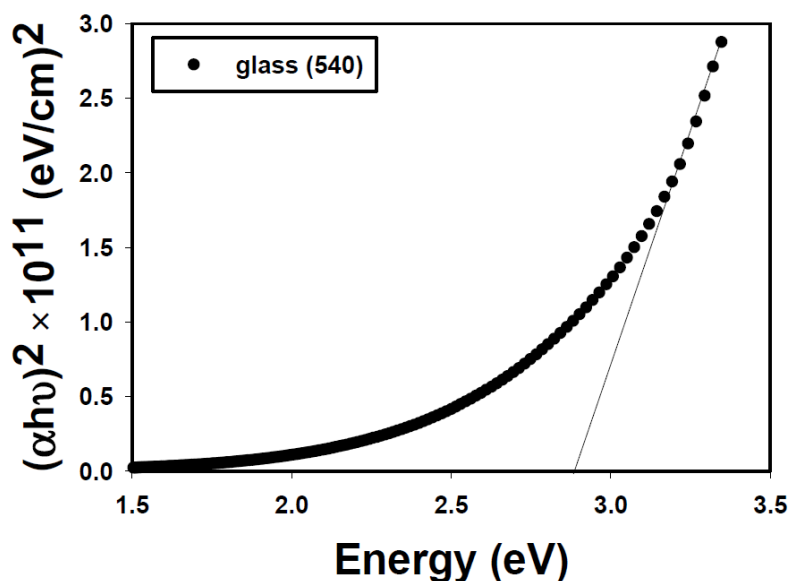
الف- تعیین ضخامت، ضریب جذب و گاف نواری نمونه ها

ضخامت نمونه رشد یافته بر روی زیرلایه شیشه در حدود ۱۸۰ نانومتر است. ضریب جذب لایه با اطلاع از داده های طیف عبوری، مقادیر ضخامت نمونه و به کمک قانون لامبرت (فرمول ۲-۴) به دست می آید. شکل ۴-۱۷ طیف ضریب جذب بر حسب تابعی از طول موج فوتون ها را نشان می دهد. رفتار α در این نمونه ها مشابه لایه های تهیه شده از محلول بدون تیوره است.



شکل ۴-۱۷- ضریب جذب لایه نانوساختار اکسید روی بر روی زیرلایه شیشه.

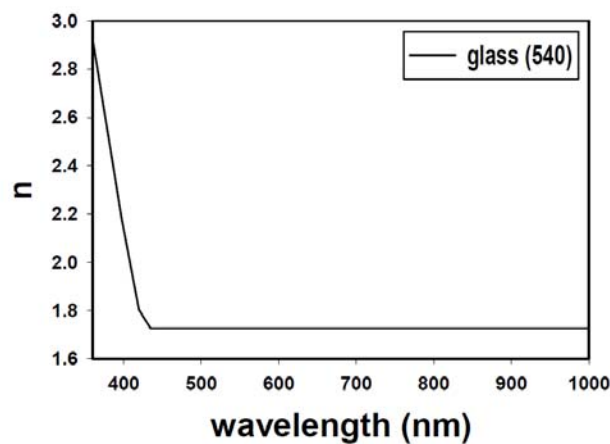
برای محاسبه گاف نواری مجدداً از معادلات ذکر شده در بخش ۲-۳ استفاده کرده ایم. نتایج مربوط به این محاسبه در شکل ۴-۱۸ نشان داده شده است. نتایج حاکی از آن است گاف نواری این نمونه (۲/۸۷۴ eV) در مقایسه با لایه رشد یافته در شرایط مشابه از محلول بدون تیوره تغییر زیادی پیدا کرده است، که می تواند به نقایص ساختاری که در ادامه (مطالعات گسیل تابشی) به آن می پردازیم نسبت داده شود.



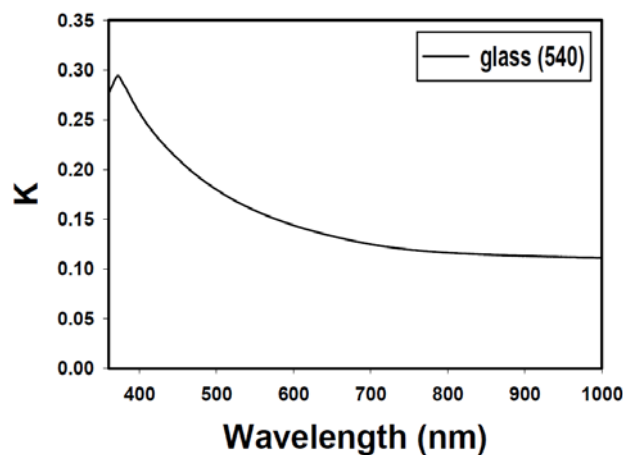
شکل ۴-۱۸- تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ در نمونه های رشد یافته بر روی شیشه.

ب- تعیین ضریب شکست و ضریب خاموشی لایه

تغییرات ضریب شکست و ضریب خاموشی لایه رشد یافته بر روی شیشه بر حسب تابعی از طول موج به ترتیب در شکل های ۴-۱۹ و ۴-۲۰ نمایش داده شده است. همانگونه که پیداست رفتار این ثوابت اپتیکی مشابه نمونه های بدست آمده از محلول بدون تیوره است.



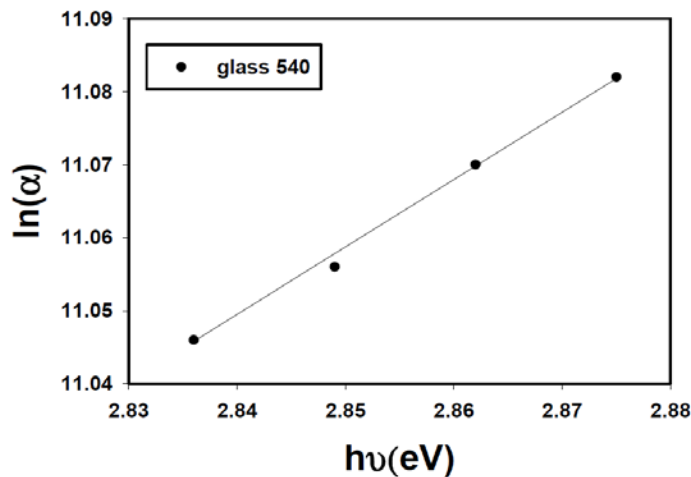
شکل ۴-۱۹- تغییرات ضریب شکست لایه اکسید روی بر حسب طول موج.



شکل ۴-۲۰- تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج برای لایه اکسید روی.

ج- تعیین پهنای دنباله نواری

شکل ۴-۲۱ تغییرات $\ln(\alpha)$ بر حسب $h\nu$ را برای نمونه تهیه شده از محلول حاوی تیوره بر روی شیشه نشان می دهد. نتیجه محاسبات نشان می دهد مقدار E_0 (۹۹۱ meV) در این نمونه ها پس از اضافه کردن تیوره به محلول در مقایسه با نمونه رشد یافته بر روی شیشه از محلول بدون تیوره در دمای 540°C (جدول ۴-۵) افزایش یافته است. این افزایش می تواند بیانگر افزایش ناراستیهای بلوری در شبکه باشد. اندازه گیریهای PL (بخش ۴-۴-۴) وجود این حالتها را در نمونه رشد یافته بر شیشه تأیید کرده است.

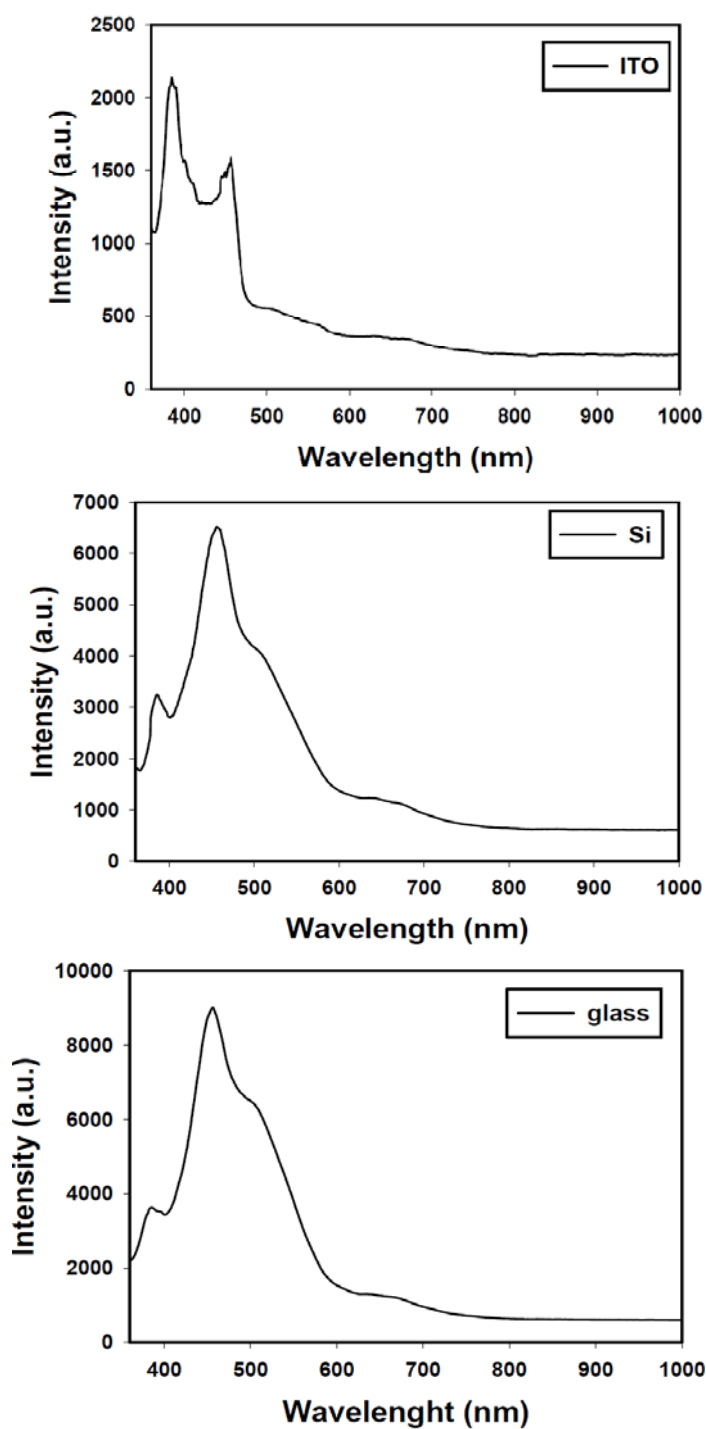


شکل ۴-۲۱- نمودار $\ln(\alpha)$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه مورد بررسی.

۴-۴-۴- مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف فوتونورتابی (فوتولومینسانس)

نتایج بدست آمده از اندازه گیریهای فوتولومینسانس در نمونه های تحت مطالعه در شکل ۴-۲۲ نشان داده شده است. این طیفها نشان دهنده حضور یک گسیل در ناحیه فرابنفش (طول موج nm ۳۸۵ ~) برای هر سه نمونه است، که ناشی از بازترکیب اکسیتونهای آزاد می باشد. سایر قله ها در دیگر نواحی این طیف می تواند وابسته به بازترکیبهای ناشی از ترازهای کم عمق در گاف انرژی باشد که غالباً به نقایص ساختاری نسبت داده می شود. از آن جمله می توان به قله های واقع در طول موجهای مرئی ۴۵۶، ۵۰۰ و ۶۶۰ نانومتر (بترتیب، متناظر با رنگهای آبی، سبز و نارنجی با انرژیهای ۲/۷، ۲/۵ و ۱/۹ الکترون ولت) اشاره کرد این قله ها با توجه به گزارش های دیگر محققین بترتیب به گذار الکترونها از تراز انرژی دهنده وابسته به تهیجهای اکسیژن [۲۲]، اتمهای اکسیژن پادجابجا شده [۵۴]، و اتمهای اکسیژن درون شبکه ای [۵۵] به نوار ظرفیت نسبت داده می شوند. از دیگر نکات قابل ذکر این طیفها آنکه به استثنای نمونه رشد یافته بر روی زیرلایه ITO که در آن خط طیفی فرابنفش از شدت نسبی بیشتری در مقایسه با خط طیفی سبز برخوردار است، در نمونه های رشد یافته بر روی شیشه و سیلیکون عکس این امر رخ داده است. این مشاهدات می تواند با توجه به

تصاویر FESEM متأثر از شکل‌گیری نانومیله‌های ZnO به صورت یکتواخت و نسبتاً هم‌ردیف در شرایط زیرلایه‌ای ITO در مقایسه با ساختارهای تشکیل‌شده بر روی شیشه و سیلیکون باشد.



شکل ۴-۲۲- طیف PL در دمای اتاق در ساختارهای ZnO رشد داده شده بر روی زیرلایه‌های ITO، سیلیکون و شیشه.

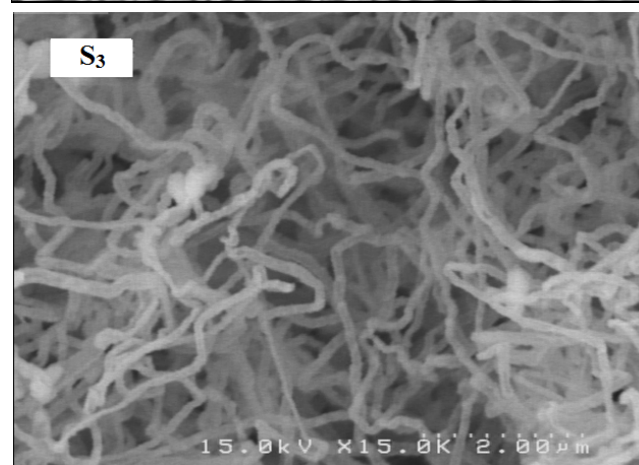
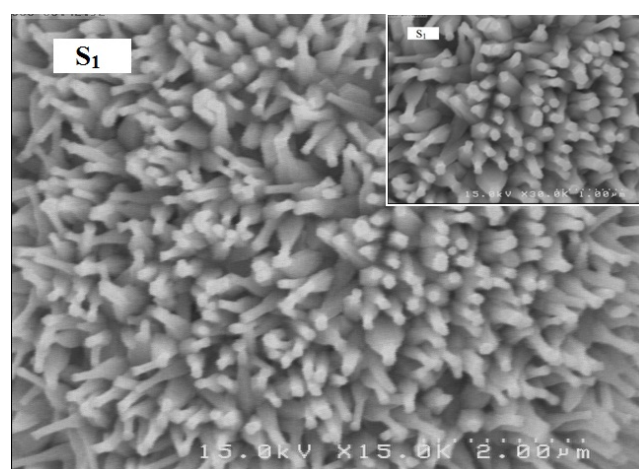
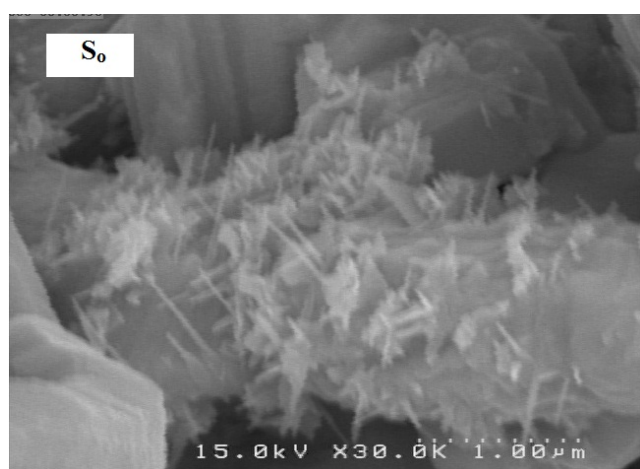
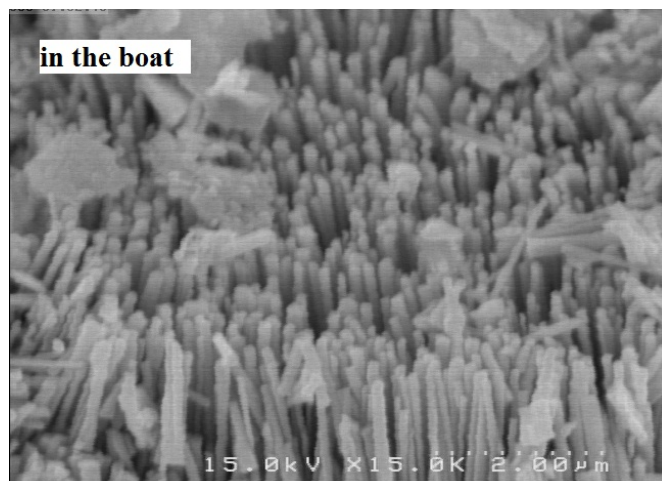
۴-۵- بررسی خواص فیزیکی لایه های ZnO تهیه شده به روش تبخیر حرارتی

مورفولوژی سطح نانو ساختار های اکسید روی خالص که به روش تبخیر حرارتی تهیه می شوند می تواند متأثر از عوامل مختلفی مانند فاصله زیرلایه از بوته، دمای زیرلایه، نوع زیرلایه، شار گاز حامل (آرگون یا نیتروژن)، شار گاز واکنش دهنده (اکسیژن)، بازپخت و . . . باشد. ما در این بخش به بررسی اثرات عوامل گوناگون شامل فاصله زیرلایه تا بوته، نوع زیرلایه و دمای بوته بر خواص فیزیکی لایه ها و نانو ساختارهای تشکیل شده با جزئیات بیشتر می پردازیم.

۴-۵-۱- بررسی اثر فاصله زیرلایه تا بوته

الف- مطالعه مورفولوژی سطح

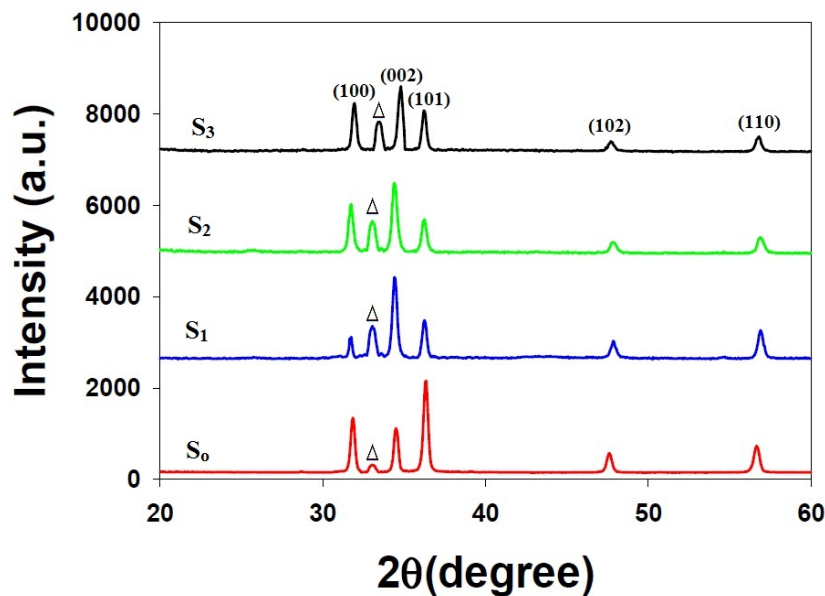
شکل (۴-۲۳) تصاویر مربوط به مورفولوژی سطح پودر ZnO تشکیل شده و نمونه های شکل گرفته بر روی زیرلایه سیلیکون (۱۰۰) Si قرار گرفته بر روی بوته (نامگذاری شده با S_0) و زیرلایه های سیلیکون چیده شده در فاصله های ۱۰cm، ۱۱cm و ۱۲cm از بوته (نامگذاری شده بترتیب با S_1 ، S_2 و S_3) در دمای بوته ای 650°C را نشان می دهد. تصویر پودر ZnO (شکل ۴-۲۳-in the boat) نانو سیم های ZnO با قطر ۱۰۰nm و طول $1/5\mu\text{m}$ را نشان می دهد. نمونه S_0 متشکل از نانوساختارهای سوزنی شکل پراکنده (شکل ۴-۲۳- S_0) با قطر میانگین ۴۰nm و طول حدود ۶۰۰nm است. لایه های رشد یافته بر روی زیرلایه های سیلیکون در فواصل ۱۰-۱۲cm از بوته مورفولوژی های مختلف را نشان داده اند. نمونه S_1 حاکی از شکل گیری نانومیله های اکسید روی با قطر ۱۰۰ نانومتر (شکل ۴-۲۳- S_1) می باشد. همانگونه که در تصویر پیداست این نانومیله های دارای یک تغییر ناگهانی در امتداد طولشان هستند. در نمونه S_2 ساختارها از نانومیله به نانوپایچ تغییر کرده است، این نانوپایچها (شکل ۴-۲۳- S_2) دارای قطر میانگین ۵۰nm و طول حدود $1\mu\text{m}$ و از افزایش طول نسبت به ساختارهای نمونه S_1 برخوردارند. شکل ۴-۲۳- S_3 تشکیل نانوسیمهای در هم تنیده با قطر ۱۳۰ نانومتر و طول چندین میکرومتر را برای این نمونه که با فاصله تر از بوته قرار گرفته تأیید می کند.



شکل ۴-۲۳- FESEM تصاویر نمونه های سنتز شده : در داخل بوتله و سایر نمونه ها در فواصل متفاوت تا بوتله.

ب - مطالعه خواص ساختاری لایه ها با استفاده از طیف پراش پرتو X

شکل ۴-۲۴ طیف پراش پرتو X مربوط به نانوساختارهای اکسید روی خالص در فواصل زیرلایه ای متفاوت از بوته بر روی زیرلایه Si(۱۰۰) را نشان می دهد. این نمونه ها همگی با داشتن صفحات بلوری متعدد از جمله (۱۰۰)، (۱۰۱)، (۱۰۲) و (۱۱۰) بسببوری بوده و دارای ساختار ششگوشی (ورتزایت) هستند. در این نمونه ها جهت رشد ترجیحی (۰۰۲) به موازات محور c می باشد. قله (۰۰۲) در نمونه S₁ از بیشینه شدت و در نمونه S₀ از کمینه شدت برخوردار است. این امر نشانگر آن است که میزان بلورینگی لایه S₁ بیشتر از دیگر نمونه هاست.



شکل ۴-۲۴- طیف XRD نمونه های نانوساختار ZnO رشد یافته بر روی زیرلایه های سیلیکونی در فواصل مختلف از بوته، قله مربوط به زیرلایه سیلیکون با نماد Δ نشان داده شده است.

با استفاده از رابطه شرر (فرمول ۲-۳) می توان اندازه بلورکها را در این نمونه ها محاسبه کرد. مقادیر مربوط به موقعیت زاویه ای قله ترجیحی (۱۰۱) برای نمونه S₀ و قله (۰۰۲) برای سایر نمونه ها به همراه تمام پهنا در نیمه بیشینه و ابعاد بلورکها در جدول (۴-۱۰) ارائه شده است. ملاحظه می شود که اندازه بلورکها در این لایه ها بین ۲۷ تا ۳۰ نانومتر متغیر است.

جدول ۴-۱۰- مقادیر زاویه ای قله ارجح، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورکها برای نمونه ها.

نمونه	$(2\theta)(\text{drgree})$	$\beta(\text{rad})$	D (nm)
ZnO (S_0)	۳۶/۳۲	۰/۲۷	۳۰/۸۷
ZnO (S_1)	۳۴/۴۲	۰/۲۷	۳۰/۰۴
ZnO (S_2)	۳۴/۴۱	۰/۲۹	۲۷/۹۲
ZnO (S_3)	۳۴/۴۰	۰/۲۹	۲۸/۲۰

جدول (۴-۱۱) مقادیر محاسبه شده مربوط به ثابتهای شبکه ای a و c (فرمول ۲-۲) برای این نانوساختارهای را نشان می‌دهد. این نتایج در توافق خوبی با مقادیر ایده آل مربوط به ثابتهای شبکه ای ماده تک بلوری وابسته به کارتهای JCPDS اکسید روی است.

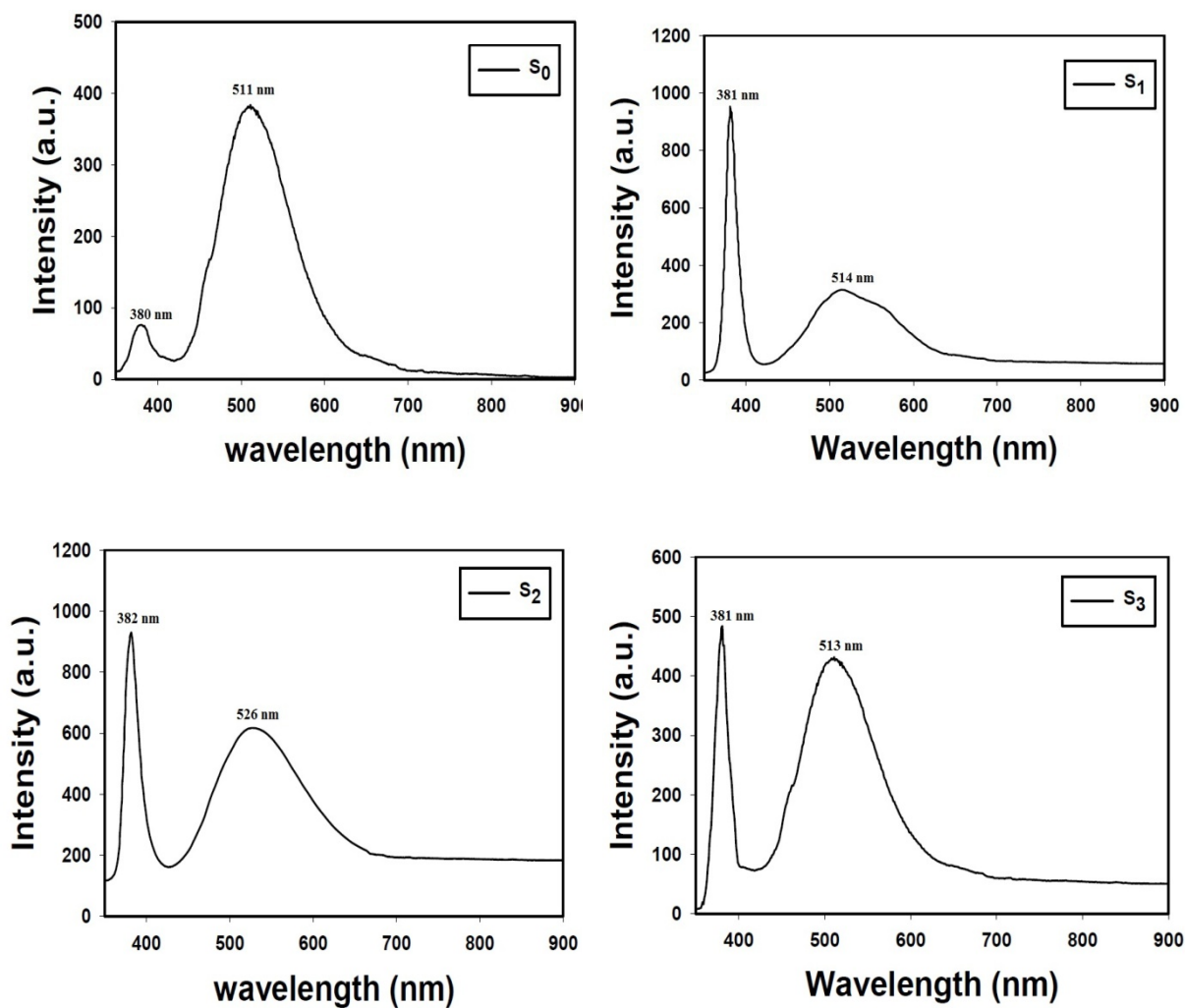
جدول ۴-۱۱- مقادیر ثوابت شبکه ای a و c برای نمونه ها به همراه مقادیر مربوط به کارتهای JCPDS.

نمونه	کارتهای JCPDS	ZnO (S_0)	ZnO (S_1)	ZnO (S_2)	ZnO (S_3)
a (Å)	۳/۲۴۹	۳/۲۴۲	۳/۲۵۵	۳/۲۵۲	۳/۲۶۹
c (Å)	۵/۲۰۶	۵/۱۹۴	۵/۲۰۹	۵/۲۱۴	۵/۲۱۸

ج - مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف فوتولومینسانس

به منظور بررسی جزئیات وابسته به ساختار نواری مواد بلورین می توان از طیف فوتو لومینسانس (PL) آنها در دمای اتاق استفاده کرد. شکل ۴-۲۵ نتایج بدست آمده از این اندازه گیریها در این نمونه ها را نشان داده است. این طیفها گسیل در ناحیه فرابنفش (طول موج nm ۳۸۰-۳۸۲) ناشی از بازترکیب اکسیتونهای آزاد و گسیل سبز (طول موج nm ۵۱۱-۵۲۶) وابسته به نقایص بلوری با شدت‌های مختلف را برای همه نمونه ها نشان داده است. چنانچه پیداست در نمونه S_0 گسیل فرا

بنفش در مقایسه با گسیل سبز از شدت بسیار پایینی برخوردار است، این در حالی است که نمونه های S_1 ، S_2 و S_3 گسیل UV نسبت به گسیل سبز با شدت بالاتری دارند. نکته قابل ذکر دیگر آنکه با افزایش فاصله زیرلایه از شدت گسیل UV مرور کاسته شده و شدت گسیل سبز رو به افزایش گذاشته است. در این میان نمونه S_1 از کیفیت نور گسیلی بالاتری در مقایسه با دیگر نمونه ها برخوردار است.



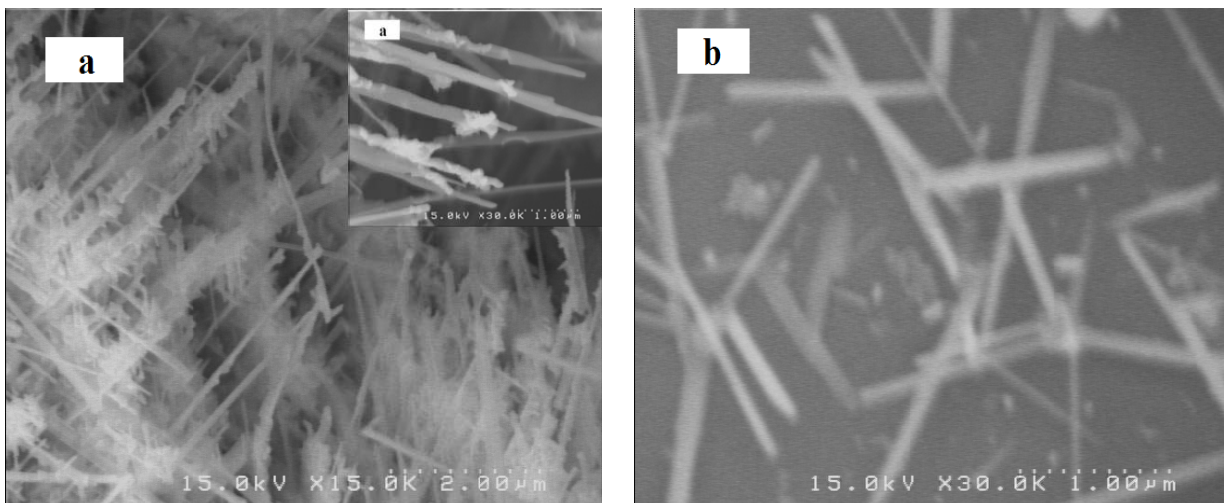
شکل ۴-۲۵- طیف PL در دمای اتاق در ساختارهای ZnO رشد داده شده در فواصل زیرلایه ای متفاوت از بوت.

۴-۵-۲- بررسی اثر نوع زیرلایه

به منظور مطالعه اثر این عامل بر خواص فیزیکی لایه های ZnO خالص از زیرلایه های Si (۱۰۰) و شیشه با پوشش اکسید ایندیوم قلع (ITO) که در دمای بوته ای 550°C به فاصله 10 cm تا بوته قرار گرفته اند، استفاده شده است.

الف- مطالعه مورفولوژی سطح

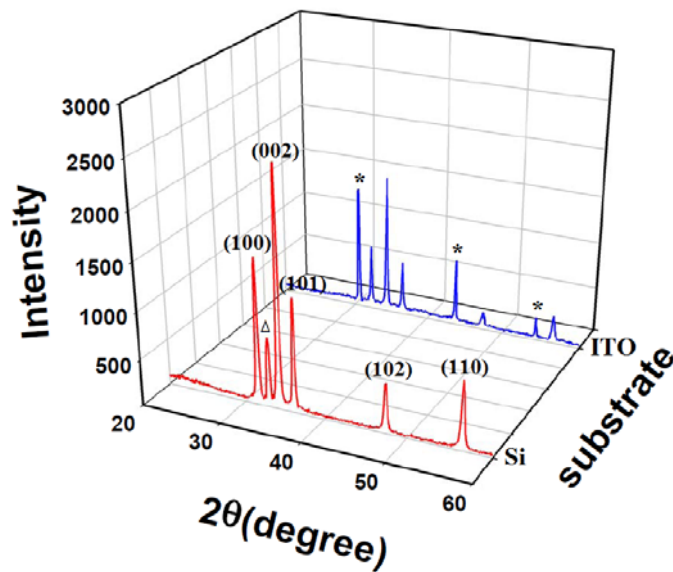
شکل ۴-۲۶ تصاویر مربوط به مورفولوژی سطحی نمونه ها را نشان می دهد. نمونه رشد یافته بر روی زیرلایه Si (۱۰۰) (شکل ۴-۲۶a) متشکل از نانوسیم هایی شاخه دار متراکم با قطر میانگین حدود 100 nm و طول چند میکرومتر است. همانگونه که در تصویر مشاهده می شود در امتداد طول این نانوسیم ها نانو دندریتهایی با قطر حدود 30 nm رشد یافته اند. این در حالی است که در نمونه رشد یافته بر روی زیرلایه ITO (شکل ۴-۲۶b) نانو ساختارهایی به شکل چهارپا با تراکم پائین به قطر حدود 100 nm و طول $1\mu\text{m}$ رشد پیدا کرده اند. این نتایج گویای این واقعیت است که مورفولوژی سطحی نمونه ها در روش تبخیر حرارتی نیز می تواند متأثر از زیر لایه به کار گرفته شده باشد.



شکل ۴-۲۶- تصاویر FESEM نمونه های سنتز شده بر روی زیرلایه های Si (a)، ITO (b) در دمای 550°C .

ب- مطالعه خواص ساختاری لایه ها با استفاده از طیف پراش پرتو X

طیف پراش پرتو X این نانوساختارها در شکل ۴-۲۷ نمایش داده شده است. در اینجا نیز لایه ها بسبب بلوری با ساختار ورتزایت هستند و شدت قله رشد ترجیحی (۰۰۲) است بطوری که ارتفاع آن در نمونه با زیرلایه سیلیکون بزرگتر از نمونه رشد یافته بر روی ITO است. این نتایج می تواند حاکی از کیفیت بلوری بالاتر در این نمونه نسبت داده شود.



شکل ۴-۲۷- طیف XRD نمونه های نانوساختار ZnO که بر روی زیرلایه های سیلیکون و ITO رشد یافته اند.

محاسبات مربوط به اندازه بلورکها (جدول ۴-۱۲) نشان می دهد که اندازه بلورکهای مربوط

به نمونه رشد یافته بر روی زیرلایه Si کوچکتر از بلورکهای تشکیل شده بر روی ITO است.

جدول ۴-۱۲- اندازه بلورکها برای نانوساختارهای ZnO بر روی زیرلایه های Si و ITO.

نمونه	$(2\theta)(\text{degree})$	$\beta(\text{rad})$	D (nm)
ZnO (Si)	۳۴/۳۵	۰/۳۹	۲۴/۵۴
ZnO (ITO)	۳۴/۴۲	۰/۲۵	۳۲/۱۲

مقادیر محاسبه شده ثوابت شبکه ای a و c برای این لایه ها در جدول (۴-۱۳) ارائه شده

است.

جدول ۴-۱۳- مقادیر ثوابت شبکه ای a و c برای نانوساختارهای لایه نشانی شده بر روی زیرلایه Si و ITO.

نمونه	کارتهای JCPDS	ZnO (Si)	ZnO (ITO)
a (Å)	۳/۲۴۹	۳/۲۵۸	۳/۲۵۴
c (Å)	۵/۲۰۶	۵/۲۱۶	۵/۲۱۱

ج- مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف فوتولومینسانس

به منظور مطالعه خواص اپتیکی این لایه ها از طیف نگاری فوتولومینسانس آنها در دمای اتاق

(PL) استفاده کرده ایم. این طیفها (شکل ۴-۲۸) نشان دهنده گسیل نزدیک به لبه نواری (UV) در

طول موج ۳۸۳ nm (3.24 eV) نانومتر و گسیل های سبز و زرد بترتیب در طول موجهای ۴۹۸ nm و

۵۷۰ نانومتر است. گسیل سبز و زرد به نقایص ساختاری از قبیل روی درون شبکه ای، تهیجهای روی،

تهیجهای اکسیژن، اکسیژن درون شبکه ای و اکسیژن پادجابه جا شده نسبت داده شده اند [۱۹]. از

مقایسه این طیفها ملاحظه می شود که قله های وابسته به گسیل سبز در نمونه رشد یافته بر روی

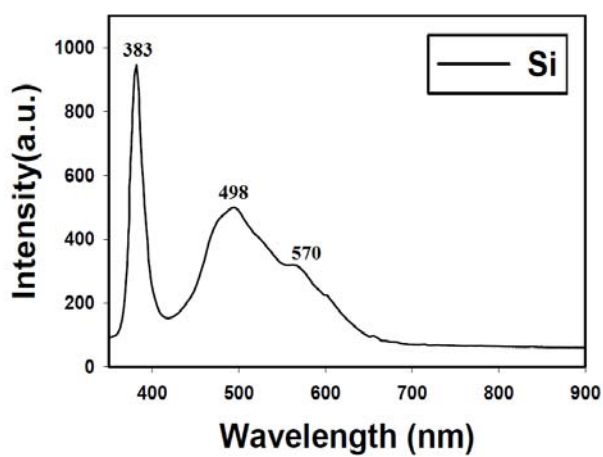
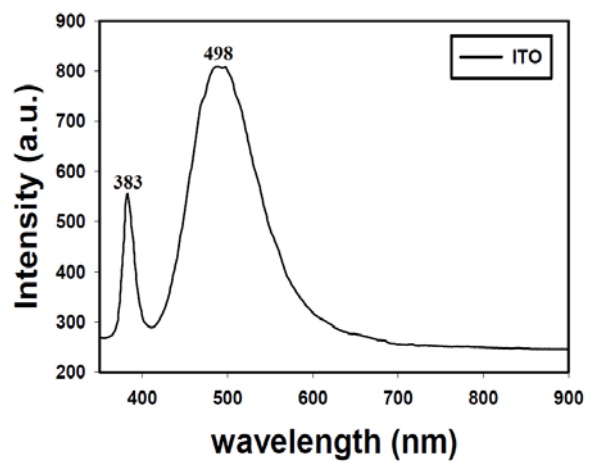
ITO از شدت نسبی بیشتری نسبت به خط طیف فرابنفش برخوردار است، که نشانگر فراوانی این

ترازها در ساختار نواری ماده می باشد. این در حالی است که در نمونه مربوط به زیر لایه Si شدت

طیف فرابنفش بسیار پر شدت تر از گسیل سبز، در ۴۹۸ nm است. قله ضعیف وابسته به ناکاملیهایی

بلوری نشانگر کیفیت بلوری بهتر در این نمونه در قیاس با نمونه دیگر می باشد. این نتایج با داده های

ساختاری این لایه ها مطابقت دارد.



شکل ۴-۲۸- طیف PL در دمای اتاق در نانوساختارهای ZnO رشد داده شده بر روی زیرلایه ها Si و ITO.

۴-۵-۳- بررسی اثر دمای بوته

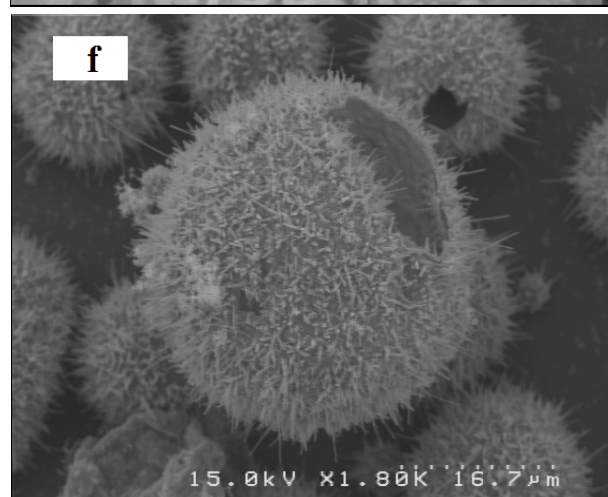
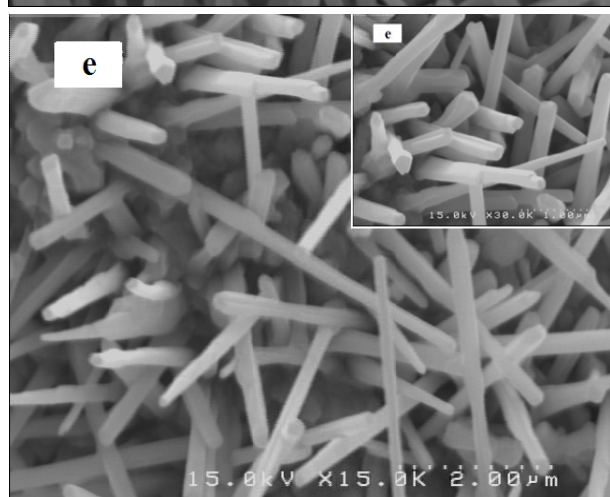
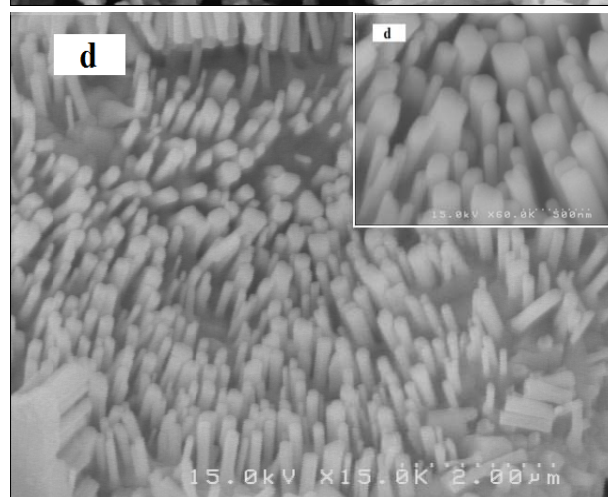
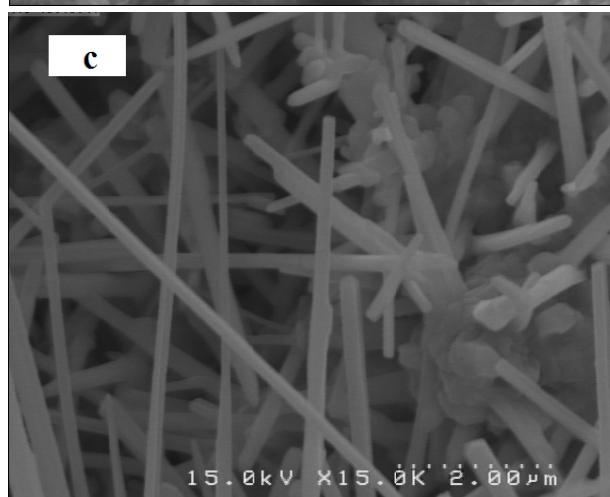
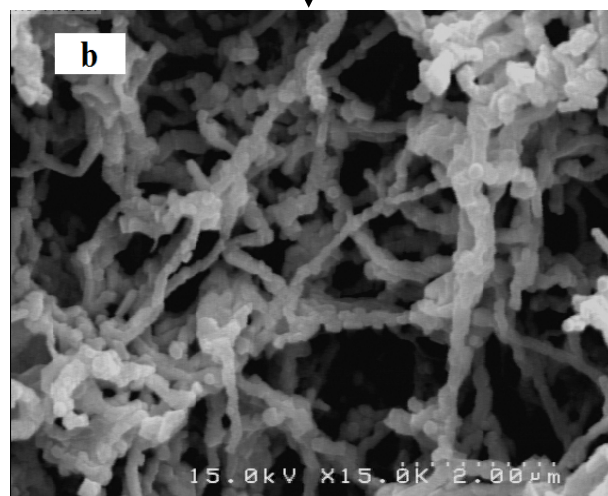
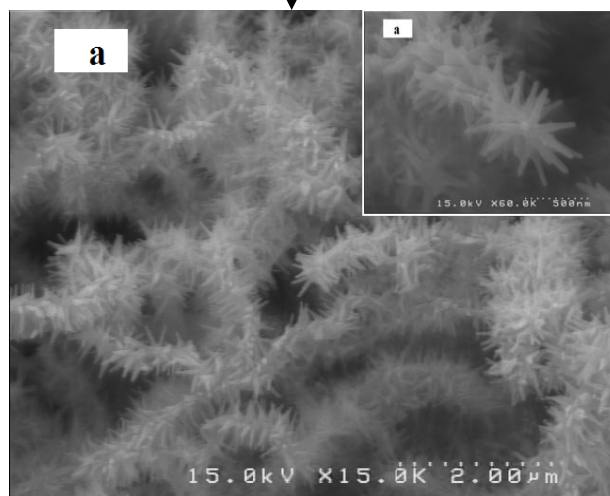
هدف ما در این مرحله بررسی تأثیر دمای بوته بر خواص فیزیکی لایه های ZnO خالص تهیه شده به روش تبخیر حرارتی است. برای این منظور لایه های ZnO را بر روی زیرلایه Si (۱۰۰) در دماهای بوته ای مختلف ۷۵۰، ۸۵۰ و ۹۵۰ درجه سانتیگراد و با فاصله ۱۰ cm از بوته رشد داده ایم. نتایج مربوط به این لایه ها به شرح ذیل است :

الف- مطالعه ریخت شناسی (مورفولوژی) سطح

تصاویر مورفولوژی سطحی کلیه نمونه ها (شکل ۴-۲۹) حاکی از تشکیل نانوساختارهای ZnO است. نمونه رشد یافته بر روی زیرلایه سیلیکون در دمای 750°C (شکل ۴-۲۹-a) حاکی از شکل گیری نانوساختارهای گل مانند به همراه تاجکهای بر روی هر شاخه است. این ساختارها دارای قطری در حدود ۵۰ nm و طولی در حدود ۳۰۰ nm می باشد. شکل ۴-۲۹-b شکل گیری نانوسیم های ZnO در هم تنیده با قطری بین ۱۰۰-۲۰۰ نانومتر و طول چند میکرومتر را از پودر ZnO تشکیل شده را نشان می دهد چنانچه از شکل ۴-۲۹-c پیداست، با افزایش دما تا 850°C نانو سیم های ZnO با قطری در حدود ۱۰۰-۲۰۰ نانومتر و طولی در حدود چند میکرومتر به صورت خوابیده رشد پیدا کرده اند. در این دما (شکل ۴-۲۹-d) پودر ZnO متشکل از نانومیل های با سطح مقطع ششگوشی با قطری در حدود ۷۰-۱۰۰ نانومتر و ارتفاع $0.5\mu\text{m}$ است. در مقایسه با نمونه رشد یافته بر روی سیلیکون در دمای 850°C ، نانو سیمهای سنتز شده در دمای 950°C (شکل ۴-۲۹-e) از توزیعی یکنواخت تر با شکلهای میله مانند برخوردارند. این نانوساختارها دارای قطر ۱۰۰-۱۵۰ nm و طول ۱-۵ μm هستند. جالب توجه آنکه در این شرایط نمونه پودری موجود در بوته (شکل ۴-۲۹-f) شامل میکرو قفس های ZnO است به طوری که فضای داخلی این میکرو قفس ها توخالی و سطح بیرونی آنها ناهموار است. این تصاویر گویای این حقیقت است که مورفولوژی سطح ساختارهای رشد یافته بر روی زیرلایه Si و پودر ZnO در بوته از حساسیت زیادی نسبت به دما برخوردارند.

نمونه بر روی زیرلایه

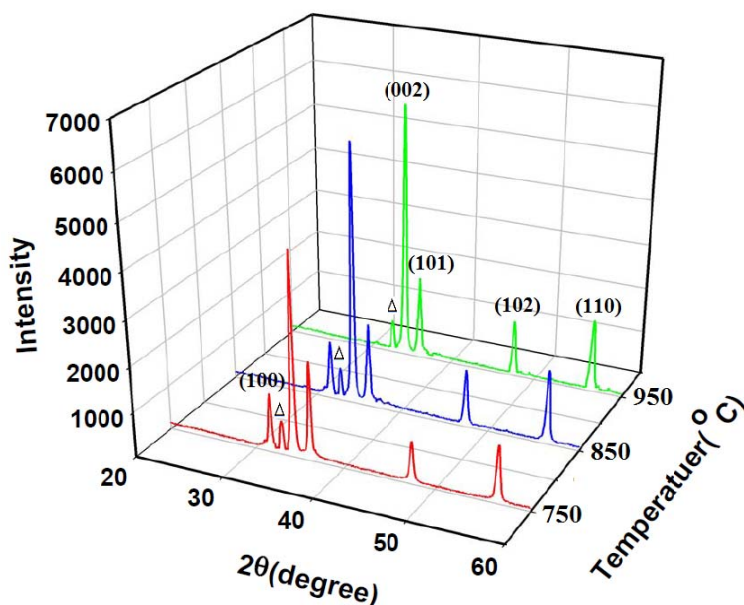
نمونه در بوته



شکل ۴-۲۹- تصاویر FESEM نمونه های سنتز شده : (a)، (c) و (e) بر روی زیرلایه سیلیکون در دماهای مختلف، (b)، (d) و (f) پودر ZnO تشکیل شده در دماهای مختلف.

ب- مطالعه خواص ساختاری لایه ها با استفاده از طیف پراش پرتو X

شکل ۳۰-۴ طیف XRD مربوط به نمونه های مورد بحث را نشان می دهد. این نتایج نشانگر بسببوری بودن لایه ها بوده و موقعیت قله ها متناظر با سمتگیریهای بلوری اکسید روی کپه ای با ساختار ششگوشی است. در تمامی نمونه ها جهت رشد ترجیحی (۰۰۲) به موازات محور c بوده و با افزایش دمای بوته شدت قله (۰۰۲) افزایش یافته و در دمای 950°C به حداکثر خود رسیده است.



شکل ۳۰-۴- طیف XRD نمونه های نانوساختار ZnO که در دماهای مختلف بر روی زیرلایه سیلیکون به روش تبخیر حرارتی رشد یافته اند، قله مربوط به زیرلایه سیلیکون با نماد Δ در شکل نشان داده شده است.

جدول (۴-۱۴) اندازه بلورکها و جدول (۴-۱۵) مقادیر مربوط به ثوابت شبکه ای محاسبه شده از فرمول (۲-۲) را برای این نانوساختارها نشان می دهد. با توجه به این نتایج بزرگی بلورکها بین ۲۴ تا ۲۶ نانومتر و ثابتهای شبکه ای تا حد زیادی تطابق با مقادیر گزارش شده در کارتهای استاندارد برای این ماده دارد.

جدول ۴-۱۴- مقادیر زاویه ای قله پراش (2θ)، تمام پهنا در نیمه ماکزیمم و اندازه بلورکها برای نمونه های ZnO در دماهای مختلف.

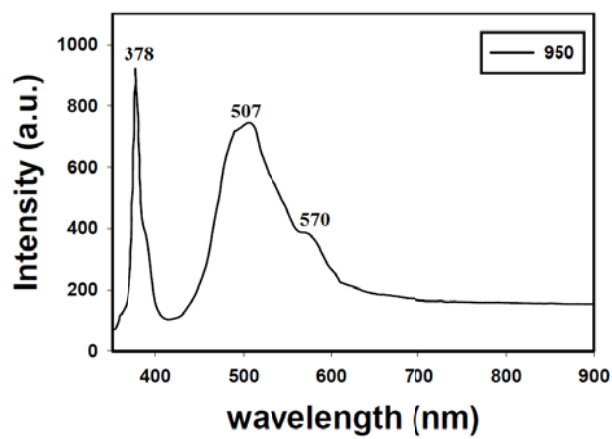
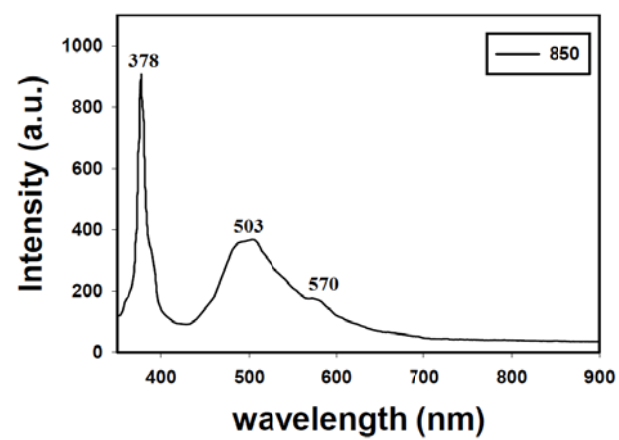
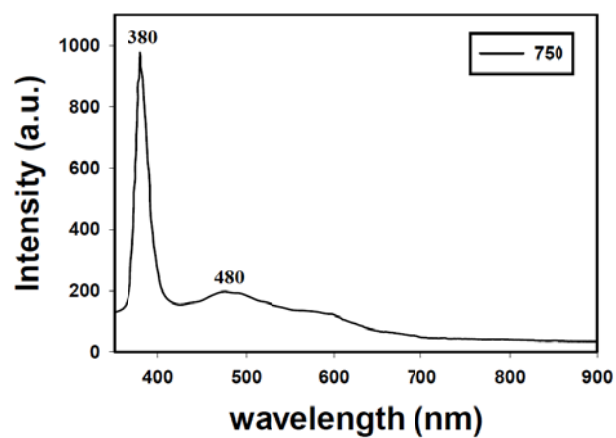
نمونه	$(2\theta)(\text{drgree})$	$\beta(\text{rad})$	D (nm)
ZnO (۷۵۰)	۳۴/۳۷	۰/۳۴	۲۴/۲۲
ZnO (۸۵۰)	۳۴/۴۲	۰/۳۱	۲۶/۴۸
ZnO (۹۵۰)	۳۴/۴۲	۰/۳۲	۲۵/۳۶

جدول ۴-۱۵- مقادیر ثوابت شبکه ای a و c برای نمونه ها به همراه مقادیر مربوط به کارتهای JCPDS.

نمونه	کارتهای JCPDS	ZnO (۷۵۰)	ZnO (۸۵۰)	ZnO (۹۵۰)
a (Å)	۳/۲۴۹	۳/۲۵۳	۳/۲۴۱	۳/۲۴۶
c (Å)	۵/۲۰۶	۵/۲۱۹	۵/۲۲۱	۵/۲۱۳

ج- مطالعه خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از طیف فوتونورتابی (فوتولومینسانس)

شکل ۴-۳۱ طیف شدت فوتولومینسانس در دمای اتاق (PL) این نمونه ها را در برحسب تابعی از طول موج در بازه ۳۵۰ تا ۹۰۰ نانومتر نشان می دهد. این طیفها یک گسیل فرابنفش (UV) قوی در ناحیه طول موجی ۳۷۸-۳۸۰nm ناشی از بازترکیب اکسیتون های آزاد بین نوار رسانش و نوار ظرفیت را نشان داده است. گسیل سبز ظاهر شده در ناحیه طول موجی ۵۰۷nm - ۴۸۰ و همچنین گسیل زرد در ۵۷۰nm به تهیجاها، نقایص و ناخالصیها نسبت داده شده است. همانگونه که پیداست با افزایش دمای بوته گسیل سبز افزایش یافته است. گسیل UV قوی و گسیل سبز ضعیف نانوساختارهای رشد داده شده در دمای ۷۵۰°C نشان دهنده کیفیت بلوری خوب با تهیجاهای اکسیژن پایین برای این نمونه است.



شکل ۴-۳۱- طیف فوتولومینسانس نانوساختارهای ZnO در دماهای سنتز مختلف.

نتیجه گیری:

در این رساله خواص فیزیکی نانوساختارهای اکسید روی (ZnO) خالص را که به روش اسپری پایرولیز و تبخیر حرارتی رشد داده ایم، مورد بررسی قرار دادیم.

الف- اسپری پایرولیز

ابتدا لایه های نانوساختار اکسید روی را بر روی زیرلایه شیشه در محدوده دمایی 400°C - 550°C لایه نشانی و با یافتن دمای بهینه (540°C) برای رشد نانومیل های اکسید روی اثر نوع زیرلایه و تیوره در این دما مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده به شرح زیر است:

مناسب ترین دمای زیرلایه ای برای رشد نانومیل های اکسید روی دمای 540°C است. اندازه گیریهای ما نشانگر آن است که با افزایش دمای زیرلایه از 400°C تا 540°C ، تغییراتی در خواص لایه ها ایجاد شده است. تصاویر FESEM نشانگر شکل گیری نانو دانه های کلوخه ای و نیز میله هایی با سطح مقطع ششگوشی به قطر 350 nm و طول 0.6 میکرومتر است. طیف XRD نمونه ها نشان دهنده ساختار ورتزایت بسلوری با جهتگیری ترجیحی (002) است. ثوابت شبکه به دست آمده از آنالیزهای XRD تا حد قابل قبولی با مقادیر کارتهای JCPDS همخوانی دارد. طیف ضریب عبور لایه ها حاکی از روند کاهشی عبور اپتیکی آنها با افزایش دمای زیرلایه است. محاسبات مربوط به گاف نواری بیانگر مستقیم بودن آن در این نمونه ها با روند کاهشی از 3.32 به 2.94 الکترون ولت با افزایش دمای زیرلایه دارد. این تغییرات با توجه به تشکیل ترازهای انرژی وابسته به ناکاملیهای بلوری در داخل گاف نواری سازگار است.

در بررسی نوع زیرلایه (شیشه، ITO و Si) معلوم شد سطح زیرلایه ها پوشیده از نانومیل های با مقطع ششگوشی و با قطرهایی کم و بیش یکسان در حدود 300 nm و ارتفاع $0.5\text{ }\mu\text{m}$ می باشد. با این تفاوت که میله های رشد یافته بر روی زیرلایه سیلیکون از پوششی فشرده تر و نسبتاً

منظم تر برخوردارند. این لایه ها نیز بسبلور با ساختار هگزاگونال (ورتزایت) بوده و در جهت گیری ترجیحی (۰۰۲) رشد یافته اند. طیف فوتولومینسانس حاکی از آن است که نانوساختارهای تشکیل شده بر روی زیرلایه سیلیکون به دلیل حضور بسیار ضعیف گسیل سبز دارای نقایص ساختاری کمتری بوده و از نظر بلوری از کیفیت بالاتری نسبت به ساختارهای رشد یافته بر روی زیرلایه های ITO و شیشه برخوردار است.

آنالیز سطح نمونه های لایه نشانی شده از محلول حاوی تیوره کلوخه ای از نانوبلورها، نانومیله های پراکنده، نانومیله های نسبتاً یکنواخت و همدیف را بترتیب بر روی زیرلایه های Si، شیشه و ITO نشان داده است. اضافه شدن تیوره به محلول اسپری سبب کاهش قله (۰۰۲) و همچنین گاف نواری نمونه رشد یافته بر زیرلایه شیشه ($2/874 \text{ eV}$) در مقایسه با نمونه های متناظر بدون تیوره شده است. طیف سنجی فوتولومینسانس نمونه ها در دمای اتاق نشان دهنده پایینتر بودن میزان نقایص بلوری در نمونه رشد یافته بر روی ITO نسبت به زیرلایه های شیشه و سیلیکون است.

ب- تبخیر حرارتی (CVD)

فاصله زیرلایه از بوته، نوع زیرلایه و دمای بوته بر مورفولوژی، خواص ساختاری و اپتیکی نانوساختارهای اکسید روی مورد بررسی قرار گرفت، نتایج بدست آمده به شرح زیر است:

تصاویر FESEM حاکی از شکل گیری نانوسوزن ها، نانوسیم ها و نانو میلها در فواصل مختلف زیرلایه از بوته در دمای بوته ای 650°C است. این نمونه ها با داشتن صفحات بلوری متعدد بسبلوری و دارای ساختار ششگوشی هستند. بیشینه شدت قله (۰۰۲) در طیف XRD و گسیل UV با شدت بالاتر نسبت به گسیل سبز طیف PL در نمونه رشد یافته در فاصله 10 cm از بوته نشانگر بلورینگی و نور گسیلی بالاتر این نمونه در مقایسه با دیگر نمونه هاست. لازم به ذکر است با افزایش فاصله زیرلایه از شدت گسیل UV بمرور کاسته شده و شدت گسیل سبز رو به افزایش گذاشته است.

بررسی اثر نوع زیرلایه بر مورفولوژی سطح نمونه ها نشانگر تشکیل نانوسیم های شاخه دار متراکم و نانوساختارهای به شکل چهارپا با تراکم پائین بترتیب بر روی زیرلایه های سیلیکون و ITO در دمای بوته ای 550°C می باشد. اندازه گیریهای فوتولومینسانس نشان دهنده کیفیت بلوری بهتر در نمونه مربوط به زیرلایه Si بعلت شدت پائین گسیلهای مربوط به تهیجاها و ناکاملیها در قیاس با نمونه دیگر می باشد. این نتایج با داده های ساختاری این لایه ها مطابقت دارد.

وابستگی مورفولوژی سطحی، خواص ساختاری و اپتیکی نانوساختارهای ZnO تهیه شده به دمای بوته (دماهای 750°C ، 850°C و 950°C) مورد بررسی قرار گرفتند. تصاویر FESEM حاکی از شکل گیری نانو ساختارهای گل مانند، نانو سیم ها، نانومیلها و میکروقفس ها در دماهای رشد متفاوت هستند. بررسی جزئیات ساختاری (طیف XRD) بر روی ویفر Si نشانگر جهت رشد ترجیحی (۰۰۲) در ساختار بسبلوری نمونه هاست. طیف فوتولومینسانس نمونه ها نشان می دهند نمونه رشد یافته در دمای زیرلایه ای 750°C از کمترین شدت گسیل سبز و در نتیجه کمترین نقایص ساختاری در مقایسه با دیگر نمونه ها برخوردار می باشد.

- [1] Michael Kohler and Wolfgang Fritzsche, *Nanotechnology*, Wiley-VCH (2007).
- [2] C. X. XU and X. W. SUN, *J. Electro. Mater.* **36** (2007) 543-548
- [3] Z.L.Wang, *Appl. Phys. A.* **88** (2007) 7–15.
- [4] C. Jagadish and S.J. Pearton, *Zinc Oxide-Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Elsevie (2006).
- [5] S.W. Kim, S. Fujita, H.K. Park, B. Yang, H.K. Kim, D.H Yoon, *Journal of Crystal Growth.* **292** (2006) 306–310.
- [6] Sunandan Baruah and Joydeep Dutta, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **10** (2009) 1-18.
- [7] J.Li, S.Srinivasan, G.N.He, J.Y.Kang, S.T.Wu, F.A.Ponce, *Journal of Crystal Growth.* **310** (2008) 599–603.
- [8] Jae-Hwan Park, Young-Jin Choi, Jae-Gwan Park, *Journal of Crystal Growth.* **280** (2005) 161–167.
- [9] Alfio A. Scalisi, Roberta G. Toro, Graziella Malandrino, Maria E. Fragala, and Giuseppe Pezzotti, *Chem. Vap. Deposition.* **14** (2008) 115–122.
- [10] T. Dedova, M. Krunk, M. Grossberg, O. Volobujeva, I. Oja Acik, *Superlattices and Microstructures.* **42** (2007) 444–450.
- [11] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, *Progress in Materials Science.* **50** (2005) 293–340.
- [12] M. Krunk, T. Dedova, I. Oja Acik, *Thin Solid Films.* **515** (2006) 1157–1160.
- [13] S. V. Thach, M. Jouan, S. N. Xuan, T. N. Hoang, and H. P. Phi, *Physics and Engineering of New Materials.* **127** (2009) 171-176.
- [14] M. Krunk, T.Dedova, E.Karber, V.Mikli , I.OjaAcik , M.Grossberg , A.Mere, *Physica B.* **404** (2009) 4422–4425.
- [15] Min Guo, Peng Diao, Shengmin Cai, *Applied Surface Science.* **249** (2005) 71–75.
- [16] Min Guo, Peng Diao, Xindong Wang, Shengmin Cai, *Journal of Solid State Chemistry.* **178** (2005) 3210–3215.
- [17] Tatjana Dedova, Olga Volobujeva, Jelena Klauson, Arvo Mere, Malle Krunk, *Nanoscale Res Lett.* **2** (2007) 391–396.
- [18] A. Umar, S.H. Kim, J.H. Kim, Y.B. Hahn, *Materials Letters.* **62** (2008) 167–171.
- [19] A. Umar, S.H. Kim, E.K. Suh, Y.B. Hahn, *Chemical Physics Letters.* **440** (2007) 110–115.

- [20] K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, J.A. Voigt, B.E. Gnade, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 7983-7990.
- [21] A. van Dijken, E. Meulenlamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *J. Phys. Chem. B.* **104** (2000) 1715-1723.
- [22] D.H. Liu, L. Liao, J.C. Li, H.X. Guo, Q. Fu, *Materials Science and Engineering B* **121** (2005) 77–80.
- [23] M. Rajabi, R.S. Dariania, A. Iraj Zad, *Journal of Alloys and Compounds.* **509** (2011) 4295–4299.
- [24] Kai Hou, Chi Li , Wei Lei, Xiaobing Zhang, Xiaxi Yang, Ke Qu, Baoping Wang, Zhiwei Zhao, X.W.Sun, *Physica E.* **41** (2009) 470–473.
- [25] Khalifa Al-Azri, Roslan Md Nor, Y.M. Amin, Majid. S. Al-Ruweishi, *Applied Surface Science.* **256** (2010) 5957–5960.
- [26] N.K. Park, G. B. Han, J. D. Lee, S. O. Ryu, T. J. Lee, W. C. Chang, C. H. Chang, *Current Applied Physics.* **6S1** (2006) 176–181.
- [27] Elton N. Kaufmann, *Characterization of Materials*, John Wiley & Sons, Inc. (2003).
- [28] [http://infohost.nmt.edu/~mtls/instruments/Fesem/FESEM principle.htm](http://infohost.nmt.edu/~mtls/instruments/Fesem/FESEM%20principle.htm)
- [29] Brent Fultz and James Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Springer (2007).
- [30] U. Alver, T. Kılınç , E. Bacaksız, T. Küçükömeroğlu, S. Nezir, İ.H. Mutlu, F. Aslan, *Thin Solid Films.* **515** (2007) 3448–3451.
- [31] A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, *Applied Surface Science.* **252** (2006) 7844–7848.
- [32] T. Prasada Rao, M.C. Santhoshkumar, *Applied Surface Science.* **255** (2009) 4579–4584.
- [33] Saliha Ilicana, Yasemin Caglara, Mujdat Caglara, Fahrettin Yakuphanoglu, *Physica E.* **35** (2006) 131–138.
- [34] Mujdat Caglar, Saliha Ilican, Yasemin Caglar, *Thin Solid Films.* **517** (2009) 5023–5028.
- [35] D. Dimova-Malinovska, H. Nichev, O. Angelov, V. Grigorov, M.Kamenova, *Superlattices and Microstructures.* **42** (2007) 123–128.
- [36] S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.* **10** (2008) 2578 – 2583.

- [37] Timothy H. Gfroerer, *Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces*. Encyclopedia of Analytical Chemistry (2000).
- [38] Jef Poortmans, Vladimir Arkhipov, *Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications*, John Wiley & Sons Ltd (2006).
- [39] D. Peredins, L. J. Gauckler, *Journal of Electroceramics*. **14** (2005) 103-111.
- [40] Hector M. Hdz-Garcia, Arturo I. Martinez, *Recent Advances in Circuits, Systems, Signal, and Telecommunications*, Cambridge, USA. (2010) 144-146.
- [41] A. Ikitoshi and Y. Shiraki, *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 666-670
- [42] J.P. Cheng, X.B. Zhang, Z.Q. Luo, *Surface & Coatings Technology*. **202** (2008) 4681–4686.
- [43] Aurangzeb Khan, Martin E. Kordesch, *Physica E*. **30** (2005) 51–54.
- [44] Y.F. Hsu, A.B. Djurisić, K.H. Tam, *Journal of Crystal Growth*. **304** (2007) 47–52.
- [45] Umair Manzoor, Do Kyung Kim, *Physica E*. **41** (2009) 500–505.
- [46] H. Mondrago'n-Sua'rez, A. Maldonado, M. de la L. Olvera, A. Reyes, R. Castanedo-Pe'rez, G. Torres-Delgado, R. Asomoza, *Applied Surface Science*. **193** (2002) 52–59.
- [47] Emin Bacaksiz, Serdar Aksu, Salih Yılmaz, Mehmet Parlak, Mustafa Altunbaş, *Thin Solid Films*. **518** (2010) 4076–4080.
- [48] A. Yavuz Oral, Z. Banu Bahs, M. Hasan Aslan, *Applied Surface Science*. **253** (2007) 4593–4598.
- [49] Z.W. Li, W. Gao, *Thin Solid Films*. **515** (2007) 3323–3329.
- [50] Jin-Hong Lee, Byung-Ok Park, *Materials Science and Engineering B*. **106** (2004) 242–245.
- [51] P.K. Manoj, Benny Joseph, V.K. Vaidyan, D. Sumangala Devi Amma, *Ceramics International*. **33** (2007) 273–278.
- [52] M.R. Islam and J. Podder, *Cryst. Res. Technol.* **44** (2009) 286.
- [53] Mujdat Caglar, Saliha Ilican, Yasemin Caglar, Fahrettin Yakuphanoglu, *J Mater Sci: Mater Electron*. **19** (2008) 704–708.
- [54] Bixia Lin and Zhuxi Fua, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 943.
- [55] S.A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 2287–229

Abstract

In this experimental research work we have studied the morphological, structural and optical properties of pure ZnO nanostructures grown on glass, ITO and Si (100) substrates by spray pyrolysis and thermal evaporation methods. In this study we have used the Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), X-ray diffractometer (XRD), UV-Vis-NIR spectrophotometer and Photoluminescence (PL) apparatus.

In samples grown by spray pyrolysis method by using a 0.1 M zinc chloride solution at different substrate temperatures (400-550 °C) we found: the as-grown layers have a nanostructure feature with a polycrystalline wurtzite structure and preferential (002) orientation. Optical data analyses show that as the substrate temperature increases the optical transmission coefficient, the film thicknesses and the band gap of the material decreases.

In samples grown by thermal evaporation technique ZnO nanostructures were synthesized by the pure (99.9%) metallic zinc powder in the presence of oxygen as the reaction gas. The effects of the influence of boat temperature, the distance of the substrate from the boat and the substrate material (Si, ITO) on the physical properties of the grown layers were investigated. We found all samples have a polycrystalline phase with wurtzite structure and the surface of the samples are covered with various types of nanostructures including nanorods, nanowires, microcages, flower-like, and multipod nanostructures.

Keywords: Zinc oxide, Nanostructure, Spray pyrolysis, Chemical Vapor Deposition (CVD).



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics

Master of Science Thesis

ZnO Nanostructures Grown by Spray Pyrolysis and
Thermal Evaporation Methods

By:

Yaser Arjmand

Supervisor:

Dr. Hosein Eshghi

July 2011