

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

نَجِّ وَالْقَلَمِ وَمَا يَسْطُرُونَ*



دانشکده : فیزیک

گروه : نانو فیزیک

مشخصه یابی لایه های نانوساختار اکسیدروی رشد داده شده به روش سل- ژل

دانشجو : زهرا عامری

استاد راهنما :

دکتر مرتضی ایزدی فرد

استاد مشاور

دکتر بهرام بهرامیان

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تیرماه ۱۳۹۰

خدایا...

به من زیستنی عطا کن که در لحظه مرگ، بر بی‌ثمری لحظه‌ای که برای زیستن گذشته است، حسرت نخورم و مُردنی عطا کن که بر بیهودگیش، سوگوار نباشم. بگذار تا آن را، خود انتخاب کنم، اما آنچنان که تو دوست می‌داری.

تو می‌دانی و همه می‌دانند که شکنجه دیدن بخاطر تو، زندانی کشیدن بخاطر تو و رنج بردن به پای تو تنها لذت بزرگ زندگی من است، از شادی توست که من در دل می‌خندم، از امید رهایی توست که برق امید در چشمان خسته‌ام می‌درخشد و از خوشبختی توست که هوای پاک سعادت را در ریه‌هایم احساس می‌کنم. نمی‌توانم خوب حرف بزنم. نیروی شگفتی را که در زیر کلمات ساده و جمله‌های ضعیف و افتاده، پنهان کرده‌ام دریاب، دریاب.

تو می‌دانی و همه می‌دانند که زندگی از تحمیل لبخندی بر لبان من، از آوردن برق امیدی در نگاه من، از برانگیختن موج شعفی در دل من، عاجز است.

تو، چگونه زیستن را به من بیاموز، چگونه مردن را خود خواهم آموخت.

به من توفیق تلاش در شکست، صبر در نومیدی، رفتن بی‌همراه، جهاد بی‌سلاح، کار بی‌پاداش، فداکاری در سکوت، دین بی‌دنیا، مذهب بی‌عوام، عظمت بی‌نام، خدمت بی‌نان، ایمان بی‌ریا، خوبی بی‌نمود، گستاخی بی‌خامی، قناعت بی‌غرور، عشق بی‌هوس، تنهایی در انبوه جمعیت، و دوست داشتن بی‌آنکه دوست بداند، روزی کن.

اگر تنهاترین تنها شوم، باز خدا هست

او جانشین همه نداشتن‌هاست...

تقدیم به یگانه منجی عالم بشریت امام زمان (عج)، جد بزرگوارشان امام حسین (ع) و آقا قمر بنی هاشم (ع) و تمام شهیدان راه آزادی و آزادگی

قدردانی

سپاس خداوندگار حکیم را که با لطف بی کران خود، آدمی را زیور عقل آراست.

در آغاز وظیفه خود می دانم از زحمات بی دریغ استاد راهنمای خود، جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد، صمیمانه تشکر و قدردانی کنم که قطعاً بدون راهنمایی های ارزنده ایشان، این مجموعه به انجام نمی رسید. از جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان که زحمت مطالعه و مشاوره این رساله را تقبل فرمودند و در آماده سازی این رساله، به نحو احسن اینجانب را مورد راهنمایی قرار دادند، کمال امتنان را دارم.

ضمناً لازم می دانم از آقای مسکنی مسئول آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه شاهرود و از آزمایشگاه های دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود برای همکاری در تهیه پیش ماده های مورد استفاده، کمال قدردانی را داشته باشم.

در پایان، بوسه می زنم بر دستان خداوندگاران مهر و مهربانی، پدر و مادر عزیزم و بعد از خدا، ستایش می کنم وجود مقدس شان را و تشکر می کنم از خانواده عزیزم به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان، که در این سردترین روزگاران، بهترین پشتیبان من بودند.

زهرا عامری

تیر ماه ۱۳۹۰

چکیده

با پیشرفت فناوری در طی سالهای اخیر، توجه به سمت مینیاتوری کردن قطعات اپتوالکترونیکی و فناوری نانو روز افزون شده است. لایه های نازک از جمله ساختارهایی می باشند که با بروز نانو فناوری بیشترین تغییر و تحول را به خود اختصاص داده اند. در این پایان نامه لایه های نازک اکسید روی با ضخامت متوسط ۲۰۰ nm، نانو میله های با قطر ۱۶۰ نانومتر و نانو ذرات با ابعاد ۱۵۰ نانومتر به روش سل - ژل آماده شده اند.

در سنتز لایه های نازک به روش سل-ژل پارامترهایی از قبیل : دما و درجه اسیدی یا بازی pH، غلظت واکنش کننده ها و نوع پایدارساز، زمان و نوع حلال، که به پارامترهای سنتز موسوم هستند از اهمیت ویژه ای برخوردار هستند. در این پایان نامه به منظور بدست آوردن شرایط بهینه سنتز لایه های نازک اکسید روی، اثر پارامترهای شیمیایی (اندازه pH، اثر نوع حلال و اثر نوع پایدار ساز) و پارامترهای فیزیکی (تاثیر دمای خشک سازی، تاثیر دمای باز پخت، تاثیر نوع انباشت و عمر سل و درصد آلاینش) بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های اکسید روی بررسی شده است. در طیف XRD ثبت شده از نمونه های ذاتی ساختار چند بلوری و شش وجهی اکسید روی با قله های مربوط به پراش از صفحات (۰۰۲) و (۱۰۱) و (۱۰۰) بوضوح دیده می شود. همچنین در طیف پراش اشعه ایکس نوعی از نمونه های آلاینده شده با ناخالصی Al سه قله ناشی از پراش از صفحات (۱۰۰) و (۰۰۲) و (۱۰۱) مربوط به تشکیل ساختار شش وجهی اکسید روی مشاهده می شود. با مقایسه شدت قله های پراش مشخص می شود که راستای ترجیحی بلور راستای [۰۰۲] می باشد. طیف تراگسیل، عبور متوسط ۸۰٪ از این نمونه ها را نشان می دهد که با وارد کردن آلاینش کاهش محسوسی پیدا می کند و برای همه ی نمونه ها لبه جذب در محدوده طول موجی ۳۷۰ nm اتفاق می افتد که آلاینش این لبه را به سمت طول موجهای بیشتر جابه جا می کند. با استفاده از داده های طیف تراگسیل گاف نواری اپتیکی، ضریب شکست، تخلخل و ضخامت لایه ها محاسبه شده اند. برای بررسی مورفولوژی سطح نمونه ها تصاویر FESEM آنها ثبت گردیده است. مورفولوژی

سطوح لایه های نازک سنتز شده از یک الگوی نواری Y شکل منظم با قطر متوسط ۵۰۰ نانومتر تبعیت می کند که با تغییر pH این نوارها کوچکتر و سطح یکنواخت تر می شود و همچنین تغییر نوع حلال باعث تغییر قطر و طول شاخه های Y شکل می شود در حالی که تغییر نوع پایدارساز باعث یکنواختی سطح و از بین رفتن الگوی نواری می گردد. همچنین با آرایش نمونه ها قطر نوارها از حدود ۳۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر تغییر می یابد. به منظور بررسی خواص الکتریکی نمونه های آلاییده مقاوت ویژه، تراکم حاملهای بار و رسانندگی آنها بررسی شده است. در تمام طیف های ثبت شده از نانو میله های اکسید روی رشد داده شده بر روی لایه های نازک اکسید روی، قلّه های ناشی از پراش از صفحات (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۱) و (۱۰۲) مربوط به تشکیل ساختار شش گوشه اکسید روی بوضوح دیده می شوند. همچنین تصاویر FESEM نانو میله های سنتز شده، میله هایی با قطر حدود ۲۰۰ نانومتر و طول حدود ۱ میکرون را نشان می دهند که با تغییر نوع زیر لایه مورد استفاده (شیشه ای، Si و Si/SiO₂) قطر میله ها به حدود ۱۵۰ نانومتر کاهش می یابد. بررسی بیشتر قسمت های مختلف سطوح این نمونه ها تشکیل ساختارهای گل مانند زیبایی متشکل از میکرو میله های شش گوشه اکسید روی را نشان می دهد. در ادامه نانو ذرات اکسید روی نیز سنتز شدند. در طیف های ثبت شده همه نمونه ها، براحتی قلّه های نسبتاً باریک و تیز ناشی از پراش از صفحات (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳) و (۱۱۲) دیده می شوند که مربوط به تشکیل ساختار ششگوشه اکسید روی (چند بلوری) است. راستای ترجیحی رشد در این نمونه ها راستای [۱۰۱] می باشد. ابعاد تقریبی ذرات در این نمونه ها با استفاده از تصاویر FESEM حدود ۱۵۰ نانومتر است که با توجه به اندازه متوسط بلورک ها که از طیف پراش اشعه ایکس بدست آمده است، نتیجه می گیریم که این ذرات می تواند از چند بلورک تشکیل شده باشد.

بررسی بهتر خواص نانو ساختارهای رشد داده شده در این پایان نامه نیازمند به زمان و اندازه گیری های بیشتری می باشد. که متأسفانه در مدت انجام این پایان نامه مقدور نگردید.

کلید واژه: نانو میله اکسید روی ، نانوذرات اکسید روی، لایه های نازک رسانای شفاف، سل-ژل

مقاله های استخراج شده از این پایان نامه

- [۱] زهرا عامری، مرتضی ایزدی فرد، بهرام بهرامیان، مطالعه اثر pH بر کیفیت ساختاری و خواص اپتیکی نانو لایه های اکسید روی، کنفرانس فیزیک ایران شهریور ۱۳۸۹، ص ۲۵۳۴-۲۵۳۸.
- [۲] زهرا عامری، مرتضی ایزدی فرد، بهرام بهرامیان، تاثیر نوع پایدار ساز بر خواص ساختاری و اپتیکی نانو لایه های اکسید روی سنتز شده به روش سل-ژل، هفدهمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران بهمن ماه ۱۳۸۹، ص ۹۴۹-۹۵۲.

[3]Amery,Zahra; Izadifard,Morteza; Bahramian,Bahram, *EFFECT OF DIFFERENT KIND OF SOLVENTS ON STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF ZnO NANO FILMS PREPARED BY SOL-GEL METHOD*, International congress on Nanoscience and Nanotechnology, 9-11 November 2010.

- [۴] زهرا عامری، مرتضی ایزدی فرد، بهرام بهرامیان، سنتز و مشخصه یابی نانو میله های اکسید روی، اولین کنفرانس علوم و فناوری نانو، بهمن ماه ۱۳۸۹، ص ۱۰۱۷-۱۰۲۰.

مقالات ارسال شده :

- [۱] زهرا عامری، مرتضی ایزدی فرد، بهرام بهرامیان، مطالعه اثر زیر لایه روی خواص ساختاری نانو میله های اکسید روی، کنفرانس فیزیک ایران ۱۳۹۰.
- [۲] زهرا عامری، مرتضی ایزدی فرد، بهرام بهرامیان، مطالعه اثر دمای خشک سازی بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک اکسید روی، کنفرانس فیزیک ایران ۱۳۹۰.

فهرست مطالب

شماره صفحه

لیست تصاویر..... ر

لیست جداول..... ظ

۱ فصل اول : کلیات

۱-۱- مقدمه ۲

۲-۱- مروری بر فیزیک مواد نیمرسانا..... ۳

۳-۱- لایه های نازک از اکسید های رسانای شفاف ۷

۴-۱- روش رشد لایه های نازک ۸

۱-۴-۱- انباشت بخار فیزیکی (PVD)..... ۹

۲-۴-۱- انباشت بخار شیمیایی (CVD)..... ۹

۳-۴-۱- انباشت به روش تجزیه گرمایی افشانه ای..... ۹

۴-۴-۱- انباشت به روش سل- ژل..... ۱۰

۱-۴-۴-۱- عوامل موثر بر کیفیت لایه های تهیه شده به روش سل-ژل..... ۱۵

۵-۱- خواص ساختاری و اپتیکی اکسید روی..... ۱۶

۱-۵-۱- کاربردهای اکسید روی..... ۱۹

۱-۵-۱- الف- سلولهای خورشیدی..... ۱۹

۱-۵-۱- ب- حسگرهای گازی..... ۱۹

۱-۵-۱- ج- پنجره های اپتیکی..... ۲۰

۲ فصل دوم مراحل آزمایشگاهی سنتز نمونه ها

۱-۲- رشد لایه های نازک اکسید روی..... ۲۲

۱-۱-۲- نوع زیرلایه و تمیز کردن آن..... ۲۲

۲-۱-۲- پیش ماده های مورد استفاده..... ۲۳

- ۲۴ ۳-۱-۲- آماده سازی سل
- ۲۵ ۲-۲- رشد نانو میله های اکسید روی
- ۲۵ ۱-۲-۲- با استفاده از محلول زایلن ، هیدرازین و سولفات سدیم
- ۲۶ ۲-۲-۲- با استفاده از محلول نیترات روی و هگزامین
- ۲۶ ۳-۲- رشد نانو پودر اکسیدروی

۳ فصل سوم: روشهای آنالیز و مشخصه یابی نمونه ها

- ۲۹ ۱-۳- مقدمه
- ۲۹ ۲-۳- طیف پراش اشعه ایکس (XRD)
- ۳۲ ۳-۳- طیف تراگیسل
- ۳۳ ۱-۳-۳- محاسبه ضریب جذب (α) و گاف نواری (E_g)
- ۳۵ ۲-۳-۳- محاسبه ثوابت اپتیکی
- ۳۷ ۳-۳-۳- محاسبه ضخامت با استفاده از طیف تراگیسل
- ۴۰ ۴-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
- ۴۲ ۵-۳- اندازه گیری مقاومت ویژه
- ۴۴ ۱-۵-۳- آزمایش اثر هال
- ۴۵ ۱-۱-۵-۳- تعیین ضریب هال با استفاده از روش وان در پاو

۴ فصل چهارم: نتایج حاصل از مشخصه یابی نمونه های سنتز شده

- ۴۸ ۱-۴- لایه های نازک اکسید روی
- ۴۸ ۱-۱-۴- بررسی اثر pH
- ۶۱ ۲-۱-۴- اثر نوع حلال
- ۶۶ ۳-۱-۴- اثر نوع پایدار ساز
- ۷۳ ۴-۱-۴- عملیات خشک سازی

۷۹	 عملیات بازیخت
۸۴	 ۶-۱-۴- عمرسل و روش انباشت
۸۴	 ۱-۶-۱-۴- مطالعه نمونه های سنتز شده به روش غوطه وری
۸۸	 ۲-۶-۱-۴- انباشت به روش چرخشی
۹۲	 ۳-۶-۱-۴- مقایسه نتایج
۹۶	 ۷-۱-۴- لایه های نازک اکسید روی آلاییده با آلومینیوم (Al)
۱۰۶	 ۲-۴- نانو میله های اکسیدروی
۱۰۶	 ۱-۲-۴- با استفاده از محلول هیدرازین و سولفات سدیم
۱۱۱	 ۲-۲-۴- با استفاده از هگزامین و نیترات روی
۱۱۵	 ۳-۴- نانو ذرات اکسید روی
۱۲۰	 ۴-۴- نتیجه گیری
۱۲۵	 منابع و مآخذ

شکل (۱-۱)- طرح شماتیکی از گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم..... ۴

شکل (۲-۱)- طرح شماتیک از نوارهای رسانش و ظرفیت در نیمرسانای آلاییده..... ۵

شکل (۳-۱)- طرح شماتیکی از ساختار گاف نواری (۱)-گاف نواری نیمرسانای بدون آلایش

(۲)- جابجایی برشتین - ماس (۳)- اثر بس ذره ای [۶]..... ۶

شکل (۴-۱)- انواع مختلف ژل سیلیسی الف) هیدروژل ب) گزروژل ج) آئروژل د) گزروژل با

دانسیته متوسط [۱۱] ۱۲

شکل (۵-۱)- فناوری سل-ژل و محصولات آن [۱۱]..... ۱۳

شکل (۶-۱)-مرحل مختلف روش پوشش دهی چرخشی الف) انباشت ب) شروع چرخش

ج) پایان چرخش د) تبخیر..... ۱۴

شکل (۷-۱)- مراحل لایه نشانی به روش غوطه وری..... ۱۴

شکل (۸-۱)-ساختار سلول واحد اکسید روی [۲۹]..... ۱۷

شکل (۹-۱)- طیف XRD نانو میله های اکسید روی [۳۱]..... ۱۸

شکل (۱۰-۱)-ساختار نواری اکسید روی که توسط فن و همکارانش به روش تئوری محاسبه

شده است [۳۲]..... ۱۹

شکل (۱-۳)- طیف پراش اشعه ایکس در ماده..... ۳۰

شکل (۲-۳) - دستگاه طیف سنج دوباریکه ای UV-Vis مدل UV-۱۸۰۰ شرکت Shimadzu ۳۳

شکل (۳-۳) - طیف تراگسیل نوعی لایه های نازک اکسید روی که در دماهای مختلف بازپخت

شده اند [۵۲] ۳۳

شکل (۴-۳) - طرح شماتیک عبور یک موج الکترومغناطیس از یک ماده ۳۴

شکل (۵-۳) - طرحی شماتیک از طیف عبوری نمونه مورد نظر ۳۸

شکل (۶-۳) - الف) طرحی شماتیک از نحوه اسکن سطوح در میکروسکوپ الکترونی

ب) میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) مدل Hitachi.S - 4160 ۴۱

شکل (۷-۳) - دستگاه چهار پایانه ای شرکت Jundel مدل AM3-AR ۴۳

شکل (۸-۳) - طرح شماتیکی از اثر هال ۴۴

شکل (۹-۳) - طرح شماتیکی از روش وان در پائو در اندازه گیری ولتاژ هال ۴۵

شکل (۱۰-۳) - تصویری از مجموعه دستگاه اندازه گیری ضریب هال نمونه های مطالعه شده ۴۶

شکل (۱-۴) - تغییرات pH سل مورد استفاده برای سنتز لایه ها بر حسب نسبت r ۵۰

شکل (۲-۴) - طیف XRD نمونه های بدون بازپخت با نسبت های الف) $r = 0.2$ و ب) $r = 0.6$

و ج) $r = 0.8$ ۵۱

شکل (۳-۴) - نمودار پراش XRD نمونه های بازپخت شده با نسبت $r = 0.2$ و $r = 0.6$ و $r = 0.8$ ۵۲

شکل (۴-۴) - تصویر FESEM لایه ها در نسبت های الف) 0.2 - ب) 0.6 - ج) 0.8 ۵۴

شکل (۵-۴) - طرح شماتیک واکنش های رقابتی در تشکیل ذرات اکسید روی [۶۸] ۵۵

- شکل (۶-۴) - طیف تراگسیل نمونه های مطالعه شده با نسبت های متفاوت r : الف) قبل از عملیات باز پخت ب) بعد از عملیات باز پخت..... ۵۷
- شکل (۷-۴) - الف) نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی برای نمونه های با نسبت های r متفاوت ب) تغییرات گاف نواری بر حسب نسبت های متفاوت r ۵۸
- شکل (۸-۴) - نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج با نسبت های متفاوت r برای دو مقدار $0/2$ و $0/6$ و مقایسه تغییرات با داده های حاصله از پوما..... ۵۹
- شکل (۹-۴) - تغییرات ثوابت دی الکتریک با طول موج برای دو نسبت $r=0/6$ و $0/2$ ۶۰
- شکل (۱۰-۴) - طیف پراش XRD لایه های اکسید روی سنتز شده..... ۶۲
- شکل (۱۱-۴) - تصاویر FESEM لایه های اکسید روی سنتز شده با: الف) حلال ایزوپروپیل ب) حلال متانول ج) حلال اتانول..... ۶۴
- شکل (۱۲-۴) - طیف تراگسیل لایه های ZnO سنتز شده با حلال های متفاوت..... ۶۵
- شکل (۱۳-۴) - نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی..... ۶۶
- شکل (۱۴-۴) - طیف های XRD نمونه های سنتز شده با استفاده از پایدار سازهای مختلف الف) DEA ب) MEA..... ۶۸
- شکل (۱۵-۴) - تصاویر FESEM لایه های نازک اکسید روی الف) DEA ب) MEA..... ۷۰
- شکل (۱۶-۴) - طیف تراگسیل نمونه های آماده شده با پایدار ساز های مختلف..... ۷۱
- شکل (۱۷-۴) - تغییرات گاف نواری با تغییر نوع پایدار ساز..... ۷۲

شکل (۴-۱۸) - منحنی تغییرات ضریب شکست برای نمونه های انباشت شده با پایدار

ساز های مختلف..... ۷۲

شکل (۴-۱۹) - طیف های پراش اشعه X از نمونه ها در دماهای خشک سازی متفاوت

۲۰۰ و ۲۵۰ و ۳۰۰ درجه سانتیگراد..... ۷۴

شکل (۴-۲۰) - طیف تراگیسیل لایه های اکسید روی در دماهای خشک سازی متفاوت ۲۰۰

۲۵۰ و ۳۰۰ درجه سانتیگراد..... ۷۶

شکل (۴-۲۱) - تغییرات گاف نواری لایه های اکسید روی در دماهای خشک سازی متفاوت ۲۰۰

۲۵۰ و ۳۰۰ °C..... ۷۷

شکل (۴-۲۲) - منحنی تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای دماهای خشک سازی

۲۰۰ و ۲۵۰ و ۳۰۰ درجه سانتیگراد..... ۷۸

شکل (۴-۲۳) - تصویر FESEM لایه های نازک اکسید روی در دماهای خشک سازی (الف) ۲۰۰ (ب)

۳۰۰ درجه سانتیگراد..... ۷۸

شکل (۴-۲۴) - طیف پراش اشعه ایکس لایه های اکسید روی بازپخت شده در دماهای ۴۰۰ و ۴۵۰

۵۰۰ درجه سانتیگراد..... ۸۰

شکل (۴-۲۵) - تصاویر FESEM لایه های اکسید روی بازپخت شده در سه دمای ۴۰۰ و ۴۵۰

و ۵۰۰ درجه سانتیگراد و بدون باز پخت..... ۸۱

شکل (۴-۲۶) - تغییرات طیف تراگیسیل لایه های بدون باز پخت و با باز پخت شده در دماهای

۴۰۰ و ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد..... ۸۳

شکل (۴-۲۷)- تغییرات گاف نواری برحسب انرژی فوتون برای نمونه های بدون بازپخت و باز پخت

شده در دماهای ۴۰۰ و ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد..... ۸۳

شکل (۴-۲۸) - طیف پراش XRD لایه های سنتز شده A و B..... ۸۵

شکل (۴-۲۹)- تغییرات طیف تراگیسل برای لایه های سنتز شده در دو زمان ۲۴ و ۴۸ ساعت بعد از

محلول سازی..... ۸۷

شکل (۴-۳۰) - تغییرات گاف نواری برای لایه های سنتز شده در دو زمان ۲۴ و ۴۸ ساعت بعد از

محلول سازی..... ۸۷

شکل (۴-۳۱) - طیف های XRD لایه های سنتز شده با عمر سل ۲۴ و ۴۸ ساعت..... ۸۸

شکل (۴-۳۲)- نمودار ضرایب بافت نمونه های سنتز شده..... ۸۹

شکل (۴-۳۳)- تصاویر FESEM لایه های اکسید روی سنتز شده با عمر سل الف (۲۴ ساعت و ب)

۴۸ ساعت..... ۹۰

شکل (۴-۳۴)- تغییرات طیف تراگیسل برای لایه های سنتز شده..... ۹۱

شکل (۴-۳۵) - تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی فوتون فرودی برای نمونه های سنتز شده..... ۹۲

شکل (۴-۳۶)- طیف نوعی پراش اشعه ایکس از نمونه های سنتز شده با: الف) روش غوطه وری و

ب) روش چرخشی..... ۹۳

شکل (۴-۳۷)- طیف تراگیسل نمونه های سنتز شده به روش غوطه وری و چرخشی..... ۹۵

شکل (۴-۳۸)- تغییرات گاف نواری نمونه های سنتز شده به روش غوطه وری و چرخشی ۹۵

شکل (۴-۳۹)- تصاویر FESEM ثبت شده برای نمونه های سنتز شده به روش غوطه وری

و چرخشی ۹۶

شکل (۴-۴۰)- طیف پراش اشعه ایکس نمونه های آلاییده شده با درصد اتمی متفاوت Al ۹۸

شکل (۴-۴۱)- طیف تراکسیل نمونه های بدون آلاینش و آلاینش Al ۱۰۰

شکل (۴-۴۲) - طیف تراکسیل نمونه آلاییده شده با Al ۲٪ در دماهای بازپخت متفاوت ۱۰۱

شکل (۴-۴۳)- تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ را بر حسب انرژی فوتون فرودی در درصد های آلاینش

متفاوت Al ۱۰۲

شکل (۴-۴۴) - تصویر FESEM لایه های نازک اکسید روی آلاییده شده با درصد های متفاوت

ناخالصی Al (الف) بدون ناخالصی (ب) ۱٪ اتمی (ج) ۲٪ اتمی (د) ۵٪ اتمی ۱۰۳

شکل (۴-۴۵)- تغییرات مقاومت ویژه و رسانندگی با وارد کردن درصد ناخالصی Al ۱۰۵

شکل (۴-۴۶)- تغییرات مقاومت ویژه و رسانندگی با دمای بازپخت متفاوت در ۲ درصد ناخالصی

Al ۱۰۵

شکل (۴-۴۷)- تغییرات رسانندگی و تراکم حامل با تغییر درصد ناخالصی Al ۱۰۶

شکل (۴-۴۸)- طیف XRD نمونه های سری A_1 و A_2 ۱۰۸

شکل (۴-۴۹) - تصاویر FESEM نمونه های سری A_1 ۱۰۹

شکل (۴-۵۰) - تصاویر FESEM نمونه های سری A_2 ۱۱۰

- شکل (۴-۵۱) - طیف تراگیسیل نمونه های A_1 و A_2 ۱۱۰
- شکل (۴-۵۲) - طیف نوعی پراش اشعه ایکس نمونه ها ۱۱۲
- شکل (۴-۵۳) - تصاویر FESEM نمونه های سنتز شده ۱۱۳
- شکل (۴-۵۴) - تصاویر FESEM نمونه های سنتز شده با بزرگنمایی بیشتر ۱۱۳
- شکل (۴-۵۵) - تصاویر نوعی FESEM نمونه های سنتز شده ۱۱۵
- شکل (۴-۵۶) - طیف نوعی پراش اشعه ایکس نانو ذرات اکسید روی ۱۱۶
- شکل (۴-۵۷) - طیف نوعی پراش اشعه ایکس نانو ذرات اکسید روی الف) گزارش گروه جی. لی
- [۲۸] ب) نمونه های سنتز شده در این پایان نامه ۱۱۷
- شکل (۴-۵۸) - تصاویر FESEM نمونه های سنتز شده ۱۱۹

لیست جداول

شماره صفحه

جدول (۱-۱) - ویژگیهای ساختاری و الکتریکی تعدادی از اکسیدهای رسانای شفاف [۱۰].....	۸
جدول (۱-۲) - برخی از ویژگی های پیش ماده و حلالهای مورد استفاده در سنتز لایه های نازک اکسید روی [۳۸].....	۲۳
جدول (۲-۲) - ویژگی برخی از پیش ماده ها و حلالهای مورد استفاده در سنتز نانو میله ها و نانو ذرات اکسید روی [۳۸].....	۲۴
جدول (۱-۳) - مقادیر ضرایب n در رابطه تاوک و نوع گذار نواری وابسته به آن [۵۵].....	۳۵
جدول (۱-۴) - ثوابت شبکه لایه های نازک اکسید روی با نسبت $I=0/2$ و $I=0/6$ و $I=0/8$	۵۳
جدول (۲-۴) - مقادیر TC و I/I_0 برای نمونه های سنتز شده.....	۵۳
جدول (۳-۴) - ثوابت اپتیکی لایه های نازک اکسید روی.....	۶۱
جدول (۴-۴) - مقدار عددی محاسبه شده ی پارامترهای ساختاری لایه های نازک اکسید روی سنتز شده با حلالهای متفاوت.....	۶۶
جدول (۵-۴) - مقادیر کرنش، پارامتر شبکه و اندازه بلورک ها برای نمونه های مطالعه شده.....	۶۹
جدول (۶-۴) - مقادیر TC و I/I_0 برای نمونه های سنتز شده با دو نوع پایدار ساز DEA و MEA.....	۶۹
جدول (۷-۴) - تغییرات ثابت شبکه و اندازه ذرات لایه های اکسیدروی.....	۷۵
جدول (۸-۴) - مقادیر TC محاسبه شده برای لایه های سنتز شده A و B.....	۸۶
جدول (۹-۴) - تغییرات ثابت شبکه و اندازه ذرات لایه های اکسیدروی.....	۸۶
جدول (۱۰-۴) - نسبت (I/I_0) و ضریب TC برای نمونه های سنتز شده به روش چرخشی.....	۸۹
جدول (۱۱-۴) - ثابت شبکه C و اندازه ذرات لایه های اکسیدروی سنتز شده به روش چرخشی.....	۹۰
جدول (۱۲-۴) - ضریب TC و نسبت I/I_0 برای نمونه های سنتز شده به روش غوطه وری و چرخشی.....	۹۳

- جدول (۴-۱۳) - ابعاد بلورک ها و پارامترهای شبکه لایه های نازک اکسید روی سنتز شده با دو روش چرخشی و غوطه وری ۹۴
- جدول (۴-۱۴) - ضرایب TC و نسبت های I/I_0 برای نمونه های بدون آلاینش و آلاینش شده با عنصر Al ۹۸
- جدول (۴-۱۵) - مقادیر گاف نواری و اندازه دانه و پارامترهای شبکه در لایه های آلاینده شده با ناخالصی Al ۹۹
- جدول (۴-۱۶) - تغییرات گاف نواری در نمونه های آلاینده و بدون آلاینش ۱۰۲
- جدول (۴-۱۷) - ابعاد متوسط نانو ذرات اکسید روی با استفاده از رابطه شرر ۱۱۷

فصل اول:

کلیات

۱-۱) مقدمه

با پیشرفت فناوری در طی سالهای اخیر، توجه به سمت مینیاتوری کردن قطعات اپتوالکترونیکی و فناوری نانو روز افزون شده است. مقیاس ۰/۱ تا ۱۰۰ نانومتر عرصه فناوری نانو را تعریف می کند. زمانی که ابعاد مواد در این حدود قرار گیرد، به دلیل بزرگتر شدن نسبت سطح به حجم آنها می توانند خواص جدیدی از خود نشان دهند [۱].

مبداء تاریخی فناوری نانو به ۲۹ دسامبر ۱۹۵۹ بر می گردد هنگامی که ریچارد فاینمن^۱، فیزیکدان مشهور آمریکایی در گردهمایی سالانه انجمن فیزیک آمریکا در موسسه فناوری کالیفرنیا با سخنرانی خود تحت عنوان " آن پایین فضای بسیاری است "^۲ موضوع را طرح نمود. وی در آن سخنرانی این نکته را مطرح ساخت که اصول علم فیزیک چیزی جز امکان ساختن اتم به اتم اشیاء نیست. زمانی که فاینمن در مورد **نانو فناوری**^۳ صحبت می کرد هنوز کلمه آن ابداع نشده بود، تا اینکه در سال ۱۹۷۴ این واژه توسط یک دانشمند ژاپنی به نام **نوریو تانیگوچی**^۴ به کار رفت [۲]. فناوری نانو به معنای قابلیت ساخت ابزارهای کوچکتر، ارزاتر، سبکتر و مقاومتر با کارائی بیشتر، با استفاده از مواد خام کمتر و مصرف حداقل انرژی می باشد.

فناوری نانو در حال دگرگون نمودن جهان است. صدها شرکت، امروزه در زمینه فناوری نانو فعالیت می کنند. در سال ۲۰۰۳ بیش از سه میلیارد دلار در دنیا هزینه تحقیق و توسعه در زمینه نانو شده است [۱]. پیش بینی میشود رشد صادرات نانو مواد از ۱۲۵ میلیون دلار در انتهای قرن بیستم تا ۳۵ میلیارد دلار در انتهای قرن بیست و یکم افزایش یابد [۱]. با توجه به تاثیر فرارشته ای فناوری نانو در عرصه های مختلف علمی و صنعتی و کاربردهای بسیار آن در حوزه های مختلف الکترونیک

^۱ Feynman

^۲ "There is Plenty of Room at the Bottom " , <http://www.zyvex.com/feynman.html>

^۳ Nanotechnology

^۴ Norio Taniguchi

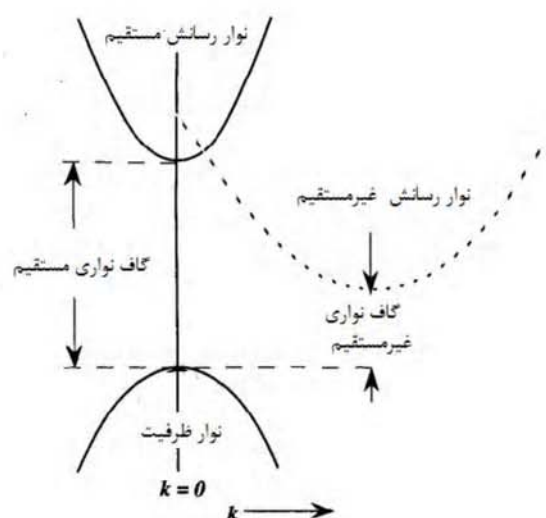
وکامپیوتر، ارتباطات، پزشکی و دارو می توان ادعا نمود که این فناوری باعث همگرایی رشته های مختلف علمی شده و شروع فعالیت در آن می تواند باعث جهش در زمینه های مختلف شود.

۱-۲) مروری بر فیزیک مواد نیمرسانا

مواد جامد در سه دسته : نارسانا (عایق)، نیمرسانا (نیمه هادی) و رسانا (هادی) دسته بندی می شوند. نارساناها مانند شیشه دارای رسانندگی خیلی پایین در حدود 10^{-18} تا 10^{-8} (S/cm)، $S=$ (زیمنس) می باشند و رساناهایی مانند آلومینیوم دارای رسانندگی بالا بطور نمونه از 10^6 تا (S/cm) 10^4 هستند [۳]. نیمرساناها دارای رسانندگی بین رسانندگی نارساناها و رساناها هستند. رسانندگی یک نیمرسانا بطور کلی نسبت به دما، روشنایی، میدان مغناطیسی و مقدار دقیق اتمهای ناخالصی حساسیت دارد. این حساسیت در رسانندگی، نیمرساناها را به یکی از مهمترین مواد برای کاربردهای الکترونیکی تبدیل می کند [۳].

الکترونها داخل بلور در نوارهای انرژی مرتب می شوند (نوار ظرفیت و رسانش)، ناحیه هایی از انرژی که برای آنها هیچ اربیتال الکترونی موج گونه وجود ندارد این نوارها را از هم جدا می کند که به چنین نواحی ممنوعی گاف نواری یا گاف انرژی می گویند [۴]. در مواد رسانا نوار رسانش نیمه پر است و در بعضی مواقع نوار ظرفیت و نوار رسانش همپوشانی دارند اما در مواد عایق و نیمرسانا نوار ظرفیت پر و نوار رسانش خالی است لکن در مواد نیمه رسانا گاف نواری کوچک است و با بالا بردن دما و یا با آرایش نمونه می توان شرایط گذار الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش را فراهم نمود. در شکل (۱-۱) طرح شماتیکی از نوار رسانش و نوار ظرفیت و گاف نواری در یک نیمرسانا نشان داده شده است. اگر مینیمم نوار رسانش با ماکزیمم نوار ظرفیت در یک بردار موج رخ دهد این نیمرسانا یک نیمرسانای مستقیم نامیده می شود مثل GaAs و InP. در برخی دیگر از نیمرساناها ماکزیمم نوار ظرفیت و مینیمم نوار رسانش در یک بردار موج رخ نمی دهد به این نیمرساناها نیمرسانای غیرمستقیم می گویند (مثل Si و AlAs) که این پدیده تاثیر بسزایی در برانگیختگی الکترون و حفره

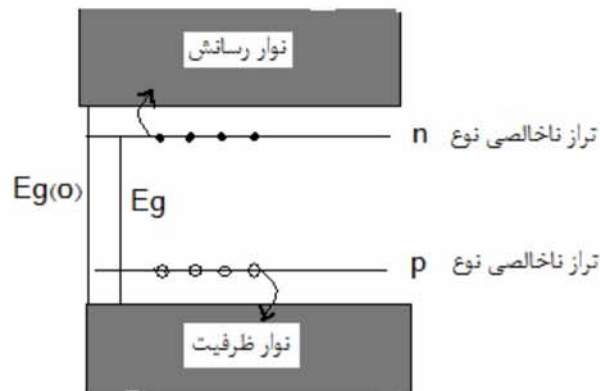
(حامله‌های بار) در نیمرساناها خواهد داشت [۵]. در برانگیختگی حاملها با استفاده از تابش الکترومغناطیس کوچک بودن گاف انرژی تنها پارامتر موثر نیست بلکه شرط پایستگی بردار موج نیز باید برقرار باشد. در یک نیمرسانای مستقیم حامله‌های بار تنها با جذب یک فوتون برانگیخته می‌شوند لیکن در نیمرسانای غیر مستقیم برانگیختگی حامل بار مستلزم تغییر بردار موج، علاوه بر جذب فوتون است، که با برهمکنش فونونی این اتفاق رخ می‌دهد [۶].



شکل (۱-۱) - طرح شماتیکی از گاف نوری مستقیم و غیر مستقیم [۵].

همچنین یکی از مهمترین مباحث در فیزیک نیمرساناها آرایش نیمرسانا می‌باشد. وجود مقدار کم و کنترل شده ناخالصی‌های معین (آرایش) در یک نیمرسانا بر خواص الکتریکی تاثیر بسزایی خواهد داشت. به طور نمونه اگر یک نیمرسانا با عنصری که در لایه ظرفیت آن الکترونهای بیشتری نسبت به عناصر ماده اصلی وجود دارد آرایش شود، حامله‌های بار الکترونها هستند در نتیجه یک نیمرسانای نوع n نامیده می‌شود و ترازهای ناخالصی در این ماده زیر ته نوار رسانش قرار می‌گیرد. اگر نیمرسانا با عنصری که در لایه ظرفیت آن الکترونهای کمتری نسبت به عناصر ماده اصلی وجود دارد آرایش شود، حامله‌های بار حفره‌ها هستند در نتیجه یک نیمرسانای نوع p نامیده می‌شود و ترازهای ناخالصی در این ماده بالا نوار ظرفیت قرار می‌گیرد. به طور کلی در نیمرسانایی که از هر دو نوع آرایش وجود

داشته باشد نوع نیمرسانا به وسیله نوع حاملهای بار غالب (الکترون یا حفره) تعیین می شود [۶]
 (شکل ۲-۱). در شکل (۲-۱) E_g و E_{g0} به ترتیب گاف نواری اپتیکی نیمرسانای بدون آرایش و آلییده می باشد.



شکل (۲-۱) طرح شماتیک از نوارهای رسانش و ظرفیت در نیمرسانای آلییده.

غالباً آرایش نیمرساناها باعث تغییر خواص الکتریکی و اپتیکی آنها نسبت به نمونه آرایش نشده می شود. یکی از این پارامترها گاف نواری اپتیکی نیمرسانا است که معمولاً با جابجایی برشتین-ماس^۱ [۷] و یا اثر بس ذره ای^۲ [۸] همراه است (شکل ۳-۱).

با افزوده شدن الکترون آزاد به ساختار مواد نیمرسانا، لبه رسانش توسط این الکترونها اشغال می شود. بنابراین الکترونهایی که از نوار ظرفیت به نوار رسانش برانگیخته می شوند، انرژی بیشتری نیاز دارند که این به معنی افزایش گاف نواری ماده است. این تغییر در بزرگی گاف نواری به جابه جایی برشتین-ماس معروف است که توسط رابطه ی (۱-۱) با تراکم الکترونی ماده رابطه دارد [۷]:

$$E_g - E_{g0} = \frac{h}{4\pi m_{ic}} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (۱-۱)$$

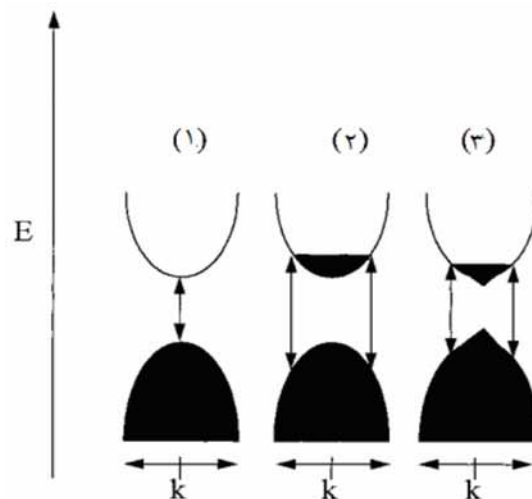
^۱ Moss-Burstein shift

^۲ Many-body effects

که در این رابطه E_g و E_{g0} به ترتیب گاف نواری ماده در غیاب الکترونهاى آزاد و بعد از اضافه شدن الکترونهاى آزاد مى باشد و h ثابت پلانک است. در این رابطه m_{vc} از رابطه (۲-۱) بدست مى آید:

$$\frac{1}{m_{vc}} = \frac{1}{m_v} + \frac{1}{m_c} \quad (2-1)$$

که در این رابطه m_v و m_c به ترتیب جرم موثر الکترون در نوار ظرفیت و رسانش مى باشد [۷]. از آنجا که بزرگى گاف نواری به تراکم حاملهاى آزاد بستگى دارد، مى توان لبه جذب را با تغییر تراکم حاملها (مثلاً اضافه کردن ناخالصى) جابجا نمود.



شکل (۳-۱) - طرح شماتیکی از ساختار گاف نواری (۱) - گاف نواری نیمرسانای بدون آلايش (۲) - جابجایی برشتین - ماس (۳) - اثر بس ذره ای [۸].

در پدیده بس ذره ای که در اثر افزایش ناخالصی در یک ماده اتفاق مى افتد، ترازهاى ناخالصی به صورت یک نوار در نزدیکی لبه رسانش (نیمرسانای نوع n) و یا لبه ظرفیت (نیمرسانای نوع p) نشان داده مى شوند که وجود این نوارها باعث کاهش گاف نواری نمونه مورد نظر مى شود (شکل ۳-۱).

۱-۳) لایه های نازک^۱ از اکسیدهای رسانای شفاف(TCO)^۲

لایه های نازک از جمله ساختارهایی می باشند که با بروز نانو فناوری بیشترین تغییر و تحول را به خود اختصاص داده اند. از اوایل سال ۱۹۶۰ به بعد، مطالعه و پژوهش در زمینه های فیزیک سطح، فصل مشترک و سطوح جامد که خود منجر به پیشرفت های بسیار در زمینه نانو فناوری شده، شکوفایی بسیاری یافته است[۹].

لایه های نازک از اکسید های رسانای شفاف امروزه کاربردهای فراوانی در صنایع مختلف از جمله در میکروالکترونیک، اپتوالکترونیک و هوا فضا پیدا کرده اند[۱۰] و از آنها در ساخت بسیاری از قطعات الکترونیکی و اپتوالکترونیکی نظیر حسگرهای گازی، سلولهای خورشیدی و صفحات نمایشگر استفاده می شود. اکسیدهای رسانای شفاف ترکیبات ویژه ای هستند که از نظر فیزیکی دارای خواص منحصر به فردی میباشند، که از جمله آنها می توان به شفافیت اپتیکی زیاد در ناحیه مرئی (حدود ۷۵ تا ۹۰ درصد) و رسانندگی الکتریکی بالا (حدود $10^{-2} \Omega \text{cm}$) اشاره نمود[۱۱]. بنابراین این مواد می توانند دارای شفافیت اپتیکی دی الکتریکها باشند در حالی که رسانندگی الکتریکی نیز از خود نشان می دهند. در جدول (۱-۱) مشخصات الکتریکی و ساختاری چند نمونه از این مواد آمده است[۱۲].

همانطور که مقادیر نوعی گزارش شده در این جدول نشان می دهد این مواد دارای گاف نواری بزرگی هستند و مقاومت ویژه آنها در محدوده مواد رسانا است.

^۱ Thin films

^۲ Transparent Conducting Oxid(TCO)

جدول (۱-۱) - ویژگیهای ساختاری و الکتریکی تعدادی از اکسیدهای رسانای شفاف [۱۲].

ماده	مقاومت ویژه $\Omega.cm$	گاف نواری (eV)	نوع ساختار
ZnO	$\approx 10^{-4}$	۳/۲۷-۳/۳	Hexagonal wurtzite
In ₂ O ₃	$10^{-4}-10^{-2}$	۳/۷-۴/۴	Rutile
Cd ₂ SnO ₄	$10^{-3}-10^{-2}$	۲/۳-۲/۷	Sr ₂ PbO ₄

۴-۱) روشهای رشد لایه های نازک

سه روش معمول در تهیه لایه های نازک عبارتند از: انباشت بخار شیمیایی یا فیزیکی، شیمی محلول ها و فرسایش های مکانیکی. در دو روش فاز بخار و فاز محلول، روند تهیه مواد از چینش اتم ها یا مولکولها آغاز شده است و به پدیدار شدن نانو ساختارها می انجامد. در واقع این همان تکنیکی است که بعنوان معماری از پایین به بالا نامیده می شود. در روش آسیاب مکانیکی، مواد با دانه های درشت شکسته شده و یا واکنش می دهند تا ساختار نانو تهیه شود. به این تکنیک اصطلاحاً رشد از پایین به بالا گفته می شود. از روش فاز بخار و فاز محلول در تهیه پودرها و لایه ها استفاده می شود. لکن از روش خردایش مکانیکی فقط در تهیه پودر ها می توان بهره جست [۱۳].

بعضی از تکنیک های ساخت با روش رشد از پایین به بالا، پیچیده و پر هزینه می باشند. در میان این تکنیک ها روشهایی وجود دارند که نسبتاً ارزان بوده و با کیفیت ساختاری ماده سنتز شده با روشهای پر هزینه قابل رقابت است، به عنوان مثال می توان به روش سل-ژل و روش تجزیه گرمایی افشانه ای اشاره نمود. در این پژوهش نمونه های مورد نظر با استفاده از روش سل-ژل سنتز شده اند.

۱-۴-۱) انباشت بخار فیزیکی (PVD)^۱

در روش انباشت بخار فیزیکی، پوششهای مورد نظر روی سطوح جامد از طریق چگالش عنصرها و ترکیب ها از فاز گازی ایجاد می شوند. تبخیر در خلاء، عمومی ترین روش تهیه لایه های بسیار خالص و تحت شرایط نسبتاً کنترل شده است. این روش عموماً بر اساس اثرهای کاملاً فیزیکی پایه ریزی می شود، اما دربرخی موارد با واکنش های شیمیایی همراه می باشد. در این روش با گرم کردن ماده هدف^۲ (جامد یا مایع) اتمها یا مولکولها از سطح آن آزاد می شوند و به سطح زیر لایه^۳ رسیده و در شرایط مناسب جوانه زنی آغاز شده و انباشت صورت می پذیرد [۹].

۱-۴-۲) انباشت بخار شیمیایی (CVD)^۴

با این روش که به روش رشد با استفاده از کوره الکتریکی نیز معروف است، می توان انواع نانو ساختارها از قبیل نانو لوله ها، لایه های فوق نازک نانو متری، نقطه های کوانتومی، نانو سیمها و نانو ذرات را در مقیاس آزمایشگاهی و نیمه صنعتی سنتز کرد. در این روش با ایجاد حرارت موضعی (در شرایط خلاء یا محیط با فشار بالا) در درون لوله ای از جنس آلومینا (Al_2O_3) یا کوارتز (SiO_2) طبق برنامه ای تعریف شده به کنترلر با ایجاد شرایط مناسب رشد می توان نانو ساختار مورد نظر را سنتز نمود. در نهایت ذرات بخار به محل زیر لایه منتقل شده و ته نشین می شوند [۱۴]. این روش جزء روشهای پر هزینه در زمینه رشد نانوساختارها، به شمار می رود.

۱-۴-۳) انباشت به روش تجزیه گرمایی افشانه ای^۵

در میان روشهای رشد، روش تجزیه گرمایی افشانه ای که یک روش شیمیایی و فیزیکی است با توجه

^۱ Physical Vapor deposition

^۲ Source substance

^۳ Substrate

^۴ Chemical Vapor deposition

^۵ Spray pyrolysis

به ویژگی هایی که دارد، مورد توجه می باشد. از جمله این ویژگی ها می توان به، کنترل لایه نشانی توسط تغییر پارامتر های فیزیکی مانند ارتفاع نازل، سرعت شارش محلول و دمای زیر لایه اشاره کرد. از نمونه های تهیه شده توسط این روش می توان در سلولهای خورشیدی، موجبرهای اپتیکی، فتوالکتریک های ماورای بنفش و سنسورهای گازی و... استفاده نمود. هم اکنون این دستگاه در داخل کشور تولید می شود و به وسیله آن می توان بر روی سطوح مختلف فلزی و غیر فلزی لایه نشانی را انجام داد [۱۵].

۱-۴-۴) انباشت به روش سل-ژل^۱

هدف روش سل-ژل انجام فرایندهای شیمیایی در دمای پایین برای تولید اشیاء، لایه ها، فیبرها، ذرات یا کامپوزیت هایی با شکل و سطح مناسب می باشد که می توانند بعد از یک مرحله فرایند تکمیلی به صورت تجاری مصرف شوند. کلمه سل به پخش ذرات کلوئیدی و یا پلیمری در درون مایعات اطلاق می شود. ذرات کلوئیدی در محلول کلوئیدی در شرایط معین به یکدیگر می چسبند و ذرات بزرگتر را تشکیل داده و ته نشین میشوند. گاهی ذرات کلوئیدی به یکدیگر می چسبند ولی رسوب حاصل نمی گردد، بلکه فرآورده کلوئیدی به توده ای نیمه جامد تبدیل می شود. که این پدیده را ژله ای شدن می نامند. از همین خاصیت برای تهیه ژل در فرآیندهایی نظیر سل-ژل، استفاده می کنند. در اینجا لازم است که درباره بعضی از اصطلاحات کلیدی و رایج در فرایند توضیح داده شود.

- **هیدروژل^۲:** ژلها را عموماً در محیط آبی تهیه می کنند، اصطلاح هیدروژل به ژلی اطلاق می شود که حفره های آن توسط آب پر شده اند البته گاهی اوقات به آن اکواژل^۳ نیز گفته می شود.
- **الکوجل^۴:** ژلی که حفرات آن توسط الکل پر شده باشد. ژلهائی که از خشک کردن الکوجل بدست

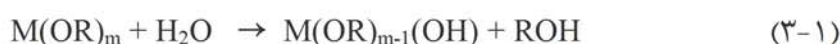
^۱ Sol-Gel
^۲ Hydrogel
^۳ Equagel
^۴ Alkogel

می‌آیند دارای حفرات بیشتر و ساختار ژلی آبی تقریباً حفظ می‌شود و شکستگی کمتری در ساختار در هنگام خشک کردن اتفاق می‌افتد.

- **گزرورژل^۱**: به ژلی گفته می‌شود که تمام مایع داخل حفرات ژل خارج شده باشد به گونه‌ای که ساختار کمی متراکم‌تر و فشرده‌تر شده باشد. و چروکیدگی نسبت به وضعیت هیدروژل در آن مشهود است. در ضمن سطح ویژه آن کاهش یافته است.

- **آئروژل^۲**: در واقع نوعی ژل خشک است. بدین ترتیب که محلول داخل ژل خارج شده است به گونه‌ای که هیچ فشردگی یا تغییری در ساختار ژل ایجاد نشده است. این نوع ژل عموماً بدین صورت تهیه می‌شود که ژل را تا دمای بحرانی حلال حرارت می‌دهند بنابراین هیچ تعادلی بین مایع و بخار وجود ندارد و ژل با سطح ویژه بالا با حفظ ساختار در حالت هیدروژل بدست می‌آید. شکل (۱-۴) بیانگر حالات مختلف ژل است [۱۳].

بیش از ۵۰ سال است که استفاده از شیمی محلولها در سنتز مواد به کار می‌رود و در دهه اخیر این روش، بیش از پیش مورد توجه پژوهشگران و محققان قرار گرفته است [۱۶-۱۷]. در این فرایند ساختار مورد نظر طی انجام دو واکنش هیدرولیز^۳ و چگالش^۴ حاصل می‌شود. در واکنش هیدرولیز پیش ماده، به گونه‌های معدنی که محلول در الکل می‌باشند، تبدیل می‌شود:



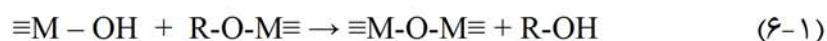
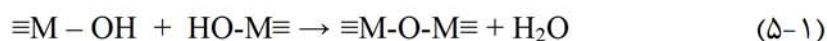
^۱ Xerogel

^۲ Aerogel

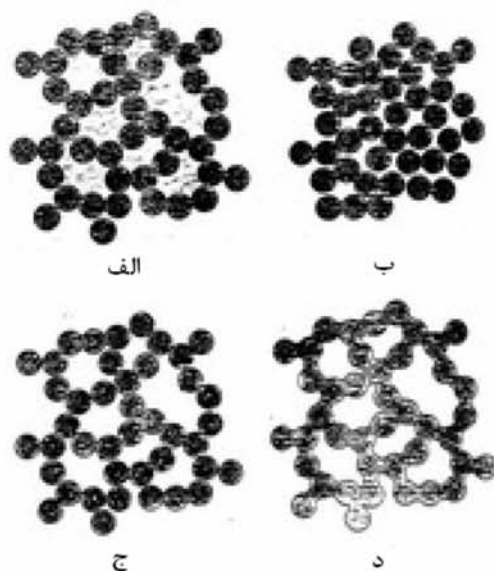
^۳ Hydrolysis

^۴ Concentration

در واکنش چگالش گونه‌های فعال شده باهم واکنش می‌دهند و یک شبکه پلیمری معدنی شامل پیوندهای M-O-M (با یک نوع الکوکسید) یا M-O-M (با چند نوع الکوکسید) در محلول شروع به تشکیل می‌کند:

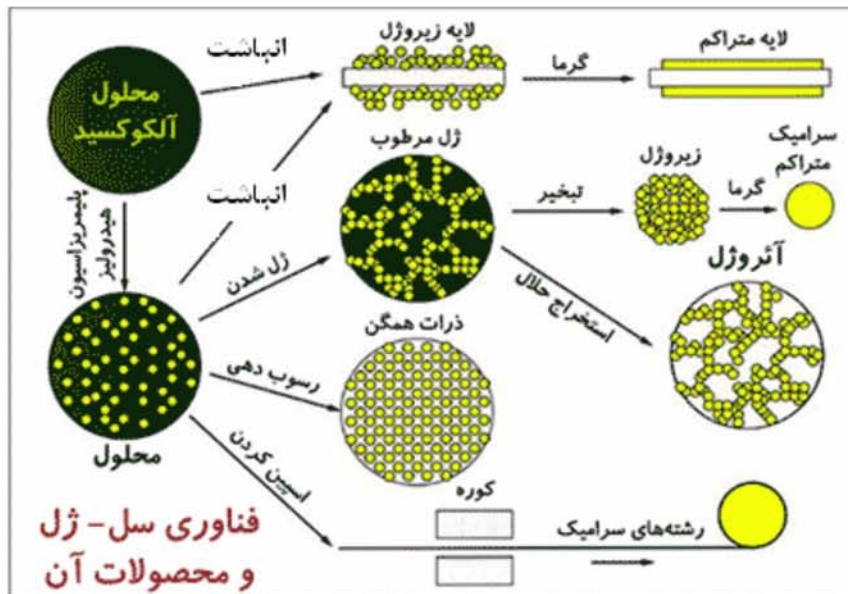


که در این واکنش M می‌تواند Si، Al، Ti، Zn، Sn، Pb، Ta و Cu و Ni و Co و غیره باشد و R یک گروه آلکیل مانند متیل، اتیل، ایزوپروپیل، بوتیل و ... باشد [۱۸].



شکل (۴-۱) - انواع مختلف ژل سیلیسی (الف) هیدروژل (ب) گزروژل (ج) آئروژل (د) گزروژل با دانسیته متوسط [۱۳].

شکل (۵-۱) محصولات این روش را به صورت طرحوار نشان می‌دهد.



شکل (۱-۵) - فناوری سل-ژل و محصولات آن [۱۳].

برای تهیه لایه های مورد نظر می توان از دو روش متداول استفاده کرد که عبارتند از :

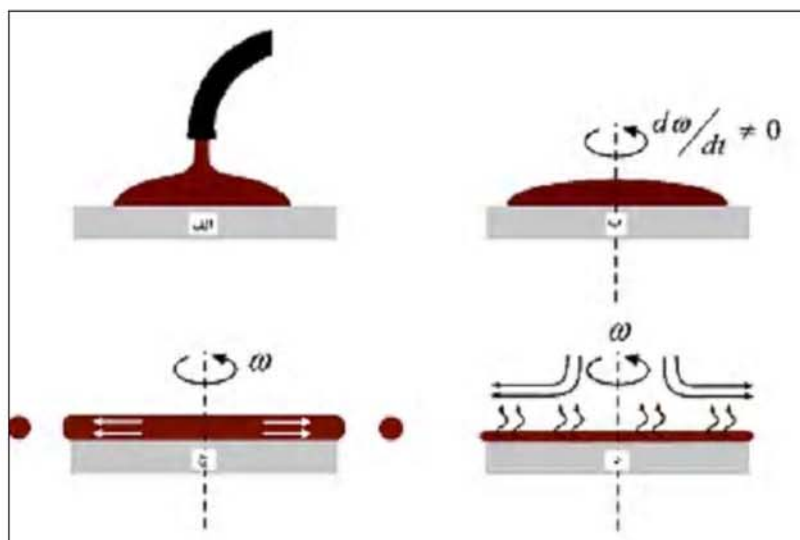
انباشت به روش چرخشی^۱ و انباشت به روش غوطه وری^۲.

الف) روش لایه نشانی چرخشی

این روش از چهار مرحله تشکیل شده است که در شکل (۱-۶) نشان داده شده است. در این روش بعد از تهیه یک محلول با درجه خلوص بالا ابتدا آن را توسط یک قطره چکان مناسب به زیر لایه انتقال می دهند و سپس با تنظیم سرعت چرخش، محلول به دلیل نیروی گریز از مرکز بر روی زیر لایه پخش می شود. ضخامت لایه در مرحله پایان چرخش تقریباً یکنواخت است. یکنواختی لایه ناشی از تقابل نیروی گریز از مرکز و نیروی مقاوم گرانشی، که به طور شعاعی به سمت مرکز اعمال می شود، می باشد.

^۱ Spin coating

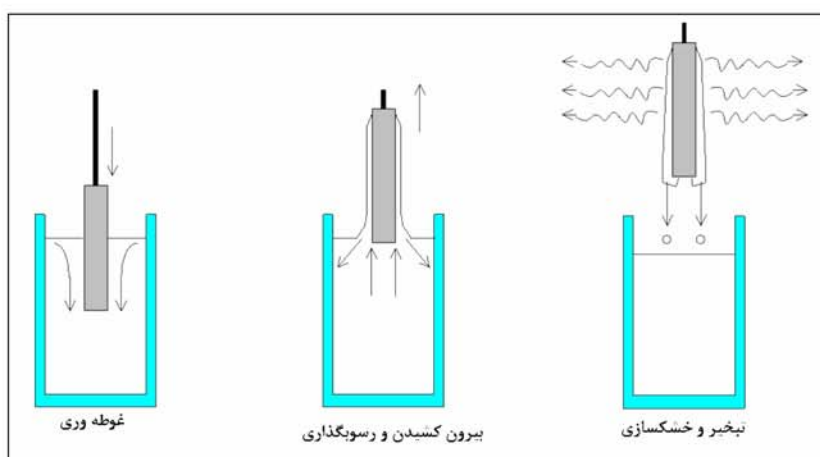
^۲ Dip coating



شکل (۶-۱) -مرحل مختلف روش پوشش دهی چرخشی (الف) انباشت (ب) شروع چرخش (ج) پایان چرخش (د) تبخیر.

ب) روش لایه نشانی غوطه وری

به طور کلی این روش شامل چهار مرحله، غوطه وری، بیرون کشیدن، رسوب گذاری، تبخیر و خشک سازی می باشد. در این حالت زیر لایه مورد نظر با یک سرعت تنظیم شده به درون محلول هدایت و سپس بیرون کشیده می شود. سرعت غوطه وری می تواند بر روی خواص الکتریکی و اپتیکی لایه ها تاثیر گذار باشد [۱۹]. در شکل (۷-۱) به طور شماتیک مراحل لایه نشانی با این روش نشان داده شده است.



شکل (۷-۱) -مراحل لایه نشانی به روش غوطه وری.

۱-۴-۴) عوامل موثر بر کیفیت لایه های تهیه شده به روش سل-ژل

در سنتز شیمیایی پارامتر های مختلفی از قبیل : عملیات حرارتی، درجه اسیدی یا بازی (pH)، غلظت واکنش کننده ها و زمان و نوع زیر لایه، که به پارامترهای سنتز موسوم هستند از اهمیت ویژه ای برخوردار اند. با کنترل بهینه هر یک از این پارامتر ها امکان تولید لایه های با کیفیت مطلوب وجود دارد.

الف) زیر لایه

کیفیت زیر لایه از جمله مواردی است که مهمترین تاثیر را در فرایند رشد خواهد گذاشت [۲۰]. نوع زیرلایه (مثلاً شیشه و یا زیر لایه های سیلیکونی)، میزان تمیزی سطح زیرلایه، تحمل حرارتی و مکانیکی زیر لایه از جمله مواردی است که با توجه به شرایط رشد باید به طور مناسبی انتخاب شوند.

ب) عملیات حرارتی

یکی از مهمترین مراحل بعد از عمل لایه نشانی، عملیات حرارتی است. عملیات حرارتی در روش سل-ژل معمولاً شامل دو مرحله خشک سازی و بازپخت بر روی نمونه ها می باشد [۲۱]. به همین منظور لایه ها باید در دما و فشار ثابت حرارت داده شوند. دمای خشک سازی برای نمونه های مختلف متفاوت است و یکی از پارامتر های مهمی است که می تواند خواص فیزیکی لایه تهیه شده را تحت تاثیر قرار دهد. عملیات خشک سازی را می توان با دستگاههای مختلفی از جمله ماکروویو، کوره الکتریکی و لامپ IR انجام داد.

گاهی برای افزایش کیفیت ساختاری و نیز بهبود خواص اپتیکی و الکتریکی نمونه ها بعد از پایان عملیات لایه نشانی به روش سل-ژل، نیازمند به باز پخت نمونه ها در دماهای مناسب خواهیم بود. این کار می تواند علاوه بر تبخیر پیش ماده ها و حلالهای باقی مانده در لایه، باعث کاهش تخلخل های موجود در سطح و کاهش ضخامت لایه ها شود.

ج) pH و عمر سل

مقدار pH سل تهیه شده یکی از فاکتورهای مهم در فرایند سل-ژل بوده که می تواند روی خواص اپتیکی و ساختاری لایه های انباشت شده به این روش تاثیر بسزایی داشته باشد. برای تهیه لایه های با کیفیت مطلوب نیازمند به تغییر محیط اسیدی به محیط قلیایی خواهیم بود [۲۲].

عمر سل به مدت زمان نگهداری سل اطلاق می شود، که این پارامتر برای مواد و سل های مختلف، از چند ساعت تا چند روز، هفته و یا در بعضی مواقع ماه، متفاوت است. عمر سل به تشکیل ذرات و ساختارهای پلیمری کمک میکند.

بنابراینچه شرح داده شد روش سل-ژل، یک روش عمومی است که به دلیل هزینه کم و روش نسبتاً آسان انجام آن مورد توجه محققان قرار گرفته است. همانطور که قبلاً اشاره شد، در این روش با کنترل پارامترهای سنتز مانند: دما، درجه اسیدی یا بازی (pH) محلول، غلظت واکنش کننده ها و زمان می توان به محصولات متنوعی نظیر لایه های نازک و نانو پودرها با کیفیت خوب و امکان باز تولید دست یافت. از مزایای این روش می توان به امکان لایه نشانی بر روی زیر لایه های دارای تقارن محوری از جمله لوله ها نام برد. از جمله کاربردهای گسترده این روش می توان به ساخت قطعات مورد استفاده در انواع حسگرهای گازی، سطوح ضد بازتاب و سلولهای خورشیدی نام برد که برای کسب اطلاعات بیشتر می توان به مرجع [۲۳] مراجعه نمود.

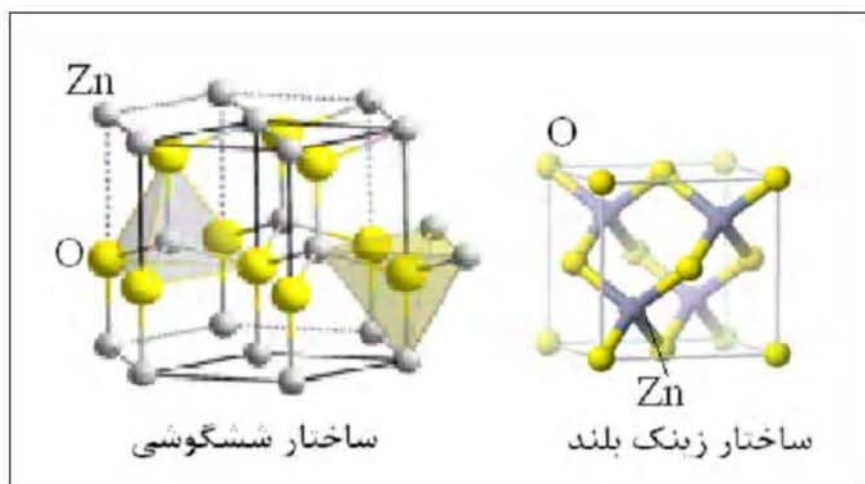
۱-۵) خواص ساختاری و اپتیکی اکسید روی

اکسید روی^۱ (ZnO)، یک اکسید رسانای شفاف محبوب از گروه ترکیبات نیمرسانای II-IV با گاف نواری مستقیم و پهن (۳/۳eV)، شفافیت خوب، تحرک الکترونی بالا و انرژی اکسیتونی بزرگ (۶۰meV) می باشد [۲۴]. اکسید روی به دلیل این ویژگی های جالب توجه، کاربرد های فراوانی در

^۱ Zinc Oxide

ساخت قطعات اپتوالکترونیکی نظیر صفحات نمایش، دیودهای نور گسیل، ترانزیستورها، پنجره های حفاظتی گرما، سلولهای خورشیدی و سنسورهای گازی پیدا کرده است [۲۵-۲۷]. برای رشد لایه های نازک اکسید روی از روشهای متفاوتی نظیر **کنندوپاش^۱**، انباشت بخار شیمیایی، انباشت لیزر پالسی^۲، تجزیه گرمایی افشانه ای و سل-ژل استفاده می شود [۲۸-۲۹].

اکسید روی می تواند به صورت ششگوشی، زینک بلند و گاهی به طور نادر به شکل مکعبی سنگ نمک متبلور شود. در شرایط معمولی و در اغلب موارد این ترکیب به صورت ششگوشی یافت می شود. اکسید روی دارای ساختار زینک بلند بر روی زیر لایه های دارای ساختار مکعبی پایدار است. در حالی که ساختار سنگ نمک در فشارهای بالا (حدود ۱۰ GPa) دارای حالت شبه پایدار است [۳۱].



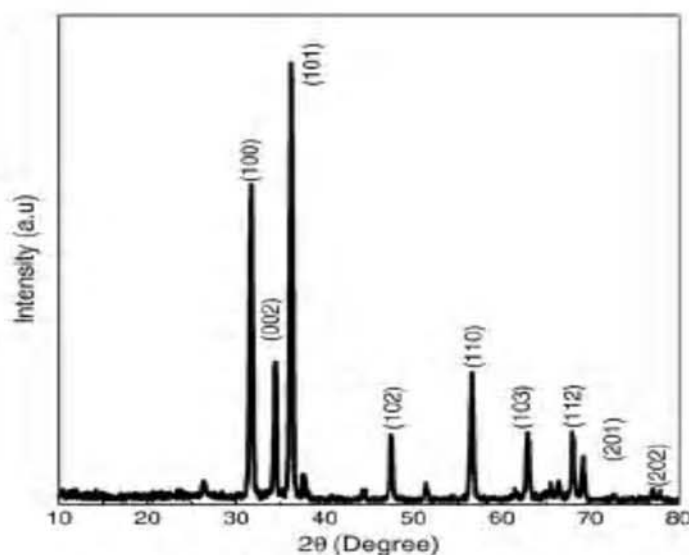
شکل (۸-۱)- ساختار سلول واحد اکسید روی [۳۱].

شبکه ششگوشی این ماده از دو زیر شبکه شامل یونهای Zn^{+2} و O^{-2} که هر یک با تشکیل پیوند های چهار گوش^۳ با اتم های از نوع دیگر احاطه شده اند تشکیل شده است (شکل ۸-۱). این نوع ساختار

^۱ Sputtering
^۲ Puls laser deposition
^۳ Tetrahedral

باعث پیدایش برخی از ویژگیهای خاص در این ماده شده است که از جمله می توان به خاصیت پیزوالکتریکی و قطبش خود به خودی اشاره نمود [۳۲].

برای بررسی ساختار بلوری اکسید روی می توان از طیف پراش اشعه ایکس XRD^۱، استفاده نمود. شکل (۹-۱) طیف XRD نوعی یک نانو ساختار اکسید روی که به روش سل- ژل رشد داده شده است را نشان میدهد. همانطور که در این شکل دیده می شود در بازه ۸۰-۱۰ درجه، پراش از تمام صفحات مربوط به ساختار ششگوشی این ماده قابل رویت می باشد [۳۲].



شکل (۹-۱)- طیف XRD نانو میله های اکسید روی [۳۲].

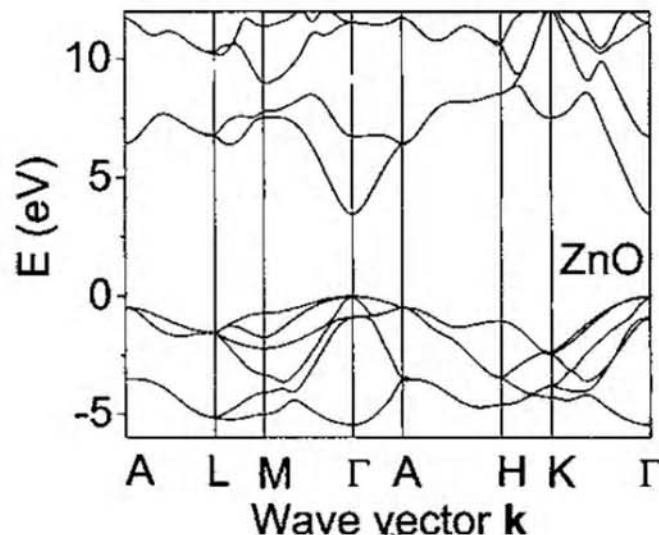
برای بررسی گاف نواری و چگونگی تغییرات آن می توان از ساختار نواری اکسید روی استفاده نمود. ساختار نواری اکسید روی توسط گروههای زیادی محاسبه شده است [۳۳]. نمونه ای از این تحقیقات که توسط فن^۲ و همکارانش با استفاده از روش شبه پتانسیل تجربی (EPM)^۳ انجام گرفته، در شکل (۱۰-۱) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می شود کمینه نواری رسانش و بیشینه نواری ظرفیت در یک نقطه (Γ) اتفاق می افتد که می تواند بیانگر این واقعیت باشد که اکسید

^۱ X-Ray Diffraction

^۲ Fan

^۳ Empirical Pseudopotential Method

روی یک نیم‌رسانا با گاف نواری مستقیم است. علاوه بر محاسبات تئوری، گزارشات متعدد تجربی از اندازه گاف نواری که با استفاده از داده های تجربی نظیر طیفهای تراگیل بدست آمده اند، در مجلات معتبر علمی چاپ شده است [۳۴-۳۷].



شکل (۱-۱۰) - ساختار نواری اکسید روی که توسط فن و همکارانش به روش تئوری محاسبه شده است [۳۳].

۱-۵-۱) کاربردهای اکسید روی

۱-۵-۱-الف) سلولهای خورشیدی

سلولهای فتوولتائیک در زمینه بهره برداری از انرژی خورشیدی مهمترین نقش را دارد. این سلولها که غالباً از نوع نیم‌رساناهای سیلیکونی هستند، با جذب فوتون فرودی و آزاد کردن الکترون مستقیماً تابش فرودی (انرژی خورشیدی) را به جریان الکتریکی تبدیل می کنند. لایه های نازک اکسیدروی به دلیل جذب بالا و بازتاب کم در محدوده نور فرابنفش به عنوان پوششهای شفاف و ضد بازتاب در فرایند سلولهای خورشیدی سیلیکونی کاربرد فراوانی دارند [۳۸].

۱-۵-۱-ب) حسگرهای گازی

مدتهاست که مواد نیمرسانایی که مقاومت سطحی آنها در اثر واکنش با یک گاز فعال تغییر میکند، مورد مطالعه قرار گرفته اند. در این مواد فرآیند جذب شیمیایی گاز فعال در سطح ماده با تغییر مقاومت الکتریکی رابطه مستقیم دارد [۳۹]. لایه های نازک اکسید روی تهیه شده به روش سل-ژل، می توانند حسگرهای خوبی برای گازهای متان، منوکسید کربن و هیدروژن می باشند.

۱-۵-۱-ج) پنجره های اپتیکی

اکسیدروی به دلیل عبور تابشهای در ناحیه مرئی و جذب تابشهای در ناحیه فرابنفش در پنجره های اپتیکی کاربردهای فراوانی دارد. این پنجره ها علاوه بر داشتن چشم انداز، به دلیل شفافیت در ناحیه مرئی، میتوانند انرژی خورشیدی و تابش های فرابنفش را جذب کرده و در مصرف انرژی صرفه جویی نمایند.

فصل دوم

مراحل آزمایشگاهی

سنتز نمونه ها

۱-۲) رشد لایه های نازک اکسید روی

۱-۱-۲) نوع زیرلایه و تمیزکردن آن

همانطور که اشاره شد، به منظور دستیابی به لایه ای با کیفیت بالا در روش سل-ژل، کنترل پارامترهای سنتز در رشد الزامی است. در سنتز نمونه های مورد نیاز برخی از شرایط به طور مستقیم بر رشد و مورفولوژی لایه ها تاثیر میگذارد. انتخاب و تمیز سازی زیر لایه مناسب از جمله پارامترهایی است که تاثیر بسزایی بر رشد نمونه ها دارد. در این پایان نامه از دو زیر لایه شیشه و سیلیکون، برای سنتز نمونه ها استفاده شده است، که با توجه به نوع زیر لایه برای تمیز کردن هریک روش جداگانه ای انتخاب شد.

برای تمیز کردن زیر لایه های شیشه ای ابتدا آنها توسط آب و مایع شوینده، کاملاً شسته شدند و سپس در مخلوطی از آب و مواد شوینده به مدت ده دقیقه قرارداده شدند. بعد از گذشت این مرحله، زیر لایه ها در محلول دیگری از آب و مواد شوینده در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۲۰ دقیقه قرارداده شدند. برای جلوگیری از شوک حرارتی افزایش دما باید به صورت تدریجی باشد. در یک بشر مقداری آب مقطر با دمای ۴۰ درجه سانتیگراد ریخته و زیرلایه ها شسته شده رادرون آن قرار دادیم و سپس زیرلایه ها را به درون آب مقطر دو بار تقطیر که دمای آن با دمای آزمایشگاه یکی است انتقال دادیم. زیر لایه های شسته شده را در محلول حاوی اتانول و استون قرارداده و به مدت ۲۰ دقیقه در دستگاه التراسونیک قرار دادیم. سپس زیرلایه ها را با یک پارچه نخی تمیز خشک کرده و با استفاده از گاز ازت پرزهای روی سطح آن را برداشتیم.

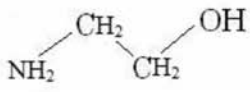
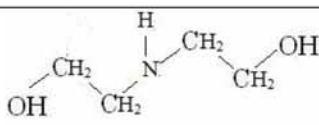
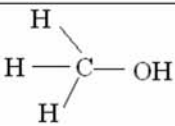
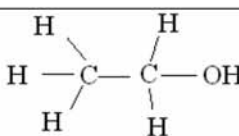
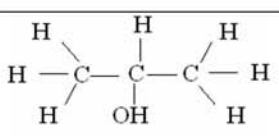
برای تمیز کردن زیرلایه های سیلیکونی (Si) ابتدا با استفاده از مواد شوینده سطح زیر لایه را تمیز کردیم و سپس زیر لایه ها را درون مخلوط اسید سولفوریک و اسید نیتریک ۳۰٪ رقیق شده در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد قراردادیم. بعد از گذشت ده دقیقه، زیر لایه ها درون اتانول و در دستگاه

التراسونیک به مدت بیست دقیقه قرار داده شدند و در مرحله آخر با استفاده از گاز ازت عملیات خشک کردن زیر لایه ها انجام گرفت.

۲-۱-۲) پیش ماده های مورد استفاده

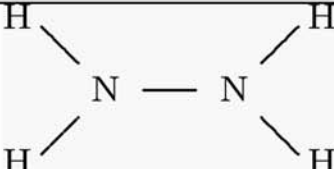
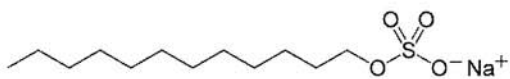
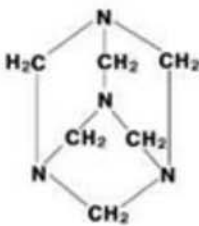
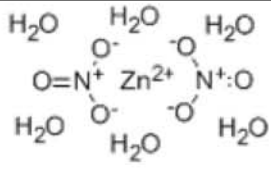
در این روش به منظور دستیابی به محصولی با کیفیت مناسب نیازمند به دانستن ویژگیها و شرایط پیش ماده ها و واکنشهای احتمالی آنها هستیم. در جدول (۱-۲) و (۲-۲) برخی از ویژگی های پیش ماده و حلالهای مورد استفاده در سنتز لایه های نانو ساختار اکسید روی درج شده است.

جدول (۱-۲)- برخی از ویژگی های پیش ماده و حلالهای مورد استفاده در سنتز لایه های نازک اکسید روی [۴۰].

نام	فرمول شیمیایی	ساختار شیمیایی
استات روی (ZnOAC)	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{R}-\text{Zn}-\text{R}$
مونواتانول آمین (MEA)	$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$	
دی اتانول آمین (DEA)	$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	
متانول	CH_3OH	
اتانول	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	
ایزوپروپیل	$\text{CH}_3\text{CHCH}_3\text{OH}$	
هیدروکسید سدیم (سود)	NaOH	$\text{Na}-\text{OH}$

جدول (۲-۲) - ویژگی برخی از پیش ماده ها و حلالهای مورد استفاده در سنتز نانو میله ها و نانو ذرات اکسید

روی [۴۰].

نام	فرمول شیمیایی	ساختار شیمیایی
هیدرازین	N_2H_4	
زایلن	C_8H_6	
سولفات سدیم (SDS)	$C_{12}H_{25}NaSO_4$	
هگزامین	$N_4C_6H_{12}$	
نیتрат روی	$Zn(NO_3).6H_2O$	

۲-۱-۳) آماده سازی سل

برای شروع عملیات سنتز به روش سل- ژل اولین گام انتخاب روش مناسب محلول سازی است. دراین روش، از محلول ۰/۶ مولار استات روی (ZnAC) با حلال متانول و پایدارساز مونو اتانول آمین (MEA) با نسبت جرمی (r=MEA/ZnAC) ۰/۶ استفاده شد. محلول استات روی در دستگاه

التراسونیک به مدت نیم ساعت قراردادده شد و سپس MEA به آرامی به آن اضافه گردید. سل نهایی، شفاف و بودن هیچگونه رسوبی بود و بعد از گذشت ۲۴ ساعت آماده لایه نشانی شد. سنتز به دو روش غوطه وری با سرعت ۵ cm/min و چرخشی با سرعت ۳۰۰۰ rpm/min به مدت ۲۰ ثانیه، انجام گرفت. عملیات خشک سازی دردمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد و عملیات باز پخت در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد در یک کوره الکتریکی و در فشار جو به مدت یک ساعت انجام گرفت.

۲-۲) رشد نانو میله های اکسید روی

۲-۲-۱) با استفاده از محلول زایلین ، هیدرازین و سولفات سدیم

در این بخش سنتز نمونه ها در دو مرحله انجام گرفت. در مرحله نخست زیر لایه ای برای رشد میله ها تهیه شد. بدین منظور برای تهیه سل مورد نظر از مخلوط استات روی ۰/۶ مولار با خلوص ۹۹٪ و حلال اتانول استفاده شد. مخلوط در دستگاه التراسونیک به مدت نیم ساعت همزده شد و سپس دی اتانول آمین با نسبت مولی ۱ (r=DEA/ZnAC) به آن اضافه گردید. محلول حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط آزمایشگاه نگه داری شد. سپس عملیات لایه نشانی به روش غوطه وری بر روی زیر لایه شیشه انجام گرفت. عملیات انباشت به طریق مذکور ۵ بار تکرار گردید. سپس عملیات باز پخت روی نمونه ها در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد در یک کوره الکتریکی در فشار جو انجام شد.

برای تهیه نانو میله های اکسید روی از محلولی شامل ۰/۱۶۶ mmol استات روی در ۵ ml زایلین استفاده شد. سپس به مخلوط کاملاً هموژن، محلول رقیق شده هیدرازین و اتانول اضافه گردید تا pH نهایی آن به ۱۱/۶۳ رسید. سرانجام لایه های اکسید روی آماده شده در درون این محلول در دمای ۹۰ درجه به مدت ۵ ساعت قرار گرفتند. پس از گذشت این زمان لایه ها در آب مقطر شستشو داده شدند و سپس با قرار دادن آنها در دمای اتاق خشک گردیدند.

با اضافه کردن ۱۰mmol سولفات سدیم به محلول بالا و تغییر میزان درصد هیدازین رقیق شده به ساختار دیگری از اکسید روی می توان دست یافت که در فصل ۴ مشخصه یابی شده است.

۲-۲-۲) با استفاده از محلول نیترات روی و هگزامین

در این بخش نیز سنتز نمونه ها در دو مرحله انجام گرفت. بدین منظور ابتدا برای تهیه سل مورد نظر ۰/۲ مولار استات روی در محلولی شامل ۱۰ میلی لیتر اتانول و ۰/۲۵ میلی لیتر آب دو بار یونیزه حل شد. سپس با استفاده از سل تهیه شده لایه نازکی از اکسید روی بر سطح زیر لایه های شیشه ای و Si و SiO₂ رشد داده شد. سپس در مرحله دوم لایه های اکسید روی سنتز شده در محلول آبی ۲۰ میلی مولار نیترات روی و هگزامین (HMT)^۱ با نسبت حجمی ۰/۴ : ۱ در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت قرار گرفتند. بعد از گذشت این زمان لایه ها در آب مقطر شستشو داده شده و در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد در کوره الکتریکی و در فشار جو، خشک شدند.

۳-۲) رشد نانو پودر اکسیدروی

در این مرحله، از محلول ۰/۱ مولار آبی استات روی و محلول ۱ مولار آبی سود (NaOH) استفاده شد. بعد از مخلوط کردن دو محلول، مخلوط حاصل به مدت یک ساعت در دمای حدود ۵۵ درجه سانتیگراد بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. با اضافه کردن محلول آبی سود به محلول آبی استات روی، رسوب سفید رنگی در ته ظرف تشکیل شد. برای تشکیل ساختار بلوری نانو ذرات اکسید روی محلول نهایی به مدت ۷ روز در محیط آزمایشگاه قرار داده شد [۳۰]. در این مدت با رخ دادن دو فرایند هیدرولیز و چگالش (بخش ۱-۴-۴)، نانو ذرات اکسید روی شکل گرفتند. بعد از گذشت این مرحله، رسوب حاصل با استفاده از کاغذ صافی از محلول جدا شده و بعد از شستشو با آب مقطر در دمای

^۱ Hexamethylenetetramine

آزمایشگاه خشک گردید. با انجام آنالیز های مختلف از جمله گرفتن طیف پراش اشعه ایکس ، وجود نانو ذرات اکسید روی اثبات شد، که نتایج آنالیز ها در فصل چهارم ذکر شده است.

فصل سوم

روشهای آنالیز و مشخصه یابی نمونه ها

۳-۱) مقدمه

در فناوری های نوین و به خصوص فناوری نانو، تعیین مشخصات مواد مورد مطالعه از جمله موارد کلیدی و پراهمیت می باشد. به طوری که ویژگی های شیمیایی و فیزیکی مواد، به ساختار میکروسکوپی و خواص مواد اولیه وابسته است. از طرفی برای مطالعه ریز ساختارها، نیاز بیشتری به ابزارهای شناسایی و آنالیز وجود دارد [۱۳]. با توجه به اهمیت این دستگاهها و روشهای اندازه گیری و مشخصه یابی در ادامه به معرفی برخی دستگاهها و نحوه آنالیز و مشخصه یابی توسط آنها که در مشخصه یابی نمونه های سنتز شده در این پایان نامه استفاده شده است، می پردازیم.

۳-۲) طیف پراش اشعه ایکس (XRD)

پدیده پراش یکی از خصوصیات امواج الکترومغناطیس است که در نتیجه عبور نور از یک روزنه و یا لبه یک مانع به وجود می آید. با کاهش ابعاد روزنه، اثرات پراش اشعه بیشتر خواهد شد. با استفاده از پراش اشعه ایکس X، الکترون یا نوترون و اثر برخورد آنها با ماده می توان شکل ساختار بلوری و نوع آن، ابعاد بلورک ها و فازهای تشکیل شده در ماده را بررسی نمود. در سال ۱۹۱۳ براگ دریافت که موادی که شکل ماکروسکوپی آنها بلوری اند (برخلاف مایعات) الگوهای بخصوصی از تابشهای X بازتاب شده را نشان می دهند [۴۱]. در مواد بلوری به ازای طول موجهای تیز بخصوص و جهت های تابشی خاص، قله های با شدت زیاد از تابش پراکنده شده (موسوم به قله های براگ) مشاهده می شود.

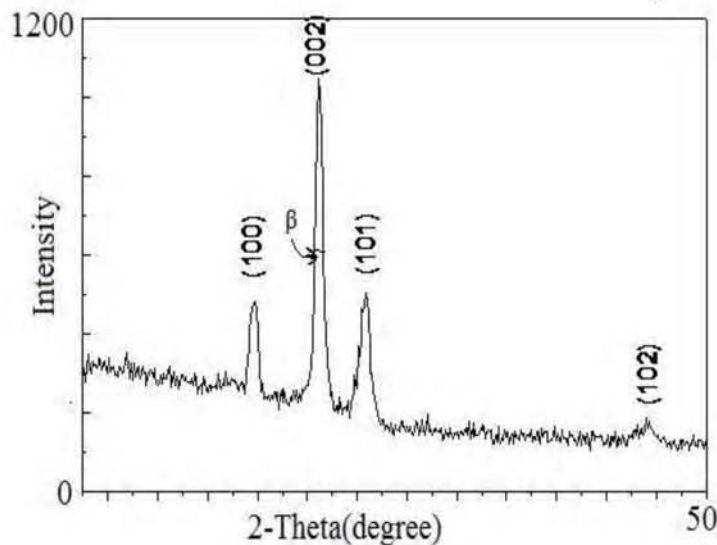
برای توجیه این رفتار، بلور را به صورت صفحات اتمی در نظر گرفت که فاصله آنها از یکدیگر d باشد. برای ظاهر شدن قله پراش باید تداخل بازتاب نور فرودی از صفحات اتمی سازنده باشد [۴۱].

با استفاده از اندازه گیری طیف پراش پرتو X می توان اطلاعات مفیدی در خصوص فازهای تشکیل شده و ساختار ماده مورد نظر و ابعاد متوسط بلورک ها و ثابت های شبکه به دست آورد [۴۲-۴۴].

درمواد بلوری پهنای پیک ماکزیمم طیف با کاهش ضخامت، افزایش میابد. به کمک داده های طیف XRD و استفاده از رابطه (۱-۳) موسوم به رابطه شرر^۱ می توان اندازه متوسط بلورکها را بدست آورد [۴۵-۴۶]:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1-3)$$

که در این رابطه D ، λ ، θ و β به ترتیب اندازه ی متوسط بلورکها، طول موج پرتو ایکس اعمال شده، زاویه براگ و پهنای قله در نصف بیشینه (FWHM)^۲ میباشدند (شکل ۱-۳).



شکل (۱-۳)- طیف پراش اشعه ایکس در ماده.

همچنین با استفاده از رابطه (۲-۳) که به رابطه براگ معروف است، میتوان فاصله بین صفحات شبکه بلوری (d_{hkl}) را محاسبه نمود [۴۱]:

$$2d_{hke} \sin(\theta) = n\lambda \quad (2-3)$$

^۱ Scherrer

^۲ Full Width at Half Maximum

که در این رابطه n مرتبه پراش، λ طول موج اشعه ایکس، θ زاویه پراش، d_{hkl} فاصله صفحات شبکه که با اندیس های میلر (hkl) مشخص می شوند، میباشند.

با داشتن d_{hkl} میتوان ثابت های شبکه را با استفاده از روابط (۳-۳) محاسبه نمود [۴۲]:

$$\begin{cases} d_{hke} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \\ \frac{1}{d_{hke}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{C^2} \end{cases} \quad (3-3)$$

در این روابط a و C پارامترهای شبکه می باشند. با توجه به تعریف کرنش مقدار آن در محل فصل مشترک لایه ها و در جهت محور C با استفاده از رابطه (۴-۳) محاسبه میشود [۴۷]:

$$\varepsilon_{zz} = \frac{C - C_0}{C_0} \quad (4-3)$$

که در این رابطه C پارامتر شبکه در لایه های دارای کرنش می باشد که با توجه به رابطه (۳-۳) قابل محاسبه می باشد. C_0 پارامتر شبکه لایه ی مورد نظر در حالت بدون کرنش می باشد.

همچنین با استفاده از داده های طیف پراش اشعه ایکس می توان مقدار کمی راستای رشد، ضریب بافت (TC)^۱، برای نمونه ها را محاسبه نمود.

$$TC = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_n I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (5-3)$$

که در این رابطه $I(hkl)$ شدت قله اندازه گیری شده و $I_0(hkl)$ شدت قله استاندارد برای صفحه (hkl) است

^۱ Texture Coefficient

که از داده های کارتهای استاندارد (JCPDS)^۱ بدست می آید. N تعداد کل انعکاس و n تعداد قله های پراش است. برای یک نمونه با راستای رشد تصادفی یکسان در همه راستاها ضریب TC، مقدار یک را خواهد داشت که مقادیرهای بیشتر از یک برای این ضریب بیانگر رشد در یک راستای ترجیحی است [۴۸-۵۳].

بنابراین در حالت کلی از طیف پراش اشعه X یک ماده می توان اطلاعات زیر را بدست آورد [۱۳]:

۱- اندازه گیری میانگین فواصل بین صفحات بلوری.

۲- تعیین ساختار بلوری یک ماده.

۳- تعیین مشخصات ساختاری شامل: پارامتر شبکه، اندازه متوسط بلورکها، کرنش در فصل مشترک، ترکیب فازها و تنش داخلی در مناطق بلوری کوچک.

۴- اندازه گیری ضخامت فیلمهای نازک و چند لایه.

طیف پراش اشعه ایکس نمونه های سنتز شده در این پایان نامه با استفاده از دستگاه Bruker axs مدل B8-advance دارای خط تابش CuK_{α} با طول موج $\lambda = 1/54.06 \text{ \AA}$ اندازه گیری شده است.

۳-۳) طیف تراگسیل

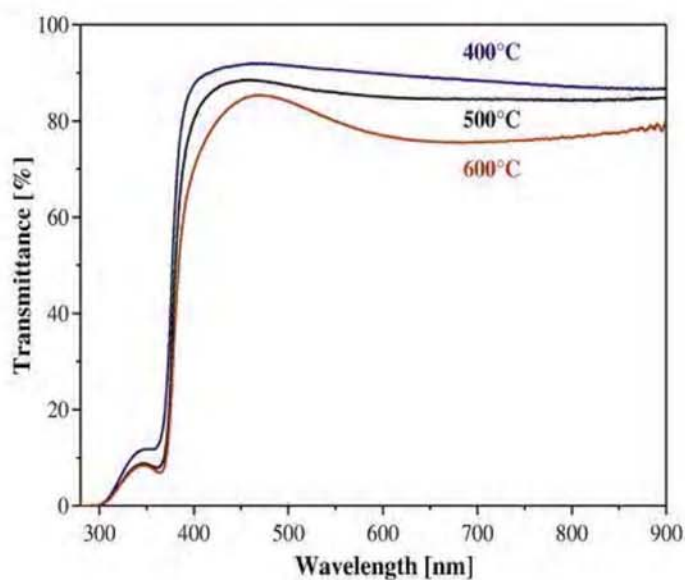
اساس کاری این دستگاه بر پایه مقایسه شدت امواج عبوری از نمونه (به همراه زیر لایه) و زیر لایه (شاهد) می باشد. طیف تراگسیل نمونه های سنتز شده در این پایان نامه توسط دستگاه طیف سنج UV-Vis مدل UV-۱۸۰۰ شرکت Shimadzu مستقر در آزمایشگاه نانو فیزیک دانشگاه صنعتی اندازه گیری شده است. شمای کلی این دستگاه در شکل (۳-۲) نشان داده شده است.

در یک طیف عبوری نوعی، معمولاً یک محدوده عبور و یک محدوده جذب وجود دارد، که لبه جذب ماده نیز در این محدوده خواهد بود. یک طیف عبور نوعی ثبت شده از لایه های نازک ZnO در شکل (۳-۳) نشان داده شده است.

^۱ Joint Committee on Powder Diffraction Standards



شکل (۳-۲) - دستگاه طیف سنج دوباریکه ای UV-Vis مدل UV-۱۸۰۰ شرکت Shimadzu.



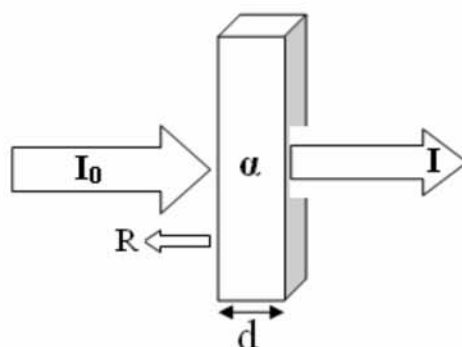
شکل (۳-۳) - طیف تراگسیل نوعی لایه های نازک اکسید روی که در دماهای مختلف بازیخت شده اند [۵۴].

با استفاده از طیف عبوری یک ماده می توان، پارامترهای مختلفی از جمله گاف نواری اپتیکی، ضریب جذب و ضریب شکست و ثوابت دی الکتریک و همچنین ضخامت لایه را محاسبه نمود.

۳-۳-۱) محاسبه ضریب جذب (α) و گاف نواری (E_g)

همانطور که اشاره شد، با استفاده از طیف تراگسیل می توان ضریب جذب (α) و گاف نواری اپتیکی (E_g) را محاسبه نمود.

اگر موج الکترومغناطیس با شدت I_0 به ماده ای با ضخامت d تابانده شود، بخشی از نور فرودی از ماده عبور می کند، بخشی از آن بازتاب شده و قسمتی از آن نیز توسط ماده مورد نظر جذب می شود (شکل ۴-۳). برای محاسبه ضریب جذب - اگر میزان بازتاب از لایه ناچیز باشد - می توان از رابطه (۶-۳) استفاده نمود. که به نام رابطه تجربی لمبرت^۱ معروف است [۵۶-۵۵]. در این رابطه α ضریب جذب و T میزان عبور ماده و d ضخامت لایه مورد بررسی میباشد.



شکل (۴-۳) - طرح شماتیک عبور یک موج الکترومغناطیس از یک ماده.

$$I = I_0 \exp(-\alpha d) \Rightarrow \alpha = \frac{-1}{d} \ln(T) \quad (۶-۳)$$

هرگاه فوتونی با انرژی $h\nu$ بر ماده ای فرود آید که انرژی آن قابل مقایسه با گاف نواری آن ماده یا برابر باشد انرژی فوتون فرودی می تواند جذب شود و در نتیجه آن الکترونها ی نوار ظرفیت برانگیخته شده و به نوار رسانش انتقال پیدا کنند. از این پدیده می توان در محاسبه گاف نواری نیمرسانا استفاده نمود. گاف نواری اپتیکی با استفاده از رابطه (۷-۳) که به رابطه تاوک^۲ معروف است، قابل محاسبه می باشد [۵۹-۵۷-۵۴].

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (۷-۳)$$

در این رابطه A مقدار ثابتی است که مقداری بین $(10^{-5} \text{ تا } 10^{-6}) \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$ دارد [۴۷]، α ضریب جذب

^۱ Lambert

^۲ Tauc Relation

$h\nu$ انرژی فوتون فرودی و E_g گاف نواری نمونه مورد نظر می باشد همچنین n ضریبی است که با توجه به نوع گذار در ماده می تواند مقادیر ویژه ای را اختیار کند (جدول ۳-۱). گاف نواری ماده مورد نظر با استفاده از برونیایی قسمت خطی منحنی $(\alpha h\nu)^n$ بر حسب انرژی فوتون فرودی بدست می آید.

جدول (۳-۱) - مقادیر ضرایب n در رابطه تاوک و نوع گذار نواری وابسته به آن [۵۷].

n	گذار ماده مورد نظر
۰/۵	مستقیم مجاز
۱/۵	مستقیم ممنوع
۲	غیر مستقیم مجاز
۳	غیر مستقیم ممنوع

۳-۳-۲) محاسبه ثوابت اپتیکی

در طیف عبور در محدوده ای که در آن α صفر است، می توان ضریب شکست (n) را با استفاده از روابط (۳-۸) و (۳-۹) محاسبه نمود [۴۷]:

$$n_f = \sqrt{N + \sqrt{(N^2 - S^2)}} \quad (۳-۸)$$

$$N = \left(\frac{2S}{T_m} \right) - \left(\frac{S^2 + 1}{2} \right) \quad (۳-۹)$$

که در این روابط T_m ماکزیمم عبور و S ضریب شکست زیر لایه است که برای زیر لایه شیشه ای $1/52$ می باشد [۴۷].

همچنین میزان تخلخل^۱ در سطح نمونه ها با داشتن ضریب جذب و استفاده از رابطه (۱۰-۳) به دست می آید [۴۷]:

$$P = 1 - \left[\frac{(n_f^r - 1)/(n_f^r + 2)}{(n_s^r - 1)/(n_s^r + 2)} \right] \quad (10-3)$$

از طرفی با داشتن میزان بازتاب از سطح نمونه و استفاده از رابطه (۱۱-۳) میتوان به طریقی دیگر نیز ضریب شکست را محاسبه نمود. در این رابطه k ضریب خاموشی ($k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}$) و λ طول موج فوتون فرودی و α ضریب جذب است [۴۲].

$$R = \frac{(n-1)^r + k^r}{(n+1)^r + k^r} \quad (11-3)$$

همچنین ثابت دی الکتریک نمونه ها را می توان با استفاده از مجموع روابط (۱۲-۳) و (۱۳-۳) و (۱۴-۳) بر حسب n و k بدست آورد [۴۲].

$$\varepsilon_{(\omega)} = \varepsilon_1(\omega) - i\varepsilon_2(\omega) \quad (12-3)$$

$$\varepsilon_1 = n^r - k^r \quad (13-3)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (14-3)$$

در این روابط ε_1 و ε_2 قسمت های حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک می باشند [۴۲]. قسمت حقیقی ضریب دی الکتریک، میزان بازتاب و قسمت موهومی میزان تلف در نمونه مورد مطالعه را نشان می دهند [۶۰].

¹ Porosity

۳-۳-۳) محاسبه ضخامت با استفاده از طیف تراگسیل

اگر یک لایه نازک با ضریب جذب α در نظر بگیریم، ممکن است در اثر تداخل های چندگانه ناشی از عبور نور از فصل مشترک لایه ها، در نتیجه تشکیل فریز های تدا خلی، در طیف تراگسیل نمونه ها مناطق بیشینه و کمینه مشاهده شود. در این صورت با استفاده از روش سان پل^۱ می توان خواص نوری نمونه ها را مطالعه نمود [۶۱].

سان پل نشان داد که ضریب شکست لایه نازک با توجه به دو محدوده عبور بیشینه و کمینه روی منحنی تراگسیل (به ترتیب $T_M(\lambda)$ و $T_m(\lambda)$) و با توجه به مقدار ضریب شکست زیر لایه، با رابطه زیر تعیین می شود:

$$n = \sqrt{M + (M^2 - n_s^2)^{1/2}} \quad (۱۵-۳)$$

که در آن:

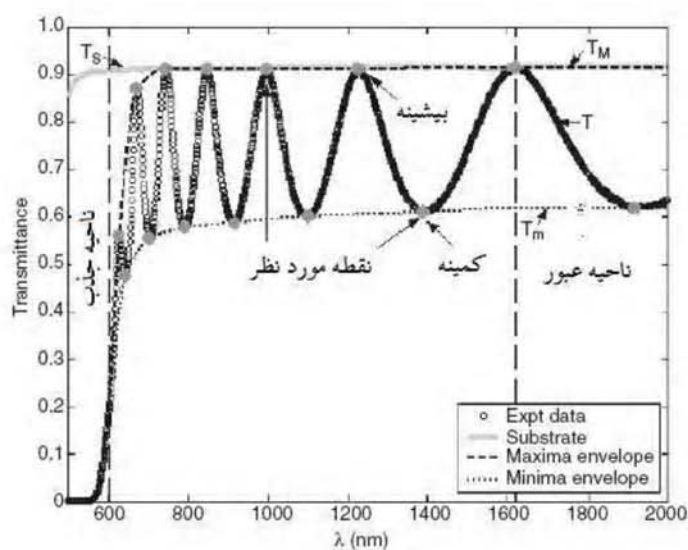
$$M = 2n_s \left[\frac{(T_M - T_m)}{T_M T_m} \right] + \frac{(n_s^2 + 1)}{2} \quad (۱۶-۳)$$

با محاسبه ضریب شکست لایه و با استفاده از دو بیشینه مجاور (یا دو کمینه مجاور) ضخامت لایه از معادله پایه امواج تداخلی به شکل زیر تعیین می شود [۶۱]:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{[2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)]} \quad (۱۷-۳)$$

که در این رابطه n_1 (n_2) ضریب شکست متناظر با طول موج λ_1 (λ_2) می باشد.

^۱Swanepole



شکل (۳-۵) - طرحی شماتیک از طیف عبوری نمونه مورد نظر.

برای حالتی که یک بیشینه و کمینه مجاور را در نظر بگیریم، ضخامت را می توان از رابطه زیر محاسبه کرد [۶۲]:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{4(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (۳-۱۸)$$

در صورتی که طیف تراگسیل لایه دارای نقاط بیشینه و کمینه نباشد، بایستی از روش دیگری برای تعیین ثوابت اپتیکی لایه های نازک استفاده نمود. یکی از این روشها روشی است که توسط چامبلیرون و همکارانش^۱ و با در نظر گرفتن برخی محدودیت های فیزیکی برای نیمرساناها و عایقها در ناحیه پراکندگی، ارائه شده است [۶۳].

در این روش ابتدا محدوده ای برای تغییرات ضخامت (d) و ثوابت اپتیکی تعیین می کنیم. با استفاده از معادله (۳-۱۹) برای هر طول موج خاص یک جواب به صورت $T(\lambda, n, s, d)$ بدست می آید:

$$T = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (۳-۱۹)$$

¹ Chambouleyron et al.

که در این معادله پارامترهای A, B, C, D با ضریب شکست لایه و زیر لایه و ضریب خاموشی لایه طبق روابط زیر، رابطه دارند.

$$A = 16n_s(n^{\gamma} + k^{\gamma}) \quad (20-3)$$

$$B = [(n+1)^{\gamma} + k^{\gamma}][[(n+1)(n+n_s^{\gamma}) + k^{\gamma}]] \quad (21-3)$$

$$C = [(n^{\gamma} - 1 + k^{\gamma})(n^{\gamma} - n_s^{\gamma} + k^{\gamma}) - 2k^{\gamma}(n_s^{\gamma} + 1)]2 \cos \varphi \\ - k[2(n^{\gamma} - n_s^{\gamma} + k^{\gamma}) + (n_s^{\gamma} + 1)(n^{\gamma} - 1 + k^{\gamma})]2 \sin \varphi \quad (22-3)$$

$$D = [(n-1)^{\gamma} + k^{\gamma}][[(n-1)(n-n_s^{\gamma}) + k^{\gamma}]] \quad (23-3)$$

$$\varphi = \pi nd / \lambda \quad (24-3)$$

$$x = \exp(-\alpha d) \quad (25-3)$$

$$\alpha = \pi k / \lambda \quad (26-3)$$

بنابراین با یک ضخامت تقریبی می توان برای هر نقطه میزان عبور را محاسبه نمود و از طریق رسم دو منحنی تئوری و تجربی و برازش این دو منحنی (با در نظر گرفتن کمترین خطا) مقدار ضخامت و ثوابت اپتیکی را می توان محاسبه نمود. این کار با استفاده از نرم افزاری به نام پوما^۱، که توسط چامبلیرون و همکارانش طراحی شده است انجام می شود و در این پایان نامه از این نرم افزار برای محاسبه ضخامت و ثوابت اپتیکی استفاده شده است.

محاسبه ضخامت لایه های سنتز شده در این پایان نامه با استفاده از داده های حاصل از نرم افزار پوما و استفاده از رابطه (۱۷-۳) و (۱۸-۳) انجام شده است. از طرفی با توجه به اینکه دستگاه طیف سنج دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود توانایی اندازه گیری درصد جذب و بازتاب را دارد، می توان با اندازه گیری A و R و T و استفاده از رابطه (۶-۳) و رسم منحنی A بر حسب T و تعیین پارامترهای منحنی، ضخامت d را محاسبه کرد.

^۱ Puma

۳-۴) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۱

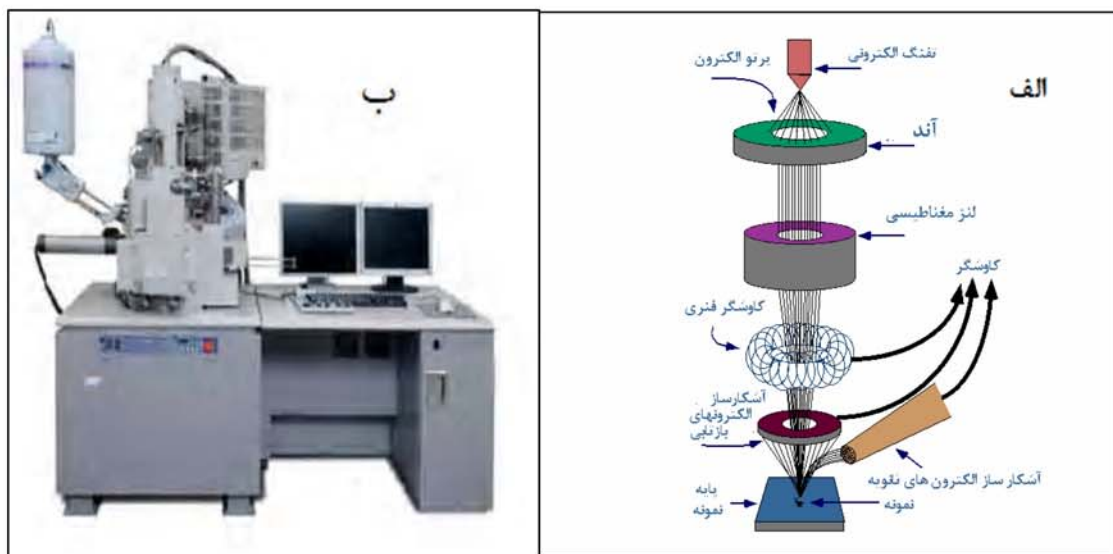
با استفاده از میکروسکوپ های الکترونی می توانیم تصاویری با بزرگ نمایی بسیار بالا از ماده به دست آوریم. میکروسکوپ الکترونی روبشی، یکی از روش های تولید تصاویر از طریق روبش یک پرتو الکترونی روی سطح نمونه است. توسط این روش می توان تصاویر سه بعدی از ساختار نمونه به دست آورد. در این دستگاه نمونه با پرتو الکترونی باریکی به قطر ۱۰۰ آنگستروم بمباران می شود. که در SEM این پرتو با استفاده از گرم کردن فیلامان تنگستن در دماهای بالا (۲۸۰۰ درجه سانتیگراد) تولید می شود اما در FESEM^۲ که از بزرگنمایی بهتری برخوردار است پرتو الکترونی با چشمه ای که به نام چشمه سرد معروف است تولید می شود. در این روش یک سوزن باریک و نازک تنگستن در مقابل یک کاتد و سپس یک آند قرار داده شده است. باریکه الکترونی با عبور از ولتاژ بالای بین کاتد و آند حدود ۱۰۰۰ برابر نسبت به میکروسکوپ های معمولی باریکتر می شود و بنابراین تصویر بهتری را از سطح نمونه می گیرد. در اثر برخورد این پرتوهای الکترونی به نمونه، الکترون های ماده برانگیخته می شوند و در هنگام بازگشت به حالت پایه به شکل پرتو الکترونی از سطح نمونه منتشر شده و توسط یک آشکارساز جمع آوری و آنالیز می شوند. این پرتوهای برگشتی از نمونه، برای مشخصه یابی خواص مختلفی از ماده از قبیل: ترکیب شیمیایی، پستی و بلندی سطح، خواص الکتریکی و مغناطیسی و... به کار می روند. ستون حرکت الکترون ها و نیز محفظه نگهدارنده ی نمونه در SEM همیشه باید در خلأ باشد زیرا اگر نمونه در محیط پر از گاز قرار گیرد، به دلیل ناپایداری بالای پرتو، امکان تولید یا القای پرتو الکترونی وجود ندارد. درخشندگی و وضوح هر نقطه از تصویر SEM، بستگی به شدت (تعداد) الکترون های بازگشتی از سطح نمونه دارد، که آن نیز شدیداً وابسته به کیفیت موضعی سطح است. که بدین ترتیب، می توان معیاری از پستی و بلندی سطح به دست آورد. در تصاویر به دست آمده، نقاط روشن نشان دهنده ی سطح برجسته و نقاط تیره تر تصویر، نشان دهنده ی سوراخ ها و فرورفتگی های

^۱ Scanning Electron Microscopy

^۲ Field Emission Scanning Electron Microscopy

سطحی است (شکل ۳-۶-الف). برای تصویربرداری از سطح نمونه‌ها به روش SEM، بهتر است که سطح نمونه رسانا باشد؛ زیرا اگر نمونه عایق باشد، سطح باردار شده و مسیر حرکت الکترون‌های برگشتی را تغییر خواهد داد و بنابراین، تصویر واضحی از سطح نمونه به دست نخواهد آمد.

برای سطوح نارسانا مثل سطوح غیرفلزی، یک لایه‌ی نازک طلا یا گرافیت روی سطح انباشت می‌شود و بدین طریق، سطح رسانا می‌شود. همچنین نمونه‌های ریز (نظیر پودرها) باید روی یک فیلم هادی نظیر آلومینیوم، پخش شده و کاملاً خشک شوند. علاوه بر این، نمونه‌ها بایستی عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب، محلول‌های پاک کننده آلی و فیلم‌های روغنی باقی‌مانده باشند. شکل (۲-۶-ب) شمای میکروسکوپ مورد استفاده موجود در دانشکده فنی دانشگاه تهران را نشان می‌دهد.



شکل (۳-۶-الف) طرحی شماتیک از نحوه اسکن سطوح در میکروسکوپ الکترونی روبشی (ب) میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM) مدل Hitachi.S - 4160.

قدرت تفکیک این میکروسکوپ از میکروسکوپ‌های نوری بیشتر و از میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری کمتر است [۶۴]. در صورتی که دستگاه به آشکار سازهای پرتو ایکس نیز مجهز باشد می‌توان با ثبت پرتو ایکس ساطع شده

از عناصر موجود در نمونه درصد هر یک از عناصر موجود را اندازه گیری نمود که اصطلاحاً EDX^۱ نامیده می شود.

۳-۵) اندازه گیری مقاومت ویژه

برای بررسی یک نمونه نیمرسانا لازم است که از تعداد موثر حاملهای باری که در یک دمای خاص برانگیخته می شوند و همچنین از مکان واقعی ترازهای ناخالصی در داخل گاف انرژی آگاه باشیم. برای این ویژگی ها معمولاً از دو اندازه گیری استاندارد که عبارتند از: اندازه گیری مقاومت ویژه الکتریکی و ضریب هال استفاده می کنند [۶].

روش متداول در اندازه گیری مقاومت سطحی یک نمونه، استفاده از دستگاه چهار پایانه ای^۲ می باشد. این دستگاه شامل چهار سوزن است که در فاصله های مساوی قرار گرفته اند. با استفاده از یک مولد به دو پایانه آن جریان الکتریکی داده می شود و سپس در دو پایانه دیگر اختلاف پتانسیل اندازه گیری می شود. عددی که دستگاه به ما نشان میدهد، نسبت اختلاف پتانسیل اندازه گیری شده به جریان اعمال شده است که همان مقاومت سطحی نمونه (R_s) می باشد. از این وسیله می توان برای اندازه گیری مقاومت نمونه های نیمرساناهای حجمی و لایه های نازک استفاده کرد. با توجه به ضخامت (d) لایه و صرفنظر کردن از طول و عرض نمونه ای که اندازه گیری روی آن انجام شده، می توان مقاومت ویژه را از رابطه (۳-۲۷) محاسبه نمود:

$$\rho = R_s d C_f \quad (۳-۲۷)$$

که در این رابطه C_f یک ضریب اصلاح کننده است [۶]. در این پایان نامه از دستگاه چهارپایانه ای شرکت (Jundel) مدل (AM3-AR) مستقر در آزمایشگاه نانو-فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شده است.

^۱ Energy dispersive X-ray microanalysis

^۲ Four point probe



شکل (۷-۳) - دستگاه چهار پایانه ای شرکت Jundel مدل AM3-AR.

با داشتن مقاومت ویژه و با اندازه گیری های ضریب هال - تعیین چگالی موثر حاملهای بار و نوع آن - و استفاده از مجموعه روابط (۲۸-۳) می توان تحرک حاملها را نیز محاسبه نمود [۳].

$$\begin{cases} \sigma = \frac{1}{\rho} \\ \sigma = ne\mu \Rightarrow \mu = \frac{\sigma}{ne} \end{cases} \quad (28-3)$$

که در این رابطه e ، σ و μ به ترتیب بار الکترون، رسانندگی و تحرک حاملها می باشند.

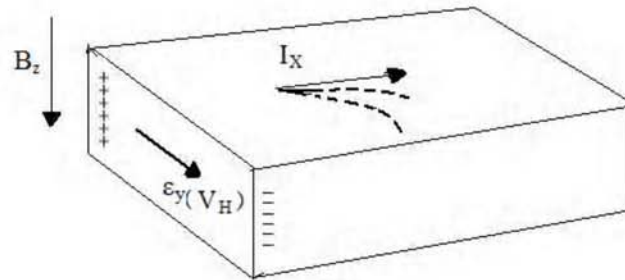
۳-۵-۱) آزمایش اثر هال^۱

برای اندازه گیری مستقیم تراکم حامل متداولترین روش مورد استفاده اثر هال است. اگر از نیمرسانایی که در میدان مغناطیسی قرار دارد جریان الکتریکی عبور کند به گونه ای که میدان مغناطیسی بر جریان الکتریکی عبوری عمود باشد، به دلیل منحرف شدن بارهای متحرک در مسیر

¹ Hall effect

حرکتشان (به علت وجود میدان مغناطیسی) یک نیروی محرکه در عرض نمونه و عمود بر میدان مغناطیسی به وجود می آید که این پدیده را اثر عرضی هال می نامند [۶].

اگر میدان مغناطیسی و جهت جریان در نمونه مطابق شکل (۸-۳) باشد:



شکل (۸-۳) - طرح شماتیکی از اثر هال .

برای الکترونهايي که با سرعت v_x در میدان مغناطیسی B_z حرکت می کنند، خواهیم داشت:

$$\begin{cases} eE_y = ev_x B_z = j_x B_z / n \\ R_H = ZV_H / I_x B_z = 1 / ne \end{cases} \quad (۲۹-۳)$$

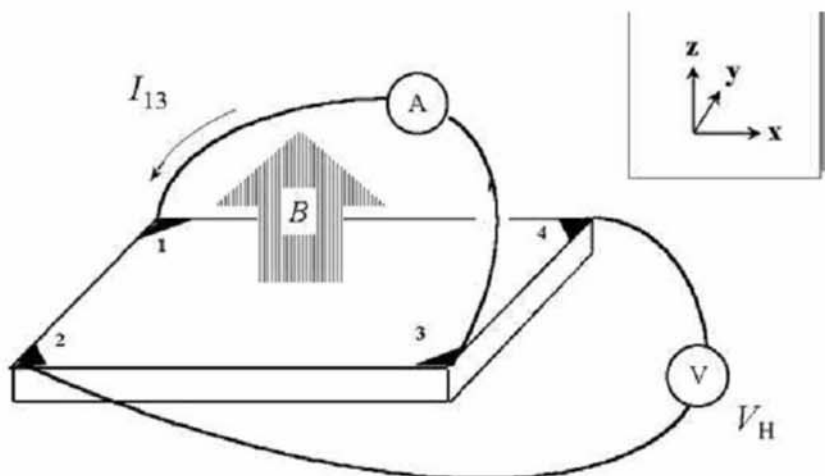
که در این روابط $j_x = nev_x$ چگالی جریان و I_x جریانی است که از نمونه می گذرد، V_H مقدار اندازه گیری شده ولتاژ هال و Z ضخامت نمونه در راستای میدان مغناطیسی می باشد. توجه به این نکته لازم است که R_H به علامت e بستگی دارد.

۳-۵-۱) تعیین ضریب هال با استفاده از روش وان در پاو^۱

از این روش برای اندازه گیری دو پارامتر مقاومت ویژه و تراکم حامل در نیمرساناهای سنتز شده به شکل لایه های نازک میتوان بهره جست. در این روش چهار نقطه از سطح نمونه مطابق شکل (۳-۳)

^۱ Van der Pauw

۹) انتخاب می شود. ولتاژ هال از دو اتصال ۲ و ۴ اندازه گیری می شود در حالی که جریان از دو اتصال ۱ و ۳ از لایه عبور می کند [۶۵].

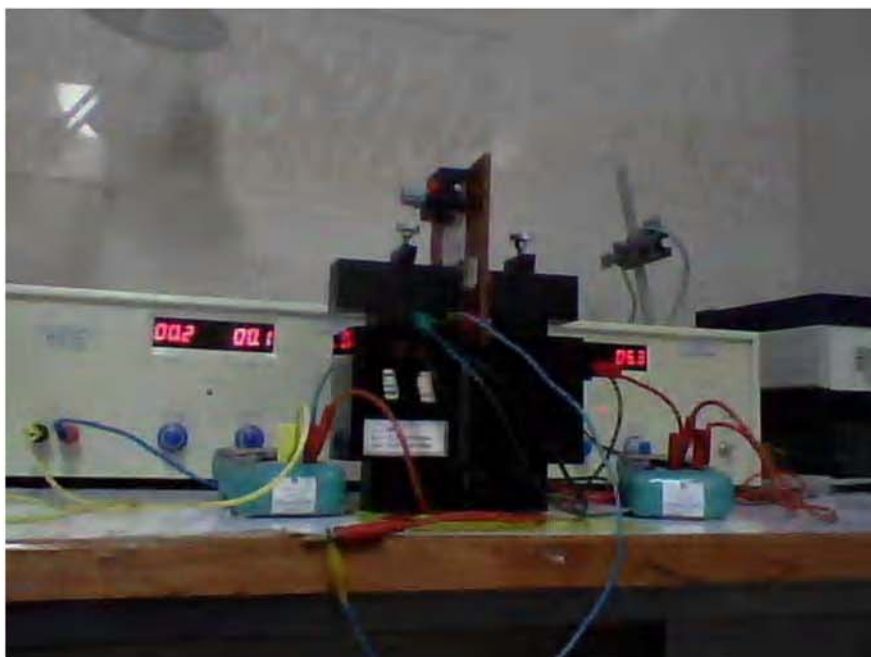


شکل (۳-۹) - طرح شماتیکی از روش وان در پائو در اندازه گیری ولتاژ هال.

تراکم حاملهای بار در یک نیمرسانا با استفاده از رابطه (۳-۳۰) بدست می آید:

$$n_s = \frac{IB}{eV_H} \quad (۳-۳۰)$$

شکل (۳-۱۰) تصویری از مدار بسته شده در اندازه گیری ضریب هال نمونه های مطالعه شده در این پایان نامه را نشان می دهد.



شکل (۳-۱۰) - تصویری از مجموعه دستگاه اندازه گیری ضریب هال نمونه های مطالعه شده.

فصل چهارم:

نتایج حاصل از

مشخصه یابی نمونه های سنتز شده

۴-۱) لایه های نازک اکسید روی

همانطور که گفته شد، در سنتز لایه های نازک به روش سل-ژل پارامترهایی از قبیل: دما و درجه اسیدی یا بازی pH، غلظت واکنش کننده ها و نوع پایدارساز، زمان و نوع حلال، که به پارامترهای سنتز موسوم هستند از اهمیت ویژه ای برخوردارند. بعضی از این پارامترها مانند pH، غلظت واکنش کننده ها و نوع حلال به پارامترهای شیمیایی و برخی دیگر مانند: دما و مدت زمان نگهداری سل و نوع انباشت را به نام پارامترهای فیزیکی در فرایند رشد می شناسیم.

در این پایان نامه اثر پارامترهای شیمیایی (اندازه pH، اثر نوع حلال و اثر نوع پایدار ساز) و پارامترهای فیزیکی (تأثیر دمای خشک سازی، تأثیر دمای باز پخت، تأثیر نوع انباشت و عمر سل) بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های اکسید روی بررسی شده است.

۴-۱-۱) بررسی اثر pH

مقدار pH سل تهیه شده یکی از فاکتورهای مهم در فرایند سل-ژل بوده که می تواند روی خواص اپتیکی و ساختاری لایه های انباشت شده به این روش اثر داشته باشد [۲۲].

در پژوهش های مختلف در سنتز لایه های نازک اکسید روی از حلالهای متفاوتی برای تهیه سل مورد نیاز استفاده می شود و همچنین برای تهیه لایه های اکسید روی با کیفیت مطلوب نیازمند به تغییر محیط اسیدی به محیط قلیایی خواهیم بود. لذا در این بخش نقش مقدار pH بر روی خواص اپتیکی و ساختاری لایه های اکسیدروی مورد بررسی قرار گرفته است. سل مورد نظر از استات روی و حلال متانول همانطور که در بخش (۲-۱) شرح داده شد، تهیه شده است. اگرچه متانول به همراه پیش ماده استات روی یک محلول شفاف و پایدار است، اما این سل دارای طبیعت اسیدی با $pH = 6/28$ است. این طبیعت اسیدی ممکن است مانع از رشد لایه های اکسیدروی با کیفیت بالا شود. سل تهیه شده بعد از گذشت ۱ ساعت رسوب سفید رنگی میدهد که طبق گزارشات موجود این رسوب می تواند

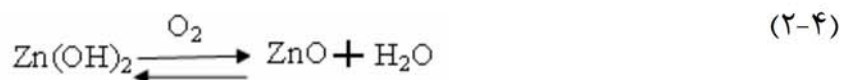
حاوی نانوذرات اکسید روی باشد [۱۸]. به منظور تغییر pH محلول، مونواتانول آمین (MEA) با نسبت های جرمی متفاوت نسبت به استات روی (ZnAC)، اضافه گردید. برای نمونه های مورد مطالعه نسبت $r = \text{MEA}/\text{ZnAC}$ برابر ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶ و ۰/۸ انتخاب شد. نمونه ها قبل و بعد از بازپخت در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد مشخصه یابی شدند.

طبیعت ذاتی pH مربوط به سل تهیه شده تابعی از نسبت مونواتانول آمین به استات روی است. این رفتار که تقریباً به طور خطی تغییر می کند، در شکل (۴-۱) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود pH محلول های مورد استفاده از حدود ۶/۵ تا ۱۰/۲۵ تغییر می کند. این تغییرات متناظر با تغییر نسبت ' $r = \text{MEA}/\text{ZnAC}$ ' از ۰ تا ۱ است. افزایش pH با افزایش نسبت MEA طبیعت بازی سل را نشان می دهد.

با توجه به واکنش های زیر حضور یک محیط قلیایی، گروههای $(\text{OH})^{-1}$ مورد نیاز جهت رشد $(\text{OH})_2$ Zn را ایجاد می کند [۲۲].

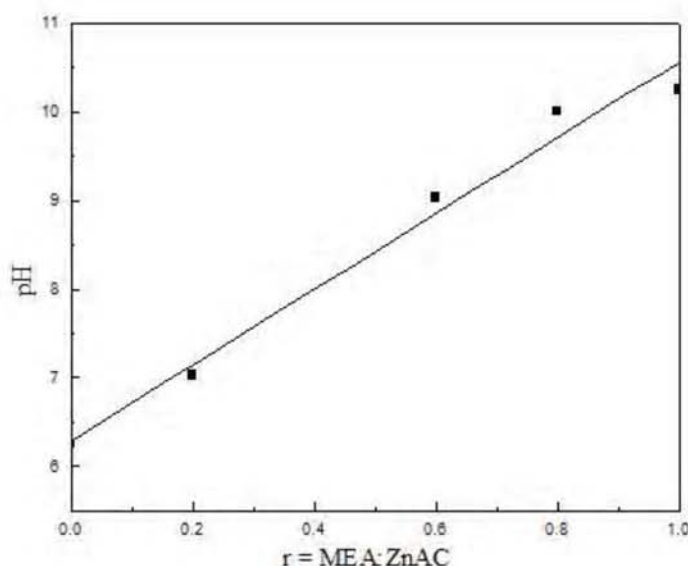


در مرحله بعدی، اکسید روی طی یک واکنش دو طرفه با اکسیژن هوا ایجاد می شود:



این واکنش ها ادامه پیدا می کند تا مولکول بزرگتری از اکسید روی در داخل سل پلیمری تشکیل شود. پلیمرایسیون در طول مدت نگه داری سل ادامه پیدا میکند تا تمام سل به یک پلیمر متخلخل تبدیل شود. رفتار پلیمرایسیون سلها وابسته به مقدار pH محلول است. افزایش pH علاوه بر تامین

گروههای OH^{-1} برای ادامه واکنش، باعث پایداری و یکنواختی سل نیز می شود. این یافته ها با نتایج گزارش شده توسط گروه پ. سگار^۱ و همکارانش در تطابق می باشد [۲۲].

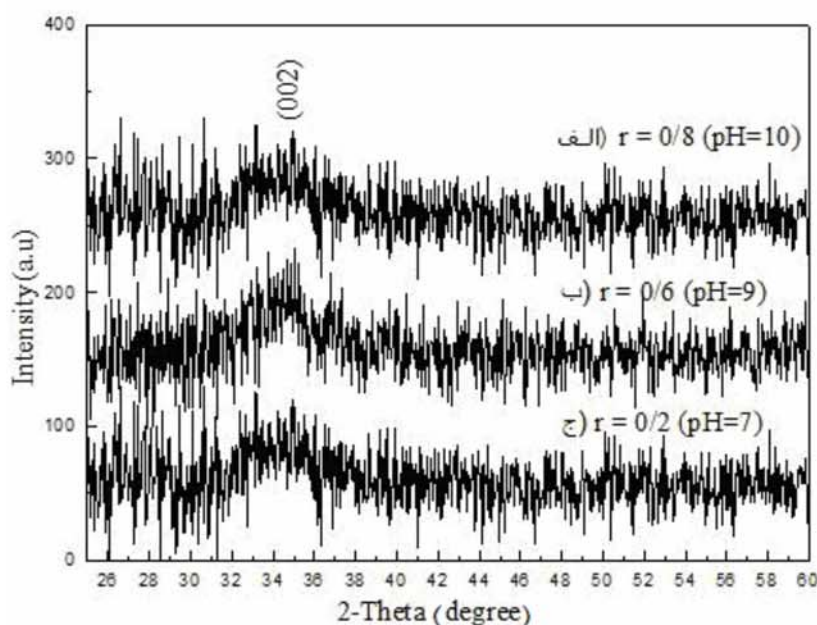


شکل (۴-۱) - تغییرات pH سل مورد استفاده برای سنتز لایه ها بر حسب نسبت r.

الف) بررسی طیف پراش اشعه ایکس XRD

تشکیل ساختار بلوری و نوع آن و نیز جهت یابی صفحات بلوری لایه های نازک اکسیدروی را می توان توسط پراش پرتو X تعیین کرد. شکل (۴-۲) طیف XRD لایه های بدون بازپخت را نشان می دهد. در این شکل شروع تشکیل یک ساختار بلوری ششگوشی اکسید روی با قله های نسبتاً ضعیف و پهن مربوط به پراش از صفحات (۰۰۲) در زاویه $2\theta \approx 34/4^\circ$ قابل مشاهده می باشد.

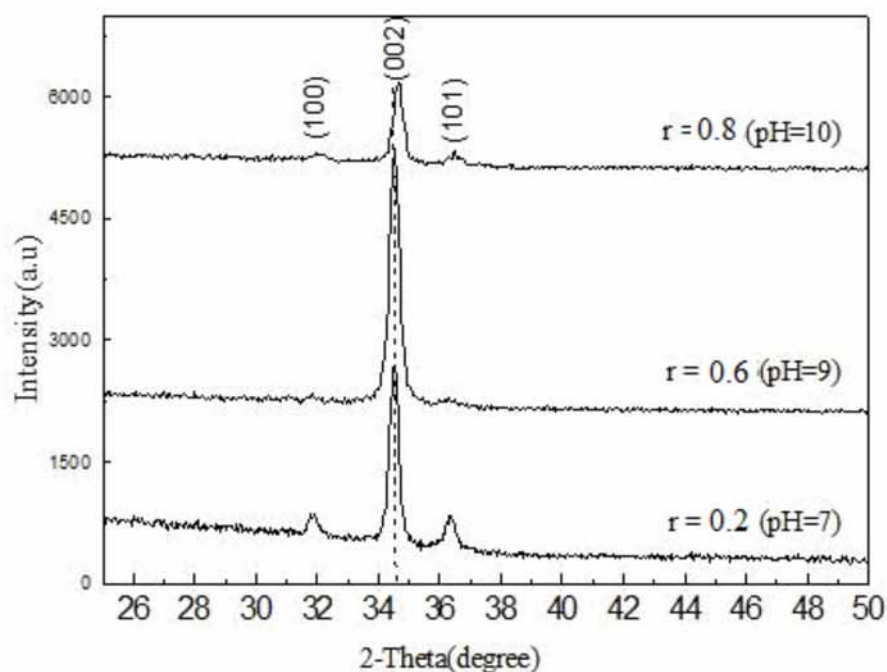
¹ Parmod sagar



شکل (۴-۲) طیف XRD نمونه های بدون بازپخت با نسبت های الف ($r = 0/2$ و ب) $r = 0/6$ و ج) $r = 0/8$.

همانطور که قبلاً اشاره شد برای بهبود کیفیت ساختاری، نمونه های سنتز شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد بازپخت شدند و طیف XRD آنها ثبت شد. طیف های XRD نوعی ثبت شده در شکل (۴-۳) نشان داده شده است. این طیف ها ساختار چند بلوری و شش وجهی اکسید روی با قله های مربوط به پراش از صفحات (۰۰۲) و (۱۰۱) و (۱۰۰) را نشان می دهد. همانطور که در این شکل دیده می شود بعد از عملیات باز پخت کیفیت ساختار بلوری نمونه ها بهبود یافته است. با مقایسه شدت قله های پراش دیده می شود که راستای ترجیحی بلور راستای (۰۰۲) می باشد. همچنین مقایسه XRD مربوط به نمونه های با نسبت های متفاوت r نشان می دهد که شدت قله مربوط به پراش از صفحات (۰۰۲) برای نمونه با $r = 0/6$ حدود ۵ برابر نسبت به نمونه های دیگر افزایش یافته است. همچنین نسبت شدت این قله به قله های مربوط به پراش از صفحات (۱۰۱) و (۱۰۰) در این نمونه نسبت به نمونه های دیگر نیز افزایش یافته است. این رفتار می تواند نشانگر تشکیل یک ساختار بلوری با کیفیت بهتر در مقایسه با نمونه های دیگر باشد. همچنین طیف مربوط به پراش اشعه ایکس در نمونه

های با $r = 0.8$ حدود ۲ درجه جابه جایی به سمت زاویه های بیشتر از 34.4° نشان می دهد که نشانگر وجود کرنش بیشتر در این نمونه ها می باشد (جدول ۴-۱).



شکل (۴-۳)- نمودار پراش XRD نمونه های باز پخت شده با نسبت $r = 0.2$ و $r = 0.6$ و $r = 0.8$.

با استفاده از رابطه شرر (۳-۱) می توان اندازه متوسط بلورکها را برای نمونه های بعد از باز پخت تقریب زد. با توجه به این رابطه اندازه متوسط بلورک ها در راستای ترجیحی برای $r = 0.6$ ، 56 nm بدست آمده است و در نسبت $r = 0.2$ و $r = 0.8$ ، به ترتیب 47 و 45 نانومتر بر آورد می شود. پارامتر های شبکه را می توان با استفاده از مجموعه روابط (۳-۲) و (۳-۳) محاسبه نمود. نتایج بدست آمده در جدول (۴-۱) گزارش شده است. این نتایج با مقادیر مستخرج از کارتهای استاندارد JCPDS، در تطابق می باشد [۶۶].

جدول (۴-۱) - ثابت شبکه لایه های نازک اکسید روی با نسبت $r=0/2$ و $r=0/6$ و $r=0/8$.

نسبت r	2θ	$d(\text{\AA})$	$c \text{ (JCPDS) nm}$	$c \text{ (nm)}$	ε_{zz}
$0/2$ و $0/6$	$34/47$	$2/602$	$0/52047$	$0/52066$	$\%0/03$
$0/8$	$34/67$	$2/584$	$0/52047$	$0/51684$	$\%6$

با محاسبه ضریب بافت می توان اطلاع کمی از راستای بلوری ترجیحی بدست آورد. نتایج بدست آمده در جدول (۴-۲) گزارش شده است. با توجه به نتایج بدست آمده رشد در راستای ترجیحی (002) برای تمامی نمونه ها در مقایسه با جهت های دیگر بیشترین مقدار را دارد و این مقدار برای نمونه های سنتز شده با نسبت $0/6$ در مقایسه با دیگر نمونه ها بیشتر می باشد که می تواند بیانگر رشد ترجیحی در راستای [002] برای این نمونه باشد.

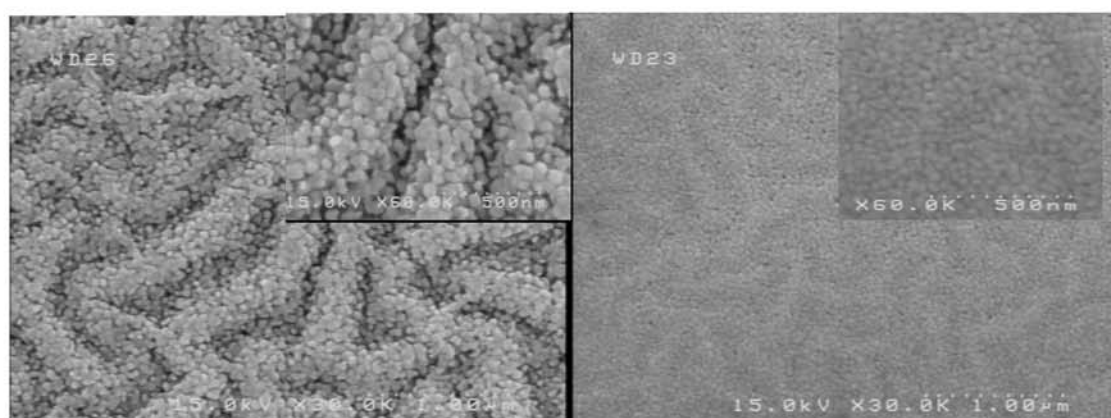
جدول (۴-۲) - مقادیر TC و I/I_0 برای نمونه های سنتز شده.

پراش از صفحات	$r=0/2$		$r=0/6$		$r=0/8$	
	(I/I_0)	TC	(I/I_0)	TC	(I/I_0)	TC
(۱۰۰)	$31/2$	$0/5785$	$11/9$	$0/2955$	$27/1$	$0/5214$
(۰۰۲)	100	$1/8542$	100	$2/4832$	100	$1/9242$
(۱۰۱)	$30/6$	$0/5674$	$8/9$	$0/2210$	$28/8$	$0/5542$

ب) بررسی مورفولوژی سطوح

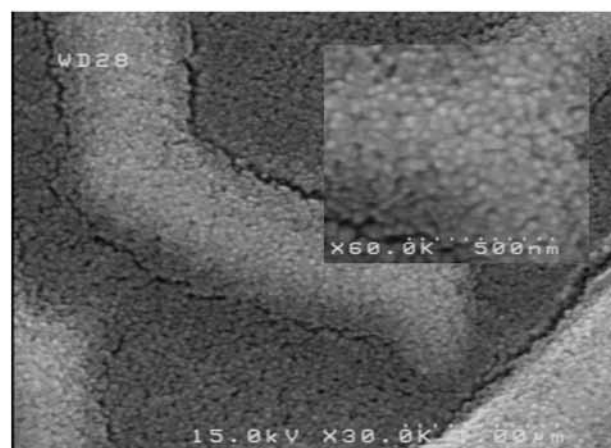
برای بررسی مورفولوژی نمونه ها تصاویر FESEM آنها ثبت گردیده است. که نتایج آنها در شکل (۴-۴) نشان داده شده است. همانطور که در این تصاویر دیده می شود مورفولوژی سطوح از یک الگوی نواری Y شکل منظم تبعیت می کند که با افزایش نسبت r تا $0/6$ این نوارها ابتدا کوچکتر و سطح

یکنواخت تر می شود و سپس با افزایش آن تا ۰/۸ نوارها بزرگتر و برجسته تر شده اند. همانطور که در شکل (۴-۴-الف) دیده می شود برای نمونه سنتز شده با $r=0/2$ قطر نوارها حدود ۵۰۰ نانومتر و طول آنها حدود چند میکرون می باشد. زمانی که pH سل از ۷ به ۱۰ افزایش پیدا می کند یعنی نسبت r از ۰/۲ تا ۰/۸ تغییر می کند، این شاخه ها تقریباً ناپدید می شوند و سطح نسبتاً یکنواختی بدست می آید (شکل ۴-۴-ب).



الف

ب



ج

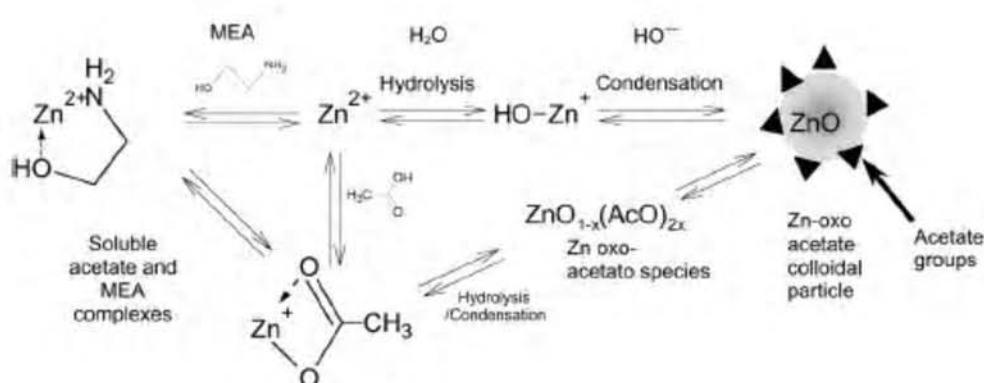
شکل (۴-۴) - تصویر FESEM لایه ها در نسبت های الف - ۰/۲، ب - ۰/۶، ج - ۰/۸.

علاوه بر اینکه با افزایش نسبت r ناهمواری های سطح کاهش می یابد، اندازه بلورکها نیز تغییر میکند. با استفاده از تصاویر FESEM برای نسبت ۰/۲ اندازه دانه ها حدود ۵۰ نانومتر بر آورد می شود و با افزایش نسبت r به ۰/۶ اندازه بلورکها کاهش محسوسی می یابد. این نتیجه با نتایج حاصل از طیف

پراش XRD در تطابق میباشد. اگرچه با افزایش pH اندازه دانه ها کاهش می یابد لیکن چسبندگی بین آنها افزایش یافته و پیوستگی نوارها بیشتر می گردد لذا برجستگی نوارها نیز افزایش می یابد (شکل ۴-۴-ج).

این نتایج، در تطابق با گزارش ارائه شده توسط گروه ان. جی. کیم^۱ و همکارانش و همچنین گزارشات دیگر می باشد [۶۷-۶۹].

مورفولوژی لایه های سنتز شده به اندازه و وسعت شاخه های پلیمری وابسته است. همانطور که در بخش (۴-۱-۱-الف) اشاره شد، وجود دو شاخه OH^- و NH_2^- در ساختار شیمیایی مونواتانول آمین می تواند باعث جهت دهی در رشد ذرات اکسید روی در یک سری از جهتهای خاص شود. با افزایش مقدار MEA در محلول، یکنواختی محلول افزایش یافته و رشد در تمامی جهتها می تواند رخ دهد. با افزایش بیشتر مقدار MEA ویسکوزیته محلول افزایش یافته و ذرات به صورت خوشه ای رشد پیدا می کنند. بنابراین با استفاده از محلول هایی که مقدار pH آنها حدود ۸ تا ۹ باشد، می توان لایه هایی با سطح یکنواخت تری سنتز نمود. این موضوع با تصاویر FESEM گرفته شده از لایه های سنتز شده اکسید روی در تطابق می باشد (شکل ۴-۵).



شکل (۴-۵)- طرح شماتیک واکنش های رقابتی در تشکیل ذرات اکسید روی [۷۰].

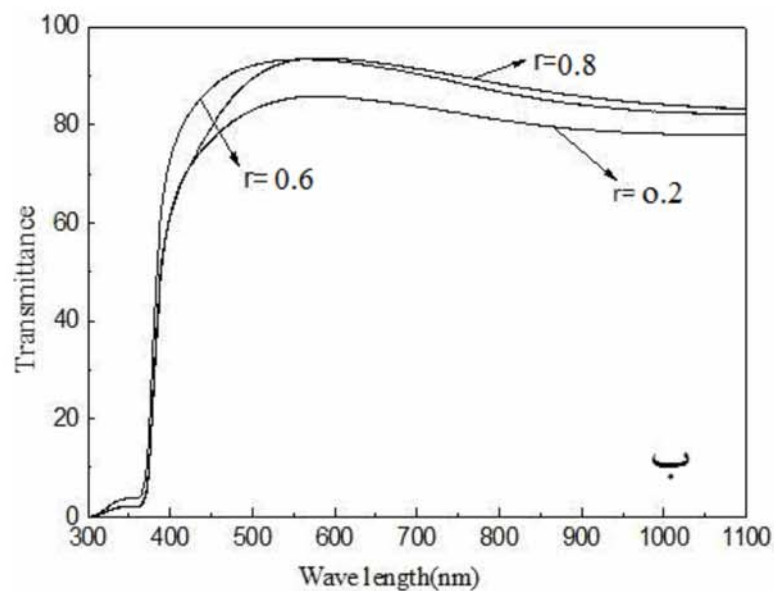
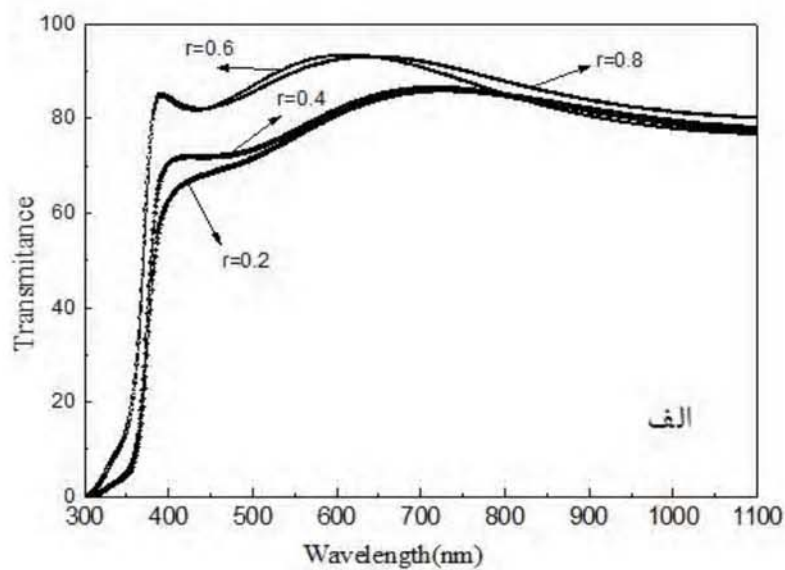
¹ N. J. Kim

ج) بررسی خواص اپتیکی

به منظور بررسی خواص اپتیکی نمونه ها ابتدا طیف های تراگسیل آنها را با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه گیری کردیم. شکل (۴-۶) طیف تراگسیل نمونه ها را نشان می دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می شود عبور متوسط نمونه ها قبل از بازپخت حدود ۸۰٪ (در ناحیه طول موج مرئی) و بعد از باز پخت حدود ۸۵٪ می باشد و برای همه ی نمونه ها لبه جذب در محدوده طول موجی ۳۷۰ nm اتفاق می افتد. همچنین با افزایش pH محلول درصد عبور افزایش می یابد (تا حدود ۲۰٪ در ناحیه مرئی) و لبه جذب به سمت انرژی های بیشتر جابجا می گردد. مقایسه طیف های تراگسیل نشان می دهد شفافیت نمونه با $pH = 9$ از سایر نمونه ها بیشتر است. طیف های تراگسیل ثبت شده برای نمونه ها، در تطابق با گزارش ارائه شده توسط گروه پ. سگار و همکارانش می باشد [۷۱].

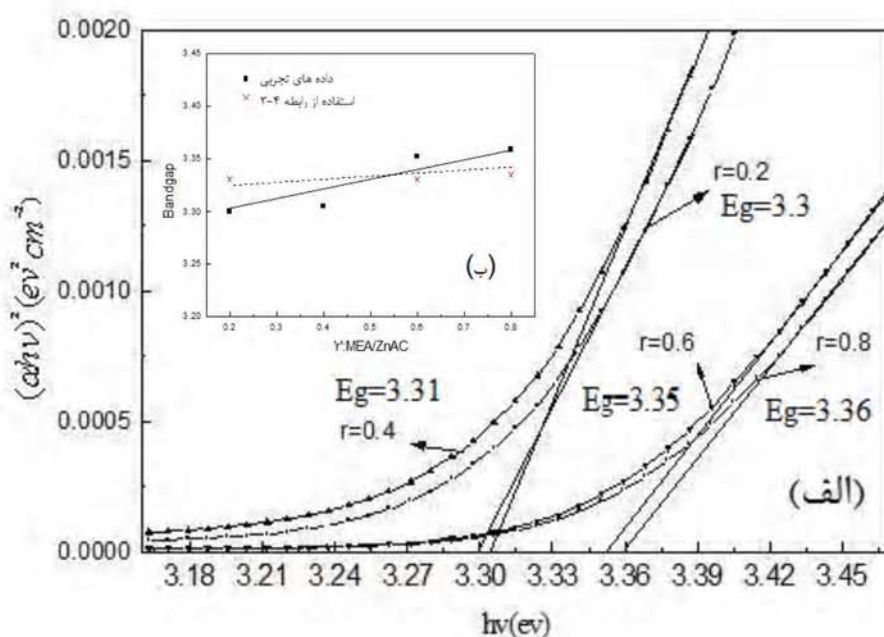
شکل (۴-۶ب) نشان می دهد برای نمونه های باز پخت شده نیز با افزایش pH درصد عبور افزایش می یابد به طوری که این افزایش تا حدود ۱۰ درصد نیز می رسد. این افزایش ممکن است مربوط به کاهش زبری سطح در اثر افزایش pH باشد.

با استفاده از طیف تراگسیل لایه ها می توان تغییرات گاف نواری را بر حسب مقادیر α بررسی کرد. برای این منظور با توجه به مجموعه روابط (۳-۷) و (۳-۸) ابتدا ضریب جذب و سپس با استفاده از آن گاف نواری محاسبه شده است. ضخامت لایه ها به منظور دقت بیشتر با استفاده از رابطه (۳-۱۸) و نرم افزار پوما محاسبه گردید و مقدار متوسط آن در هر دو روش ۲۰۰ nm بدست آمد.



شکل (۴-۶) - طیف تراگسیل نمونه های مطالعه شده با نسبت های متفاوت r : الف) قبل از عملیات باز پخت ب) بعد از عملیات باز پخت.

شکل (۴-۷) نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ را بر حسب انرژی فوتون برای مقادیر مختلف r ، نشان می دهد. همانطور که در این شکل دیده می شود با افزایش r (افزایش pH)، گاف نواری تا حدود 60 meV افزایش می یابد.



شکل (۷-۴) الف) نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی برای نمونه های با نسبت های Γ متفاوت
ب) تغییرات گاف نواری بر حسب نسبت های متفاوت Γ .

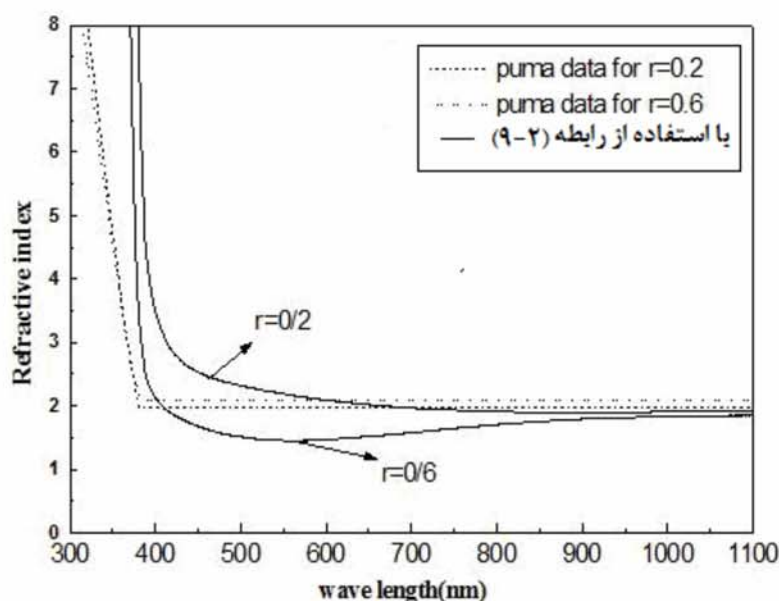
گاف نواری اپتیکی طبق رابطه (۳-۴) با اندازه بلورکها تغییر می کند [۴۲]:

$$E_g(\text{nanocrystal}) = E_g(\text{bulk}) + \frac{(\hbar\pi)^2}{2r} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (3-4)$$

که m_e^* جرم موثر الکترون ($0.24m_0$) و m_h^* جرم موثر حفره ($0.45m_0$)، r شعاع ذرات و $E_g(\text{bulk})$ گاف نواری اپتیکی اکسید روی در حالت حجمی (3.3 eV) میباشد [۷۲-۷۴].
گاف اپتیکی نانو لایه مورد نظر است. رابطه (۳-۴) نشان می دهد که هر چه اندازه بلورک بیشتر باشد گاف نواری کوچکتر است. با توجه به اینکه ابعاد بلورک های محاسبه شده از طیف پراش اشعه ایکس حدود 50 nm است گاف نواری با استفاده از رابطه (۳-۴) حدود 3.35 eV محاسبه می شود که با توجه به نمودار شکل (۷-۴) ب) تقریباً تایید می شود.

به منظور مقایسه نتایج با استفاده از داده های طیف تراگیسل و به کمک نرم افزار پوما و رابطه (۳-۹) ضریب شکست و ثابت دی الکتریک نمونه ها را برای pH های متفاوت محاسبه شده است. نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج در شکل (۴-۸) رسم شده است. همانطور که در این

شکل دیده می شود و انتظار داریم ضریب شکست در نزدیکی لبه جذب (حدود ۳۸۰ nm) تغییر قابل توجهی داشته و با افزایش طول موج (در محدوده اندازه گیری شده) تقریباً ثابت می شود. رفتار ضریب شکست در هر دو محاسبه تقریباً با یکدیگر در توافق می باشد و در طول موجهای بیشتر از ۸۰۰ نانومتر به سمت مقدار ثابتی (حدود ۲) میل میکند.



شکل (۸-۴) - نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج بانسبت های متفاوت r برای دو مقدار ۰/۲ و ۰/۶ و مقایسه تغییرات با داده های حاصله از پوما.

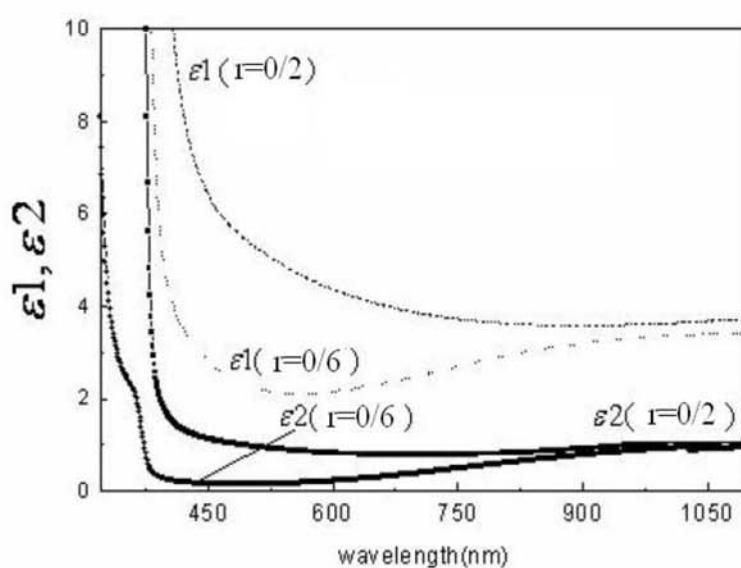
با استفاده از تغییرات ضریب شکست و رابطه (۳-۱۰) می توان میزان تخلخل روی سطوح نمونه ها را برآورد کرد. طبق این رابطه میزان تخلخل برای نمونه های با $r = 0.2$ حدود ۰/۶۴ بدست آمده که بیشتر از تخلخل در لایه های تهیه شده با $r = 0.6$ (حدود ۰/۱۲) می باشد.

ثوابت دی الکتریک لایه ها را می توان با توجه به روابط (۳-۱۴) و (۳-۱۵) محاسبه نمود. شکل (۴-۹) تغییرات ϵ_1 و ϵ_2 را بر حسب طول موج نشان می دهد (محاسبات برای دو مقدار نسبت r ، ۰/۲ و ۰/۶، انجام شده است). ضرایب دی الکتریک با افزایش انرژی افزایش می یابد. قسمت های حقیقی (ϵ_1) و موهومی (ϵ_2) ثابت دی الکتریک با افزایش طول موج در ناحیه مرئی کاهش می یابد در

حالی که در ناحیه فرابنفش افزایش می یابد. این نتایج با یافته های گروه کاگلار^۱ و همکارانش در تطابق می باشد [۴۲].

همانطور که در بخش (۳-۳) گفته شد، قسمت حقیقی ضریب شکست نشانگر پاشندگی در محیط و قسمت موهومی آن نشانگر تلف در محیط می باشد. همانطور که در شکل (۹-۴) مشاهده می شود میزان تلف در محیط به مقدار قابل ملاحظه ای کمتر از میزان پاشندگی در محیط می باشد. میزان تلف و پاشندگی در نمونه های $\Gamma = 0/6$ به میزان قابل توجهی کمتر از نمونه های $\Gamma = 0/2$ است که این نتیجه با مرز دانه ها رابطه دارد [۵۸].

داده های مربوط به آنالیز اپتیکی لایه ها در جدول (۳-۴) ثبت شده است.



شکل (۹-۴)-تغییرات ثوابت دی الکتریک با طول موج برای دو نسبت $\Gamma = 0/6$ و $\Gamma = 0/2$.

جدول (۳-۴) - ثوابت اپتیکی لایه های نازک اکسید روی.

r	E_g	n	ε_1	ε_2
۰/۲	۳/۳	۲	۴	۱
۰/۶	۳/۳۵	۱/۶	۳	۰/۸

۴-۱-۲) اثر نوع حلال

یکی از نکات مهم در بدست آوردن لایه های با کیفیت مناسب در روش سل- ژل آماده کردن یک محلول شفاف و همگن است. عوامل موثر در حلالیت به صورت زیر تاثیر گذارند:

الف) دما: با افزایش دما حاصلضرب انحلالی و حلالیت افزایش می یابد.

ب) حلال: یک حل شونده قطبی در حلال قطبی و یک حل شونده غیر قطبی در حلال غیر قطبی بهتر حل می شوند. متانول یک حلال با درجه کم قطبی است و فرایند رسوب گیری در حلالهای با قطبیت کمتر کاملتر است. حلالیت اغلب نمک ها ی معدنی در مخلوط آب و یک حلال آلی در مقایسه با آب خالص کمتر می شود.

ج) تغییر غلظت یکی از یونها در محلول باعث تغییر حلالیت می شود.

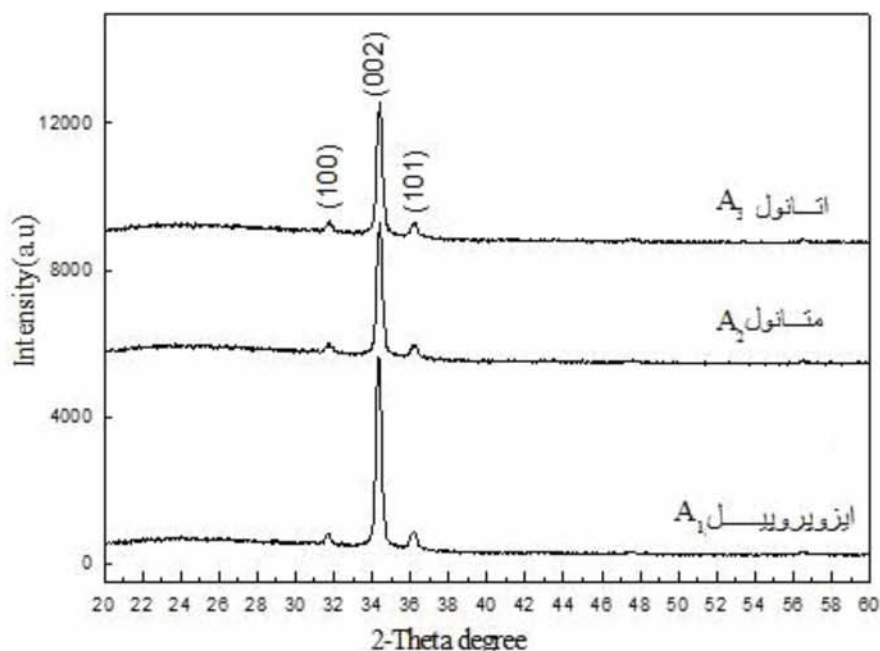
د) pH محلول می تواند بر روی حلالیت اثر بگذارد. تغییر pH باعث تغییر $[OH]^-$ می شود. این مورد در بخش (۴-۱-۱) بررسی شده است.

همانطور که در قسمت (ب) اشاره گردید، نوع حلال بیشترین تاثیر را بر محلول سازی می گذارد، بنابراین در این قسمت با انتخاب حلال های متفاوت (متانول، اتانول و ایزوپروپیل) نمونه های جدید سنتز شدند تا اثر نوع حلال روی خواص آنها بررسی شود. این حلالها از نظر درجه قطبیت با یکدیگر متفاوتند. متانول از کمترین درجه قطبیت و ایزوپروپیل از بیشترین درجه قطبیت برخوردار هستند و درجه قطبیت یکی از مهمترین پارامترها در بدست آوردن محلول همگن و شفاف است. در این مرحله

برای رشد نمونه ها، مطابق بخش (۱-۲) عمل شد. محلول استات روی با حلالهای متفاوت ، متانول (A_2)، اتانول (A_3) و ایزوپروپیل (A_1) و با $pH=7$ ، تهیه شد و تمام پارامترهای لایه نشانی برای همه نمونه ها یکسان انتخاب شدند. سپس لایه ها به روش غوطه وری رشد داده شدند و در دمای $50^\circ C$ درجه سانتیگراد تحت عملیات بازیخت قرار گرفتند. نتایج مشخصه یابی این نمونه ها در ادامه مورد بررسی قرار گرفته است.

الف) طیف پراش اشعه ایکس (XRD)

شکل (۴-۱۰) طیف پراش پرتو ایکس XRD نمونه های سنتز شده با حلالهای متفاوت را نشان میدهد. طیف های XRD گرفته شده از همه نمونه ها تشکیل ساختار شش گوش اکسید روی که شامل قله های مربوط به پراش از صفحات (۰۰۲)، (۱۰۰) و (۱۰۱) است، را نشان میدهد. در طیف XRD مربوط به تمام نمونه ها شدت قله ناشی از پراش از صفحات (۰۰۲) از سایر صفحات بیشتر است که این می تواند معرف راستای ترجیحی تشکیل بلور باشد.



شکل (۴-۱۰) - طیف پراش XRD لایه های اکسید روی سنتز شده.

همچنین قله ماکزیمم مربوط به پراش از این صفحه در زاویه $(2\theta) \approx 34/4$ درجه قرار می گیرد. همانطور که در این شکل دیده می شود، شدت این قله برای نمونه های سنتز شده با حلال ایزوپروپیل بیشترین و برای حلال اتانول کمترین مقدار را دارد و برای حلال متانول مقداری بین این دو است.

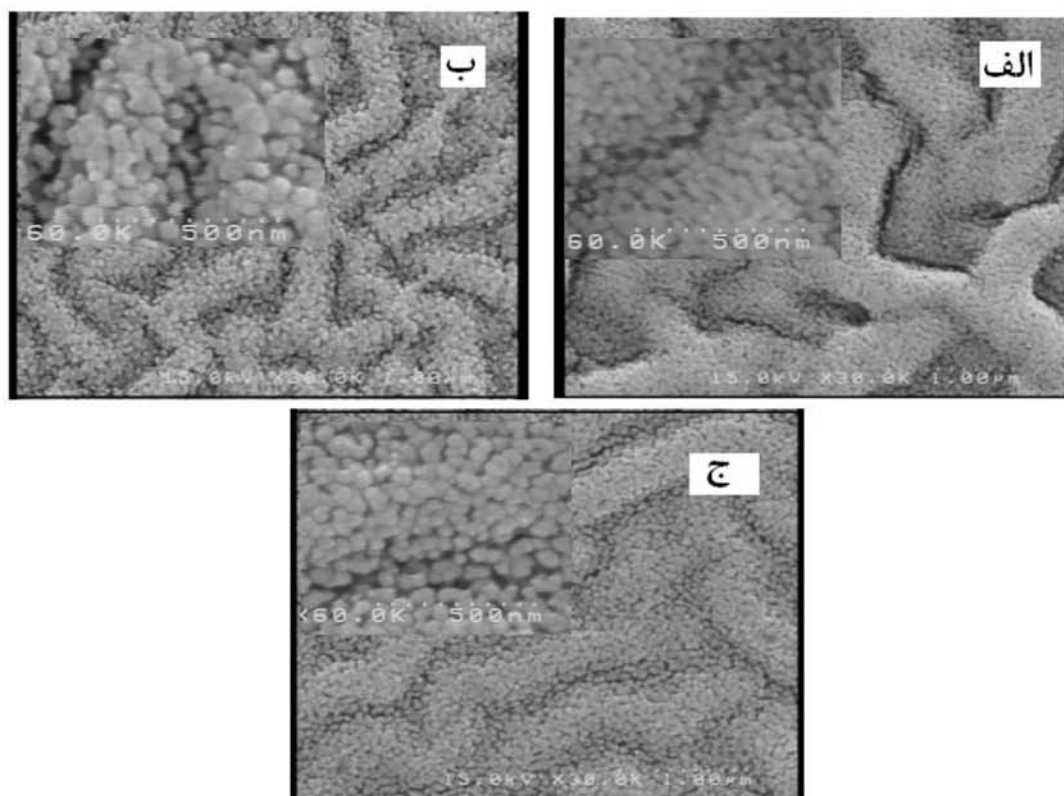
ابعاد بلورکها و پارامترهای شبکه با استفاده از روابط (۱-۳) و (۳-۳) محاسبه شده اند. این نتایج درجدول (۴-۴) ثبت شده است. طبق داده های به دست آمده مقدار پارامتر شبکه برای همه نمونه ها تقریباً یکسان است ولی اندازه بلورکها برای نمونه های سنتز شده با حلال اتانول کمترین مقدار را دارد. بنابراین می توان گفت که کیفیت ساختاری نمونه سنتز شده با حلال ایزوپروپیل نسبت به سایر نمونه ها اندکی بهتر است.

ب) مورفولوژی سطوح

با استفاده از تصاویر به دست آمده با میکروسکوپ الکترونی روبشی می توان تحلیل دقیقتری از ساختار نمونه های رشد داده شده بدست آورد. با دقت در شکل (۴-۱۱)، مشاهده می شود که ساختار نمونه ها برای هر سه حلال حالت شاخه های Y شکل دارد که احتمالاً به دلیل خاصیت مغناطیسی کم لایه های اکسید روی است که با وجود مونواتانول آمین در محلول این خاصیت تشدید شده است [۷۵]. نمونه های سنتز شده با حلال ایزوپروپیل از شاخه های Y شکل پهن تر و برجسته تری تشکیل شده است در صورتی که برای نمونه های سنتز شده با حلال اتانول این شاخه ها به سمت ناپدید شدن پیش میروند.

همانطور که در این شکل دیده می شود، تغییر نوع حلال باعث تغییر قطر و طول شاخه های Y شکل شده است. این امر ممکن است به میزان قطبیت حلال مورد استفاده در تهیه سل مربوط شود [۷۴]. هر چه تعداد کربن در حلال بیشتر باشد حلال از درجه قطبی بالاتری برخوردار خواهد بود، بنابراین قطبیت ایزوپروپیل از متانول و متانول از اتانول بیشتر است. در فرایندهای رقابتی میزان قطبیت حلال

در جدا کردن شاخه های استات نقش بسزایی دارد، یعنی حلال قطبی تر با قدرت بیشتری در واکنش شرکت میکند (بخش ۴-۱-۱).



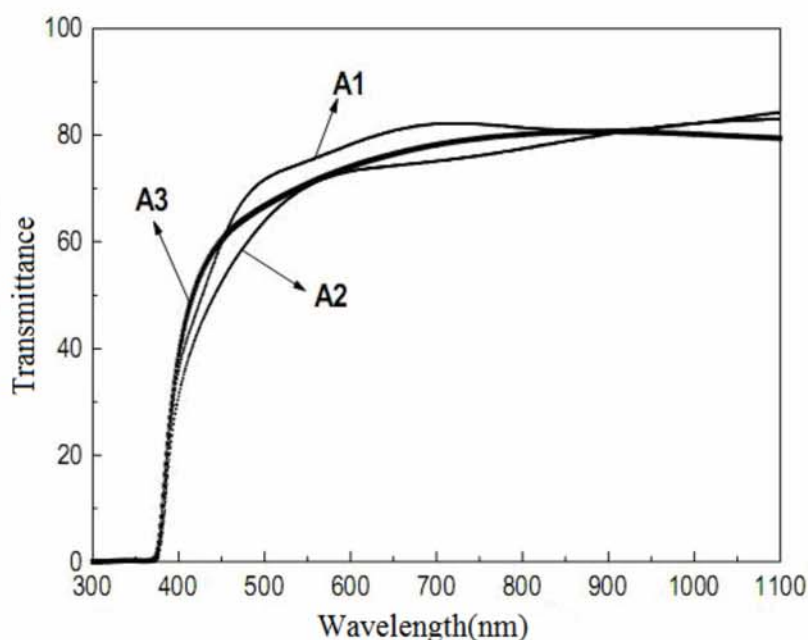
شکل (۴-۱۱)- تصاویر FESEM لایه های اکسیدروی سنتز شده با: الف) حلال ایزوپروپیل ب) حلال متانول ج) حلال اتانول.

ج) بررسی خواص اپتیکی

برای بررسی خواص اپتیکی نمونه ها طیف تراگیسل نمونه ها در محدوده طول موجی مرئی و نزدیک قرمز ثبت شده است. شکل (۴-۱۲) طیف تراگیسل ثبت شده برای نمونه های سنتز شده را نشان می دهد. بررسی این طیفها نشان می دهد عبور متوسط نمونه ها حدود ۷۵٪ است. همچنین میزان عبور در ناحیه طول موجی ۴۵۰-۸۵۰ nm برای نمونه های سنتز شده با حلال ایزوپروپیل بیشتر از سایر

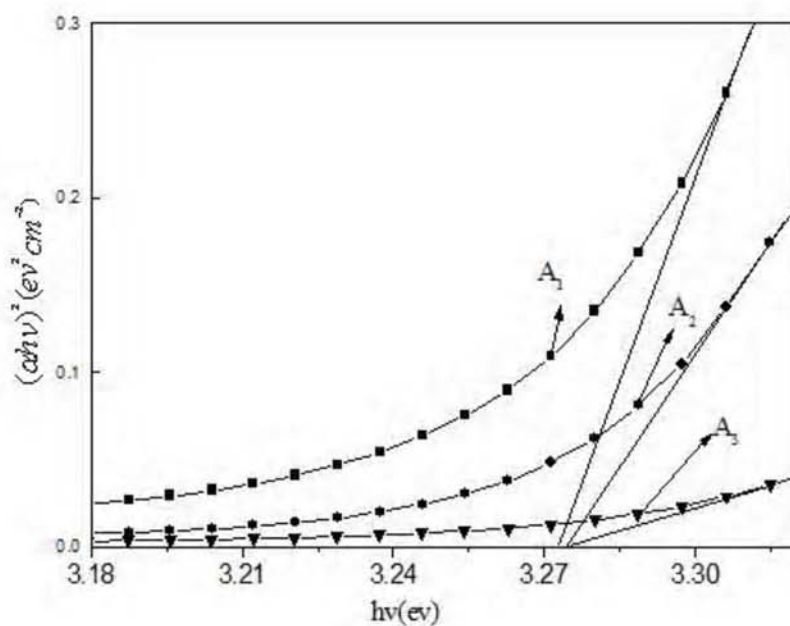
نمونه ها است. این نتیجه با بهبود کیفیت بلوری این نمونه نسبت به سایر نمونه ها که از آزمایشات XRD مشخص گردید در توافق است.

در نمونه هایی که در طیف پراش اشعه x آنها شدت قله های مربوط به پراش از صفحات (۱۰۰) و (۱۰۱) نسبت به صفحات (۰۰۲) بیشتر است، به دلیل پراکندگی نور در مرزدانه ها درصد عبور کمتر است. همچنین با دقت در طیف تراگیسل نمونه ها به نظر می رسد که لبه جذب تقریباً در طول موج ۳۸۰ nm اتفاق می افتد.



شکل (۱۲-۴)-طیف تراگیسل لایه های ZnO سنتز شده با حلالهای متفاوت.

با محاسبه ضریب جذب و استفاده از رابطه (۷-۳) گاف نواری مستقیم نمونه ها را می توان بررسی نمود. برای این منظور نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی در شکل (۱۳-۴) نشان داده شده است. تغییرات گاف نواری برای همه ی نمونه ها مقدار یکسانی را نشان میدهد و برای نمونه های A₁ این مقدار به میزان اندکی متفاوت خواهد بود. این تغییرات در جدول (۴-۴) ثبت شده است.



شکل (۴-۱۳) - نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی.

جدول (۴-۴) - مقدار عددی محاسبه شده ی پارامترهای ساختاری لایه های نازک اکسید روی سنتز شده با حلالهای متفاوت.

اندازه بلورک ها (نانومتر) و با استفاده از پراش صفحات (۰۰۲)	پارامتر c (nm)	ضخامت لایه	گاف نواری	نوع حلال
۵۵	۰/۵۲۰۴۷	۱۲۰ nm	۳/۲۷ eV	(ایزوپروپیل) A_1
۵۴	۰/۵۲۰۴۷	۱۶۰ nm	۳/۲۷ eV	(متانول) A_2
۵۰	۰/۵۲۰۴۷	۷۳ nm	۳/۲۷ eV	(اتانول) A_3

۴-۱-۳) اثر نوع پایدار ساز

در این قسمت به منظور سنتز نمونه ها، سل مورد نظر از استات روی و حلال متانول مطابق بخش (۲-۲)

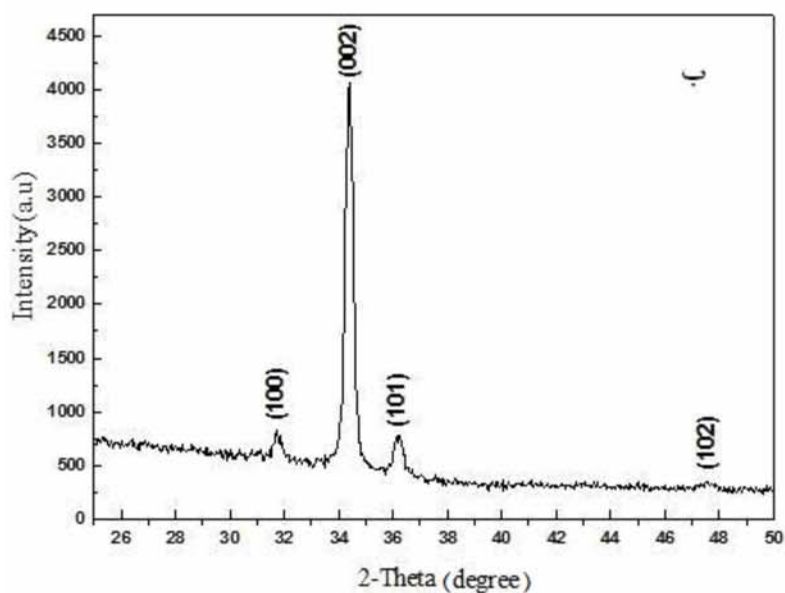
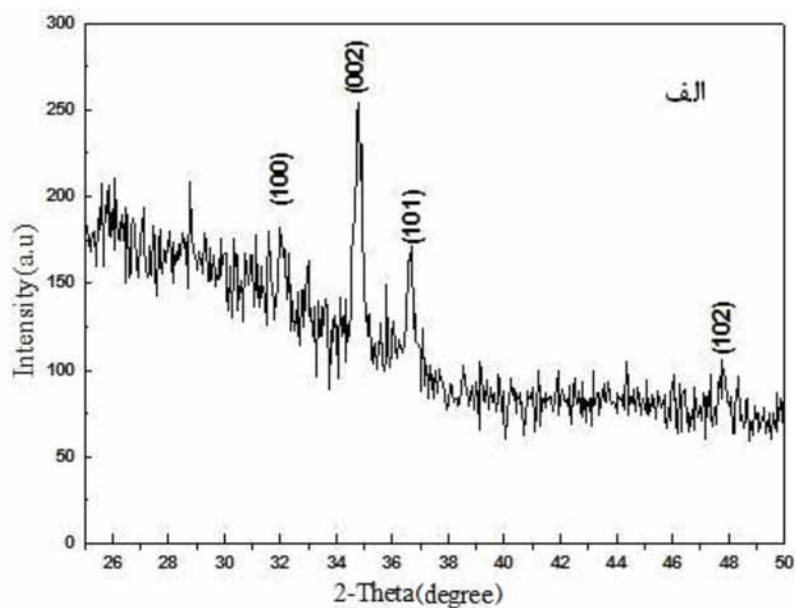
(۱) تهیه شده است و برای بررسی اثر پایدارساز از دو نوع پایدار ساز مونو اتانول آمین (MEA) و دی

اتانول آمین (DEA) به طور جداگانه استفاده شد. نتایج مربوط به مشخصه یابی نمونه ها در ادامه مورد بررسی قرار گرفته است.

الف) طیف پراش اشعه ایکس (XRD)

در شکل (۴-۱۴) طیف های XRD مربوط به نمونه های سنتز شده با پایدارساز های مختلف MEA و DEA نشان داده شده است. درطیف های ثبت شده برای تمامی نمونه ها، قله های ناشی از پراش از صفحات (۰۰۲)، (۰۰۱)، (۱۰۱) و (۱۰۲) مربوط به یک ساختار شش گوشه اکسید روی به خوبی قابل رویت می باشد. اگرچه در هر دو طیف ثبت شده شدت قله اصلی ناشی از پراش از صفحات (۰۰۲) بیشتر است اما مقایسه نسبت شدت این قله به قله های دیگر برای هر نمونه نشان می دهد این نسبت در نمونه های سنتز شده با پایدارساز MEA بسیار بیشتر (حدوداً ۹ برابر) از نمونه های سنتز شده با پایدارساز DEA (حدوداً ۲ برابر) می باشد. این مسئله می تواند نشانگر افزایش اندازه متوسط بلورک ها در این نمونه باشد. در این صورت می توانیم نتیجه بگیریم که کیفیت بلوری نمونه های سنتز شده با پایدار ساز MEA بهتر از لایه های سنتز شده با پایدار ساز DEA است.

میزان کرنش در فصل مشترک لایه های نازک، که کنترل آن یکی از عوامل موثر در کاهش نقص های شبکه ای است، را می توان با استفاده از مجموعه روابط (۳-۳) و (۳-۴) محاسبه کرد. این نتایج نشان می دهند که میزان کرنش در لایه های تهیه شده با پایدار ساز MEA بسیار کمتر از نمونه آماده شده با پایدار ساز DEA می باشد.



شکل (۴-۱۴) - طیف های XRD نمونه های سنتز شده با استفاده از پایدار سازهای مختلف الف) DEA ب) MEA.

بنابراین می توان نتیجه گرفت که اثر پایدار ساز MEA در انباشت لایه های بدون تنش قابل توجه است (جدول ۴-۵).

با استفاده از نتایج اندازه گیری های XRD و رابطه ی دیبای- شرر (۳-۱) می توان اندازه ی متوسط بلورک های نمونه های تهیه شده را محاسبه نمود. نتایج این محاسبه در جدول (۴-۵) ثبت شده است.

جدول (۴-۵) - مقادیر کرنش، پارامتر شبکه و اندازه بلورک ها برای نمونه های مطالعه شده.

ε_{zz}	c (nm)	D (nm)	$2\theta^\circ$	(۰۰۲)
٪۱	۰/۵۱۵۲۵	۴۶	۳۴/۸۲	DEA
٪۰/۰۳	۰/۵۲۰۴۷	۵۰	۳۴/۴۶	MEA

با استفاده از داده های طیف پراش اشعه ی ایکس و رابطه ی (۳-۵) جهت ترجیحی رشد در نمونه های تهیه شده محاسبه شد. نتایج این محاسبات در جدول (۴-۶) ثبت شده است. همانطور که مشاهده می شود، ضریب TC در جهت (۰۰۲) برای نمونه های سنتز شده با پایدار ساز MEA نسبت به نمونه های دیگر بیشترین مقدار را دارد.

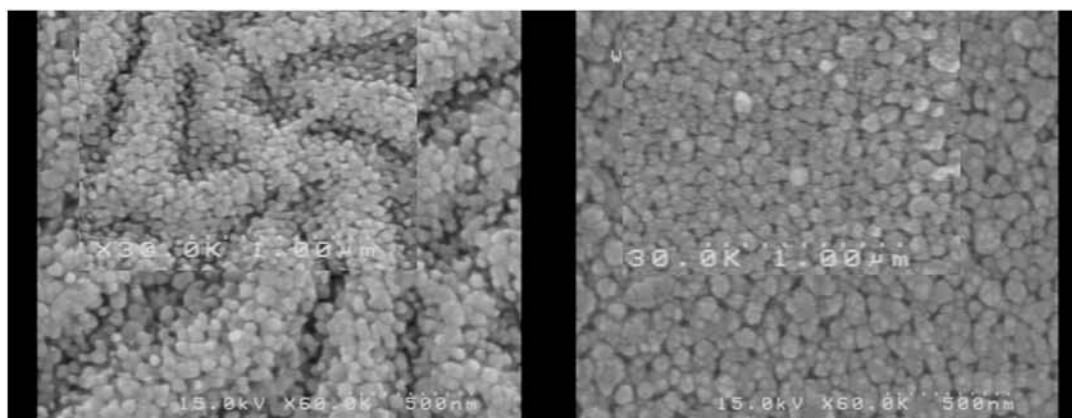
جدول (۴-۶) - مقادیر TC و I/I_0 برای نمونه های سنتز شده با دو نوع پایدار ساز MEA و DEA.

پراش از صفحات	DEA		MEA	
	(I/I_0)	TC	(I/I_0)	TC
(۱۰۰)	۶۷/۳	۰/۹۹۲۶	۱۹/۱	۰/۵۱۰۰
(۰۰۲)	۱۰۰	۱/۴۷۴۹	۱۰۰	۲/۶۷۰۲
(۱۰۱)	۶۵/۴	۰/۹۶۴۶	۱۸/۸	۰/۵۰۲۰
(۱۰۲)	۳۸/۵	۰/۵۶۷۸	۱۱/۹	۰/۳۱۷۷

ب) مورفولوژی سطوح

برای بررسی مورفولوژی سطوح نمونه های سنتز شده اندازه گیری های FESEM بر روی نمونه ها انجام شده است. شکل (۴-۱۵) تصاویر FESEM لایه های سنتز شده با پایدار سازهای متفاوت را نشان می دهد. همانگونه که در شکل (۴-۱۵-الف) دیده می شود، سطح نمونه هایی که در تهیه آنها از پایدار ساز DEA استفاده شده است، یکنواخت است در حالی که سطح لایه های سنتز شده با پایدار

ساز MEA الگوی نواری Y شکل دارند که دارای شاخه هایی با قطر حدود ۵۰۰ نانومتر می باشد. با توجه به این تصاویر اندازه متوسط دانه ها برای نمونه های سنتز شده با پایدار MEA و نمونه های سنتز شده با پایدار ساز DEA تقریباً یکسان به نظر می رسد. این نوع چینش ذرات ممکن است به ساختار دو پایدار ساز استفاده شده مربوط شود. پایدار ساز DEA از سه شاخه OH^- ، OH^- و NH_2^- تشکیل شده است در حالی که پایدار ساز MEA تنها از دو شاخه OH^- و NH_2^- تشکیل شده است.



ب

الف

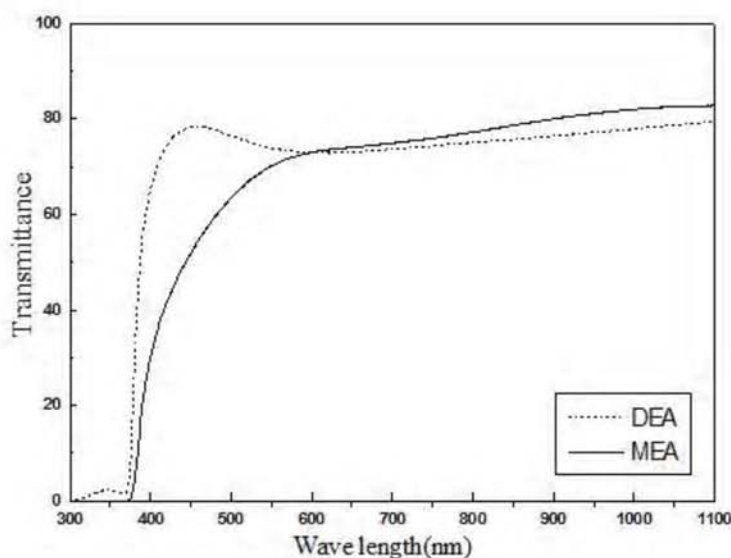
شکل (۴-۱۵) - تصاویر FESEM لایه های نازک اکسید روی الف) DEA ب) MEA.

این شاخه ها در فرایند رقابتی برای تشکیل ذرات اکسید روی به جداسدن گروه استات از Zn کمک میکنند [۶۲]، (بخش ۴-۱-۱)، بنابراین احتمالاً محلولی که از پایدار ساز DEA تهیه شده است می تواند امکان رشد ذرات اکسیدروی در همه جهت های ممکن را فراهم کند که این ممکن است منجر به تشکیل لایه هایی با سطح یکنواخت تر شود.

ج) بررسی خواص اپتیکی

برای بررسی خواص اپتیکی نمونه های تهیه شده طیف تراگسیل آنها در محدوده طول موجی ۱۱۰۰-۳۰۰nm ثبت شده است. نتایج این بررسی در شکل (۴-۱۶) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می شود عبور متوسط نمونه ها در ناحیه طول موجی ۵۵۰-۹۰۰ نانومتر در

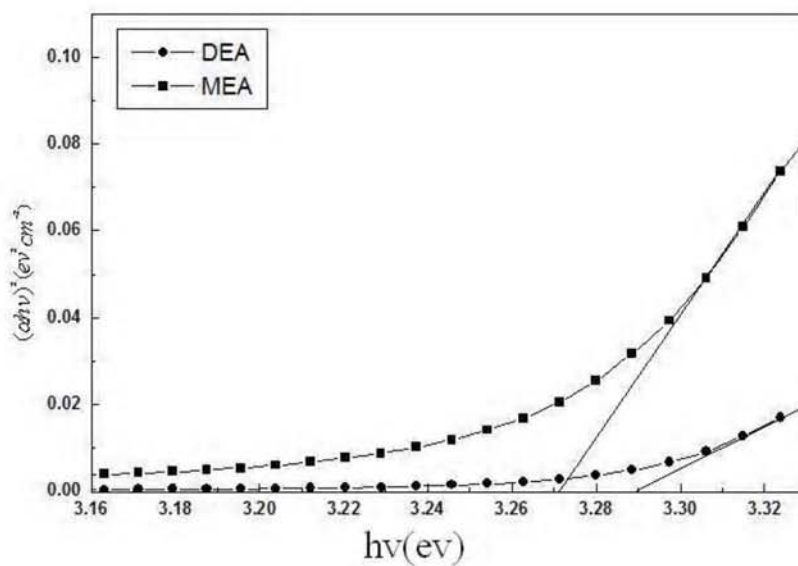
حدود ۷۵٪ می باشد و لبه جذب برای نمونه تهیه شده با پایدارساز DEA به سمت طول موجهای کوتاه تر جابجا شده است. همچنین رفتار منحنی تراگسیل در نزدیکی لبه جذب برای این پایدار ساز با نمونه دیگر نسبتاً متفاوت می باشد به گونه ای که در ابتدا شاهد یک افزایش نسبتاً سریع در میزان عبور (در محدوده طول موجی ۳۸۰-۴۵۰ نانومتر) و سپس کاهش حدود ده درصدی آن هستیم.



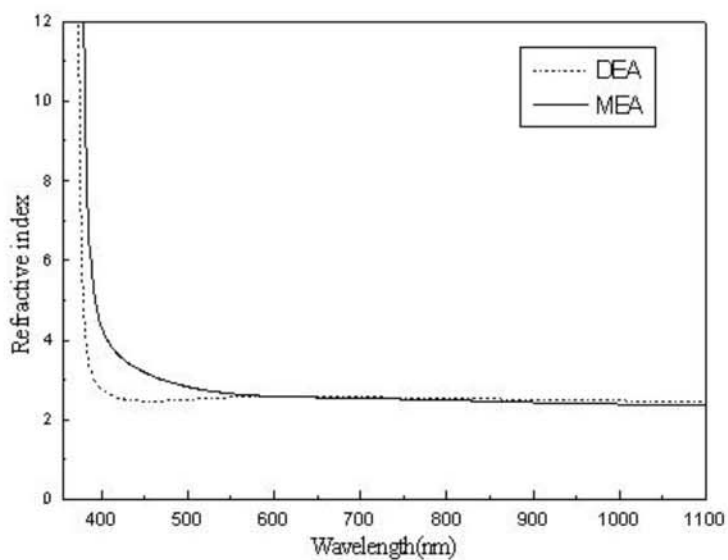
شکل (۴-۱۶) - طیف تراگسیل نمونه های آماده شده با پایدار ساز های مختلف.

همچنین با استفاده از رابطه (۳-۸) گاف نواری اپتیکی نمونه ها محاسبه شده است. ضخامت متوسط لایه ها با استفاده از نرم افزار پوما ۷۵ نانومتر بدست آمد. نتایج بدست آمده نشان میدهند که گاف نواری نمونه های سنتز شده با پایدارساز DEA حدود ۳/۲۷ eV و برای نمونه سنتز شده با MEA حدوداً ۳/۲۹ eV می باشد. بنابراین تغییر نوع پایدارساز باعث افزایش حدود ۲۰ meV در اندازه گاف نواری شده است.

برای بررسی بیشتر خواص اپتیکی لایه ها ضریب شکست نمونه ها با استفاده از روابط (۳-۹) محاسبه شده است.



شکل (۴-۱۷)- تغییرات گاف نواری با تغییر نوع پایدارساز.



شکل (۴-۱۸)- منحنی تغییرات ضریب شکست برای نمونه های انباشت شده با پایدار ساز های مختلف.

در شکل (۴-۱۸) منحنی تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای نمونه ها رسم شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود رفتار ضریب شکست در محدوده طول موجی بررسی شده با

عبور در توافق بوده و کاملاً طبیعی است. تغییرات ضریب شکست در نواحی نزدیک لبه جذب با تغییر شدیدی همراه است و سپس در نواحی طول موجی بلندتر تقریباً ثابت می شود. مقدار متوسط ضریب جذب برای لایه ها در ناحیه طول موجی مرئی حدود $2/5$ می باشد.

۴-۱-۴) عملیات خشک سازی

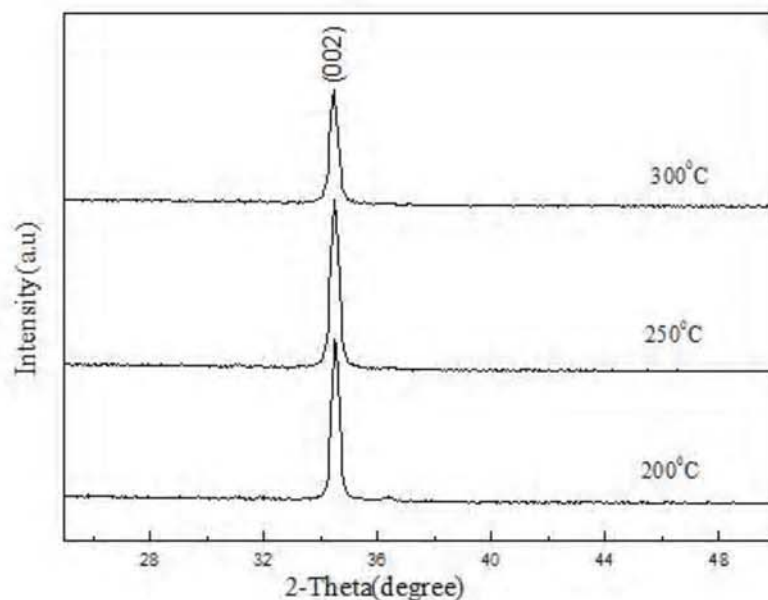
نمونه های مشخصه یابی شده در این بخش مانند روشی که در بخش (۲-۱) برای ساخت نمونه ها استفاده شد، تهیه شدند. در تهیه این نمونه ها نیز از استات روی به عنوان پیش ماده و مونواتانول آمین به عنوان پایدار ساز استفاده شد. دمای خشک سازی در هنگام تهیه نمونه ها به ترتیب 200°C ، 250°C و 300°C درجه سانتیگراد انتخاب شدند. سپس تمام نمونه ها در دمای 500°C درجه سانتیگراد در یک کوره الکتریکی در فشار هوا به مدت یک ساعت بازپخت شدند.

الف) طیف پراش اشعه ایکس (XRD)

شکل (۴-۱۹) طیف نوعی پراش اشعه ایکس از نمونه ها را در دماهای خشک سازی متفاوت نشان می دهد. طیف های XRD ثبت شده برای تمام نمونه ها شامل یک قله اصلی ناشی از پراش از صفحات (۰۰۲) مربوط به تشکیل ساختار شش گوشه اکسید روی است. همچنین برای نمونه ی خشک شده در دمای 200°C دو قله ضعیف ناشی از پراش از صفحات (۱۰۱) و (۱۰۰) نیز دیده می شود که با افزایش دمای باز پخت این قله ها، ناپدید شده اند. طیف های XRD اندازه گیری شده نشان می دهند که راستای ترجیحی رشد دانه ها در جهت (۰۰۲) می باشد. همانطور که در این شکل دیده می شود، ابتدا با افزایش دما از 200°C تا 250°C ، شدت قله اصلی (۰۰۲) اندکی افزایش و سپس با افزایش بیشتر دما تا 300°C به طور قابل توجهی کاهش می یابد.

در رشد لایه های نازک اکسید روی با استفاده از محلول استات روی معمولاً، بلورینگی لایه ها تحت تاثیر نوع حلال، دمای خشک سازی، دمای باز پخت و pH محلول می باشد [۲۱-۲۲-۷۷]. با توجه به

دمای ذوب متانول و MEA که به ترتیب ۸۰ و ۱۷۰ درجه سانتیگراد می باشند، دمای خشک سازی باید بالاتر از ۱۷۰ درجه سانتیگراد باشد، تا تمامی حلال ها از محلول بخار شوند. بنابراین دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد به اندازه ی کافی بزرگ است تا تمام مواد آلی از لایه تبخیر شوند. با توجه به اینکه دمای تفکیک حرارتی استات روی ۲۴۰ درجه سانتیگراد می باشد [۷۶]، لایه های رشد داده شده در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد باید از ساختار بلوری بهتری برخوردار باشند، که این مطلب با داده های حاصل از پراش اشعه X تایید می گردد.



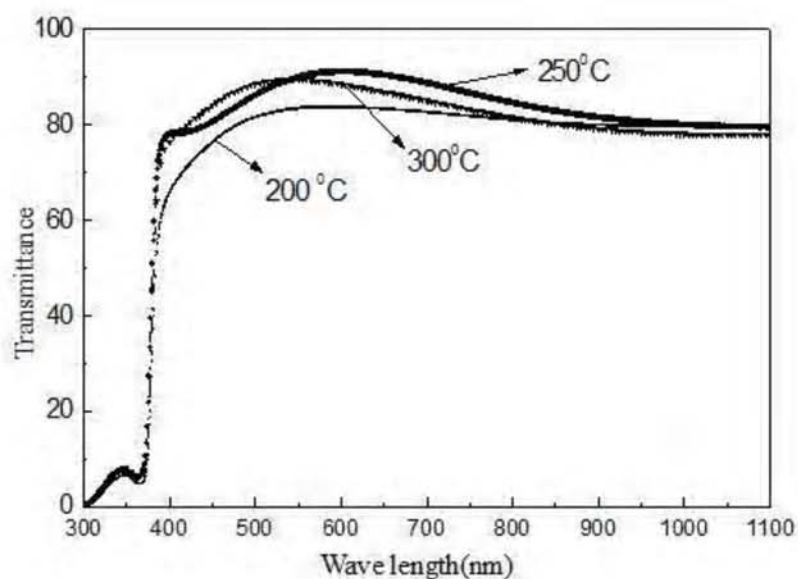
شکل (۴-۱۹) - طیف های پراش اشعه X از نمونه ها در دماهای خشک سازی متفاوت ۲۰۰ و ۲۵۰ و ۳۰۰ درجه سانتیگراد. با استفاده از داده های طیف پراش اشعه ی ایکس و رابطه ی شرر (۳-۱) اندازه ی متوسط دانه ها در نمونه های تهیه شده محاسبه شدند. نتایج این محاسبات در جدول (۴-۷) ثبت شده است. همچنین پارامتر های شبکه با استفاده از رابطه (۳-۳) محاسبه شده است. نتایج بدست آمده در جدول (۴-۷) گزارش شده است که با مقادیر داده شده از کارتهای استاندارد در تطابق می باشد. با عنایت به این نتایج به نظر می رسد دمای بهینه برای خشک سازی لایه ها ۲۵۰ درجه سانتیگراد باشد.

جدول (۴-۷)-تغییرات ثابت شبکه و اندازه ذرات لایه های اکسیدروی.

پراش ازصفحات(۰۰۲)	ابعاد متوسط بلورکها (nm)	c (JCPDS) nm	C (nm)
۲۰۰ °C	۴۷	۰/۵۲۰۴۷	۰/۵۲۰۴۷
۲۵۰ °C	۵۳	۰/۵۲۰۴۷	۰/۵۲۰۵۷
۳۰۰ °C	۴۲	۰/۵۲۰۴۷	۰/۵۲۰۴۸

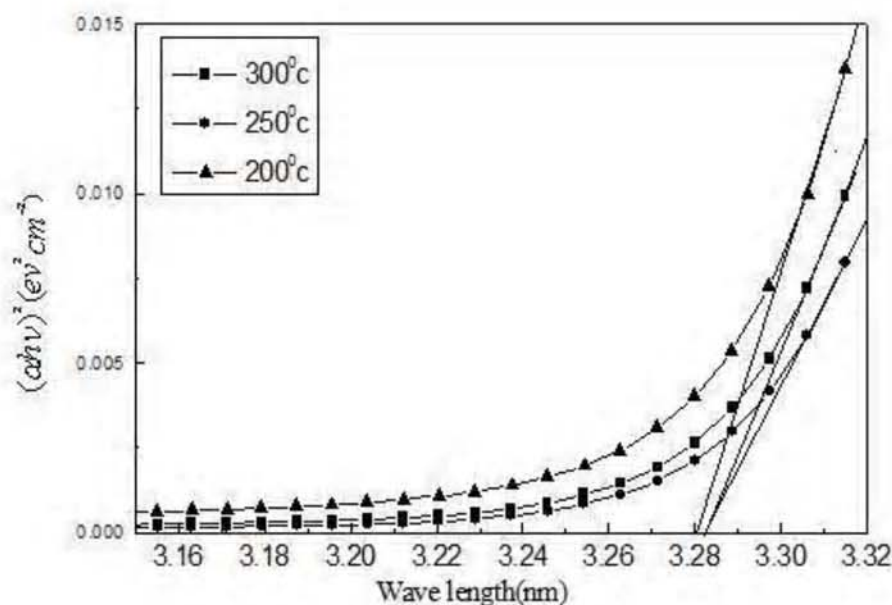
ب) بررسی خواص اپتیکی

شفافیت لایه ها در ناحیه مرئی تا نزدیک مادون قرمز از دیگر خواص اکسید روی می باشد. برای بررسی این موضوع طیف تراگسیل نمونه ها در محدوده ۱۱۰۰-۳۰۰ nm ثبت شده است. نتایج این بررسی در شکل (۴-۲۰) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می شود عبور متوسط نمونه ها در ناحیه طول موج مرئی اندازه گیری شده در حدود ۸۰ تا ۹۰ درصد می باشد. برای همه ی نمونه ها لبه جذب نسبتاً تیز بوده و در طول موج حدود ۳۷۵ nm اتفاق می افتد که این تقریباً در حدود گاف نواری اکسید روی در دمای اتاق ۳/۲۸eV است [۷۰]. با افزایش دمای خشک سازی از ۲۰۰ تا ۲۵۰ درجه سانتیگراد عبور در ناحیه مرئی بیشتر می شود و با افزایش دما تا حدود ۳۰۰ درجه سانتیگراد درصد عبور قدری کاهش می یابد.



شکل (۴-۲۰) - طیف تراگسیل لایه های اکسید روی در دماهای خشک سازی متفاوت ۲۰۰ و ۲۵۰ و ۳۰۰ درجه سانتیگراد.

این نتیجه با اندازه گیریهای XRD روی نمونه ها در توافق است. با افزایش دما همانگونه که در طیف XRD نمونه ها مشاهده گردید، به علت حذف قله های ناشی از پراش از صفحات (۱۰۱) و (۱۰۰) پراکندگی نور فرودی از مرز دانه ها کاهش یافته و در نتیجه میزان نور عبوری از نمونه ها افزایش می یابد [۱۹]. همچنین حضور حالت اندکی نوسانی در طیف تراگسیل اندازه گیری شده برای نمونه ای که در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد خشک سازی شده است ممکن است به دلیل بهبود زبری سطح این نمونه در مقایسه با سایر نمونه ها باشد. با استفاده از روابط (۳-۸) گاف نواری اپتیکی نمونه ها محاسبه شده است.

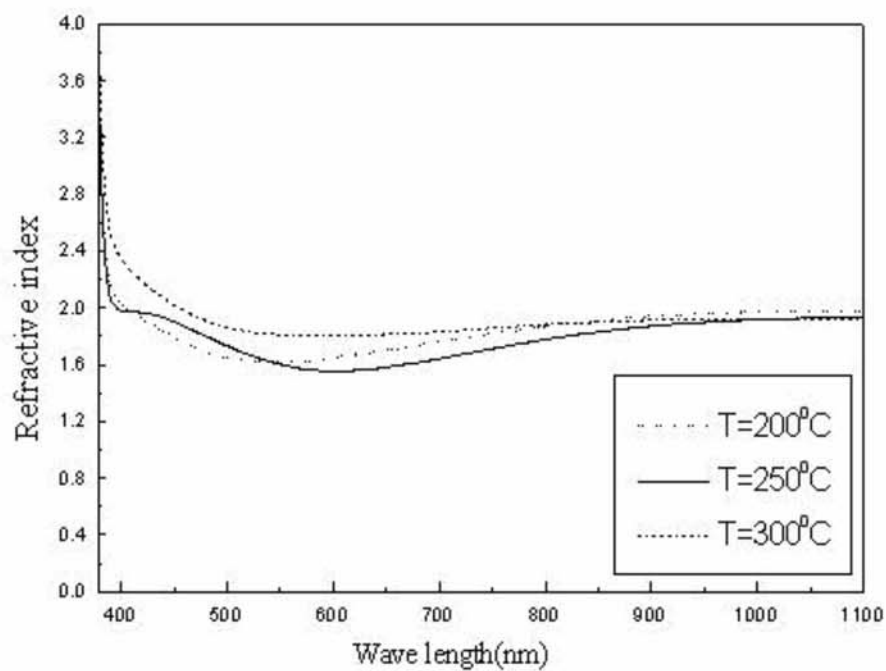


شکل (۴-۲۱)- تغییرات گاف نواری لایه های اکسید روی در دماهای خشک سازی متفاوت ۲۵۰ و ۳۰۰ °C

۳۰۰ °C

مقدار گاف نواری بدست آمده از برازش قسمت خطی نمودار (۴-۲۱) برای تمامی نمونه ها تقریباً در حدود ۳/۲۸ eV می باشد که نشان می دهد دمای خشک سازی تاثیر قابل توجهی بر روی گاف نواری نمونه ها نداشته است. برای بررسی خواص اپتیکی لایه ها ضریب شکست نمونه ها با استفاده از روابط (۳-۹) محاسبه شده است.

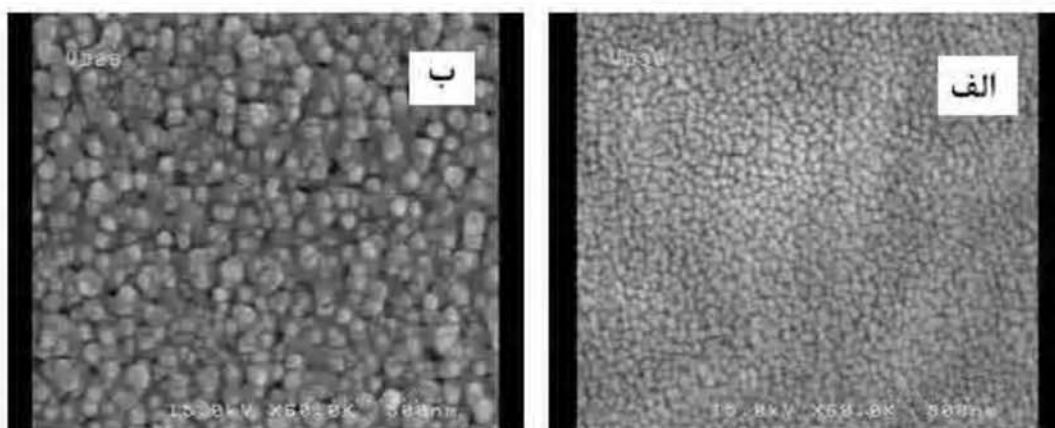
شکل (۴-۲۲) تغییرات ضریب شکست را بر حسب طول موج برای سه دمای خشک سازی ۲۵۰ و ۳۰۰ درجه سانتیگراد نشان می دهد. همانطور که انتظار داریم، در نواحی لبه جذب تغییرات ضرایب شکست شدید است و سپس در نواحی طول موجی بلندتر تقریباً ثابت می شود. با توجه به این منحنی ها مقدار متوسط ضریب جذب برای لایه ها در ناحیه طول موجی مرئی حدود ۱/۸ می باشد.



شکل (۴-۲۲)- منحنی تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای دماهای خشک سازی ۲۰۰ و ۲۵۰ و ۳۰۰ درجه سانتیگراد.

ج) بررسی مورفولوژی سطح

شکل (۴-۲۳) تصاویر FESEM گرفته شده از دو نمونه ای که در دمای ۲۰۰ و ۳۰۰ درجه سانتیگراد خشک سازی شده اند را نشان می دهد.



شکل (۴-۲۳)- تصویر FESEM لایه های نازک اکسید روی در دماهای خشک سازی (الف) ۲۰۰ (ب) ۳۰۰ درجه سانتیگراد.

همانطور که از تصاویر مشاهده میشود، اندازه بلورک ها با افزایش دمای خشک سازی افزایش یافته است. که با اندازه گیریهای بدست آمده از رابطه شرر در توافق می باشد (جدول ۴-۷). در گزارشات متعددی افزایش اندازه بلورک ها با افزایش دمای خشک سازی گزارش شده است [۲۱]. به نظر می رسد با افزایش دما پیش ماده استات روی، حلالها و مواد آلی موجود در ژل راحتتر از لایه خارج شده و فرصت بیشتری برای افزایش اندازه بلورک ها ایجاد میشود. لیکن در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد هنوز مقداری از پیش ماده استات روی در لایه باقیمانده است که این میتواند مانع از افزایش اندازه بلورک ها شود.

۴-۱-۵) عملیات بازپخت

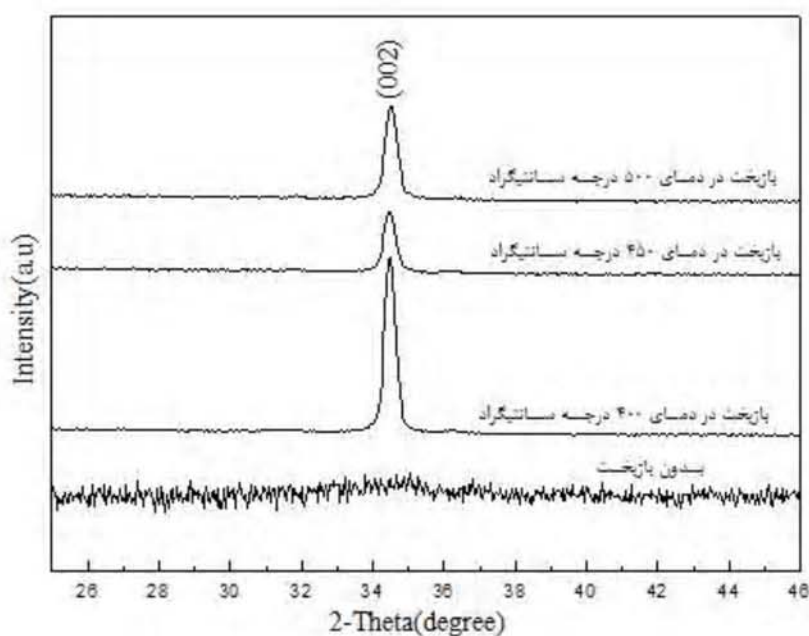
همانطور که در بخش (۱-۲) گفته شد، در روش لایه نشانی سل-ژل، دمای باز پخت یکی از مهمترین عوامل تاثیر گذار بر خواص اپتیکی و ساختاری لایه ها است. در این مرحله نمونه های سنتز شده به روش غوطه وری از محلول ۰/۶ مولار استات روی در دماهای مختلف ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد بازپخت شدند و اثر دمای بازپخت روی آنها مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج قسمت قبل دمای خشک سازی تمام نمونه ها در این مرحله ۲۵۰ درجه سانتیگراد انتخاب شد.

الف) طیف پراش اشعه ایکس (XRD)

شکل (۴-۲۴) طیف نوعی پراش اشعه ایکس از نمونه ها را در دماهای بازپخت متفاوت نشان می دهد. همانطور که در این شکل دیده می شود، طیف XRD ثبت شده برای نمونه بدون بازپخت نشانگر یک ساختار تقریباً آمورف است. در حالی که برای تمام نمونه های باز پخت شده طیف های XRD ثبت شده شامل یک قله اصلی ناشی از پراش از صفحات (۰۰۲) است که نشانگر تشکیل ساختار شش گوشه اکسید روی می باشد. شدت قله (۰۰۲) با افزایش دمای بازپخت تا ۴۵۰ درجه کاهش یافته است. افزایش شدت این قله برای نمونه بازپخت شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد احتمالاً به این

دلیل است که متاسفانه طیف های اشعه ایکس این نمونه با دو نمونه دیگر در یک زمان اندازه گیری نشده است.

همانطور که در این شکل دیده می شود، با افزایش دمای بازپخت از 400°C تا 450°C ، شدت قله اصلی (۰۰۲)، به طور قابل توجهی کاهش یافته است. این نتایج بهبود کیفیت بلوری نمونه ها را پس از انجام عملیات بازپخت نشان میدهد.

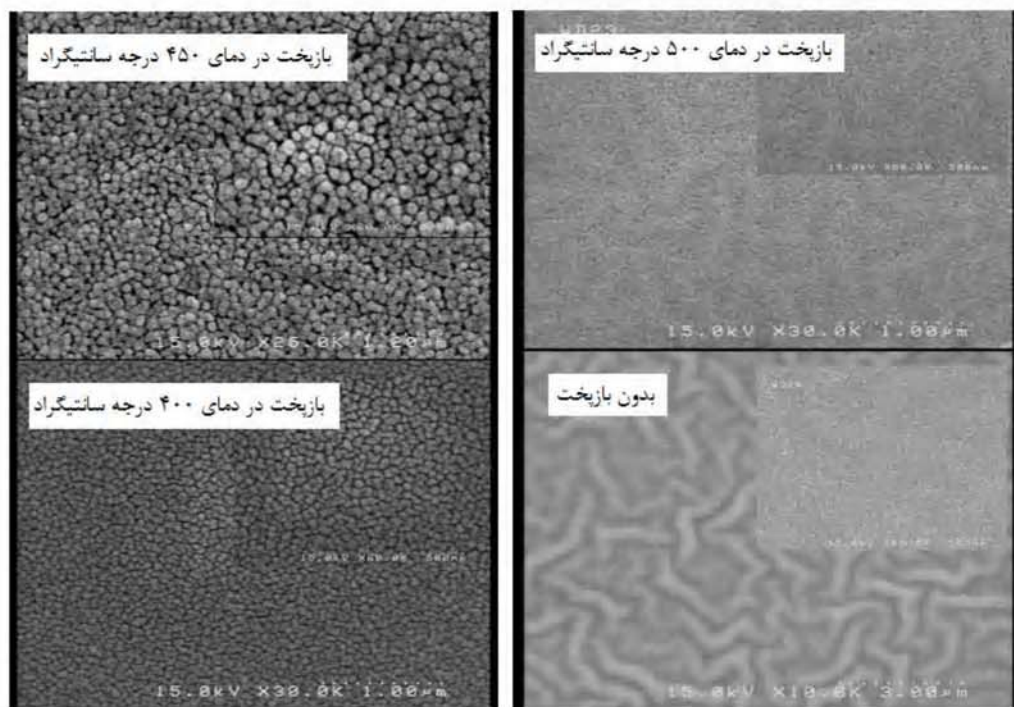


شکل (۴-۲۴) - طیف پراش اشعه ایکس لایه های اکسید روی بازپخت شده در دماهای ۴۰۰ و ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد.

اندازه متوسط بلورک ها با استفاده از رابطه شرر (۳-۱) محاسبه شد. طبق این محاسبات، اندازه متوسط بلورک ها برای نمونه های بازپخت شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد ۵۴ نانومتر و برای نمونه های بازپخت شده در دمای ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد ۴۶ نانومتر بدست آمده است.

ب) مورفولوژی سطوح

به منظور بررسی مورفولوژی سطوح تصاویر FESEM لایه های سنتز شده اکسید روی با دماهای بازپخت متفاوت ثبت شده اند. این تصاویر در شکل (۴-۲۵) نشان داده شده اند. همانطور که در این شکل دیده می شود ابعاد دانه ها و چینش آنها با تغییر دمای بازپخت تغییر می کند. برجستگی این دانه ها در نمونه های بازپخت شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد نسبت به دو دمای بازپخت دیگر بیشتر است.



شکل (۴-۲۵)- تصاویر FESEM لایه های اکسید روی بازپخت شده در سه دمای ۴۰۰ و ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد و بدون بازپخت.

در تصاویر FESEM گرفته شده از نمونه ها تشکیل ساختار بلوری پس از عملیات بازپخت به وضوح دیده می شود. در واقع همانطور که در این تصاویر دیده می شود با انجام عملیات بازپخت ابعاد دانه ها درشت تر شده است. این افزایش در ابعاد بلورک ها در مقالات متعددی گزارش شده است [۷۹-۸۱]. الگوی تصاویر ثبت شده از سطح نمونه بازپخت شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد به نمونه

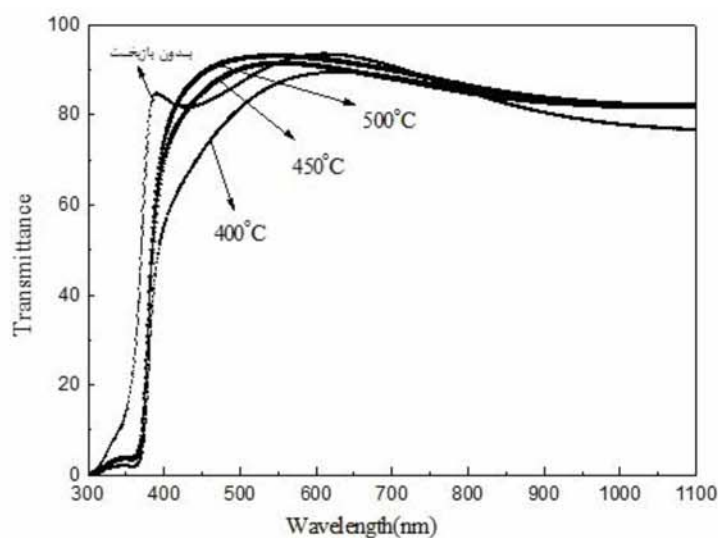
بدون بازپخت نزدیکتر است. این نتایج با داده های حاصل از طیف پراش اشعه ایکس در تطابق می باشد.

ج) بررسی خواص اپتیکی

شکل (۴-۲۶) تغییرات طیف تراگسیل نمونه ها را قبل و بعد از عملیات باز پخت در دماهای ۴۰۰ و ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد نشان می دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می شود عبور متوسط نمونه ها در ناحیه طول موجی ۴۰۰-۹۰۰ نانومتر در حدود ۸۰-۹۰ درصد می باشد. طیف تراگسیل نمونه بدون بازپخت در این محدوده طول موجی تقریباً نوسانی است. لبه جذب قبل از عملیات بازپخت در طول موج ۳۵۴ nm اتفاق می افتد در حالیکه برای همه ی نمونه های بازپخت شده این لبه در طول موج حدود ۳۷۵ nm رخ می دهد. در واقع با اعمال عملیات باز پخت در ناحیه طول موج نور مرئی عبور افزایش یافته و ضمناً لبه جذب به سمت انرژی های کمتر (طول موجهای بیشتر) جابجا شده است.

همانطور که در این شکل دیده می شود، برای همه نمونه ها حالت تقریباً نوسانی طیف تراگسیل با انجام عملیات باز پخت از بین می رود، که این مسئله احتمالاً ممکن است به دلیل افزایش زبری سطوح در اثر انجام عملیات بازپخت در مجاورت اکسیژن محیط باشد [۸۲]. البته برای بررسی صحت این موضوع بایستی امکان انجام عملیات حرارتی در خلاء نیز فراهم می شد تا نمونه های بازپخت شده در خلاء و در مجاورت اکسیژن با یکدیگر مقایسه می شدند که در زمان انجام این مطالعه این امکان فراهم نگردید.

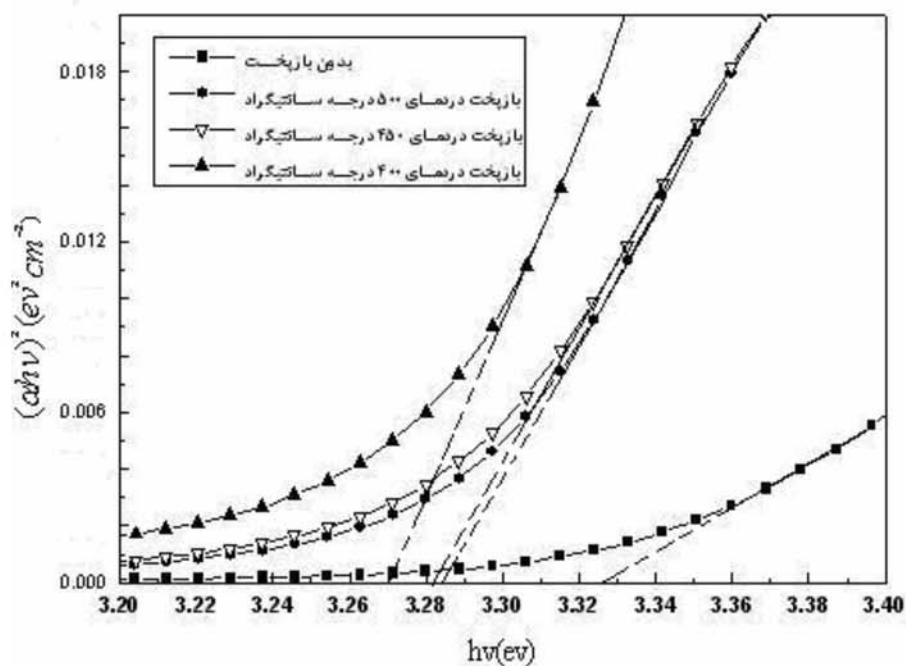
با افزایش دمای بازپخت عبور نمونه ها نیز قدری افزایش یافته است که این ممکن است به کاهش پراکندگی در اثر کاهش زبری سطوح نمونه های بازپخت شده در مقایسه با یکدیگر باشد.



شکل (۴-۲۶)- تغییرات طیف تراکسیل لایه های بدون باز پخت و با باز پخت شده در دماهای ۴۰۰ و ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد.

با استفاده از داده های عبور ضریب جذب محاسبه و از آنجا گاف نواری نمونه ها نیز بدست آمده است.

شکل (۴-۲۷) نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ را بر حسب انرژی فوتون فرودی برای مقادیر مختلف دمای بازپخت نشان می دهد.



شکل (۴-۲۷)- تغییرات گاف نواری بر حسب انرژی فوتون برای نمونه های بدون بازپخت و باز پخت شده در دماهای ۴۰۰ و ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد.

برونیایی ناحیه خطی این منحنی ها نشان می دهد، عملیات بازپخت منجر به کاهش گاف نواری از مقدار $3/32\text{eV}$ به $3/27\text{eV}$ (حدود 50 meV) شده است. با توجه به ساختار دانه ای نمونه ها و افزایش ابعاد دانه ها بعد از عملیات بازپخت کاهش گاف نواری ممکن است به دلیل افزایش ابعاد بلورک ها باشد.

۴-۱-۶) عمرسل و روش انباشت

عمر سل را می توان از جمله پارامترهای تاثیر گذار بر خواص ساختاری و اپتیکی نمونه های سنتز شده به روش سل-ژل دانست. در این محدوده زمانی سل در معرض هوای محیط آزمایشگاه قرار می گیرد و ممکن است در اثر بروز برخی واکنش های شیمیایی علاوه بر بالارفتن ویسکوزیته سل، باعث تشکیل شاخه های پلیمری در درون سل شود [۲۲]. بنابراین لایه های سنتز شده در زمانهای متفاوت بعد از محلول سازی ممکن است خواص فیزیکی متفاوتی از خود نشان دهند. به منظور بررسی این مسئله در این بخش ابتدا لایه های اکسیدروی با عمر سل ۲۴ (نمونه های A) و ۴۸ ساعت (نمونه های B) با دو روش غوطه وری و چرخشی سنتز شدند و سپس خواص این نمونه ها مورد مطالعه قرار گرفت. به روش تهیه نمونه ها، در بخش (۱-۲) اشاره شده است. در ادامه به نتایج حاصل از مشخصه یابی نمونه ها پرداخته شده است. دمای خشک سازی این نمونه ها 250°C درجه سانتیگراد و دمای بازپخت 500°C درجه سانتیگراد بوده است.

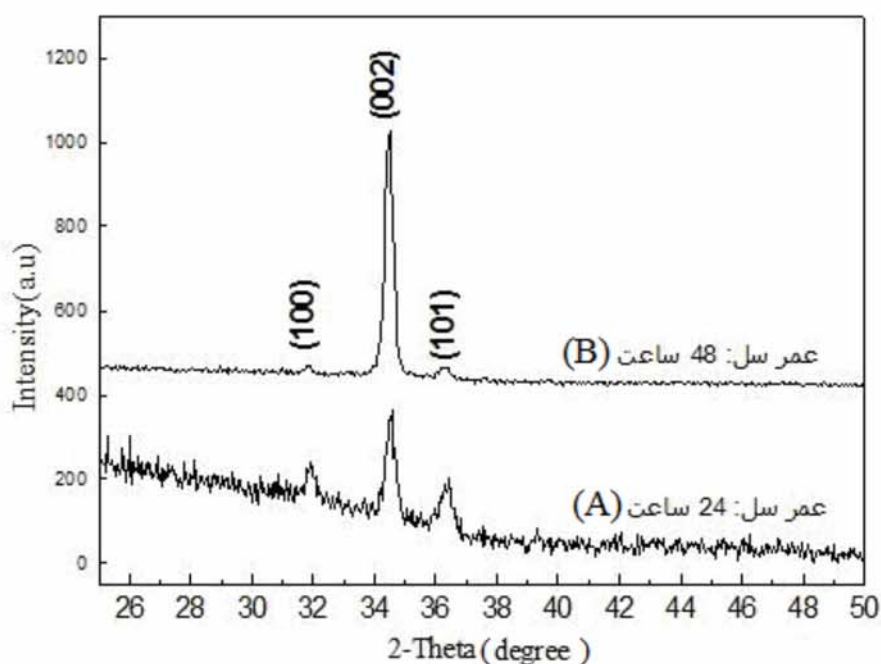
۴-۱-۶-۱) مطالعه نمونه های سنتز شده به روش غوطه وری

الف) طیف پراش اشعه ایکس

طیف های نوعی XRD ثبت شده از نمونه ها در شکل (۴-۲۸) نشان داده شده است. این طیف ها نشانگر تشکیل یک ساختار چند بلوری و شش گوشه اکسید روی با قله های پراش مربوط به صفحات (۰۰۲) و (۱۰۱) و (۱۰۰) برای تمام نمونه ها می باشد. این شکل نشان می دهد که نسبت شدت قله

های (۱۰۰) و (۱۰۱) به قله (۰۰۲) در نمونه B افزایش یافته است. همانطور که در این شکل دیده می شود برای نمونه های B الگوی طیف های XRD وجود راستای ترجیحی رشد بلورک ها در جهت [۰۰۲] را نشان می دهد. با محاسبه ضریب بافت (رابطه ۳-۵) می توان اطلاع کمی از راستای بلوری ترجیحی بدست آورد. نتایج حاصل از این محاسبات در جدول (۴-۸) ثبت شده است.

با توجه به نتایج بدست آمده، مقدار ضریب TC مربوط به پراش از صفحات (۰۰۲) برای نمونه های B نسبت به نمونه های A بیشتر است. این مسئله می تواند نشانگر رشد بلورک ها در راستای ترجیحی [۰۰۲] در این نمونه ها می باشد.



شکل (۴-۲۸) - طیف پراش XRD لایه های سنتز شده A و B.

ابعاد بلورک ها و پارامتر شبکه را می توان از روابط (۳-۱) و (۳-۳) محاسبه نمود که نتایج بدست آمده در جدول (۴-۹) ثبت شده است. در نمونه هایی که انباشت آنها پس از ۴۸ ساعت از زمان تهیه سل انجام شده است. این نتایج نشان می دهد که اندازه متوسط بلورک ها در نمونه B نسبت به نمونه های A بزرگتر می باشند، در حالی که پارامتر C شبکه بلوری تغییر چندانی نکرده است.

جدول (۴-۸) - مقادیر TC محاسبه شده برای لایه های سنتز شده A و B.

پراش از صفحات	نمونه A		نمونه B	
	(I/I ₀)	TC	(I/I ₀)	TC
(۱۰۰)	۶۴/۹	۰/۸۸۹۸	۱۳	۰/۳۰۹۵
(۰۰۲)	۱۰۰	۱/۳۷۱۲	۱۰۰	۲/۳۸۰۹
(۱۰۱)	۵۳/۹	۰/۷۳۹۱	۱۳	۰/۳۰۹۵

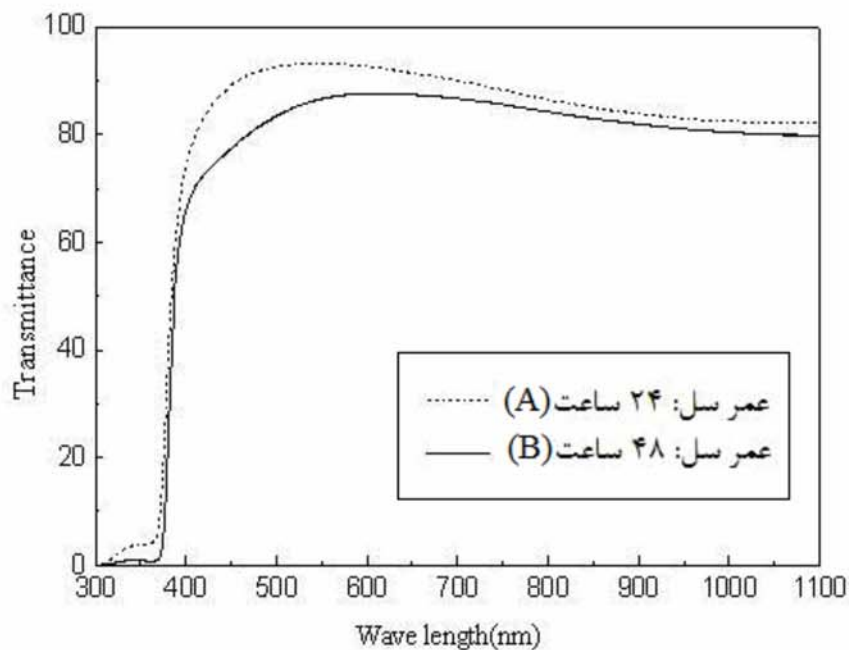
جدول (۴-۹) - تغییرات ثابت شبکه و اندازه ذرات لایه های اکسیدروی.

عمر سل	اندازه بلورک ها	فاصله صفحات (۰۰۲)	پارامتر C شبکه (nm)	پارامتر C شبکه در کارتهای استاندارد (JCPDS) (nm)
۲۴ ساعت (A)	۴۰ نانومتر	۲/۶۰۵۰	C=۰/۵۲۱۰	۰/۵۲۰۴۷
۴۸ ساعت (B)	۵۵ نانومتر	۲/۶۰۰۶	C=۰/۵۲۰۱	۰/۵۲۰۴۷

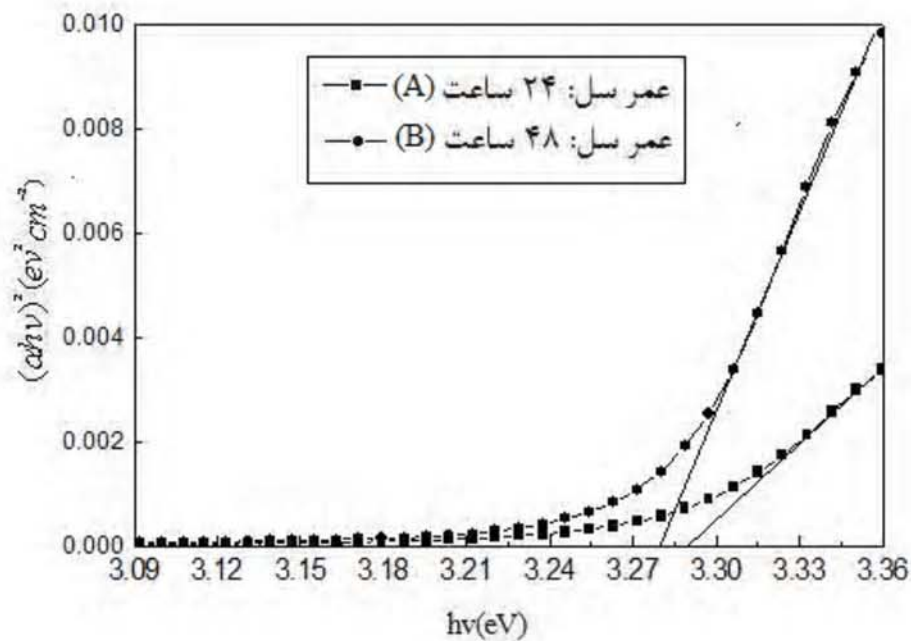
ب) بررسی خواص اپتیکی

شکل (۴-۲۹) طیف تراگیسل نمونه های A و B را نشان میدهد. همانطور که در این شکل دیده می شود در بازه طول موجی اندازه گیری شده هر دو طیف رفتار نسبتاً مشابهی از خود نشان می دهند. طیف تراگیسل بعد از گذشت ۲۴ ساعت عبور بیشتری را نسبت به نمونه ۴۸ ساعتی نشان می دهد که این ممکن است به دلیل تغییر ضخامت نمونه ها در اثر افزایش ویسکوزیته سل باشد. همچنین لبه جذب در طول موج ۳۷۰ nm اتفاق می افتد که برای نمونه ۴۸ ساعتی اندکی به سمت طول موجهای بیشتر جابجا شده است. البته زبری سطح نیز ممکن است باعث پراکندگی بیشتر نور شود که می تواند روی طیف عبور اثر کاهنده داشته باشد.

با محاسبه گاف نواری از رابطه (۳-۸) مشاهده می شود که گاف نواری با تغییر عمر سل تغییر کرده و با گذشت ۴۸ ساعت (نمونه B) گاف نواری نسبت به زمان ۲۴ ساعت (نمونه A) به میزان ۱۰ meV کاهش می یابد (شکل ۴-۳۰).



شکل (۴-۲۹) - تغییرات طیف تراگسیل برای لایه های سنتز شده در دو زمان ۲۴ و ۴۸ ساعت بعد از محلول سازی.



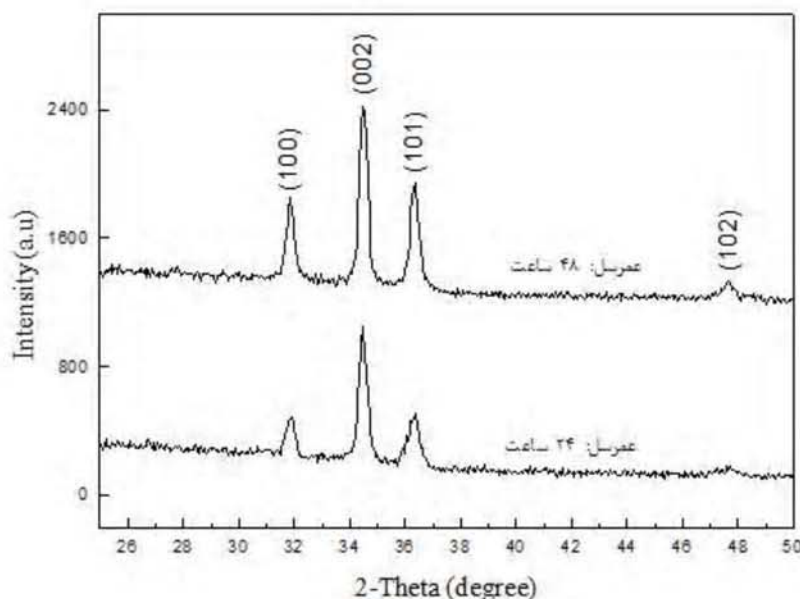
شکل (۴-۳۰) - تغییرات گاف نواری برای لایه های سنتز شده در دو زمان ۲۴ و ۴۸ ساعت بعد از محلول سازی.

۴-۱-۶-۲) انباشت به روش چرخشی

همانطور که گفته شد، روش انباشت از جمله موارد مهمی است که می تواند خواص ساختاری و الکتریکی و اپتیکی لایه ها را تحت تاثیر قرار دهد [۸۳]. در این بخش تاثیر عمر سل بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک اکسید روی که بر روی زیر لایه شیشه ای با روش چرخشی رشد داده شده اند (بخش ۱-۲) بررسی شده است.

الف) طیف پراش اشعه ایکس

شکل (۴-۳۱) طیف های XRD نمونه ها را نشان می دهد. در طیف پراش تمامی نمونه ها قله های ناشی از پراش از صفحات (۱۰۰) و (۱۰۱) و (۰۰۲) و (۱۰۲) دیده می شوند که این قله ها مربوط به ساختار چند بلوری و شش گوشه اکسید روی می باشند. همانطور که در این شکل مشاهده می شود برای نمونه های با عمر سل ۴۸ ساعت، قله های مربوط به راستای ترجیحی (۰۰۲) و راستاهای دیگر (۱۰۱) و (۱۰۲) و (۱۰۰) از شدت بیشتری برخوردار می باشند. یعنی با افزایش عمر سل شدت قله های (۱۰۱) و (۱۰۰) و (۱۰۲) نیز افزایش یافته است.

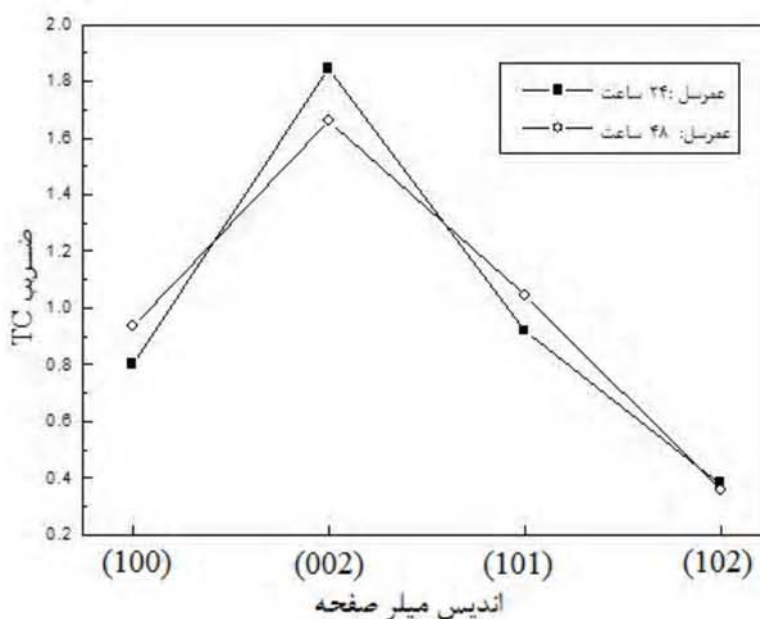


شکل (۴-۳۱) - طیف های XRD لایه های سنتز شده با عمر سل ۲۴ و ۴۸ ساعت.

با استفاده از رابطه (۳-۵) می توان ضریب بافت را برای نمونه ها بدست آورد که این نتایج در جدول (۴-۱۰) ثبت شده اند. داده های حاصل موید این مطلب است که رشد بلورک ها در راستای [۰۰۲] در همه نمونه ها غالب است. همچنین مقدار این ضریب به ترتیب برای قله های (۱۰۰)، (۱۰۱) و (۱۰۲) در نمونه های سنتز شده با عمر سل ۴۸ ساعت نسبت به نمونه های سنتز شده با عمر سل ۲۴ ساعت بیشتر است (شکل ۴-۳۲).

جدول (۴-۱۰) - نسبت (I/I_0) و ضریب TC برای نمونه های سنتز شده به روش چرخشی.

پراش از صفحات	عمر سل ۲۴ ساعت		عمر سل ۴۸ ساعت	
	(I/I_0)	TC	(I/I_0)	TC
(۱۰۰)	۴۶/۲	۰/۸۰۲۱	۵۶/۳	۰/۹۳۵۷
(۰۰۲)	۱۰۰	۱/۸۴۴۳	۱۰۰	۱/۶۶۱۹
(۱۰۱)	۵۰	۰/۹۲۲۲	۶۲/۹	۱/۰۴۵۳
(۱۰۲)	۲۰/۷	۰/۳۸۱۸	۲۱/۵	۰/۳۵۷۳



شکل (۴-۳۲) - نمودار ضرایب بافت نمونه های سنتز شده.

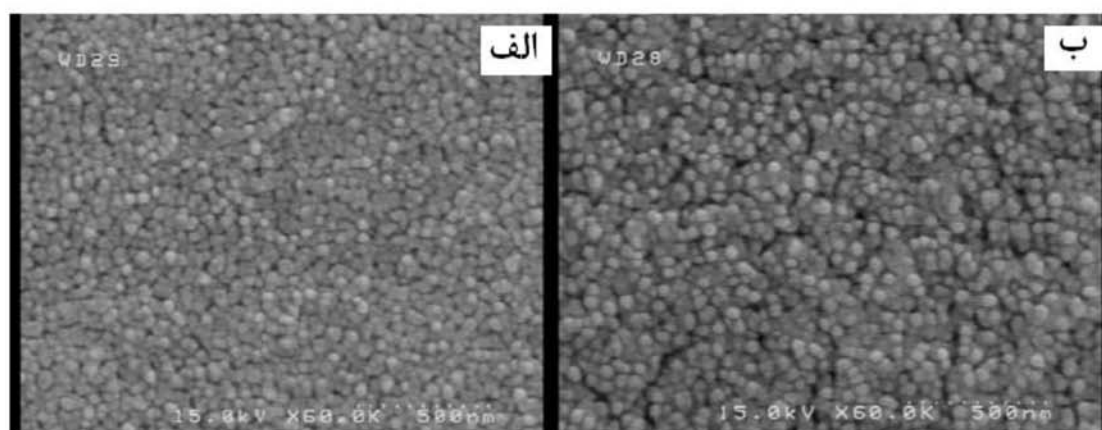
اندازه بلورک ها و پارامترهای شبکه با استفاده از مجموعه روابط (۳-۱) و (۳-۳) محاسبه شده اند که نتایج آن در جدول (۴-۱۱) آمده است.

جدول (۴-۱۱)- ثابت شبکه C و اندازه ذرات لایه های اکسیدروی سنتز شده به روش چرخشی.

ضخامت لایه ها nm	پارامترها C شبکه A^0	اندازه بلورکها	عمر سل پراش از صفحه (۰۰۲)
۲۲۰	۵/۱۹۲۱	۴۰ نانومتر	۲۴ ساعت
۳۱۰	۵/۱۹۲۱	۴۵ نانومتر	۴۸ ساعت

ب) مورفولوژی سطوح

به منظور تحلیل دقیقتری از تاثیر عمر سل بر روی چینش دانه ها تصاویر FESEM لایه ها در شکل (۴-۳۳) نشان داده شده است.



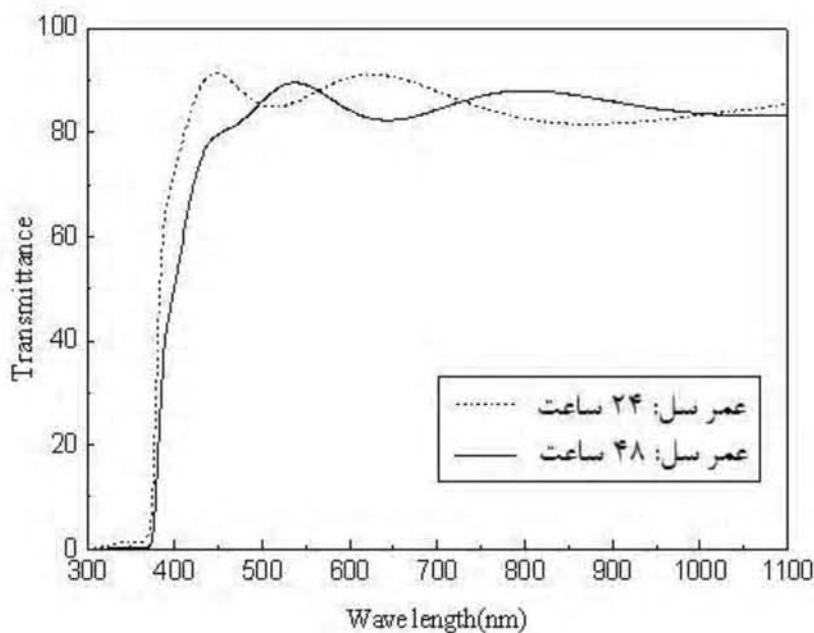
شکل (۴-۳۳)- تصاویر FESEM لایه های اکسید روی سنتز شده با عمر سل الف) ۲۴ ساعت و ب) ۴۸ ساعت.

با توجه به شکل، مشاهده می شود که شکل و نوع چینش ذرات برای تمام نمونه ها تقریباً یکسان است. البته سطح نمونه سنتز شده با عمر سل ۲۴ ساعت یکنواخت تر از نمونه های دیگر است.

سل روی ابعاد دانه ها نیز تاثیر محسوسی داشته است و به نظر می رسد اندازه دانه ها قدری افزایش یافته اند. اگر چه افزایش عمر سل باعث پیدایش شکستگی هایی در سطوح لایه ها شده است.

ج) بررسی خواص اپتیکی

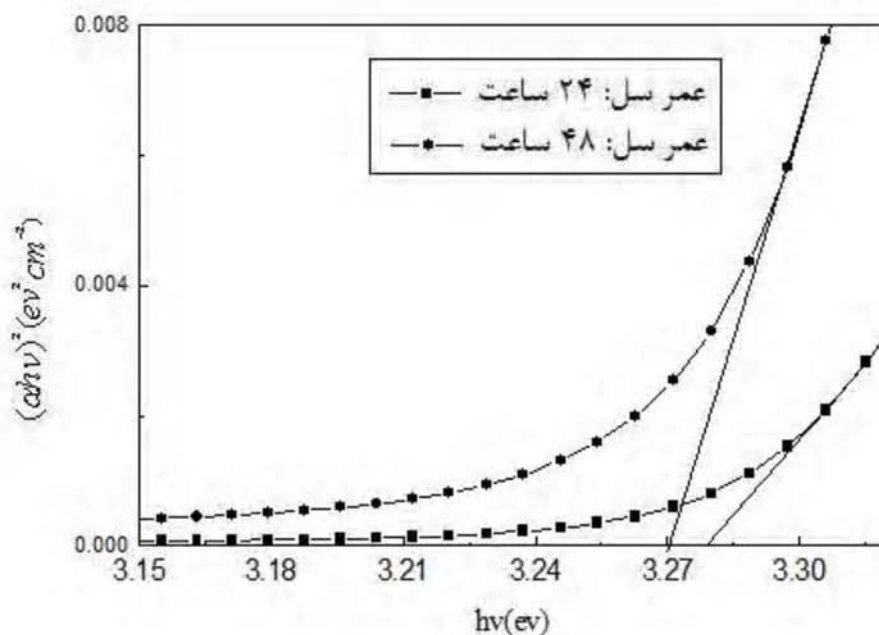
شکل (۴-۳۴) طیف تراگسیل نمونه های سنتز شده را نشان میدهد. همانطور که در این نمودارها دیده می شود عمر سل روی مقدار متوسط عبور تاثیر قابل توجهی نداشته است. لبه جذب در ناحیه طول موجی حدود ۳۷۰ nm اتفاق افتاده است که برای نمونه با عمر سل ۴۸ ساعت کمی به سمت طول موجهای بیشتر جابجا شده است. حالت نوسانی طیف های تراگسیل که ناشی از تداخل بین امواج بازتابی از سطوح لایه ها می باشد، می تواند نشانگر کیفیت خوب سطح نمونه ها باشد [۸۴].



شکل (۴-۳۴) - تغییرات طیف تراگسیل برای لایه های سنتز شده.

شکل (۴-۳۵) تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی فوتون فرودی را نشان می دهد که از روی آن می توان گاف نواری مستقیم لایه ها را بدست آورد. مقادیر گاف نواری بدست آمده برای تمام نمونه ها در حدود ۳/۲۸ eV می باشد. مقدار گاف نواری با افزایش عمر سل کاهش اندکی را نشان می دهد (حدود

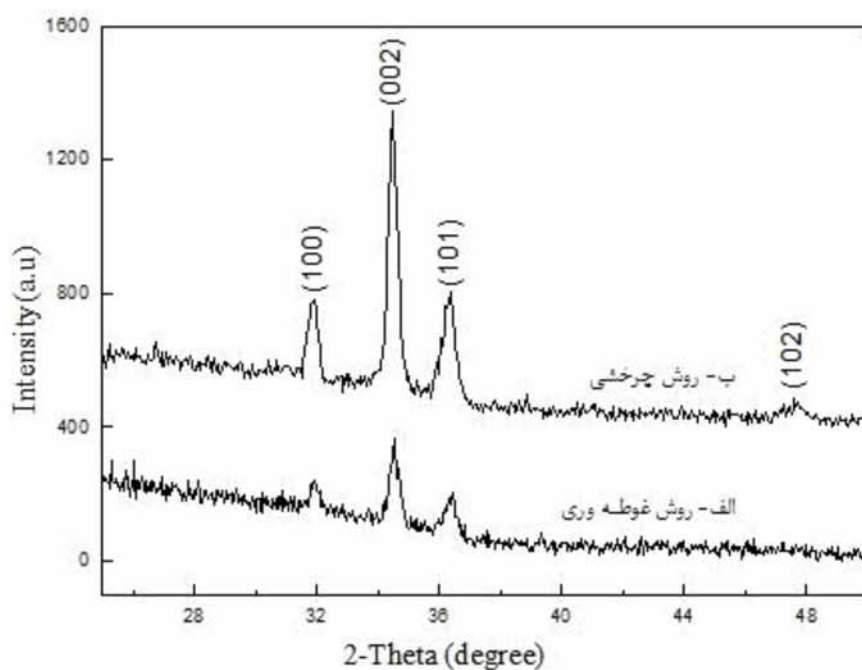
با 10 meV .) این نتیجه با نتایج بدست آمده از اندازه گیریهای XRD و رابطه (۳-۴) در توافق است. با افزایش عمر سل چون ابعاد بلورک ها نیز افزایش اندکی یافته اند لذا گاف نواری کاهش یافته است [۲۱].



شکل (۳۵-۴) - تغییرات $(\alpha hv)^2$ برحسب انرژی فوتون فرودی برای نمونه های سنتز شده.

۴-۱-۶-۳) مقایسه نتایج

به منظور مقایسه کیفیت نمونه ها در این قسمت نتایج مربوط به مشخصه یابی لایه های نازک اکسید روی که به دو روش غوطه وری و چرخشی سنتز شده اند را با یکدیگر مقایسه کرده ایم. این نتایج مربوط به نمونه هایی هستند که عمر سل مورد استفاده برای سنتز آنها ۲۴ ساعت بوده است. طیف های نوعی XRD ثبت شده از نمونه های سنتز شده با دو روش غوطه وری و چرخشی، در شکل (۳۶-۴) نشان داده شده است. مقادیر ضرایب بافت دو نمونه که قبلاً بدست آمده است در جدول (۴-۱۲) با یکدیگر مقایسه شده اند. مقدار ضریب TC محاسبه شده برای راستای ترجیحی $[002]$ برای نمونه سنتز شده به روش چرخشی بیشتر از نمونه سنتز شده به روش غوطه وری است.



شکل (۴-۳۶)- طیف نوعی پراش اشعه ایکس از نمونه های سنتز شده با: الف) روش غوطه وری و ب) روش چرخشی.

که می تواند نشانگر کیفیت بهتر ساختار بلوری نمونه سنتز شده به روش چرخشی باشد. مقایسه محل قله های ظاهر شده در طیف پراش اشعه ایکس نمونه های سنتز شده به روش غوطه وری نشانگر جابه جایی بسیار کوچکی به سمت زاویه های بیشتر است که می تواند نشانگر تغییر کوچکی در مقدار تنش در محل فصل مشترک لایه ها باشد.

جدول (۴-۱۲)- ضریب TC و نسبت I/I_0 برای نمونه های سنتز شده به روش غوطه وری و چرخشی.

پراش از صفحات	A		B	
	(I/I_0)	TC	(I/I_0)	TC
(۱۰۰)	۶۴/۹	۰/۸۸۹۹	۴۶/۲	۰/۸۵۲۱
(۰۰۲)	۱۰۰	۱/۳۷۱۲	۱۰۰	۱/۸۴۴۳
(۱۰۱)	۵۳/۹	۰/۷۳۹۱	۵۰	۰/۹۲۲۲

اندازه بلورک ها و پارامترهای شبکه این دو نمونه نیز با یکدیگر مقایسه شده اند (جدول ۴-۱۳). این مقایسه نشان می دهد که با وجود متفاوت بودن روش لایه نشانی ابعاد بلورک ها و پارامترهای شبکه تقریباً یکسان است. این نتایج در توافق با گزارش گروه ام. اچ. حبیبی^۱ و همکارانش است [۸۳].

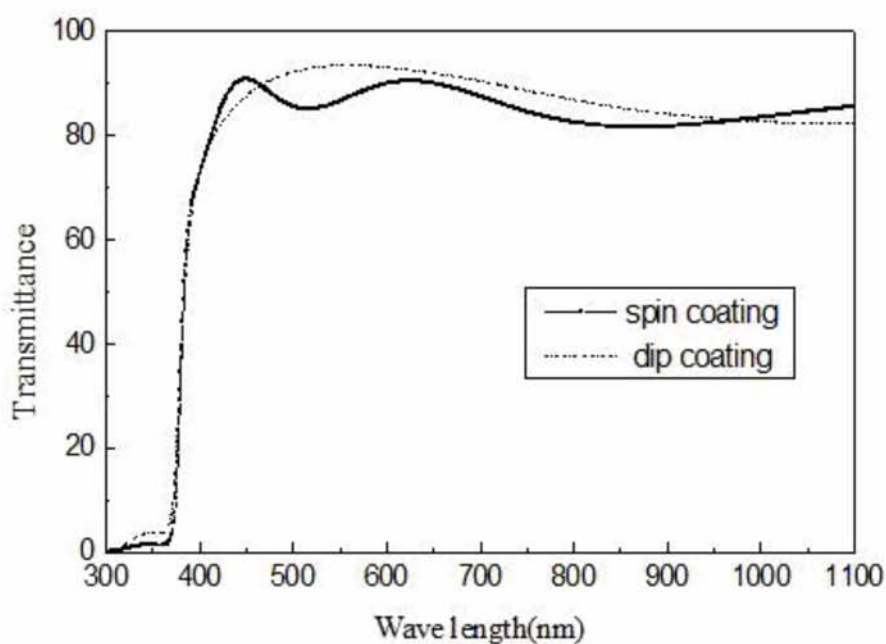
جدول (۴-۱۳)- ابعاد بلورک ها و پارامترهای شبکه لایه های نازک اکسید روی سنتز شده با دو روش چرخشی و غوطه

وری.

نمونه	اندازه بلورکها (۰۰۲)	پارامتر a شبکه A^0	پارامتر c شبکه A^0	پارامتر c و a شبکه در کارتهای استاندارد A^0
روش غوطه وری	۴۰ نانومتر	۲/۹۹۳۷	۵/۲۱۰۰	۵/۲۰۶۶۱ و ۳/۲۴۹۸
روش چرخشی	۴۰ نانومتر	۳/۰۰۰۷	۵/۱۹۲۱	۵/۲۰۶۶۱ و ۳/۲۴۹۸

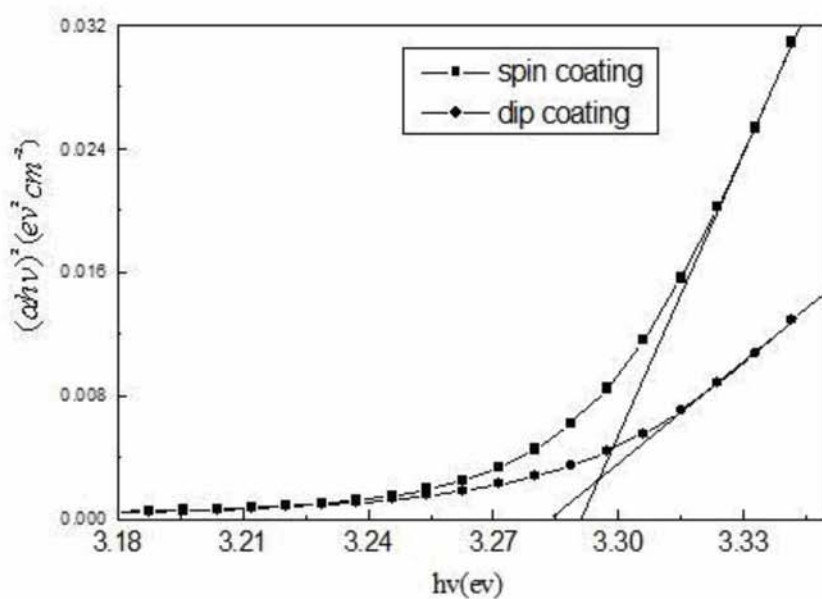
در شکل (۴-۳۷) طیف تراکسیل نمونه ها با یکدیگر مقایسه شده اند. اگر چه لبه جذب در هر دو نمونه تقریباً در طول موج حدود ۳۷۰ nm (نزدیک گاف نواری اکسیدروی ۳/۲۷ eV) قرار گرفته ولی رفتار طیف تراکسیل در دو نمونه کاملاً متفاوت است. میزان عبور متوسط در هر دو روش در ناحیه طول موجی اندازه گیری شده تقریباً یکسان و حدود ۸۵ تا ۹۰ درصد می باشد. این طیف در روش سنتز چرخشی نوسانی است، در حالی که این رفتار در طیف تراکسیل نمونه سنتز شده به روش غوطه وری غیر نوسانی است و این ممکن است به دلیل افزایش زبری سطح در نمونه تهیه شده بروش غوطه وری باشد.

^۱ M.H. Habibi



شکل (۴-۳۷)- طیف تراگسیل نمونه های سنتز شده به روش غوطه وری و چرخشی.

در شکل (۴-۳۸) نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی برای دو نمونه مقایسه شده است. محاسبه گاف نواری با استفاده از این نمودار برای لایه های سنتز شده نشان می دهد که این مقدار برای نمونه های سنتز شده به روش چرخشی 3.29 eV در حدود 10 meV بیشتر از لایه های سنتز شده به روش غوطه وری است.



شکل (۴-۳۸)- تغییرات گاف نواری نمونه های سنتز شده به روش غوطه وری و چرخشی.

با استفاده از تصاویر به دست آمده با میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان فرم سطوح لایه های هر دو نمونه با یکدیگر مقایسه شده اند (شکل ۴-۳۹). همانطور که در این تصویر مشاهده می شود، شکل دانه ها در هر دو نمونه تقریباً یکسان بوده و به نظر می رسد سطح هر دو لایه از یکنواختی قابل قبولی برخوردار می باشند که در توافق با گزارش گروه ام. اچ. حبیبی و همکارانش است [۸۳].



شکل (۴-۳۹) - تصاویر FESEM ثبت شده برای نمونه های سنتز شده به روش غوطه وری و چرخشی.

۴-۱-۷) لایه های نازک اکسید روی آلاییده با آلومینیوم (Al)

همانطور که قبلاً اشاره شد اکسید روی یک ترکیب نیمرسانای گروه II-VI می باشد. این ترکیب یک نیمرسانای نوع n است [۸۵] که آرایش عناصر گروه III در آن می تواند منجر به افزایش الکترون در لایه رسانش این ماده گردد. مطالعات تجربی نشان داده است که اگر لایه های نازک اکسید روی را با مقدار کمی از ناخالصی های آلومینیوم یا گالیم (Al یا Ga) آرایش نمائیم، این ماده ضمن حفظ شفافیت مناسب همچنین از مقاومت الکتریکی کم (حدود $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)، تحرک و تراکم حامل بالاتری برخوردار خواهد شد [۸۶]. به دلیل اهمیت این موضوع در این بخش خواص اپتیکی، الکتریکی و ساختاری لایه های اکسید روی آلاییده شده با عنصر Al مورد بررسی قرار گرفته است. نمونه های مورد استفاده در این قسمت به روش غوطه وری و با سرعت 7 cm/min در دمای 250°C درجه سانتیگراد خشک سازی شدند. این عملیات سه بار تکرار گردید و در نهایت لایه ها در دمای

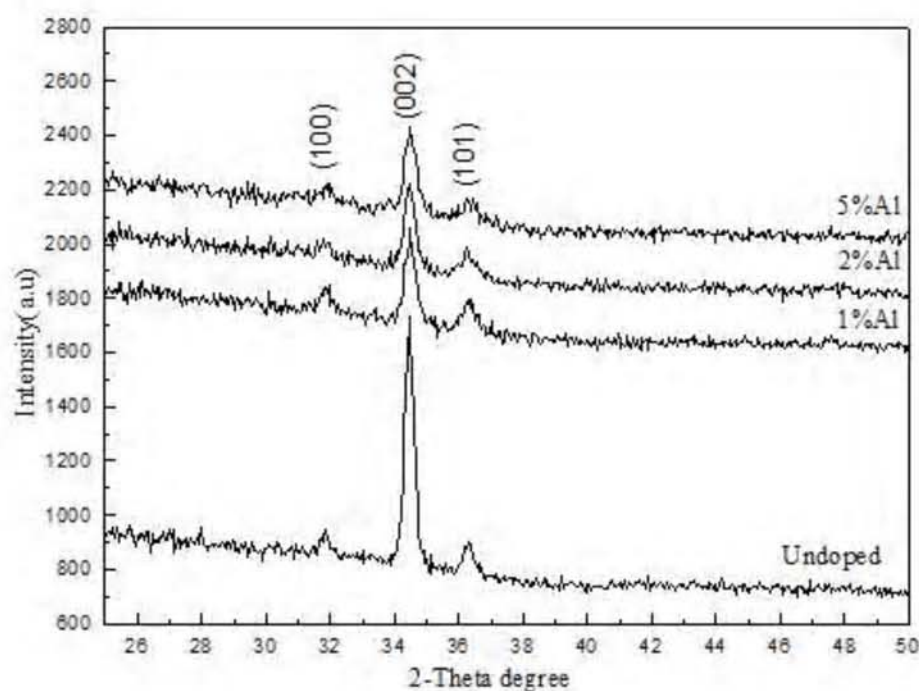
۴۵۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت در کوره الکتریکی در فشار هوا باز پخت شدند. برای تهیه سل مورد نظر از استات روی ۰/۶ مولار به عنوان پیش ماده به همراه متانول به عنوان حلال استفاده شد. ناخالصی آلومینیوم به صورت نیترات آلومینیوم با درصد های اتمی متفاوت نسبت به اتمهای Zn اضافه گردید. ضخامت لایه ها با استفاده از نرم افزار پوما حدود ۲۰۰ نانومتر بدست آمده است.

الف) طیف پراش اشعه ایکس

شکل (۴-۴۰) یک طیف پراش اشعه ایکس نوعی از نمونه های بدون ناخالصی و نمونه های آلاینده شده با ناخالصی Al که بطور همزمان اندازه گیری شده است، را نشان می دهد. در این طیف سه قله ناشی از پراش از صفحات (۱۰۰) و (۰۰۲) و (۱۰۱) مربوط به تشکیل ساختار شش وجهی اکسید روی مشاهده می شود. همانطور که در این شکل دیده می شود شدت قله (۰۰۲) با آلاینش نمونه به طور قابل توجهی کاهش یافته است اما تغییر شدت قله های (۱۰۰) و (۱۰۱) در نمونه های بدون آلاینش و آلاینش یافته کوچک است. همچنین شدت قله های فوق الذکر با افزایش درصد آلومینیوم تغییر قابل توجهی نداشته است (کمتر از ۱۰ درصد). پهن شدگی قله (۰۰۲) ممکن است ناشی از ایجاد استرس در اثر اختلاف شعاع یونهای روی و آلومینیوم باشد [۸۷].

آلومینیوم عنصر گروه سوم جدول تناوبی است (۳ ظرفیتی) و روی یک عنصر ۲ ظرفیتی است. بنابراین با وارد کردن ناخالصی Al در ساختار اکسید روی، ممکن است اتم های Al جایگزین اتمهای Zn در شبکه بلور نیز شوند و این به دلیل کوچکتر بودن شعاع اتمهای Al [۸۸] (حدود $1/25^{\circ}A$) نسبت به Zn [۸۸] (حدود $1/34^{\circ}A$) می تواند ثابتهای شبکه بلوری را تحت تاثیر قرار دهد. افزایش درصد آلاینش روی پهنای قله ها و در نتیجه کیفیت ساختاری نمونه ها نیز تاثیر داشته است.

به منظور بررسی کمی راستای رشد ضریب بافت برای نمونه ها محاسبه شده است. نتایج حاصل از این محاسبات در جدول (۴-۱۴) ثبت گردیده است. این نتایج نشان می دهند که راستای ترجیحی رشد در همه نمونه ها راستای [۰۰۲] می باشد.



شکل (۴-۴)- طیف پراش اشعه ایکس نمونه های آلاییده شده با درصد اتمی متفاوت Al.

جدول (۴-۱۴)- ضرایب TC و نسبت های I/I_0 برای نمونه های بدون آلایش و آلایش شده با عنصر Al.

پراش از صفحات	بدون آلایش		۱٪ Al		۲٪ Al		۵٪ Al	
	(I/I_0)	TC	(I/I_0)	TC	(I/I_0)	TC	(I/I_0)	TC
(۱۰۰)	۱۲/۵	۰/۲۹۰	۳۱/۲۵	۰/۵۷۷	۲۳/۵۲	۰/۴۴۴	۲۶/۳	۰/۴۸۴
(۰۰۲)	۱۰۰	۲/۳۲۴	۱۰۰	۱/۸۴۶	۱۰۰	۱/۸۸۹	۱۰۰	۱/۸۳۹
(۱۰۱)	۱۶/۶	۰/۳۸۶	۳۱/۲۵	۰/۵۷۷	۳۵/۲۹	۰/۶۶۶	۳۶/۸	۰/۶۷۵

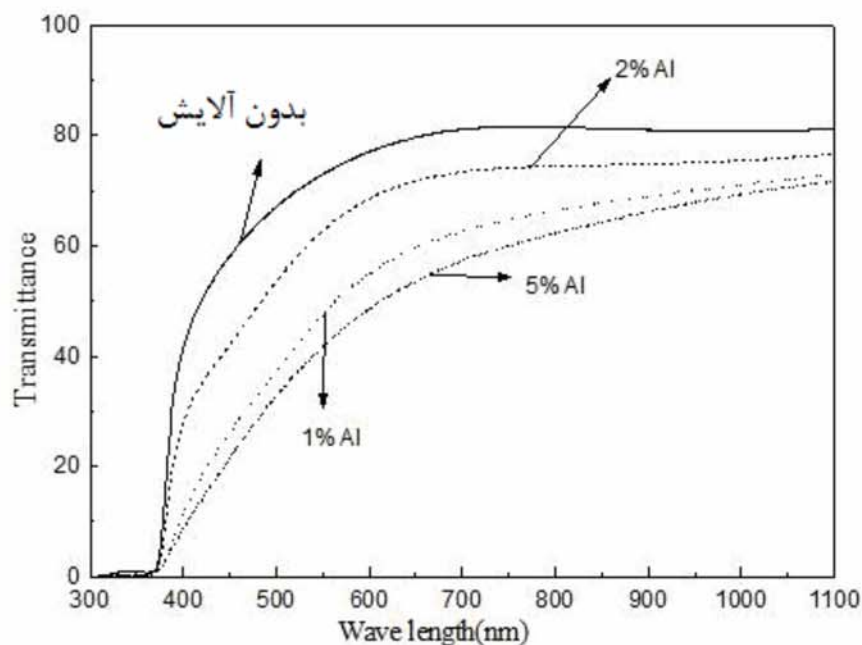
اندازه بلورک ها و پارامترهای شبکه با استفاده از روابط (۳-۱) و (۳-۳) محاسبه شده اند که نتایج آن در جدول (۴-۱۵) ثبت گردیده است. این نتایج نشان می دهند که با افزایش ناخالصی پارامتر c شبکه تقریباً ثابت است (حدود ۵/۲۰۲۷ آنگستروم) که با مقادیر گزارش شده از کارتهای استاندارد (۵/۲۰۶۶۱ آنگستروم) در توافق است. میزان تغییرات پارامتر a شبکه نسبت به مقدار ثبت شده از کارتهای استاندارد (۳/۲۴۹۸۲ آنگستروم) بیشتر است که این مقادیر برای نمونه با آلیش ۲٪ آلومینیوم بیشترین تطابق را با یکدیگر دارند. همچنین ابعاد بلورکها با افزایش درصد ناخالصی کاهش یافته است. در واقع حضور ناخالصی ممکن است باعث کاهش شعاع آستانه جوانه زنی و ادامه فرایند رشد شده باشد. این نتایج با گزارشات متعدد در توافق می باشد [۸۹-۹۲].

جدول (۴-۱۵)- مقادیر گاف نواری و اندازه دانه و پارامترهای شبکه در لایه های آلاییده شده با ناخالصی Al.

پارامتر شبکه a (A°) (۱۰۰)	درصد انحراف (۱۰۰) d نسبت به کارتهای استاندارد	$d(A^{\circ})$ (۱۰۰)	درصد انحراف (۰۰۲) d نسبت به کارتهای استاندارد	پارامتر شبکه c (A°) (۰۰۲)	$d(A^{\circ})$ (۰۰۲)	2θ زاویه صفحه (۰۰۲)	ابعاد بلورک ها (nm)	درصد آلیش Al
۳/۲۴۲۲	۰/۲۶	۲/۸۰۷۱	۰/۰۷	۵/۲۰۲۷	۲/۶۰۱۳	۳۴/۴۵	۵۰	بدون آلیش
۳/۲۲۳۴	۰/۸۵	۲/۷۹۰۸	۰/۲۴	۵/۱۹۳۹	۲/۵۹۶۹	۳۴/۵۰	۴۰	۱٪ اتمی
۳/۲۴۶۹	۰/۱۱	۲/۸۱۱۲	۰/۰۷	۵/۲۰۲۷	۲/۶۰۱۳	۳۴/۴۵	۴۵	۲٪ اتمی
۳/۲۳۷۵	۰/۴۰	۲/۸۰۳۰	۰/۲۴	۵/۱۹۳۹	۲/۵۹۶۹	۳۴/۵۰	۳۸	۵٪ اتمی

ب) بررسی خواص اپتیکی

شکل (۴-۴۱) طیف تراگسیل نمونه ها را نشان می دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می شود در ناحیه طول موجی اندازه گیری شده عبور متوسط نمونه بدون آلاینش حدود ۸۰٪ و پس از آلاینش به حدود ۶۰٪ می رسد. همانطور که مشاهده می شود، با وارد کردن ناخالصی عبور نمونه ها کاهش یافته است. همچنین در این شکل دیده می شود که درصد عبور با افزایش آلاینش تا ۱٪ ابتدا کاهش (حدود ۲۰ درصد) و سپس با افزایش بیشتر آلاینش تا ۲٪ مجدداً افزایش می یابد. با افزایش بیشتر درصد آلاینش تا حدود ۵٪ مجدداً روند نزولی درصد عبور مشاهده می شود. با توجه به اینکه اتمهای آلومینیومی که در محل جایگاههای Zn قرار نگرفته اند می توانند به عنوان مراکز پراکندگی عمل کنند لذا کاهش عبور با افزایش درصد آلومینیوم قابل توجیه می باشد، این نتایج با نتایج گروه آر. ام. مهرا^۱ در تطابق می باشد [۸۹]. همچنین با کاهش ابعاد بلورک ها نیز ممکن است پراکندگی از مرز دانه ها افزایش یافته و در نتیجه عبور کاهش یابد.

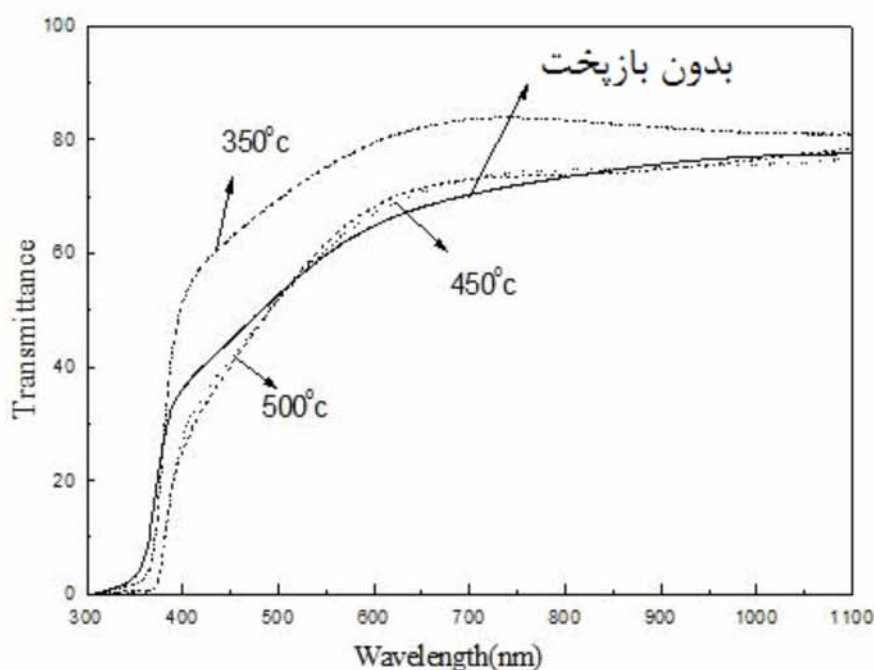


شکل (۴-۴۱)- طیف تراگسیل نمونه های بدون آلاینش و آلاینش Al.

^۱ R.M. Mehra

از سوی دیگر آرایش نمونه ها با Al ممکن است باعث افزایش زبری سطوح لایه ها یا ایجاد تخلخل در سطح آنها گردد [۹۳]. بنابراین افزایش عبور در نمونه آرایش شده با ۲٪ آلومینیوم ممکن است به دلیل افزایش تخلخل در سطح این نمونه باشد که باعث کاهش پراکندگی از سطح آن و در نتیجه افزایش عبور شده باشد.

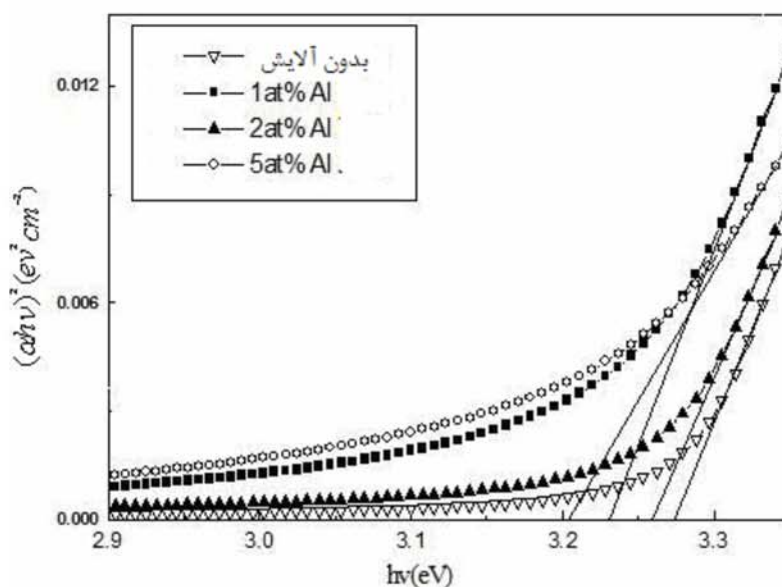
با بررسی طیف تراگسیل برای نمونه با آرایش ۲٪ آلومینیوم که در دماهای مختلف ۳۵۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ بازپخت شده اند، می توانیم تحلیل دقیقتری از این نمونه داشته باشیم. این بررسی ها در شکل (۴-۴) ثبت شده است. درصد عبور در نمونه بازپخت شده در ۳۵۰ درجه سانتیگراد از همه نمونه ها بیشتر است لیکن لبه جذب در تمام نمونه های بازپخت شده به سمت طول موجهای بیشتر جابه جا شده اند.



شکل (۴-۴) - طیف تراگسیل نمونه آلاینده شده با Al ۲٪ در دماهای بازپخت متفاوت.

همانطور که در شکل (۴-۴) دیده می شود، شروع جذب در نمونه های بدون آرایش در محدوده طول موجی ۳۷۰ nm اتفاق می افتد که با افزایش میزان ناخالصی لبه جذب قدری به سمت انرژی

های کمتر جابجا می شود. از داده های طیف جذب نمونه ها می توان ضریب جذب (α) را بدست آورد و نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ را بر حسب انرژی فوتون فرودی از رابطه (۳-۸) رسم نمود و گاف نواری را از آنجا تخمین زد (شکل ۴-۴۳).



شکل (۴-۴۳)- تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی در درصد های آلیش متفاوت Al

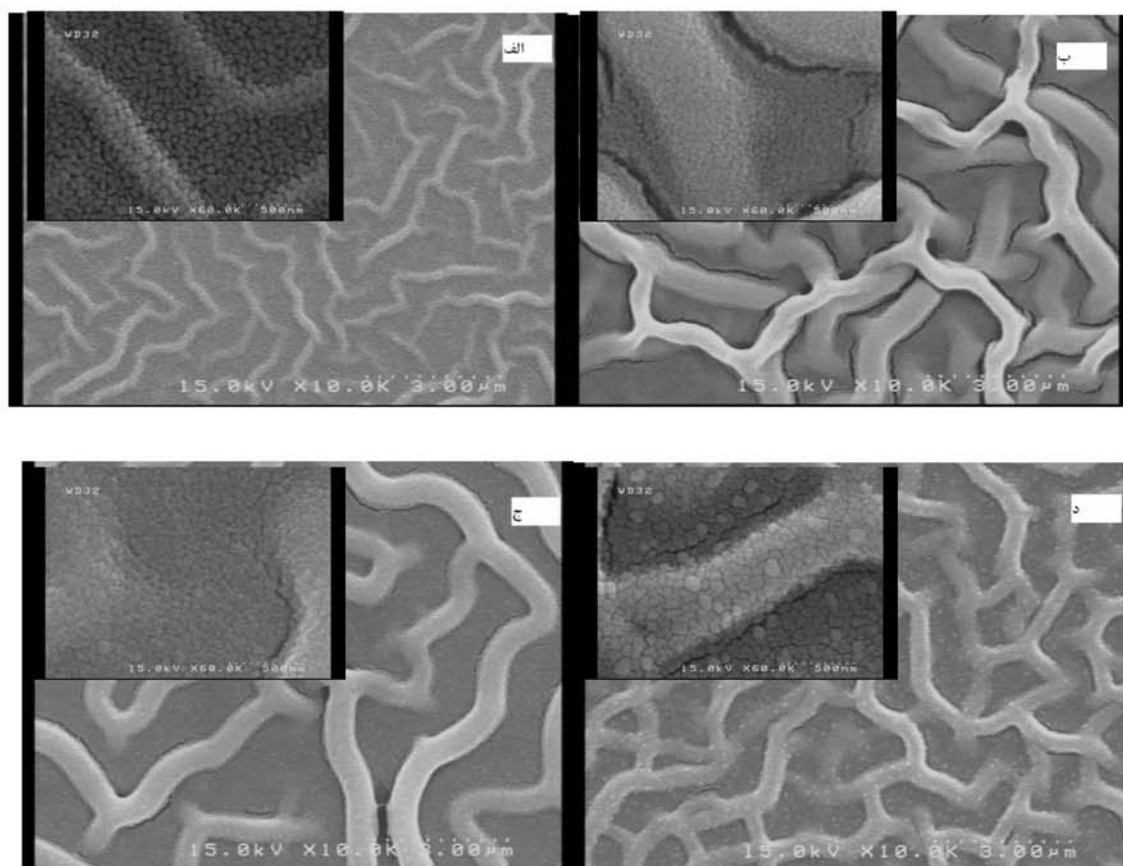
این نتایج در جدول (۴-۱۶) ثبت شده است. همانطور که مقادیر گاف نواری نشان می دهند با آلیش نمونه ها مقدار گاف نواری کاهش یافته است. مقدار این تغییر برای نمونه با آلیش ۵٪ حدود ۵ meV می باشد. این کاهش ممکن است با اثر بس ذره ای مرتبط باشد. حضور Al ممکن است باعث ایجاد ترازهای ناخالصی در محدوده گاف نواری (زیر نوار رسانش) شده باشد که باعث جابه جایی لبه جذب شده باشد.

جدول (۴-۱۶)- تغییرات گاف نواری در نمونه های آلییده و بدون آلیش.

بدون آلیش	۱٪ Al	۲٪ Al	۵٪ Al	گاف نواری (eV)
۳/۲۸	۳/۲۰	۳/۲۶	۳/۲۳	

ج) مورفولوژی سطوح

با استفاده از تصاویر ثبت شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی می توان جزئیات واقعی تری از ساختار و همچنین سطوح نمونه های رشد داده شده بدست آورد. دقت در تصاویر ثبت شده حاکی از حضور یک الگوی نواری Y شکل در ساختار تمامی نمونه ها (بدون آلایش و آلاینده شده) می باشد. لیکن شباهت الگوی نواری نمونه های خالص و با آلایش ۲٪ به یکدیگر بیشتر است. همچنین الگوی نواری نمونه های با آلایش ۱٪ و ۵٪ نیز به یکدیگر شباهت بیشتری دارند. همانطور که در این تصاویر دیده می شود با آلایش نمونه ها قطر نوارها نیز (از حدود ۳۰۰-۶۰۰ نانومتر) افزایش می یابد. البته با افزایش آلایش تا ۵٪ به نظر می رسد که قطر نوارها مجدداً کاهش یافته است.



شکل (۴-۴۴) - تصویر FESEM لایه های نازک اکسید روی آلاینده شده با درصدهای متفاوت ناخالصی Al (الف) بدون

ناخالصی (ب) ۱٪ اتمی (ج) ۲٪ اتمی (د) ۵٪ اتمی.

در تصاویر ثبت شده برای نمونه دارای ۵٪ ناخالصی آلومینیوم ذرات تقریباً سفید رنگی با قطر متوسط ۱۰۰ نانومتر دیده می شود که در سراسر محدوده اندازه گیری پخش شده اند. که ممکن است نشانگر تشکیل فازهای جدیدی باشند که به منظور بررسی بیشتر آنها نیاز به اندازه گیری های دیگری نظیر EDAX می باشد (شکل ۴-۴۴). این نوع چینش دانه ها در سطح توسط گروه وای. کاگلار^۱ و همکارانش که لایه های نازک اکسید روی را با ایندیوم آلیش نموده اند، نیز دیده می شود [۸۱]. همچنین در گزارش دیگری که توسط یو. ان. میتی^۲ ارائه شده است نیز چنین ساختاری دیده می شود البته این گروه اثر آلیش منگنز را بر روی لایه های نازک اکسید روی بررسی کرده اند [۷۵].

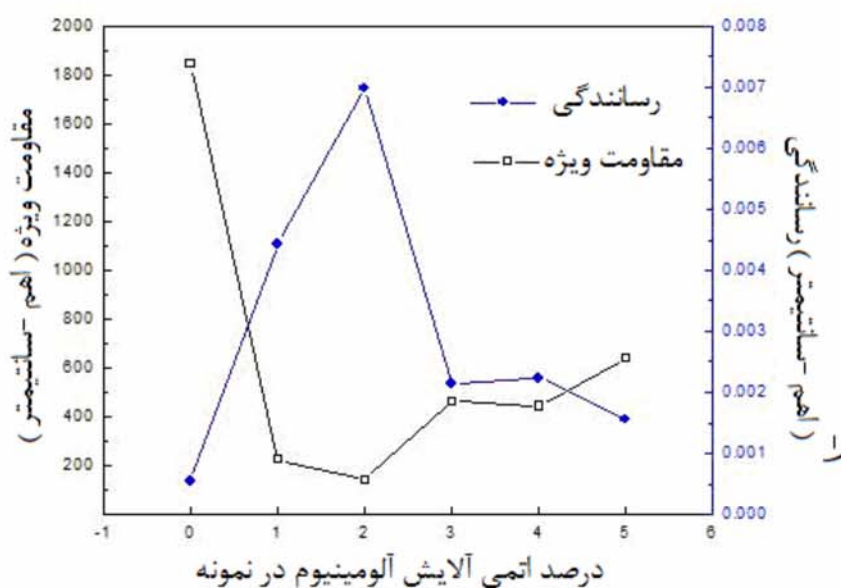
ب) بررسی خواص الکتریکی

برای بررسی خواص الکتریکی لایه های اکسید روی سنتز شده مقاومت الکتریکی آنها با استفاده از دستگاه چهارپایانه ای اندازه گیری شده است. شکل (۴-۴۵) تغییرات مقاومت ویژه لایه های آلاییده شده با درصد های اتمی متفاوت Al را نشان می دهد. همانطور که انتظار داریم مقاومت ویژه با آلیش درصد کمی از ناخالصی Al کاهش یافته است (اندازه یک مرتبه اتمی) با افزایش آلیش تا ۲٪ به کمینه مقدار خود رسیده است و سپس با افزایش بیشتر ناخالصی مجدداً مقاومت ویژه افزایش یافته است. علت کاهش مقاومت ویژه با آلیش آلومینیوم در ابتدا به افزایش حامل های بار در اثر حضور ناخالصی Al مربوط می شود. لیکن با افزایش تعداد اتمهای ناخالصی این اتمها می توانند مانند مراکز پراکندگی عمل کرده و در نتیجه باعث افزایش مقاومت سطحی لایه گردند. نتایج حاصل با گزارش گروه دی. سی. کامرون^۳ که اثر درصد آلیش و دمای بازپخت در محیط های مختلف را بررسی کرده اند مطابقت دارد لیکن مقاومت گزارش شده توسط این گروه از مرتبه های پایین تری است [۹۴].

^۱ Y. Caglar

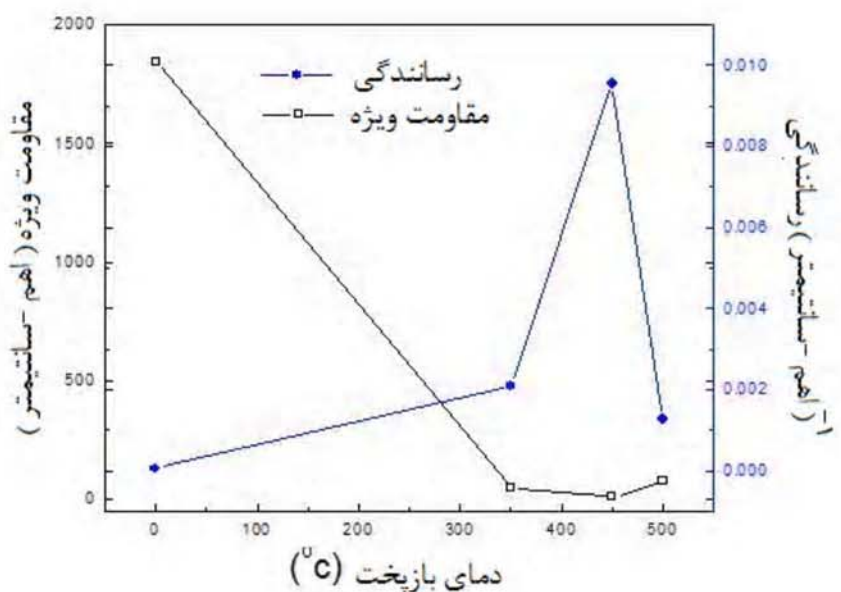
^۲ U. N. Maiti

^۳ D. C. Cameron



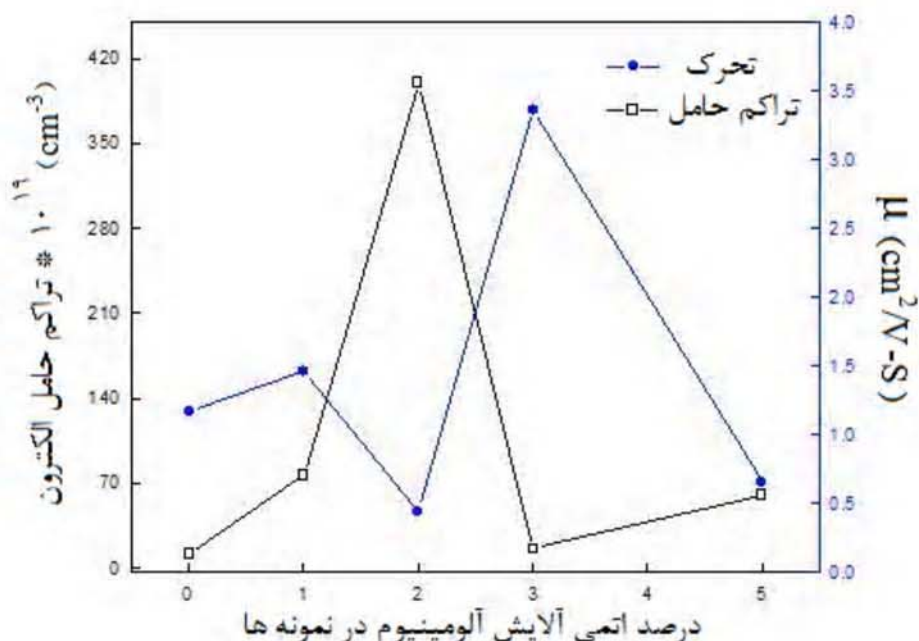
شکل (۴-۴۵)- تغییرات مقاومت ویژه و رسانندگی با وارد کردن درصد ناخالصی Al.

به منظور بررسی اثر دمای بازپخت بر روند کاهش مقاومت سطحی، مقاومت ویژه و رسانندگی برای لایه های با آلایش ۲٪ آلومینیوم در سه دمای بازپخت ۳۵۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد و بدون بازپخت اندازه گیری شده است. این تغییرات نشان می دهند که در دمای بازپخت ۴۵۰ درجه سانتیگراد نمونه ها از کمترین مقاومت ویژه و بیشترین رسانندگی برخوردارند (شکل ۴-۴۶).



شکل (۴-۴۶)- تغییرات مقاومت ویژه و رسانندگی با دمای بازپخت متفاوت در ۲ درصد ناخالصی Al.

با استفاده از مجموعه روابط (۲-۲۹) و اندازه گیریهای اثر هال می توان رفتار رسانندگی نمونه ها و نیز تحرک حاملهای بار را بررسی نمود. این نتایج در شکل (۴-۴۷) نشان داده شده است.



شکل (۴-۴۷) - تغییرات تحرک و تراکم حامل با تغییر درصد ناخالصی Al.

با محاسبه رسانندگی و تراکم حاملها برای نمونه ها، مشاهده می شود که این مقادارها برای درصد ناخالصی ۲٪ آلومینیوم، بیشترین مقدار را دارد و با افزایش مقدار ناخالصی این مقدار کاهش می یابد. همچنین تحرک حاملها برای این نمونه کمترین مقدار را دارد که با گزارش گروه کیم و همکاران در توافق می باشد [۹۳].

۲-۴) نانو میله های اکسیدروی

۲-۴-۱) با استفاده از محلول هیدرازین و سولفات سدیم

در سنتز نانو میله های اکسید روی از زیر لایه های اکسید روی که در بخش (۴-۳) به تفصیل درباره سنتز و مشخصه یابی آنها اشاره شده است استفاده کردیم و سپس همانطور که در بخش (۲-۲) به طور

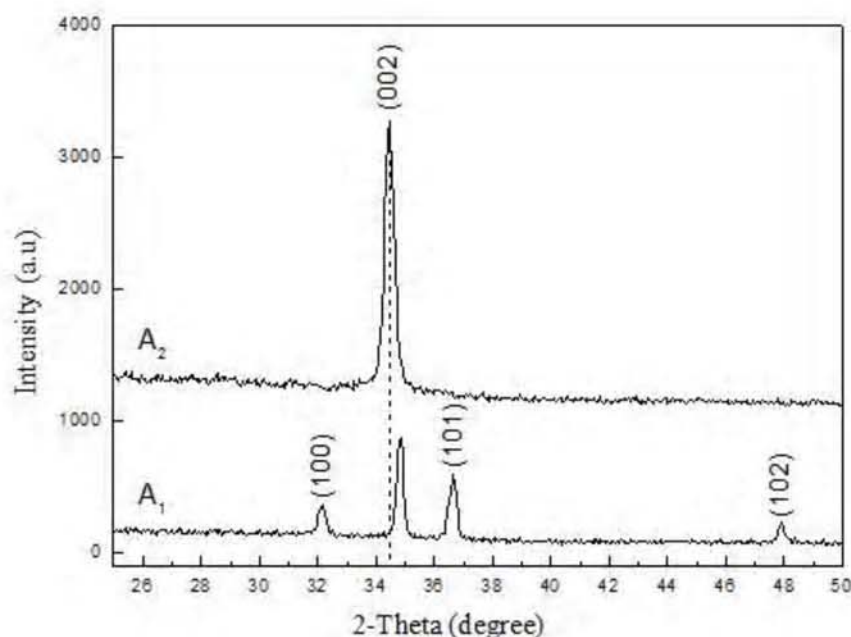
مفصل توضیح داده شد، در این پایان نامه برای تهیه سل مورد نیاز در سنتز نانو میله های اکسید روی به دو روش محلول سازی انجام شده است. در یک روش از ترکیب زایلن، استات روی و هیدرازین رقیق شده استفاده شد (نمونه های سری A_1). در روش دیگر از ترکیب فوق الذکر بعلاوه مقداری سولفات سدیم استفاده کردیم (نمونه های سری A_2). در ادامه آنالیز ساختاری و اپتیکی این نمونه ها بررسی شده است.

الف) طیف پراش اشعه ایکس

در شکل (۴-۴۸) طیف های XRD نوعی اندازه گیری شده برای نمونه ها نشان داده شده است. در طیف های XRD ثبت شده برای نمونه سری A_1 ، قله های ناشی از پراش از صفحات (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۱) و (۱۰۲) که مربوط به تشکیل ساختار چند بلوری و شش گوشه اکسید می باشد روی بوضوح دیده می شوند. موقعیت این قله ها با موقعیت قله های مربوط به زیر لایه اکسید روی (شکل ۴-۱۴) یکی است. در این طیف شدت قله نسبتاً باریک و تیز مربوط به پراش از صفحات (۰۰۲) نسبت به قله های دیگر بیشتر است. در طیف های ثبت شده برای نمونه سری A_2 ، تنها قله ناشی از پراش از صفحات (۰۰۲) باقی مانده و به خوبی قابل رویت است و قله های دیگر ناشی از پراش از صفحات (۱۰۰) و (۱۰۱) و (۱۰۲) به قدری تضعیف شده اند که قابل مشاهده نمی باشند. که این ممکن است به دلیل افزایش قابل توجه شدت قله (۰۰۲) باشد. همچنین موقعیت زاویه ای قله (۰۰۲) نمونه های سری A_1 نسبت به نمونه های سری A_2 به اندازه $2\theta = 0.5^\circ$ به سمت چپ جابجا شده است. که این می تواند نشانگر تغییر کرنش در فصل مشترک لایه ها و زیر لایه باشد. محاسبه کرنش با استفاده از رابطه (۲-۵) برای لایه ها نشان می دهد که مقدار آن برای نمونه های سری A_1 و A_2 ، به ترتیب 0.47% و 0.09% درصد می باشد.

پارامتر های شبکه بلوری نمونه های مورد بررسی با استفاده از رابطه (۳-۳) محاسبه شده اند. نتایج بدست آمده برای پارامترهای a ، c نمونه های سری A_1 ، به ترتیب 0.3218 و 0.5182 نانومتر، و برای

نمونه های سری A_2 ، این مقدار برای پارامتر C ، 0.5202 نانومتر می باشد، مقادیر بدست آمده با داده های حاصل از کارتهای استاندارد JCPDS (0.52066 و 0.32498 نانومتر)، در تطابق است.



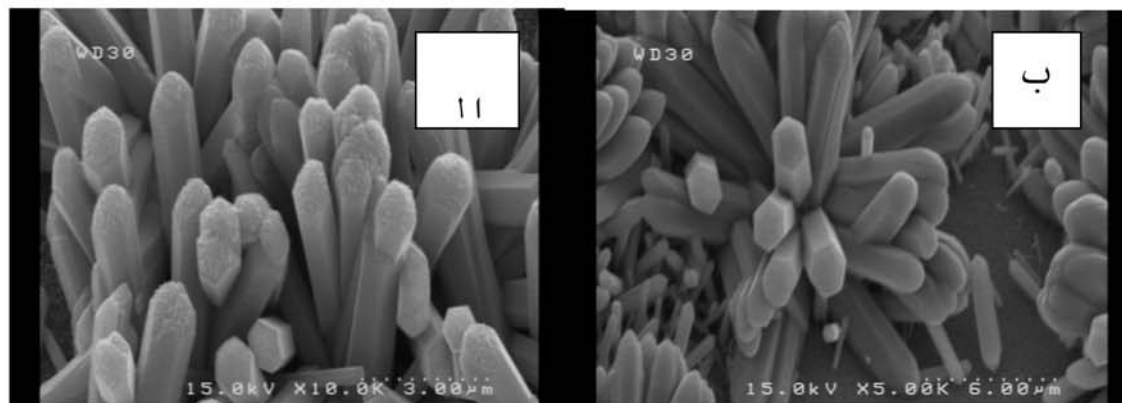
شکل (۴-۴) - طیف XRD نمونه های سری A_1 و A_2 .

ب) مورفولوژی سطوح

شکل (۴-۴۹) تصاویر FESEM ثبت شده از نمونه ها را نشان می دهد. همانطور که در این شکل دیده می شود در نمونه های سری A_1 ، ساختارهای شش گوشه ای اکسید روی با قطری در حدود 500 nm و طولی در حدود $3/5$ میکرون که سمت گیری آنها در جهت $[0001]$ می باشد، تشکیل شده اند. نتایج حاصل از اندازه قطر و طول میله ها با نتایج گروه اس. کی. پاندا^۱ و همکارانش که تاثیر سولفات سدیم بر قطر نانو میله ها را بررسی کرده اند در تطابق می باشد [۹۵]. بررسی بیشتر

^۱ S. K. Panda

قسمت های مختلف سطوح نمونه های سری A₁ تشکیل ساختارهای گل مانند زیبایی متشکل از میکرو میله های شش گوشه اکسید روی را نشان می دهد (شکل ۴-۴۹-ب).

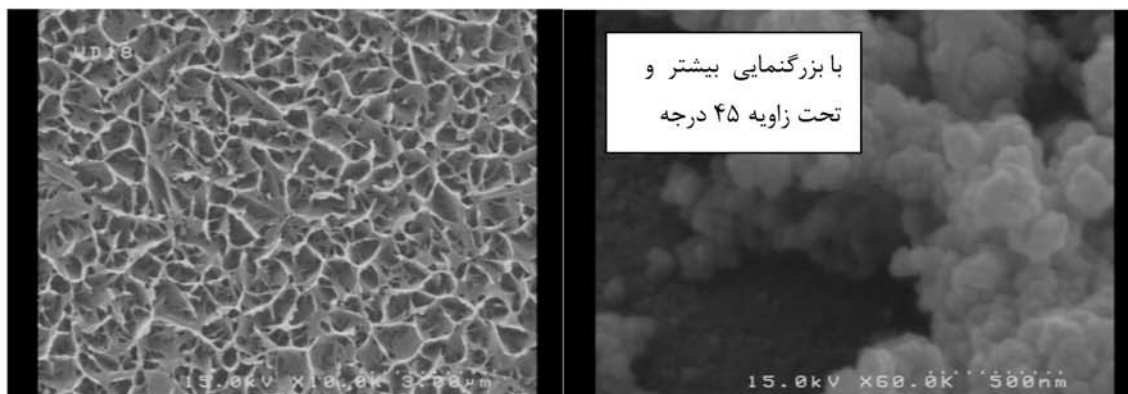


شکل (۴-۴۹) - تصاویر FESEM نمونه های سری A₁.

این تصاویر حاکی از تشکیل انبوهی از میکرو میله ها بر روی زیر لایه ی اکسید روی می باشند.

تصاویر FESEM ثبت شده برای نمونه های سری A₂ (شکل ۴-۵۰) نشان می دهند که در ساختار متخلخل اکسید روی تشکیل شده شبکه ای از چاههایی به ابعاد متوسط حدود یک میکرون و ضخامت دیواره حدود ۱۵۰ نانومتر به خوبی قابل رویت است. که می تواند نویدگر استفاده از این نمونه ها در ساخت حسگرهای گازی باشد. بررسی های بیشتر در تصاویر ثبت شده با بزرگنمایی بیشتر و تحت زاویه ۴۵ درجه اطلاعات بیشتری از ساختار نمونه ها را بدست می دهد (شکل ۴-۵۰-ب). با توجه به این تصاویر ابعاد بلورک های چاهها در حدود ۷۰ نانومتر می باشند. که پیش بینی می شود با تغییر شرایط سنتز بتوان به نانو ساختارهایی با ابعاد کمتر از نمونه های سنتز شده رسید. این نوع ساختار توسط گروه اس.دبلیو. کیم^۱ و همکارانش نیز گزارش شده است. در این گزارش نانو چاههایی به ابعاد ۲۰ نانومتر و قطر دیواره ۱۰ نانومتر به روش MOCVD سنتز شده اند [۲۹].

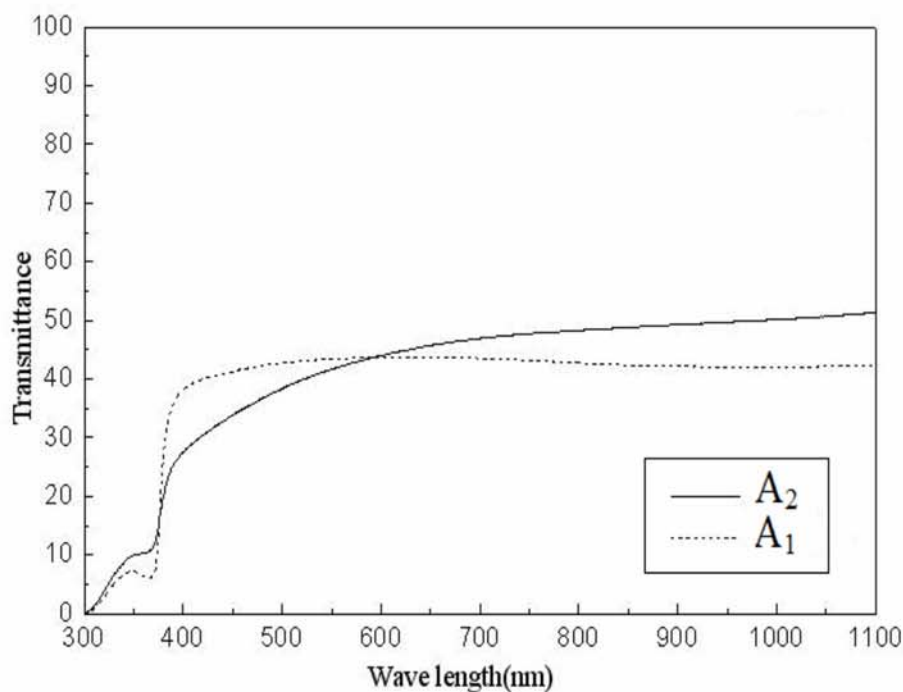
^۱ S. W. Kim



شکل (۴-۵) - تصاویر FESEM نمونه های سری A_2 .

ج) بررسی خواص اپتیکی

شکل (۴-۵) طیف تراگسیل نمونه ها را در ناحیه طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰ نانومتر نشان می دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می شود عبور متوسط از نمونه ها کمی بیشتر از ۴۰٪ می باشد و برای همه آنها لبه جذب در محدوده طول موجی ۳۷۰ nm (محدوده گاف نواری اکسید روی) اتفاق می افتد.



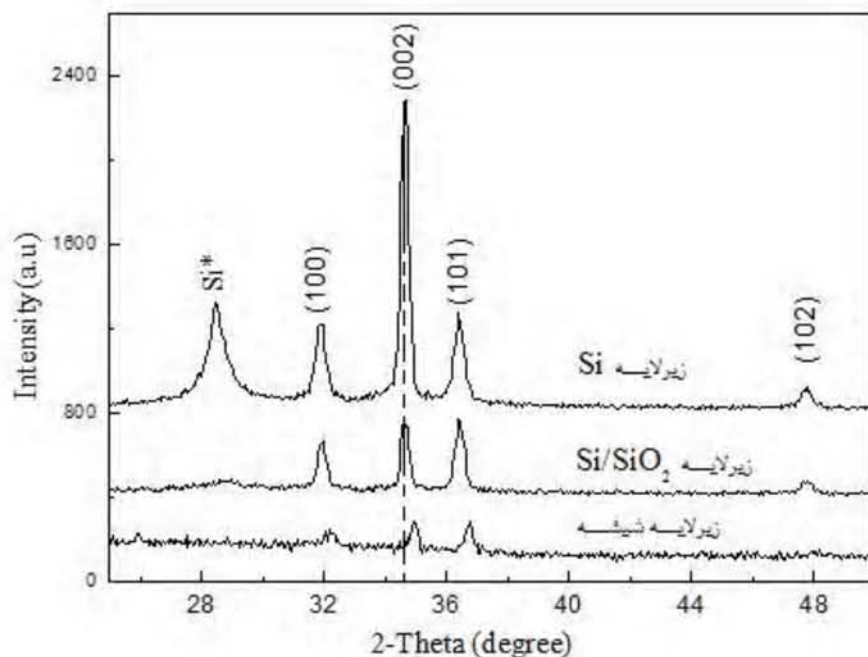
شکل (۴-۵) - طیف تراگسیل نمونه های A_1 و A_2 .

۴-۲-۲) با استفاده از هگزامین و نیترات روی

در این جا رشد لایه ها در دو مرحله انجام گرفت. ابتدا یک لایه نازک از اکسید روی بر روی سه نوع زیر لایه شیشه ای و Si و Si-SiO₂ سنتز شد و سپس نانو میله های اکسیدروی بروش شرح داده شده در بخش (۲-۲) بر روی لایه های اکسید روی انباشت شدند. که در ادامه آنالیز های انجام شده بر این نمونه ها شرح داده شده است.

الف) بررسی طیف پراش اشعه ایکس

در شکل (۴-۵۲) طیف های XRD نوعی ثبت شده برای نمونه ها نشان داده شده است. این طیف ها نشان می دهند که ساختار نمونه ها چند بلوری می باشد. در تمام طیف های ثبت شده، قله های ناشی از پراش از صفحات (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۱) و (۱۰۲) مربوط به تشکیل ساختار شش گوشه اکسید روی بوضوح دیده می شوند. قله قابل مشاهده در زاویه $2\theta \approx 28/6^\circ$ درجه روی طیف XRD مربوط به نمونه های سنتز شده بر روی زیر لایه های Si (و با شدت بسیار کمتر برای زیر لایه Si/SiO₂)، مربوط به لایه سیلیکونی می باشد. همچنین نسبت شدت قله ناشی از پراش از صفحات (۰۰۲) نسبت به صفحات دیگر در نمونه های سنتز شده روی زیر لایه سیلیکونی بیشتر از سایر نمونه ها است. در واقع راستای ترجیحی رشد بلورک ها در ساختار ششگوشه اکسید روی برای این نمونه راستای [۰۰۲] می باشد. بدین ترتیب به نظر می رسد کیفیت بلوری این نمونه نسبت به سایر نمونه ها کمی بهبود یافته باشد. مقایسه موقعیت زاویه ای قله های تمام نمونه ها، نشان می دهد که برای نانومیله های سنتز شده روی زیر لایه شیشه ای یک جابجایی به اندازه $0.25 \approx 2\theta$ ایجاد شده است که ممکن است به دلیل تغییر کرنش در فصل مشترک لایه - زیرلایه باشد.

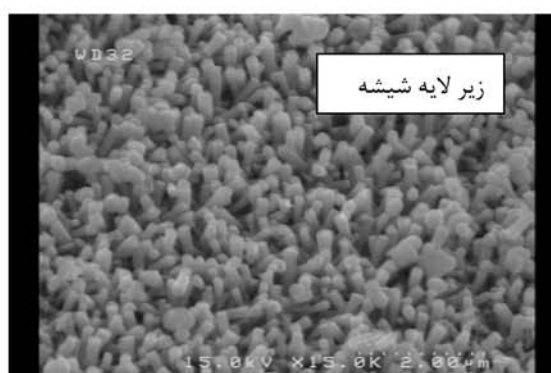
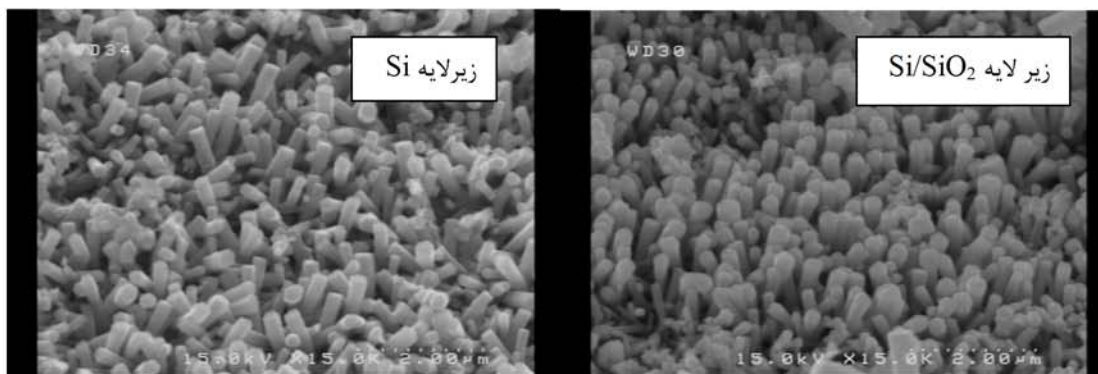


شکل (۴-۵۲) - طیف نوعی پراش اشعه ایکس نمونه ها.

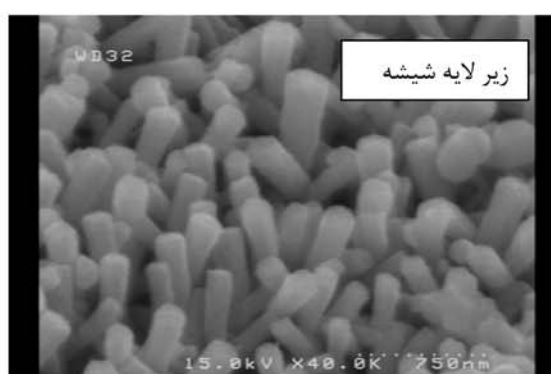
ب) مورفولوژی سطوح

به منظور بررسی مورفولوژی نمونه ها، اندازه گیری های FESEM روی آنها انجام شد. شکل (۴-۵۳) تصاویر FESEM ثبت شده از نمونه ها را نشان می دهد. در تمامی این تصاویر تعداد زیاد نانو میله شش گوشه اکسید روی قابل رویت است. همانطور که در این تصاویر دیده می شود با تغییر نوع زیر لایه، قطر میله های سنتز شده تغییر کرده است.

نمونه های سنتز شده بر روی زیر لایه سیلیکونی و Si/SiO_2 قطری در حدود ۲۰۰ نانومتر و نمونه های رشد داده شده بر روی زیر لایه شیشه ای نیز قطری در حدود ۱۸۰ نانومتر را دارا می باشند (شکل ۴-۵۴). به نظر می رسد که طول این میله ها برای نمونه های سنتز شده روی زیر لایه شیشه ای کمتر از نمونه های دیگر است. چگالی نانو میله ها در واحد حجم در نمونه های رشد داده شده روی زیر لایه های شیشه ای بیشتر است.



شکل (۴-۵۳) - تصاویر FESEM نمونه های سنتز شده.



شکل (۴-۵۴) - تصاویر FESEM نمونه های سنتز شده با بزرگنمایی بیشتر.

در توضیح چگونگی تشکیل نانو میله های ششگوشی اکسید روی می توان گفت که ابتدا با لایه نشانی لایه های نازک اکسید روی بر روی زیر لایه مورد نظر بستر مناسب جهت فرایند جوانه زنی میله ها فراهم می شود. سپس با قرار دادن لایه ها در محلولی که شامل نیترات روی و هگزامین و آب دو بار یونیزه است میله ها شروع به رشد می کنند. نمک نیترات روی یونهای Zn^{+2} و مولکولهای آب موجود در محلول یونهای O^{2-} لازم برای رشد نانو میله ها را فراهم می کنند. همچنین هگزامین (HMT) می تواند بطور آهسته در محلول آبی هیدرولیز شده و OH^- مورد نیاز را در طی رشد نانومیله های اکسید روی ایجاد کند. زمانی که غلظت یونهای Zn^{+2} و OH^- به حالت فوق اشباع رسید، هسته های اکسید روی تشکیل می شوند. با افزایش دما در اثر عمل رفلاکس کمپلکس های ایجاد شده دی هیدرات شده و جوانه زنی نامتجانس^۱ از بلورهای اکسید روی در فصل مشترک بین زیر لایه و محلول شکل می گیرد. پس از این مرحله نانو میله ها اکسید روی رشد می کنند. اگر هگزامین خیلی سریع در محلول آبی هیدرولیز شود می تواند گروههای OH^- زیادی را در مدت زمان کوتاهی تولید کند و در نتیجه یونهای Zn^{+2} در محلول به دلیل pH بالای محیط نتوانند به خوبی در فرایند رشد نانو میله ها شرکت نمایند که این می تواند روی چگالی نانو میله های تشکیل شده اثر داشته باشد. بنابراین انتظار داریم با نزدیک شدن نسبت حجمی روی به هگزامین به مقدار یک چگالی نانومیله ها کاهش یابد و قطر آنها افزایش پیدا کند [۳۲]. این مسئله در مقاله گروه کیم و همکاران بررسی شده است [۳۲].

بررسی بیشتر نمونه سنتز شده روی زیر لایه Si/SiO_2 با استفاده از تصاویر FESEM نشان دهنده تشکیل خوشه های ششگوش اکسید روی (میکرو گلهای اکسید روی) که شامل میله هایی به قطر حدود ۵۰۰ نانومتر روی سطح نانومیله های اکسید روی می باشد. در شکل (۴-۵۵) نمونه ای از این خوشه ها نشان داده شده است.

^۱ Heterogeneous



شکل (۴-۵۵)- تصاویر نوعی FESEM نمونه های سنتز شده.

۳-۴) نانو ذرات اکسید روی

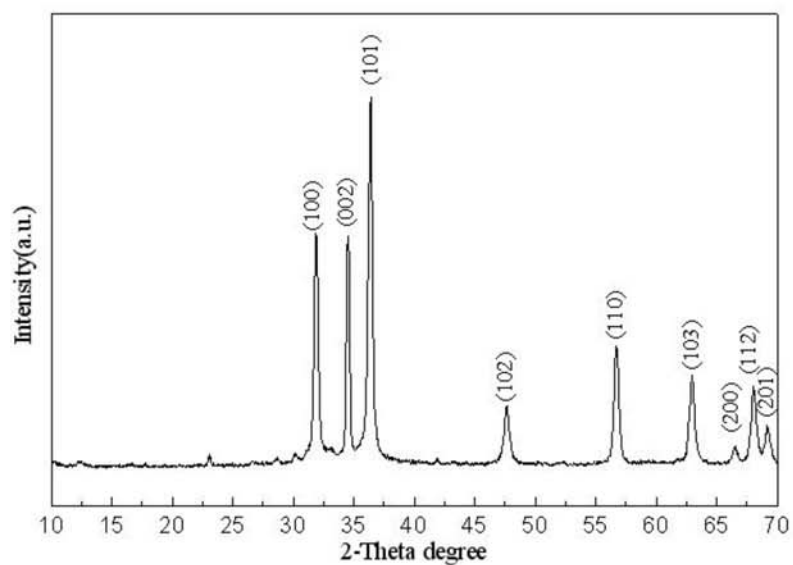
همانگونه که در بخش (۲-۳) توضیح داده شد نانو ذرات اکسید روی با استفاده از محلول آبی استات روی به همراه محلول آبی سود در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد تهیه شده اند. طیف های پراش اشعه ایکس و تصاویر FESEM گرفته شده از این نمونه ها در ادامه مورد بررسی قرار گرفته اند. البته بررسی بهتر خواص نانو ذرات رشد داده شده نیازمند به زمان و اندازه گیری های بیشتری می باشد. که متأسفانه در این پایان نامه مقدور نگردید.

الف) طیف پراش اشعه ایکس

در شکل (۴-۵۶) طیف های XRD نوعی ثبت شده برای نمونه ها نشان داده شده است. در طیف های ثبت شده همه نمونه ها، براحتی قله های نسبتاً باریک و تیز ناشی از پراش از صفحات (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳) و (۱۱۲) دیده می شوند که مربوط به تشکیل ساختار ششگوشی اکسید روی (چند بلوری) است. همانطور که در این طیف دیده می شود راستای ترجیحی

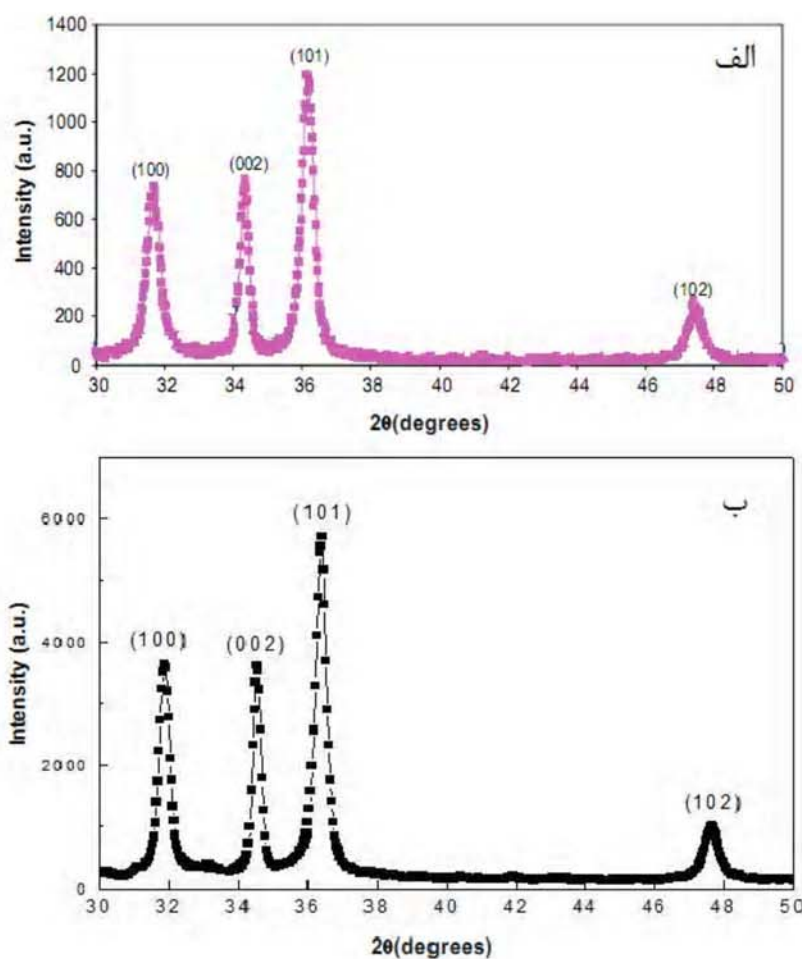
رشد در جهت $[101]$ می باشد. الگوی طیف پراش اشعه ایکس بدست آمده در توافق کامل با نتایج

گروه جی. لی^۱ و همکاران می باشد (شکل ۴-۵۷) [۳۰].



شکل (۴-۵۶) - طیف نوعی پراش اشعه ایکس نانو ذرات اکسید روی.

^۱ J. Lee



شکل (۴-۵۷) - طیف نوعی پراش اشعه ایکس نانو ذرات اکسید روی الف) گزارش گروه جی. لی [۳۰] ب) نمونه های سنتز شده در این پایان نامه.

با استفاده از داده های طیف پراش و رابطه (۳-۱) میتوان اندازه بلورک ها را محاسبه نمود. نتایج بدست آمده برای تمامی قله ها در جدول (۴-۱۷) ثبت شده است.

جدول (۴-۱۷) - ابعاد متوسط نانو ذرات اکسید روی با استفاده از رابطه شرر.

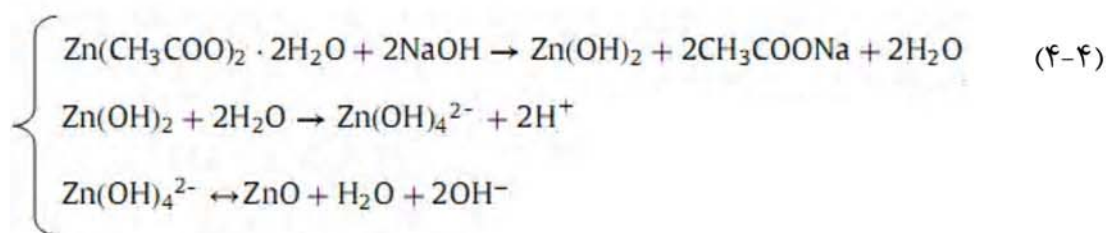
صفحات	(۱۰۰)	(۰۰۲)	(۱۰۱)	(۱۰۲)	(۱۱۰)	(۱۰۳)	(۲۰۰)	(۱۱۲)	(۲۰۱)	میانگین
ابعاد ذرات (nm)	۵۰	۷۰	۵۰	۳۵	۴۵	۴۰	۴۵	۴۵	۵۵	۵۰

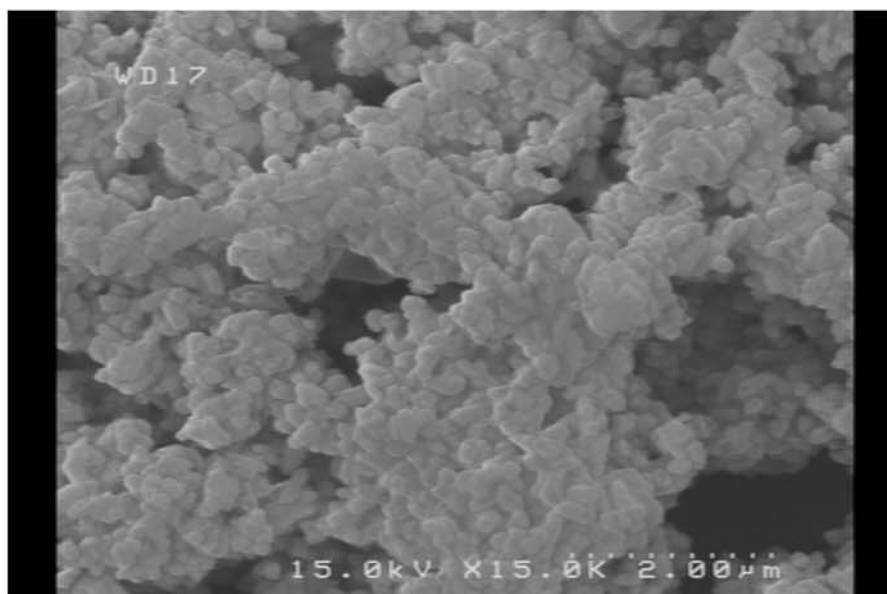
پارامترهای شبکه $a=b=3/2498 \text{ \AA}$ ، $c=5/2066 \text{ \AA}$ بدست آمده با استفاده از داده های طیف پراش اشعه ایکس در تطابق کامل با داده های موجود در کارتهای استاندارد ($a=b=3/2498 \text{ \AA}$ ، $c=5/2066 \text{ \AA}$) می باشد.

ب) مورفولوژی سطوح

با داشتن تصاویر FESEM نمونه ها می توان درک بهتری از ساختار نمونه های سنتز شده بدست آورد. تصاویر FESEM گرفته شده از نمونه ها در شکل (۴-۵۸)، نشان داده شده است. اندازه ذرات اکسید روی تشکیل شده با استفاده از تصاویر FESEM در حدود ۱۵۰ نانومتر می باشد که در مقایسه با اندازه متوسط بلورک های بدست آمده از طیف پراش اشعه ایکس نشان می دهد که این ذرات می تواند از چند بلورک تشکیل شده باشد.

رشد این نانو ذرات با استفاده از استات روی دو آبه و محلول آبی سود در فرایند سل - ژل می تواند شامل چهار مرحله باشد: انحلال، هیدرولیز، پلیمرایزسیون و تشکیل ZnO. ابتدا استات روی در آب حل می شود و سپس عملیات هیدرولیز انجام می شود. در این فرایند شاخه های استات از یونهای روی جدا شده و یونهای Zn^{+2} در یک ژل کلونیدی به صورت هیدروکسید روی ($Zn(OH)_2$) تشکیل می شوند. این شاخه های پلیمری با گروههای OH^- داخل محلول طبق معادلات (۴-۴) واکنش می دهند و زنجیره ای از شاخه های "Zn-O-Zn" را تشکیل می دهند که نهایتاً بلورک های ZnO را تشکیل می دهند. این فرایندها در مجموعه معادلات (۴-۴) نشان داده شده اند [۳۳].





شکل (۴-۵۸)- تصاویر FESEM نمونه های سنتز شده.

در مقالات زیادی اثر پارامترهای متعدد بر روی نانو ذرات اکسید روی مورد بررسی قرار گرفته اند [۹۶-۱۰۱]. از جمله گزارشی است که توسط گروه توکیومتو^۱ ارائه شده است [۹۹]، و درمورد تاثیر کاتالیزور و دما بر روی سایز ذرات اکسید روی سنتز شده به روش سل- ژل، میباشد. آنها گزارش کردند که طبیعت ساختاری و شیمیایی نانو پودرهای آماده شده به شدت به دما و کاتالیزور مورد استفاده، در مرحله ی هیدرولیز وابسته میباشد و اینچنین بیان کرده اند که پودر بدست آمده در مراحل اولیه واکنش مخلوطی از اکسید روی و استات روی و نمک دو آبه روی (Zn-HDS)^۲ است. آنچه که باید مورد توجه قرار گیرد حضور ساختارهایی است که به Zn-HDS معروف هستند [۳۰]. این ساختارها مولکولهای درشت و حجیمی هستند که بعد از فرایند انحلال/ رسوب دهی به اکسید روی تبدیل می شوند. در برخی از گزارش ها از جمله در گزارش موریکو^۳ و همکارانش به این ساختارها توجه شده است و ویژگی آنها مورد بررسی قرار گرفته اند [۱۰۲]. متأسفانه به دلیل نبودن فرصت کافی امکان انجام این مطالعه در این پایان نامه فراهم نگردید.

^۱ Tokumoto
^۲ zinc hydroxyl double salts
^۳ Morioka

۴-۴) نتیجه گیری

در این پایان نامه ابتدا لایه های نازک اکسید روی، نانو میله های اکسید روی و نانو ذرات اکسید روی بروش شیمیایی - فیزیکی، سل - ژل که یک روش نسبتاً آسان از نظر انجام و کم هزینه می باشد، سنتز شدند. در تهیه لایه های نازک اکسید روی از پیش ماده استات روی به همراه پایدارساز مونواتانول آمین در حلال متانول استفاده شد. در سنتز نمونه ها به روش سل-ژل پارامتر هایی از قبیل : دما و درجه اسیدی یا بازی pH، غلظت واکنش کننده ها و نوع پایدارساز، زمان و نوع حلال، که به پارامترهای سنتز موسوم هستند از اهمیت ویژه ای برخوردار می باشند. در این پایان نامه به منظور بدست آوردن شرایط بهینه سنتز لایه های نازک اکسید روی اثر پارامترهای شیمیایی (اندازه pH، اثر نوع حلال و اثر نوع پایدار ساز) و پارامتر های فیزیکی (تاثیر دمای خشک سازی، تاثیر دمای باز پخت، تاثیر نوع انباشت و عمر سل) بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه های اکسید روی بررسی شده است.

همچنین در این کار نانو میله های اکسید روی، روی لایه های نازک اکسید روی سنتز شدند. تهیه نانومیله ها در دو مرحله انجام گرفت. در مرحله نخست لایه ای از اکسید روی بر روی زیر لایه شیشه ای مطابق فوق سنتز شد. برای تهیه نانو میله های اکسید روی از محلولی شامل استات روی در زایلن و هیدرازین استفاده گردید. همچنین سنتز نانو میله ها با استفاده از پیش ماده های دیگری نظیر نیترات روی و هگزامین نیز انجام گرفت. برای سنتز نانو ذرات نیز از محلول آبی استات روی و سود در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد استفاده شد. سپس عملیات مشخصه یابی روی نمونه ها با استفاده از اندازه گیری های طیف پراش اشعه ایکس، طیف عبور در محدوده طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰ نانو متر و ثبت تصاویر FESEM انجام شد.

در روش سل-ژل مقدار pH سل یکی از فاکتورهای مهم است که می تواند روی خواص اپتیکی و ساختاری لایه های انباشت شده اثر داشته باشد. طیف XRD برای نمونه های سنتز شده با pH های

متفاوت تشکیل یک ساختار چند بلوری و شش وجهی اکسید روی با قله های مربوط به پراش از صفحات (۰۰۲) و (۱۰۱) و (۱۰۰) را نشان می دهد همچنین راستای ترجیحی بلور راستای (۰۰۲) می باشد. مورفولوژی سطوح نمونه ها از یک الگوی نواری Y شکل منظم تبعیت می کند که با تغییر pH این نوارها کوچکتر و سطح یکنواخت تر می شود همچنین عبور متوسط نمونه ها حدود ۸۵٪ می باشد و برای همه ی نمونه ها لبه جذب در محدوده طول موجی ۳۷۰ nm اتفاق می افتد.

با تغییر نوع حلال و پایدارساز نمونه های جدیدی سنتز شدند. اندازه گیریهای XRD نشان داد که با تغییر نوع حلال و نوع پایدارساز مورد استفاده در مراحل تهیه سل، ساختار همه نمونه ها شش گوشه با راستای ترجیحی رشد در جهت [۰۰۲] است. شدت قله (۰۰۲) برای نمونه های سنتز شده با حلال ایزوپروپیل بیشترین و برای حلال اتانول کمترین مقدار را دارد. همچنین موقعیت زاویه ای این قله با تغییر نوع پایدارساز از مونواتانول آمین (MEA) به دی اتانول آمین (DEA) به سمت زاویه های بیشتر جابجا شد که این می تواند بیانگر وجود کرنش در سطح زیر لایه و لایه در این نمونه ها باشد. با ثبت تصاویر FESEM مشاهده شد که تغییر نوع حلال باعث تغییر قطر و طول شاخه های Y شکل می شود در حالی که تغییر نوع پایدارساز باعث یکنواختی سطح و از بین رفتن الگوی نواری می گردد. همچنین عبور متوسط نمونه ها در ناحیه طول موجی ۵۵۰-۹۰۰ نانومتر در حدود ۷۵٪ می باشد.

دمای خشک سازی، بازپخت، عمر سل و روش سنتز (غوطه وری - چرخشی) نیز می تواند روی خواص لایه های نازک اکسید روی تاثیر داشته باشد. با بررسی پارامترهای فیزیکی مشاهده شد که در سنتز لایه های نازک اکسید روی با استفاده از محلول استات روی معمولاً، بلورینگی لایه ها تحت تاثیر این پارامترها می باشد. طیف های XRD ثبت شده برای تمام نمونه های سنتز شده در شرایط فوق الذکر شامل یک قله اصلی ناشی از پراش از صفحات (۰۰۲) مربوط به تشکیل ساختار شش گوشه اکسید روی است. در نمونه های سنتز شده با عمر سل ۴۸ ساعت پراش از صفحات (۱۰۰) و

(۱۰۱) و (۱۰۲) نیز دیده شد. همچنین مشخص گردید که لایه های رشد داده شده در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد از ساختار بلوری بهتری برخوردار می باشند. در نمونه های باز پخت شده در دماهای ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰ درجه سانتیگراد مشاهده شد که با افزایش دمای بازپخت از ۴۰۰°C تا ۴۵۰°C، شدت قله اصلی (۰۰۲)، به طور قابل توجهی کاهش یافته است. این نتایج بهبود کیفیت بلوری نمونه ها را پس از انجام عملیات بازپخت نشان دادند. اندازه گیری های طیف های تراکسیل نشان دادند که شفافیت تمامی نمونه های سنتز شده در شرایط مختلف فوق الذکر، بالای ۷۵٪ است و لبه جذب تمامی نمونه ها در محدوده ۳۸۰nm می باشد.

در ادامه لایه های نازک اکسید روی آلیایده با عنصر آلومینیوم سنتز شدند. نتایج حاصل از مشخصه یابی این نمونه ها نشان داد که طیف پراش اشعه ایکس نمونه ها شامل سه قله ناشی از پراش از صفحات (۱۰۰) و (۰۰۲) و (۱۰۱) مربوط به تشکیل ساختار شش وجهی اکسید روی می باشد. همچنین شدت قله (۰۰۲) با آرایش نمونه به طور قابل توجهی کاهش می یابد. لیکن تغییر شدت قله های (۱۰۰) و (۱۰۱) در نمونه های بدون آرایش و آرایش یافته کوچک است. همچنین شدت قله های فوق الذکر با افزایش درصد آلومینیوم تغییر قابل توجهی ندارد (کمتر از ۱۰ درصد). پهن شدگی قله (۰۰۲) ممکن است ناشی از ایجاد استرس در اثر اختلاف شعاع یونهای روی و آلومینیوم باشد.

همچنین خواص الکتریکی لایه های آلیایده نیز بررسی شدند. این اندازه گیریها نشان دادند که مقاومت ویژه لایه های سنتز شده با وارد کردن مقدار کمی ناخالصی به اندازه یک مرتبه بزرگی کاهش می یابد به گونه ای که مقاومت ویژه نمونه دارای ناخالصی حدود ۲٪ کمینه است و با اضافه کردن ناخالصی بیشتر مقاومت ویژه مجدداً افزایش می یابد. با محاسبه رسانندگی و تراکم حاملها برای همه نمونه ها، مشاهده شد که برای نمونه دارای درصد ناخالصی ۲٪، بیشینه است. که با افزایش مقدار ناخالصی کاهش می یابد. اندازه گیری طیف تراکسیل نمونه ها نشان دادند که عبور متوسط نمونه بدون ناخالصی حدود ۸۰٪ است که با وارد کردن ناخالصی به حدود ۶۰٪ کاهش می یابد. همچنین

لبه جذب نمونه های بدون ناخالصی در محدوده طول موجی ۳۷۰nm اتفاق می افتد که با افزایش میزان ناخالصی لبه جذب به سمت انرژی های کمتر جابجا می شود. بررسی مورفولوژی سطوح با استفاده از تصاویر FESEM ثبت شده نشان داد که الگوی چینش بلورکها به صورت شاخه های Y شکل با قطر حدود ۵۰۰ نانومتر است. این تصاویر نشان دادند که در اثر آلایش تنها قطر و طول شاخه ها تغییر می کند.

در ادامه این کار با استفاده از لایه های نازک اکسید روی سنتز شده روی زیر لایه های مختلف نانو میله های اکسید روی رشد داده شدند. در سنتز نانو میله ها از دو پیش ماده نیترات روی و استات روی استفاده شد. در این مرحله ابتدا لایه های اکسید روی به روش سل-ژل بر روی زیر لایه هایی از جنس شیشه و Si و Si-SiO₂ رشد داده شدند. سپس از این لایه ها برای سنتز نانو میله های اکسید روی استفاده گردید. در طیف های XRD ثبت شده از نمونه های تهیه شده با استفاده از نیترات روی قله های ناشی از پراش از صفحات (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۱) و (۱۰۲) مربوط به تشکیل ساختار شش گوشه اکسید روی دیده شدند. بررسی این نمونه ها نشان دادند که در نمونه های سنتز شده بر روی زیر لایه سیلیکونی راستای ترجیحی رشد جهت [۰۰۲] می باشد. در تصاویر FESEM گرفته شده از نمونه ها تشکیل نانو میله های اکسیدروی با قطر های متفاوت به طور کاملاً واضحی مشاهده شد. همچنین این تصاویر نشان دادند که با تغییر نوع زیر لایه، قطر میله های سنتز شده تغییر می کند. قطر این نانو میله ها برای نمونه سنتز شده بر روی زیر لایه شیشه ای کمتر از بقیه نمونه ها می باشد.

طیف های XRD ثبت شده از نانو میله های سنتز شده با استفاده از استات روی، تشکیل یک ساختار چند بلوری اکسید روی با راستای ترجیحی [۰۰۲] را نشان دادند. تصاویر FESEM گرفته شده از نمونه ها نیز بوضوح موید تشکیل ساختارهای شش گوشه ای اکسیدروی که حدود ۳ میکرون طول و حدود ۵۰۰ نانومتر قطر دارند، بوده است. آزمایشات طیف سنجی عبور در حدود ۴۰

درصد در محدوده طول موجی ۳۰۰-۱۱۰۰ نانومتر را برای این نمونه ها نشان دادند. لبه جذب این نمونه ها در نزدیکی گاف نواری اکسید روی (۳/۲۷ eV) اتفاق می افتد.

در ادامه سنتز لایه های نازک و نانو میله های اکسید روی، نانوذرات اکسید روی نیز به روش سل-ژل با استفاده از محلول ۰/۱ مولار آبی استات روی و محلول ۱ مولار آبی سود (NaOH) با قطر ۱۰۰ نانومتر سنتز شدند. طیف اشعه ایکس ثبت شده از این نمونه ها بوضوح قله های نسبتاً تیز و باریک ناشی از پراش از صفحات (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳) و (۱۱۲) مربوط به تشکیل ساختار شش گوشه اکسید روی را نشان داد. همچنین اندازه ذرات اکسید روی تشکیل شده با استفاده از تصاویر FESEM در حدود ۱۵۰ نانومتر بود که در مقایسه با اندازه متوسط بلورک های بدست آمده از طیف پراش اشعه ایکس نشان می دهد که این ذرات می تواند از چند بلورک تشکیل شده باشد.

بررسی بهتر خواص نانو ساختارهای رشد داده شده در این پایان نامه نیازمند به زمان و اندازه گیری های بیشتری می باشد. که متأسفانه در مدت انجام این پایان نامه مقدور نگردید.

منابع و مأخذ

- [۱] دین کمپل، ۱۳۸۴، سیر دنیای نانو با استفاده از قطعات لوگو، ترجمه مهندس فریما آگند و مهندس نادر نادری، چاپ اول، موسسه انتشاراتی آیه، تهران.
- [2] N. Taniguchi, 1974, Proco. Int. Conf. Prod. Eng., Tokyo , Part 2(Tokyo; JSPE) pp. 18-23.
- [۳] اس. ام. زی، فیزیک و تکنولوژی قطعات نیمرسانا، ترجمه غلامحسین سدید عابدی، ۱۹۸۵، چاپ اول، دانشگاه امام رضا (ع)، مشهد مقدس.
- [4] Charles Kittel, Introduction to solid state physics, Wiley Eastern Limited, 1983.
- [5] J. Singh, Semiconductor Optoelectronics, Mc Grow-Hill Inc (1995).
- [۶] اچ. ام. روزنبرگ، فیزیک حالت جامد، ترجمه دکتر حسین عشقی و دکتر حسن عزیزی، ۱۳۷۶، مرکز نشر دانشگاهی، چاپ اول، تهران.
- [7] E. Burestein, Phy. Rev., 93 (1954) 632.
- [8] G. B. Palmer , K. R. Poeppelmeier, T. O. Mason, Chem. Mater. 1997, 9, 3121-3126.
- [۹] هادی ساوالانی، ۱۳۸۴، مبانی علم سطح در نانو فناوری، جلد اول و دوم، چاپ اول، موسسه انتشارات و چاپ دانشگاه تهران، تهران.
- [10] E. Guziewicz,, M. Godlewski, T. Krajewski and et al. , Journal of Applied Physics 105 (2009) 122413.
- [11] T. Ehara, T. Ueno, J. Abe, Phys. Status Solidi A 207 (2010) 1600–1603.
- [۱۲] علیرضا بیارام، ۱۳۸۸، بررسی خواص الکتریکی و اپتیکی رساناهای شفاف رشد یافته بر سطح سیلیکون متخلخل با ابعاد نانو و میکرومتری، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [13] www.nano.ir
- [14] www.goalfinder.com
- [15] B. Godbole, N. Badera, S. B. Shrivastav and V. Ganesan, Jl. of Instrum. Soc. of India, 39(2009).
- [16] J. Li , S. Srinivasan , G.N. He , J.Y. Kang , S.T. Wu , F.A. Ponce, Journal of Crystal Growth 310 (2008) 599–603.
- [17] J. B. Laughlin, J. L. Sarquis, V. M. Jones, and J. A. Cox, Journal of Chemical Education, 77 (2000) 77-79.
- [18] S. Suwanboon, Naresuan University Journal, 16(2) (2008) 173-180.
- [19] www.psrc.usm.edu/mauritz/solgel.html

- [20] L. Y. Lin, D. E. Kim, *Thin Solid Films* 517 (2009) 1690–1700.
- [21] Y. S. Kim, W. P. Tai, S. J. Shu, *Thin Solid Films* 491 (2005) 153 – 160.
- [22] P. Sagar, P. K. Shishodia , R. M. Mehra, *Applied Surface Science* 253 (2007) 5419–5424.
- [23] Y. Dimitriev, Y. Ivanova, R. Iordanova, Y. Dimitriev, Y. Ivanova, R. Iordanova *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 43, 2, 2008, 181-192.
- [24] J. Lee ,Z. Li , M. Hodgson , J. Metson , A. Asadov , W. Gao, *Current Applied Physics* 4 (2004) 398–401 .
- [25] M. Guo, C.Y. Yang, M. Zhang , Y. J. Zhang , T. Ma , X. Wang, X. D. Wang, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 4633–4641.
- [26] J. M. Khoshman , M. E. Kordesch, *Thin Solid Films* 515 (2007) 7393–7399.
- [27] B. Pal, M. Sharon, *Materials Chemistry and Physics* 76 (2002) 82–87.
- [28] M. Krunk, A. Katerski, T. Dedova, I. Oja Acik, A. Mere, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 1016– 1019
- [29] S. W. Kim, S. Fujita, M. S. Yi, D. H. Yoon, *Applied Physics Letters* 88 (2006) 253114.
- [30] J. Lee , A. J. Easteal, U. Pal , D. Bhattacharyya , *Current Applied Physics* 9 (2009) 792–796.
- [31]Özgür, Ü. Alivov, Ya. I. Liu, C. Teke, A. Reshchikov, M. A. Doğan, S. Avrutin and et al., *Journal of Applied Physics*, **98** (2005) 041301.
- [32] K. Prabakar, H. Kim, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 136-138.
- [33] W.J. Fan, X. B.Xia & et al., *Journal of Applied Physics*, 99 (2006) 013702.
- [34] A. K. Zak,, M. E. Abrishami, W.H. Abd. Majid, R. Yousefi , S.M. Hosseini, *Ceramics International* 37 (2010) 393-398.
- [35] S. Rani, P. Suri, P. K. Shishodia, R. M. Mehra, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 1639–1645.
- [36] S. Suwanboon, *ScienceAsia* 34 (2008) 031-034.
- [37] A. Jain, P. Sagar, R. M. Mehra, *Materials Science-Poland*, 25 (2007) 233-242.
- [38] R. Thitima, C. Patcharee, S. Takashi, Y. Susumu, *Solid-State Electronics* 53 (2009) 176–180.
- [39] S. Devi, V. B. Subrahmanyam, S. C. Gadkari, S.K. Gupta, *Anal. Chim. Acta* 568 (2006) 41.
- [40] <http://www.petronet.ir>

- [41] Ashcroft, Neil W., Solid state physics, 1976 saunders college publishing.
- [42] M. Caglar, S. Ilican, Y. Caglar, F. Yakuphanoglu, Applied Surface Science 255 (2009) 4491–4496.
- [43] Z. R. Khan, M. Zulfequar, M. Shahid Khan, Chalcogenide Letters, 7 (2010) 431-438.
- [44] T. E. Manjulavalli, T. Balasubramanian, D. Nataraj, Chalcogenide Letters, 5 (2008) 297-302.
- [45] S. Suwanboon¹, R. Tanattha, R. Tanakorn, Songklanakarin J. Sci. Technol. 30 (1) (2008), 65-69.
- [46] M. Mohammadi, M. R. Rokn-Abadi , H. Arabshahi, Indian Journal of Science and Technology, 3 (2010) 110-112.
- [47] M. Dutta, S. Mridha, D. Basak, Applied Surface Science 254 (2008) 2743–2747.
- [48] S. Ilican, M. Caglar, Y. Caglar, Material Science – Poland, 25 (2007) 709-718.
- [49] E. Guneri, F. Gode, C. Ulutas, F. Kirmizigul, G. Altindemir, C. Gumus, Chalcogenide letters, 7 (2010) 685-694.
- [50] M. Caglar, Y. Caglar, S. Ilican, Journal of optoelectronics and advanced materials, 18(2006) 1410 – 1413.
- [51] Y. Caglar, M. ZOR, M. Caglar, S. Ilican, Journal of optoelectronics and advanced materials, 8 (2006) 1867 – 1873.
- [52] S. Ilican, M. Caglar, Y. Caglar, Journal of optoelectronics and advanced materials, 10 (2008) 2578 – 2583.
- [53] L. Y. Chen, S. H. Wu, Y. T. Yin, J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 21572–21576.
- [54] T. Ivanova, A. Harizanova , T. Koutzarova , B. Vertruyen, Materials Letters 64 (2010) 1147–1149.
- [55] V. B. Sanap, B. H. Pawar, Chalcogenide Letters, 7 (2010) 227-231.
- [56] P. P. Sahay, R. K. Nath, S. Tewari, Cryst. Res. Technol. , 42 (2007) 275-280.
- [57] R. Sharma , P. K. Shishodia , A. Wakahara , R. M. Mehra, Materials Science-Poland, 27 (2009) 225-237.
- [58] N. J. Awangi, M. Aziz, A. R. Yusoff, Prosiding Seminar Kimia Bersama UKM-ITB VIII, 2009, 339-347.
- [59] S. K. Tripathi, P. B. Barman, Chalcogenide Letters, 3 (2006) 121 – 124.

[۶۰] عبد الله مرتضى على، رقيه مداح، معصومه حیدری، مجله پژوهش فیزیک ایران، ۱۳۸۹؛ ۱۰ (۳) ۲۰۷-:۲۰۳.

[61] V. Pandey, S. K. Tripathi, A. Kumar, Journal of Ovonic Research, 3 (2007) 29-38.
[۶۲] لودمیلا اکراتوا، ترجمه دکتر هادی ساوالانی، فیزیک لایه های نازک و سطح، مرکز نشر دانشگاهی، چاپ اول ۱۳۸۵.

[63] I. Chambouleyron, J. M. Martínez, A. C. Moretti, and M. Mulato, Appl. Optics ,36 (1997) 8238.

[۶۴] مرعشی، پیروز کاویانی، سعید سرپولکی، علیرضا حسینذولفقاری، اصول و کاربرد میکروسکوپیهای الکترونی و روشهای نوین آنالیز، ابزار شناسایی دنیای نانو، تهران، چاپ اول، ۱۳۸۳.

[65] L. J. van der Pauw, Philips Research Reports, 13:1–9, 1958.

[66] Powder Diffraction File 36-1451 for hexagonal Zinc Oxide (1997 JCPDS International center for Diffraction data).

[67] N. J. Kim, S. Choi, H. J. Lee, K. J. Kim, Current Applied Physics 9 (2009) 643–646.

[68] F. Yakuphanoglu , Y. Caglar, M. Caglar, S. Ilcan, Materials Science in Semiconductor Processing, 2010.

[69] S. Ilcan , Y. Caglar , M. Caglar , F. Yakuphanoglu, Physica E 35 (2006) 131–138.

[70] L. Znaidi, G.J.A.A. Soler Illia , S. Benyahia , C. Sanchez , A.V. Kanaev, Thin Solid Films 428 (2003) 257–262.

[71] P. Sagar, P.K. Shishodiaa, R.M. Mehra and et al. , Journal of Luminescence 126 (2007) 800–806.

[72] V. Srikant, D. R. Clarke, Journal of applied physics 83(1998) 5447-5451.

[73] E.M. Wong, P.C. Searson, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 2939.

[74] Kuo Feng Lin, Hsin Ming Cheng, Hsu Cheng Hsu, Li Jiaun Lin, Wen Feng Hsieh, Chem. Phys. Lett. 409 (2005) 208–211

[75] U. N. Maiti, P. K. Ghosh, S. Nandy, K. K. Chattopadhyay, Physica B 387 (2007) 103–108.

[۷۶] شهناز رستمی زاده، شیمی گروههای عاملی (جلد اول)، چاپ اول، ۱۳۷۶.

[77] M. Berber, V. Bulto, R. Klib , H. Hahn, Scripta Materialia 53 (2005) 547–551.

- [78] M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko, *Thin Solid Films* 306 (1997) 78.
- [79] T. Ghosh, S. Bandopadhyay, K. K. Roy¹, A. K. Maiti, K. Goswami, *Cryst. Res. Technol.*, 44 (2009) 879-882.
- [80] D. Raoufi, T. Raoufi, *Applied Surface Science* 255 (2009) 5812–5817.
- [81] Li-Yu Lin, Dae-Eun Kim, *Thin Solid Films* 517 (2009) 1690–1700.
- [82] K. Abe, T. Komiyama, Y. Chonan, H. Yamaguchi, T. Aoyama, *Phys. Status Solidi C*, 7 (2010) 288-291.
- [83] M. H. Habibi, M. Khaledi Sardashti, *J. Iran. Chem. Soc.* 5(2008) 603-609.
- [84] R. Baranyal, A. Detrich, E. Volentiru, Z. Horvolgyi, *Hungarian Journal Of Industrial Chemistry Veszprem*, 37 (2009) 131-137.
- [85] N. J. Awang, M. Aziz and A. R. M. Yusoff, *Solid State Science and Technology*, 16 (2008) 45-54.
- [86] P. Sagar, M. Kunar, R. M. Mehra, *Materials Science-Poland*, 23 (2005) 685-696.
- [87] H. M. Zhou, D. Q. Yi, Z. M. Yu, L. R. Xino, J. Li, *Thin solid film*, 515 (2007) 6909.
- [88] [Http://fa.Wikipedia.org](http://fa.Wikipedia.org)
- [89] B. Gupta, A. Jain, R. M. Mehra, *J. Mater. Sci. Technol.*, 26(3) (2010) 223-227.
- [90] M. Alhamed, W. Abdullah, *Journal of Electron Devices*, 7 (2010) 246-252.
- [91] C. D. Bojorge, H. R. Ca'nepa, U. E. Gilabert, D. Silva, E. A. Dalchiele, R. E. Marotti, *J Mater Sci: Mater Electron* 18 (2007) 1119–1125.
- [92] S. Ilcan , Y. Caglar , M. Caglar , F. Yakuphanoglu , J. Cui, *Physica E* 41 (2008) 96–100.
- [93] S. P. Shrestha, R. Ghimire, J. J. Nakarmi & et. al., *Bull. Korean Chem. Soc.*, 31 (2010) 112-115.
- [94] M. J. Alam , D. C. Cameron, *Second International Conference on Electrical and Computer Engineering ICECE 2002*, 26-28 December 2002, Dhaka, Bangladesh, page 246-249.
- [95] A. Dev, S. K. Panda, S. Kar, S. Chakrabarti, S. Chaudhuri, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 14266 -14272.
- [96] M. Vafaei, M. Sasani Ghamsari, *Materials Letters* 61 (2007) 3265–3268.
- [97] E. M. Wong, P. G. Hoertz, C. J. Liang & et. al., *Langmuir* 17 (2001) 8362- 8367.
- [98] C.V. Santilli, S. H. Pulcinelli, M. S. Tokumoto, V. Briois, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 3691–3695.

- [99] M. S. Tokumoto, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, and V. 'rie Briois, J. Phys. Chem. B 2003, 107, 568 - 574.
- [100] L. Spanhel, M. A. Anderson, J. Am. Chem. SOC. 1991, 113, 2826-2833.
- [101] W. Q. Peng, S. C. Qu, G. W. Cong, Z. G. Wang, Materials Science in Semiconductor Processing 9 (2006) 156–159.
- [102] H. Morioka, H. Tagaya, M. Karasu, J. Kadokawa, K. Chiba, Inorg. Chem. 1999, 38, 4211- 4216.

سبحان ربك رب العزة عما يصفون * و سلام علی

المرسلین *

والحمد لله رب العالمین *

منزه است پروردگار مقتدر تو از آنچه توصیف می کنند،
و سلام و تحیت الهی بر رسولان باد، و ستایش مخصوص
خدایی است که پروردگار جهانیاست *



Shahrood University of Technology

**physics Department
(nano-physics)**

**Characterization of ZnO nanostructured layers grown by sol-gel
route**

Zahra Amery

**Supervisor:
Morteza Izadifard**

**Advisor:
Bahram Bahramian**

Date: 1390/4/19

Abstract

In this thesis, first zinc oxide (ZnO) thin films, nanorods and nanoparticles were grown by sol-gel route. The average thickness of the films, diameter of the nanorods and size of the nanoparticles were 200, 160 and 150 nm, respectively. Then the effect of chemical parameters (such as pH value, type of solvent and stabilizer), physical parameters (such as drying and annealing temperature, aging of the sol) and Al doping on the structural, optical and electrical properties of the samples have been studied.

X-ray diffraction spectra and FESEM images were used for structural characterization of the samples. Optical and electrical properties of the samples were investigated by the transmittance spectra, Hall and four probe measurements.

XRD results showed that all samples were polycrystalline. Preferential orientation of the ZnO films and nanorods were [002], while for ZnO nanoparticles it was [101]. The optical transmittance measurements of the films showed a transmission of 80% in the visible range. It also showed that as-grown film has higher transmittance than the others. FESEM images of the ZnO films, nanorods and nanoparticles showed a Y-shaped pattern with diameter of 500 nm, presence of hexagonal rods with diameter of 200 nm and lengths of about 1 micrometer, and some particles with average size of about 150 nm. Mobility and carrier concentration of the Al-doped sample were also investigated.

Key words: Transparent conductive oxide, Zinc oxide, Sol-gel route, ZnO Nanorods and nanoparticles.