

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک

رشته فیزیک گرایش حالت جامد

رساله دکتری

رشد و مشخصه یابی لایه های جاذب فوتونی فرابنفش مبتنی بر نیمرسانای

اکسید روی نانوساختار به منظور کاربرد در آشکارسازهای نوری

نگارنده: ریحانه بهرامیان

اساتید راهنما

دکتر حسین عشقی

دکتر احمد مشاعی

شهریور ۱۳۹۵

شماره: ۴۱۹۵۹۲
تاریخ: ۲۱ - ۶ - ۹۵
ویرایش:

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

پیوست شماره ۲

دانشکده: فیزیک

گروه: حالت جامد

پایان نامه رساله دکتری آقای / خانم ریحانه بهرامیان
تحت عنوان: رشد و مشخصه یابی لایه های جاذب فوتونی فرابنفش مبتنی بر نیم رساناهای اکسید فلزی نانوساختار به منظور
کاربرد در آشکارسازهای نوری

در تاریخ ۱۳۹۵/۶/۱۶ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد/ رساله دکتری ارزیابی گردید و با درجه
بسیار خوب مورد پذیرش قرار گرفت.

| امضاء | اساتید مشاور | امضاء | اساتید راهنما |
|-------|---------------------|-------|--|
| | نام و نام خانوادگی: | | نام و نام خانوادگی: دکتر حسین عشقی |
| | نام و نام خانوادگی: | | نام و نام خانوادگی: دکتر احمد مشاعی |

| امضاء | نماینده تحصیلات تکمیلی | امضاء | اساتید داور |
|-------|---|-------|---|
| | نام و نام خانوادگی: دکتر مجتبی هاشم زاده | | نام و نام خانوادگی: دکتر محمدباقر رحمانی |
| | | | نام و نام خانوادگی: دکتر مرتضی ایزدی فرد |
| | | | نام و نام خانوادگی: دکتر محمد مهدی باقری محقق |

با نظر هیئت محترم داوران و تایید اساتید راهنما عنوان پایان نامه به صورت زیر اصلاح گردید:
رشد و مشخصه یابی لایه های جاذب فوتونی فرابنفش مبتنی بر نیم رسانای اکسید روی نانوساختار به منظور کاربرد در
آشکارسازهای نوری

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم،

آن دو فرشته‌ای که از خواسته‌هایشان گذشتند، سختی‌ها را به جان خریدند و خود را سپر بلای مشکلات و ناملایمات کردند تا من به جایگاهی که اکنون در آن ایستاده‌ام برسم.

همسر مهربانم،

به پاس قدردانی از قلبی آکنده از عشق و معرفت که محیطی سرشار از سلامت و امنیت و آرامش و آسایش برای من فراهم آورده است.

دختر و بلندم،

امید بخش جانم که آسایش او آرامش من است.

تشکر و قدردانی

از زحمات اساتید محترم، جناب آقای دکتر حسین عشقی و جناب آقای دکتر احمد مشاعی که با راهنمایی های خود راهگشای اینجانب بوده اند کمال تشکر و سپاس گزاری را دارم.

چکیده

در سال های اخیر، نیمرسانای اکسید روی (ZnO) مورد توجه زیادی قرار گرفته است. انرژی اکسیتونی بزرگ 60 meV و گاف نواری پهن 3.37 eV آن را برای کاربرد های اپتوالکترونیکی در محدوده فرابنفش مناسب کرده است. نانو ساختارهای یک بعدی ZnO همچون نانومیله ها و نانوسیم ها داشتن به نسبت بالای سطح به حجم، کاندیداهای بالقوه برای کاربردهای حسگری و آشکار سازی فرابنفش هستند. در این تحقیق، سنتز و رشد نانو سیم های ZnO به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی و عوامل موثر بر کیفیت آنها مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین آشکارساز فرابنفش مبتنی بر فلز-نیمرسانا-فلز (MSM) بر پایه نانوسیم های نیمرسانای ZnO با شکل دادن الکترودهایی از نقره بر روی سطح نانوسیم ها، با موفقیت ساخته شد. عملکرد آشکارساز فوتونی به وسیله مشخصه یابی جریان-ولتاژ در تاریکی و تحت نورتایی توسط دیود نور گسیل فرابنفش، اندازه گیری و سرعت پاسخ، بازده کوانتومی و زمان پاسخ قطعه با قطع و وصل کردن نور فرابنفش سنجیده شد. اثر چگونگی دانه دار کردن زیرلایه بر روی رشد نانو سیم های ZnO و ویژگی های آشکار سازی فرابنفش آنها بررسی شد. دانه دار کردن زیرلایه ها به دو روش انجام شد. در نخستین روش، چندین مرتبه لایه نشانی غوطه وری در محلول استات روی انجام شد و در روش بعدی، با استفاده از کندوپاش مغناطیسی فرکانس رادیویی لایه نازکی از ZnO بر روی زیرلایه قرار گرفت. سپس از زیرلایه های دانه دار شده برای رشد نانو سیم های ZnO به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی استفاده شد. مشخصه یابی های متعدد انجام شده بر روی نانوسیم های ZnO نشان داد که دانه دار کردن زیرلایه به هر دو روش منجر به شکل گیری نانوسیم هایی با سطح مقطع شش گوش می شود. زیرلایه آماده شده به روش کندوپاش مغناطیسی از تراکم بالایی برخوردار است. افزایش بازده کوانتومی از 4% به 50% و بهبود از مرتبه ۳ فوتوجریان آشکار ساز فرابنفش تحت نورتایی، برتری زیرلایه دانه دار شده به روش فیزیکی کندوپاش

نسبت به روش شیمیایی غوطه وری را نشان می دهد. علاوه بر این، اثر بازپخت بر روی نانوسیم های رشد یافته بر روی زیرلایه دانه دار شده به روش کندوپاش مورد مطالعه قرار گرفت. دو پارامتر دمای باز پخت و اتمسفر (هوا، اکسیژن و آرگون) را متغیر در نظر گرفته و پارامترهای زمان (1h) و آهنگ حرارت دهی ($20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) ثابت قرار داده شد. اثر بازپخت بر روی نانوسیم های ZnO در اتمسفر هوا و در دماهای مختلف مورد مطالعه قرار گرفت. شدت بالای قله (0.02) در نقش پراش XRD و افزایش در صد بلورینگی و جذب بالا در محدوده فرابنفش و گسیل فرابنفش تیز در طیف فوتولومینس بیان می کنند که نمونه پخته شده در 400°C از کیفیت بلوری بالاتری برخوردار است. با توجه به این نتیجه، دمای 400°C دمای بازپخت تمام نمونه ها در نظر گرفته شد و بازپخت در اتمسفرهای اکسیژن و آرگون خالص نیز مورد بررسی قرار گرفت. زمان پاسخ آشکارساز به کمترین مقدار خود ($4/6\text{ s}$) رسید. بازپخت در اتمسفر اکسیژن خالص سبب افزایش قابل ملاحظه قدرت آشکارسازی قطعه ساخته شده گردید. بنابراین، نانوسیم های ZnO رشد یافته بر روی زیرلایه دانه دار شده به روش کندوپاش مغناطیسی در اتمسفر اکسیژن خالص در دماهای مختلف تحت بازپخت قرار گرفتند. نتایج طیف سنجی فرابنفش-مرئی و فوتولومینس نشان می دهند که افزایش دمای پخت می تواند تاثیر به سزایی بر کارایی نمونه ها بگذارد. همچنین، آرایش دوگانه (Ag,N) نانوسیم های ZnO باعث افزایش شدت قله گسیل فرابنفش در طیف PL و کاهش شدت قله پهن گسیل مرئی شد. سرعت پاسخ بالای آشکارساز MSM بر پایه نانوسیم های ZnO:(Ag,N) نشان می دهد که آشکارساز ساخته شده کیفیت بالایی دارد.

کلمات کلیدی: اکسید روی، نانوسیم، لایه دانه، لایه نشانی غوطه وری، کندوپاش مغناطیسی فرانکس رادیویی، فوتوآشکارساز فرابنفش، اثر باز پخت، آرایش دوگانه (Ag:N).

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

1- Reyhaneh Bahramian, Hossien Eshghi, Ahmad Moshaii, *Influence of annealing temperature on morphological, optical and UV detection properties of ZnO nanowires grown by chemical bath deposition*, **Materials and Design** 107 (2016) 269–276.(IF: 3.997)

2- Rayhaneh Bahramian, Ahmad Moshaii, Hossien Eshghi, *Effect of seeding modification of substrate on the growth and UV detection properties of ZnO nanowires*, **Materials Letters** 179 (2016) 222–225.(IF: 2.437)

3- Rayhaneh Bahramian, Hossien Eshghi, Ahmad Moshaii, *ZnO Nanowire arrays doped with Ag nanoparticles and its application as a visible-blind ultraviolet photodetector*, Proceedings of the 6th International Conference on Nanostructures (ICNS6) 7-10 March 2016, Kish Island, Iran.

4- Rayhaneh Bahramian, Ahmad Moshaii, Hossien Eshghi, *ZnO Nanowires Fabrication of Substrate*, Proceedings by Chemical Bath Deposition: Effect of Seeding Modification of the 2nd International Conference on Modern Applications of Nanotechnology Minsk, Belarus, 6-8 May 2015.

۵- ریحانه بهرامیان، حسین عشقی، احمد مشاعی، لایه‌ها نازک ZnO ساخته شده به وسیله رسوب گذاری حمام شیمیایی: بررسی تاثیر زیرلایه های دانه دار، مقاله نامه کنفرانس فیزیک ایران ۱۳۹۳.

6- Reyhaneh Bahramian, Hossien Eshghi, Ahmad Moshaii, *Study of ultraviolet Photodetectors based on ZnO nanowire arrays*, The 21st Iranian Conference on Optics and Photonics and the Seventh Iranian Conference on Photonics Engineering and technology, 13-15 January 2015.

۷- ریحانه بهرامیان، حسین عشقی، احمد مشاعی، سنتز و مشخصه یابی نانو سیم های اکسید روی ساخته شده به وسیله رسوب گذاری حمام شیمیایی دمای پایین: بررسی اثر پخت، دومین همایش ملی و کارگاه های تخصصی علوم و فناوری نانو، دانشگاه خوارزمی، ۳۰ و ۳۱ اردیبهشت ۱۳۹۴.

فهرست مطالب

- ۱- معرفی ZnO و تکنیک های ساخت نانوسیم های ZnO و کاربردهایشان ۲
- ۱-۱- نانوساختارهای ZnO از رشد تا کاربرد ۲
- ۱-۱-۱- ویژگی های ZnO ۳
- ۲- روشهای رشد نانوسیم های ZnO ۶
- ۱-۲-۱- روش رشد بخار- مایع- جامد (SLV) ۶
- ۲-۲-۱- روش لایه نشانی بخار فیزیکی ۷
- ۳-۲-۱- روش کندوپاش ۹
- ۴-۲-۱- لایه نشانی بخار شیمیایی ۱۰
- ۵-۲-۱- رهیافت شیمیایی بر پایه آبی گرمایی ۱۱
- ۶-۲-۱- رهیافت شیمیایی بر پایه حمام شیمیایی ۱۲
- ۳-۱- کاربردها ۱۴
- ۱-۳-۱- حسگرهای زیستی ۱۴
- ۲-۳-۱- الکترونیک نوری ۱۴
- ۳-۳-۱- آشکارسازهای نوری ۱۶
- ۴-۳-۱- مروری بر مقالات وابسته به آشکارساز فوتونی بر پایه ZnO ۱۸
- ۴-۱- معرفی نظریه عملگری قطعات ۳۶
- ۲- روش های مشخصه یابی ۴۰
- ۱-۲- پراش پرتو-ایکس (XRD) ۴۰
- ۲-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) ۴۳
- ۱-۲-۲- طیف سنجی پراکنش انرژی پرتو-ایکس (EDS) ۴۵
- ۳-۲- فوتولومینسانس (PL) ۴۷
- ۴-۲- طیف سنج فرابنفش-مرئی ۵۰
- ۵-۲- اندازه گیری جریان-ولتاژ (I-V) ۵۳
- ۱-۵-۲- سازوکار آشکارسازی فرابنفش ۵۵
- ۶-۲- مطالعات پخت ۵۵
- ۳- ساخت نانوسیم های ZnO و آشکارسازهای فلز-نیمرسانا-فلز بر پایه ZnO ۵۸
- ۱-۳- آماده کردن زیرلایه ۵۸
- ۱-۱-۳- لایه نشانی به روش شیمیایی (لایه نشانی غوطه وری) ۵۹

- ۶۰.....۳-۱-۲- لایه نشانی به روش فیزیکی (لایه نشانی کندوپاش).....
- ۶۰.....۳-۲- رشد نانوسیم های ZnO.....
- ۶۱.....۳-۱-۲- سازوکار رسوب گذاری حمام شیمیایی.....
- ۶۲.....۳-۳- ساخت قطعه.....
- ۶۴.....۳-۴- بهینه کردن.....
- ۶۴.....۳-۱-۴- بازپخت.....
- ۶۵.....۳-۱-۴- باز پخت در دماهای مختلف.....
- ۶۵.....۳-۱-۴- باز پخت در اتمسفر های مختلف.....
- ۶۵.....۳-۲-۴- آرایش دوگانه (Ag,N) نانوسیم های ZnO.....
- ۶۸.....۴- بحث و بررسی نانوسیم های ZnO، سنتز و مشخصه یابی و مطالعه آشکارساز فلز-نیمرسانا-فلز بر پایه ZnO.....
- ۶۸.....۴-۱- اثر دانه دار کردن زیرلایه.....
- ۶۸.....۴-۱-۱- آماده کردن زیرلایه به روش شیمیایی.....
- ۶۹.....۴-۱-۱- مشخصات ساختاری زیرلایه های آماده شده به روش شیمیایی.....
- ۷۲.....۴-۱-۱-۲- ویژگی های اپتیکی.....
- ۷۷.....۴-۱-۲- آماده کردن زیرلایه به روش فیزیکی.....
- ۷۷.....۴-۱-۲- مورفولوژی لایه دانه ZnO تهیه شده به روش فیزیکی.....
- ۷۸.....۴-۲-۱-۲- ویژگی های ساختاری نانوسیم های ZnO.....
- ۸۰.....۴-۲-۱-۳- ویژگی های اپتیکی.....
- ۸۳.....۴-۱-۳- ویژگی های الکتریکی آشکارساز فرابنفش ساخته شده با زیرلایه های متفاوت.....
- ۸۵.....۴-۱-۴- نتیجه گیری.....
- ۸۶.....۴-۲- تاثیر باز پخت بر روی ویژگی های ساختاری، اپتیکی و الکتریکی نانوسیم های ZnO.....
- ۸۷.....۴-۱-۲- اثر باز پخت-تاثیر دماهای مختلف.....
- ۸۸.....۴-۱-۲- ویژگی های ساختاری.....
- ۹۰.....۴-۱-۲- ویژگی های اپتیکی.....
- ۹۲.....۴-۱-۲-۳- ویژگی های الکتریکی.....
- ۹۴.....۴-۱-۲-۴- نتیجه گیری.....
- ۹۵.....۴-۲-۲- اثر باز پخت- تاثیر اتمسفرهای مختلف.....
- ۹۵.....۴-۱-۲-۲- ویژگی های ساختاری.....
- ۹۷.....۴-۲-۲- ویژگی های اپتیکی.....
- ۱۰۱.....۴-۲-۲-۳- ویژگی های الکتریکی.....
- ۱۰۳.....۴-۲-۳- نتیجه گیری.....

- ۴-۲-۴- تاثیر باز پخت در اتمسفر اکسیژن در دماهای مختلف..... ۱۰۳
- ۴-۲-۴-۱- ویژگی های ساختاری..... ۱۰۳
- ۴-۲-۴-۲- ویژگی های اپتیکی..... ۱۰۶
- ۴-۲-۴-۳- ویژگی های الکتریکی در شرایط تاریکی و روشنایی..... ۱۱۱
- ۴-۲-۴-۴- نتیجه گیری..... ۱۱۳
- ۴-۳- آرایش دوگانه (Ag,N) نانوسیم های ZnO..... ۱۱۳
- ۴-۳-۱- ویژگی های ساختاری..... ۱۱۴
- ۴-۳-۲- ویژگی های اپتیکی..... ۱۱۷
- ۴-۳-۳- ویژگی های الکتریکی..... ۱۲۰
- ۴-۳-۴- نتیجه گیری..... ۱۲۱
- ۵- جمع بندی و پیشنهادات..... ۱۲۴
- ۶-مراجع..... ۱۲۷

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: هیستوگرام تعداد مقالات ZnO نانوسیم ها و نانوساختارها چاپ شده [۱۴]..... ۳
- شکل ۲-۱: نمودار رسوب گذاری بخار-مایع-جامد. کاتالیست طلا قطرات آلیاژی را شکل می دهند و قطرات فوق اشباع اجازه شکل گیری نانو سیم ها را می دهد [۱۴]..... ۷
- شکل ۳-۱: نمودار لایه نشانی بخار فیزیکی [۱۴]..... ۸
- شکل ۴-۱: نمودار لایه نشانی بخار شیمیایی شامل پنج مرحله انتشار، جذب سطحی، لایه نشانی جامد، دفع و انتشار از سطح زیرلایه [۱۴]..... ۱۱
- شکل ۵-۱: تکنیک لایه نشانی فیلم به روش CBD [۲۵]..... ۱۲
- شکل ۶-۱: فرآیندهای گذار ذاتی نوار به نوار و غیر ذاتی میان نوار و تراز ناخالصی در اثر تحریک فوتونی [۴۱]..... ۱۸
- شکل ۷-۱: نقش پراش XRD اندازه گیری شده در دمای اتاق (a) نمونه کندوپاش شده epitaxial-ZnO/sputtered-ZnO:Ga/sapphire و (b) نانوسیم های ZnO:Ga/sapphire [۱۴]..... ۲۰
- شکل ۸-۱: میکروگراف های از سطح SEM از الف) لایه نازک کندوپاش ZnO:Ga بدون نانوسیم های ZnO تک نانوسیم رشد یافته در (b) ۱/۵ دقیقه، (c) ۳ دقیقه، (d) ۴/۵ دقیقه، (e) در ۲۰ دقیقه، (f) میکروگراف های SEM تحت زاویه 30° از تک نانوسیم رشد یافته در ۲۰ دقیقه [۱۴]..... ۲۱
- شکل ۹-۱: تصویر طرحواره ای از آشکارساز فوتونی فرابنفش آرایه نانو سیم ZnO [۴۵]..... ۲۲
- شکل ۱۰-۱: (الف) تصویر FESEM از بالا (ب) تصویر FESEM از سطح مقطع آرایه های نانو سیم ZnO [۴۵]..... ۲۳
- شکل ۱۱-۱: (الف) طیف PL (ب) طیف جذب آرایه های نانوسیم ZnO [۴۵]..... ۲۴

شکل ۱-۱۲: مشخصات جریان-ولتاژ (I-V) آشکارساز فوتونی فرابنفش آرایه نانوسیم ZnO در تاریکی و تابش نور فرابنفش ۳۶۵ nm. توجه کنید همان گونه که خط جریان تاریکی نشان می دهد جریان تاریکی ۵۰۰ مرتبه بزرگ تر شده است [۴۵]..... ۲۵

شکل ۱-۱۳: منحنی پاسخ جریان آشکارساز تحت تابش نور UV روشن و خاموش در بایاس ۳۰۷ [۴۵]..... ۲۶

شکل ۱-۱۴: نمودار تغییرات جریان بر حسب زمان آشکارساز فوتونی در معرض تابش پیوسته نور UV و در خاموشی [۴۵]..... ۲۷

شکل ۱-۱۵: نقش پراش نانوساختارهای ZnO (a) نانولوله های رشد داده شده بر روی زیرلایه Si (b) نانوسیم های رشد داده شده بر روی زیرلایه PS/Si (c) نانولوله های ZnO رشد داده شده بر زیرلایه کوارتز [۴۹]..... ۲۹

شکل ۱-۱۶: سرعت پاسخ طیفی آشکارسازهای فلز-نیمرسانا-فلز بر پایه ZnO برای زیرلایه های گوناگون [۴۹]..... ۲۹

شکل ۱-۱۷: تصاویر SEM فیلم سل-ژل ZnO (a) سطح و (b) سطح مقطع. تصاویر SEM پیام نانوسیم های ZnO (c) دید بالا (ضمیمه صفحه بالایی تک نانوسیم ZnO را با رزولوشن بالا نشان می دهد) و (d) دید سطح مقطع [۵۰]..... ۳۱

شکل ۱-۱۸: اندازه گیری های PL در دمای اتاق [۵۰]..... ۳۲

شکل ۱-۱۹: جریان تاریکی و فوتوجریان فیلم ضخیم ZnO و آرایه های نانوسیم تازه رشد یافته [۵۰]..... ۳۳

شکل ۱-۲۰: ساختار نهایی دیود سد شاتکی ساخته شده [۵۱]..... ۳۴

شکل ۱-۲۱: تصویر SEM از نانومیله های ZnO:(Ag,N) [۵۳]..... ۳۵

شکل ۱-۲۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح آرایه های نانوسیم ZnO (A و B) و آرایه های نانوسیم ZnO با نانوذرات نقره پیوند زده شده بر روی نانوسیم ها (C و D). ضمائم تصاویر سطح

مقطع آرایه های نانوسیم ZnO (A) و آرایه های نانوسیم ZnO با نانوذرات نقره پیوند زده شده بر روی نانوسیم ها را نشان می دهند [۵۴].

۳۶.....

شکل ۱-۲: دستگاه پراش پرتو ایکس مورد استفاده در موسسه کفا. ۴۰.....

شکل ۲-۲: نمودار طرحواره ای از بازتاب براگ از صفحات شبکه بلوری با فواصل d از یکدیگر [۵۵]. ۴۲.....

شکل ۳-۲: دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Mira 3-XMU مورد استفاده در این تحقیق. ۴۴.....

شکل ۴-۲: دستگاه طیف سنج فوتولومینسانس مدل LS55 شرکت Perkin-Elmer مورد استفاده در این تحقیق. ۴۷.....

شکل ۵-۲: فرآیندهای بازترکیب تابشی (الف) نوار به نوار، (ب) اکسیتونی، (ج) نوار ر سانش-حالت پذیرنده، (د) حالت دهنده-نوار ظرفیت و (و) حالت های دهنده-پذیرنده. ۴۹.....

شکل ۶-۲: دستگاه طیف سنج UV-1800 ساخت شرکت Shimadzu در دانشگاه صنعتی شاهرود. ۵۰.....

شکل ۷-۲: طرحواره ای از بخش های اصلی طیف سنج به کار رفته برای اندازه گیری عبور و جذب [۴۶]. ۵۱.....

شکل ۸-۲: دستگاه مشخصه یابی الکتریکی مورد استفاده در این تحقیق. ۵۴.....

شکل ۱-۳: طرحواره ای از ساختار "آشکار ساز فوتونی فرابنفش" ساخته شده در این تحقیق. شکل سمت چپ به صورت شماتیک رشد نانو سیم های ZnO را بر روی زیرلایه شیشه نشان می دهد. شکل میانی ما سک سایه ای را نشان می دهد که بر روی نمونه قرار می گیرد تا الکترودهایی به شکل انگشتان در هم فرو رفته ایجاد شوند. شکل سمت چپ منظره از کنار نمونه ZnO تحت تابش نور فرابنفش را نشان می دهد. ۶۳.....

شکل ۲-۳: طرحواره ای از مراحل مختلف آماده سازی نمونه در این تحقیق. (الف) شستشوی زیرلایه شیشه ای، (ب) دانه دار کردن زیرلایه به دو روش شیمیایی لایه نشانی غوطه وری و روش فیزیکی

کندوپاش مغناطیسی رادیویی، (ج) رشد نانوسیم های ZnO به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی و (د) ساخت آشکارساز فرابنفش (UV)..... ۶۴

شکل ۴-۱: تصاویر سطح FESEM از نانوسیم های ZnO رشد یافته بر روی (الف) زیر لایه بدون دانه (0-time)، و زیر لایه های دانه دار شده (ب) ۵ مرتبه (5-time)، (ج) ۷ مرتبه (7-time) و (د) ۱۰ مرتبه (10-time) به روش لایه نشانی غوطه وری..... ۷۰

شکل ۴-۲: نقش های XRD نانوسیم های ZnO بر روی زیر لایه شیشه ای بدون دانه و زیر لایه هایی که در مراتب مختلف به روش غوطه وری دانه دار شده اند..... ۷۱

شکل ۴-۳: ضریب بافت TC (hkl) نانوسیم های ZnO رشد یافته بر روی زیر لایه بدون دانه و زیر لایه هایی که در مراتب مختلف به روش لایه نشانی غوطه وری دانه دار شده اند..... ۷۲

شکل ۴-۴: طیف جذب UV-Vis نانوسیم های رشد یافته بر روی زیر لایه های مختلف دانه دار شده به روش لایه نشانی غوطه وری..... ۷۳

شکل ۴-۵: رسم $(Ahv)^2$ بر حسب انرژی فوتون (hv) نانوسیم های ZnO بر روی زیر لایه های مختلف دانه دار شده به روش لایه نشانی غوطه وری..... ۷۴

شکل ۴-۶: طیف PL در دمای اتاق نانوسیم های ZnO رشد یافته بر روی لایه های دانه دار شده با روش شیمیایی لایه نشانی غوطه وری..... ۷۵

شکل ۴-۷: طیف PL نانوسیم های نمونه 10-time و سه مولفه به دست آمده از برازش گوسی آن... ۷۶

شکل ۴-۸: نتایج مشخصه یابی های (الف) FESEM و (ب) XRD زیر لایه ای که با روش کندوپاش مغناطیسی دانه دار شده است..... ۷۸

شکل ۴-۹: تصاویر FESEM (الف) از سطح و (ب) از سطح مقطع آرایه های نانوسیم ZnO رشد یافته بر روی زیر لایه آماده شده به روش کندوپاش مغناطیسی..... ۷۹

شکل ۴-۱۰: نقش پراش XRD نانوسیم های ZnO رشد یافته بر روی زیر لایه های دانه دار شده به دو روش لایه نشانی غوطه وری و کندوپاش مغناطیسی..... ۸۰

شکل ۴-۱۱: طیف جذب UV-Vis نانوسیم های ZnO رشد یافته بر روی زیرلایه های دانه دار شده به دو روش لایه نشانی غوطه وری و کندوپاش مغناطیسی. ۸۱

شکل ۴-۱۲: نمودار $(Ahv)^2$ برحسب انرژی فوتون (hv) نانوسیم های ZnO رشد یافته بر روی زیرلایه های دانه دار شده به دو روش لایه نشانی غوطه وری و کندوپاش مغناطیسی. ۸۲

شکل ۴-۱۳: طیف PL نانوسیم های ZnO رشد یافته بر روی زیرلایه های دانه دار شده به دو روش لایه نشانی غوطه وری و کندوپاش مغناطیسی. ۸۳

شکل ۴-۱۴: طیف فوتواسپکترومتر UV LED با طول موج ۳۷۳nm را نشان می دهد. ۸۴

شکل ۴-۱۵: (الف) نمودار جریان-ولتاژ آشکارساز های ساخته شده با زیرلایه های مختلف. گراف های (ب) و (ج) گذار جریان فوتونی اندازه گیری شده به علاوه برازش منحنی های جریان فوتویی را نشان می دهند. ۸۵

شکل ۴-۱۶: نقش پراش XRD نانوسیم های ZnO پخته شده تحت دماهای مختلف در محیط هوا به مدت ۱ ساعت. ۸۹

شکل ۴-۱۷: تصاویر سطح FESEM نانوسیم های ZnO رشد یافته بر روی زیرلایه دانه دار شده که در اتمسفر هوا در دماهای مختلف پخته شده اند: (الف) 350°C ، (ب) 400°C ، و (ج) 450°C . ضمیمه هر زیر شکل تصویر سطح مقطع مربوطه است. نمودار هیستوگرام نانوسیم های ZnO پخته شده در اتمسفر هوا در دماهای مختلف (د) 350°C ، (ن) 400°C ، و (و) 450°C نشان داده شده است. ۹۰

شکل ۴-۱۸: طیف جذب UV-Vis نانو سیم های ZnO پخت داده شده در اتمسفر هوا در دماهای مختلف. ۹۱

شکل ۴-۱۹: طیف PL نانوسیم های ZnO پخته شده در هوا (الف) در دماهای مختلف و مولفه های به دست آمده از برازش گوسی هر یک از منحنی های PL در (ب)، (ج) و (د) نمایش داده شده است. ۹۲

شکل ۴-۲۰: نمودارهای جریان بر حسب ولتاژ حسگرهای فیلم نانوسیم های ZnO در شرایط تاریکی و روشنایی نمونه های پخته شده در اتمسفر هوا در دماهای (الف) 350°C ، (ب) 400°C و (ج) 450°C ۹۳

شکل ۴-۲۱: منحنی ها گذارهای فوتوزسنایی نمونه های پخت داده شده در اتمسفر هوا در دماهای (الف) 350°C ، (ب) 400°C و (ج) 450°C ۹۴

شکل ۴-۲۲: نقش پراش XRD نانوسیم های ZnO پخته شده در اتمسفرهای گوناگون ۹۶

شکل ۴-۲۳: (الف) میکروگراف FESEM و (ب) نمودار هیستوگرام توزیع قطر نانو سیم های ZnO پخته شده در اتمسفر اکسیژن خالص. (ج) میکروگراف FESEM و (د) نمودار هیستوگرام توزیع قطر نانوسیم های ZnO پخته شده در اتمسفر آرگون خالص ۹۷

شکل ۴-۲۴: طیف جذب UV-Vis نانوسیم های ZnO پخته شده در اتمسفرهای گوناگون ۹۸

شکل ۴-۲۵: طیف PL نانوسیم های ZnO بازپخت شده در اتمسفرهای گوناگون ۹۹

شکل ۴-۲۶: نمودار انرژی پیشنهادی برای قله های مشاهده شده در طیف PL نمونه های پخته شده در اتمسفرهای (الف) هوا، (ب) اکسیژن و (ج) آرگون در دمای 400°C ۱۰۱

شکل ۴-۲۷: نمودارهای جریان-ولتاژ آشکار ساز های ساخته شده از نانوسیم های پخته شده در اتمسفر (الف) اکسیژن و (ب) آرگون ۱۰۲

شکل ۴-۲۸: نمودارهای جریان-زمان آشکار ساز های ساخته شده از نانو سیم های پخته شده در اتمسفر (الف) اکسیژن و (ب) آرگون ۱۰۲

شکل ۴-۲۹: تصاویر FESEM نانوسیم های ZnO بر روی زیرلایه های شیشه : تصاویر سطحی (الف) نمونه تازه رشد یافته (ASG) و نمونه های پخته شده در (ب) 350°C ، (ج) 400°C و (د) 450°C در اتمسفر اکسیژن. ضمیمه هر شکل هیستوگرام توزیع قطر های نانوسیم ها از تصاویر FESEM را نشان می دهد ۱۰۴

شکل ۴-۳۰: نقش پراش XRD نانوسیم های ZnO رشد یافته بر زیرلایه نمونه تازه رشد یافته و نمونه های پخته شده در 350°C ، 400°C و 450°C در اتمسفر اکسیژن خالص. ۱۰۵.....

شکل ۴-۳۱: ضریب بافت TC(hkl) نانوسیم های رشد یافته بر روی زیرلایه کندوپاش شده نمونه های تازه رشد یافته (ASG) و پخته شده در دماهای مختلف در اتمسفر اکسیژن خالص. ۱۰۶.....

شکل ۴-۳۲: طیف جذب UV-Vis نانوسیم های ZnO رشد یافته بر روی زیرلایه شیشه ای دانه دار شده پس از رشد و پخته شده در دماهای مختلف در اتمسفر اکسیژن. ۱۰۷.....

شکل ۴-۳۳: اندازه گیری های PL در دمای اتاق (الف) پس از رشد و پخته شده در دماهای مختلف در اتمسفر اکسیژن: سه قله برازش گوسی در طیف PL نمونه های (ب) پس از رشد (ASG)، (ج) 350°C ، (د) 400°C و (و) 450°C . ۱۰۹.....

شکل ۴-۳۴: طرحواره ای از نوار های انرژی گسیل های مشاهده شده در طیف PL نمونه های (الف) تازه رشد یافته (ASG)، (ب) 350°C ، (ج) 400°C و (د) 450°C . ۱۱۰.....

شکل ۴-۳۵: مشخصات جریان-ولتاژ آشکارساز MSM تحت شرایط تاریکی. ۱۱۱.....

شکل ۴-۳۶: مشخصات جریان-ولتاژ آشکارساز MSM تحت شرایط روشنایی. ۱۱۲.....

شکل ۴-۳۷: تصاویر FESEM (الف) سطح و (ب) سطح مقطع نانوسیم های ZnO:(Ag,N) رشد یافته بر روی زیرلایه ای که سه مرتبه به روش لایه نشانی غوطه وری دانه دار شده است. تصاویر FESEM (ج) سطح و (د) سطح مقطع نانوسیم های ZnO:(Ag,N) رشد یافته بر روی زیرلایه ای که هفت مرتبه به روش لایه نشانی غوطه وری دانه دار شده است. ۱۱۵.....

شکل ۴-۳۸: آنالیز EDS آرایه های نانوسیم ZnO:(Ag,N). ۱۱۶.....

شکل ۴-۳۹: نقش پراش پرتو ایکس نانوسیم های ZnO:(Ag,N). ۱۱۷.....

شکل ۴-۴۰: طیف PL نانوسیم های ZnO:(Ag,N) رشد یافته بر روی زیرلایه ای که سه مرتبه به روش لایه نشانی غوطه وری دانه دار شده است. ۱۱۸.....

شکل ۴-۴۱: طیف PL نانوسیم های ZnO:(Ag,N) رشد یافته بر روی زیرلایه ای که هفت مرتبه به

روش لایه نشانی غوطه وری دانه دار شده است. ۱۱۹

شکل ۴-۴۲: نمودار جریان تاریکی و روشنایی آشکارساز بر پایه نانوسیم ZnO:(Ag,N) ZnO:(Ag,N)

رشد یافته بر روی زیرلایه ای که سه مرتبه به روش لایه نشانی غوطه وری دانه دار شده است. ۱۲۰

شکل ۴-۴۳: نمودار جریان تاریکی و روشنایی آشکارساز بر پایه نانوسیم ZnO:(Ag,N) رشد یافته بر

روی زیرلایه ای که هفت مرتبه به روش لایه نشانی غوطه وری دانه دار شده است. ۱۲۱

فهرست جداول

- جدول ۱-۱: خلاصه ای از مزایا و معایب روش های مختلف رسوب گذاری مرور شده [۱۴]. ۱۳
- جدول ۱-۴: نام گذاری نمونه ها بر اساس مراتب دانه دار کردن زیرلایه. ۶۹
- جدول ۲-۴: اندازه بلورک و گاف نواری نانو سیم های ZnO با زیرلایه هایی که تعداد مراتب دانه دار شدن زیرلایه ها متنوع است. ۷۴
- جدول ۳-۴: نام گذاری نمونه ها بر اساس دمای باز پخت ۸۷
- جدول ۴-۴: اندازه بلورک و درصد بلورینگی به صورت تابعی از دمای پخت در اتمسفر هوا ۸۸
- جدول ۵-۴: مقایسه مکان قله های PL برازش گوسی شده ی نانو سیم های ZnO پخته شده در دماهای مختلف و اتمسفرهای گوناگون ۱۰۰
- جدول ۶-۴: مکان قله های به دست آمده از برازش گوسی طیف PL در دمای اتاق نانوسیم های ZnO پیش و بعد از باز پخت در دماهای مختلف ۱۱۱
- جدول ۷-۴: خلاصه ای از مکان قله های برازش شده از طیف PL نانوسیم های ZnO:(Ag,N) رشد یافته بر روی زیرلایه های دانه دار شده به روش شیمیایی لایه نشانی غوطه وری با مراتب مختلف دانه دار کردن ۱۱۹

فصل اول

معرفی ZnO و مروری بر تکنیک های

ساخت نانوسیم های ZnO و

کاربردهایشان

۱-۱- نانوساختارهای ZnO از رشد تا کاربرد

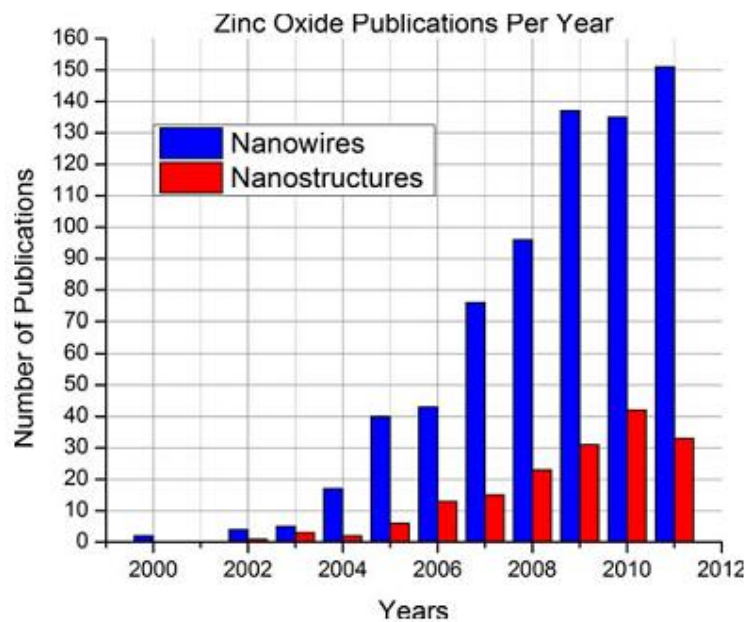
با توجه به نشریاتی که سابقه آنها به ۱۹۴۵ برمیگردد، بیش از ۷۰ سال است که اکسید روی (ZnO) یک موضوع تحقیقاتی مهم بین پژوهشگران است [۱]. در طول دهه های ۱۹۵۰ و ۱۹۶۰، رشد، آلیش، گذار، ساختار نواری، و لومینسانس اکسید روی بسیار مورد توجه قرار گرفت. به علت دشواری هر دو نوع آلیش نوع-n و نوع-p ترکیبات گروه نیمرساناهای II-VI با توجه به کاهش ابعادشان در مرکز توجه قرار گرفتند [۲]. پتانسیل بالقوه ZnO در رشد روآراستی لایه، چاه های کوانتومی، و در نانوساختارها منجر به افزایش دوباره محبوبیت آن در دهه ۲۰۰۰ میلادی شد.

امروزه، تمرکز بر روی اکسید روی به سمت حسگرهای زیستی و کاربردهای الکترونیک نوری با به کارگیری نانوساختارها تغییر جهت داده است. بویژه، در دهه گذشته شاهد یک جهش بزرگ در تعداد مقالات نانو ساختارهای ZnO- به خصوص نانو سیمهای ZnO بوده ایم. شکل ۱-۱ یک نمودار ستونی (هیستوگرام) از تعداد مقالات نانوسیم ها و نانوساختارهای ZnO از سال ۲۰۰۰ را نشان میدهد.

گسترده‌گی ویژگی های منحصر به فرد و قابلیت های گوناگون نانوساختارهای ZnO سبب می شوند با دقت و کنترل بیشتری آنها را سنتز نماییم. محبوبیت نانو سیم های ZnO بسیار بیشتر از دیگر انواع نانوساختار آن است، چرا که کاربردهای ساختارهای صفر بعدی (0D) و یک بعدی (1D) بسیار متنوع تر از ساختارهای دو بعدی (2D) و سه بعدی (3D) است. به منظور بهره برداری از این کاربردها و رسیدن به درک جامعی از وضعیت نانوساختارهای ZnO، مهم است که روش های ساختی که در حال حاضر در پژوهش ها و صنایع به کار می روند را بشناسیم. در این فرصت تعدادی از روش ها از جمله

بخار- مایع- جامد (VLS)، لایه نشانی بخار شیمیایی (CVD)، لایه نشانی بخار فیزیکی (PVD)، روش آبی گرمایی^۱ و رسوب گذاری حمام شیمیایی را مرور کنیم.

ابتدا، به بیان خلاصه ای از ویژگیهای ZnO می پردازیم. سپس چند روش رشد و سنتز نانوساختارهای ZnO را با تمرکز بر روی نانوسیم های ZnO معرفی می کنیم. و در انتهای این قسمت نقاط قوت و ضعف روش های شرح داده شده را بیان خواهیم کرد.



شکل ۱-۱: هیستوگرام تعداد مقالات ZnO نانوسیم ها و نانوساختارها چاپ شده [۱۴].

۱-۱-۱- ویژگی های ZnO

سطح قطبی اکسید روی بسیار پایدار است و می توان نانوساختارهایی بسیار متفاوت همچون نانوسیم ها، نانومیله ها، نانوفنرها، نانوحلقه ها، نانو تسمه ها^۲ و نانوگله را شکل داد [۳]. این وسعت مورفولوژی

^۱ Hydrothermal

^۲ Nanobelt

همراه با گاف نواری مستقیم $3/3 \text{ eV}$ در دمای 25°C و انرژی بستگی اکسیتونی 60 meV آن را به یک ماده فوتونیکی امیدبخش تبدیل می کند. ساختار بلوری ZnO به صورت چهارگوش (تتراگونال)^۳ است و در نتیجه مرکز بارهای مثبت با بارهای منفی همپوشانی دارند. این بدان معنا است که وقتی نیروی خارجی اعمال شود، اعوجاج چهارضلعی ها، یک تکانه قطبی را بوجود می آورد که در نتیجه آن ویژگیهای پیزوالکتریکی افزایش می یابد [۴].

ZnO به خاطر انتقال سریع الکترونی می تواند مناسب حسگرهای زیستی باشد. به علاوه، ZnO در مقایسه با دیگر ترکیبات شیمیایی اکسیدی همچون اکسید ایندیوم (In_2O_3) با گاف نواری $2/9 \text{ eV}$ ارجح تر است، چراکه گاف نواری بزرگتر آن اجازه افزایش ولتاژ شکست را می دهد و در نتیجه میدان الکتریکی بزرگتری را فراهم می سازد [۵]. از مشخصه های دیگر ZnO زیست سازگاری است که اهمیت اساسی در حسگرهای زیستی دارد، زیرا از آنها در داخل بدن استفاده می شود. علاوه بر این مزیت ها، در کاربردهای مشابه ZnO به صورت ماده ای غیرسمی، پایدار شیمیایی و فعال الکتروشیمیایی ظاهر شده است.

حوزه الکترونیک نوری نیز از حوزه هایی است که نانو ساختارهای ZnO کاربردهای بسیاری در آن دارند [۶]. برخی از این کاربردها عبارتند از دیودهای نور گسیل (LED) و دیودهای لیزری (LD) در گستره بین ناحیه سبز و نزدیک ماوراء بنفش [۷]. نسبت ابعاد، طول به قطر، و نسبت سطح نانو سیم های ZnO بسیار بزرگتر از آشکار سازهای نوری پکیده یا لایه نازک است و آنان را تبدیل به گزینه ایده آلی برای آشکار سازهای نوری تک بعدی می نماید [۸]. همچنین، شفافیت ZnO نسبت به نور مرئی آن را جایگزین رسانای شفاف اکسید قلع ایندیم (ITO) در الکترونیک شفاف پیشرفته، ابزارهای انبار انرژی، و حسگرهای یکپارچه می کند [۹].

^۳ Cubic zincblend

ویژگی های نوری نانوساختارهای ZnO مانند ضریب شکست، به صورت گسترده در دهه های گذشته بررسی شده اند. در این بخش مروری بر ویژگیهای نوری نانوساختارهای یک بعدی ZnO می کنیم. گسیل فرابنفش (UV) و منشا نوار گسیل تراز عمیق^۴ در طیف فوتولومینسانس^۵ اکسید روی به صورت خلاصه بحث می شود.

طیف PL برای بررسی ویژگی های گسیل اپتیکی فیلم های نازک انجام می شود. گسیل فرابنفش نمایانگر رشد خاص ZnO است. این گسیل به علت گذار لبه نوری رخ می دهد. هرچند گسیل مرئی هم توسط محققان بسیاری در سال های اخیر گزارش شده است [۱۰] نانوبلورها یا نقاط کوانتومی تهیه شده به روش های شیمیایی معمولاً دارای نقایص شبکه بلوری و تهی جاهای بیشتری نسبت به ZnO کپه ای هستند.

وانهدسو و همکارانش [۱۱] لومینسانس مرئی ZnO نشات گرفته از نواقص مختلفی مانند جاهای خالی اکسیژن^۶ و اتم های Zn بینابینی^۷ گزارش کرده اند. معمولاً جاهای خالی اکسیژن به سه حالت V_O^0 ، V_O^{+2} و V_O^{+} ظاهر می شوند. جاهای خالی اکسیژن در زیر هر نوار رسانش (CB) در دنباله V_O^0 ، V_O^{+} و V_O^{+2} از بالا به پایین قرار می گیرند. Zn بینابینی نقش اساسی در اعوجاجات شبکه ی نانوبلورها ایفا می کند. نسبت بالای سطح به حجم در نانوبلورها منجر به ایجاد تعداد زیادی نقص در فصل مشترک زیرلایه ها و فیلم نازک می شود. سان [۱۲] ترازهای انرژی نقایص متعدد را محاسبه کرد. در طیف PL نانوبلورهای ZnO که به روش شیمیایی رشد یافته اند گسیل های مرتبط با نقایص بسیار دیده می شود. به عنوان مثال، طیف PL تک پایه های^۸ اکسید روی، قله های بنفش قوی حدود ۴۲۵ nm دارند که منشا آن بازترکیب حالت های بینابینی Zn و حفره های نوار ظرفیت است [۱۲، ۱۳]. معمولاً در

^۴ Deep level emission (DLE)

^۵ Photoluminescence (PL)

^۶ Oxygen vacancy (V_O)

^۷ Zn interstitial

^۸ Monopods

طیف PL، گسیل بنفش را قله های گسیلی کمی ضعیف تر آبی و سبز در ۴۸۶ و ۵۳۰ nm همراهی می کنند. منشا گسیل مشاهده شده در ۴۸۶ nm جاهای خالی روی یک بار مثبت (V_{Zn}^+) است.

۲-۱- روشهای رشد نانوسیم های ZnO

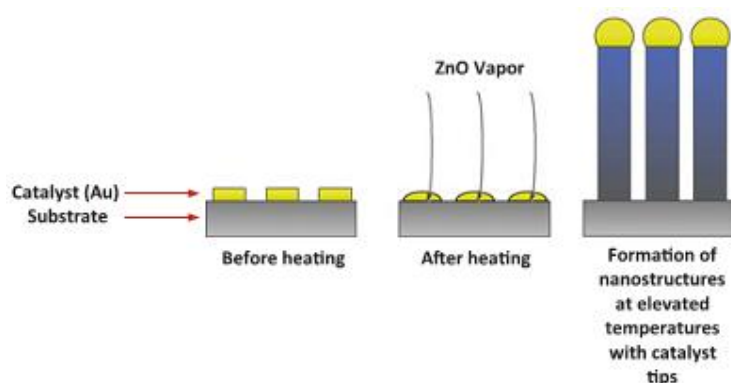
۱-۲-۱- روش رشد بخار- مایع- جامد (VLS)

روش بخار- مایع- فلز^۹ (VLS)، که با عنوان رشد کاتالیزوری فلز نیز شناخته میشود، یکی از انواع فرآیندهای رشد نانو ساختارهاست که ابتدا به وسیله ویگنر و الیس در ۱۹۶۴ مطرح شد [۱۰]. آنها ویسکرها^{۱۰} سیلیکونی بلوری را از چشمه های بخار موادی همچون تتراکلراید ($SiCl_4$) و سیلان (SiH_4)، با استفاده از ذرات طلا (Au) به عنوان کاتالیزور رشد دادند و سنتز کردند. به طور کلی در این روش، نانو ساختارها در جاهایی که به وسیله کاتالیزور فلزی دانه دار شده است رشد می کنند. بنابراین، اندازه کاتالیزور عامل تعیین کننده قطر نانوسیم ها است. در مورد نانوسیم ها، در روش VLS از خوشه های فلزی با اندازه نانو به عنوان کاتالیزور استفاده می شود تا واکنش دهنده های فاز گازی را جذب کنند و قطره های آلیاژی یوتکتیک^{۱۱} به عنوان واکنش دهنده ها در قطرات به اشباع برسند- ببارند و نانوسیم ها تک بعدی را شکل دهند [۸]. شکل ۱-۲ این فرآیند را به تصویر می کشد. در این رهیافت معمولاً رشد نانوسیم های ZnO بر روی زیرلایه های سیلیکون (Si) یا یاقوت کبود (Al_2O_3) در حضور کاتالیزور فلزی انجام می شود.

^۹ Vapor-Liquid-Solid

^{۱۰} Wiskers

^{۱۱} eutectic - آماده سازی ترکیبات آلیاژی یا دیگر مخلوطها در پایینترین دمای ذوب کامل ممکن. در همه آماده سازی ها، ترکیب دمای ذوب هماهنگی وجود ندارد، قسمتی از ترکیب به صورت جامد باقی میماند و قسمتی دیگر به صورت بخار. در Eutectic، دمای جامدات و مایعات یکسان است.



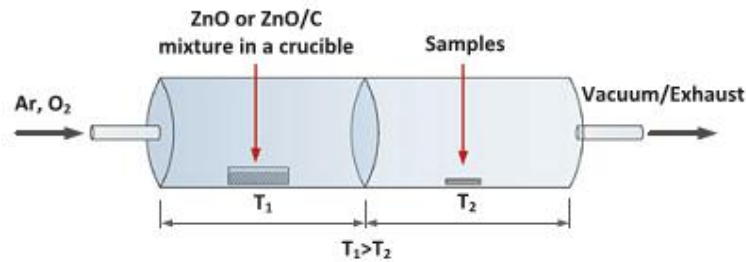
شکل ۲-۱: نمودار رسوب گذاری بخار-مایع-جامد. کاتالیست طلا قطرات آلیاژی را شکل می دهند و قطرات فوق اشباع اجازه شکل گیری نانو سیم ها را می دهد [۱۴].

برخی از کاتالیزور های متداول عبارتند از: طلا (Au)، نقره (Ag)، پلاتینیم (Pt)، مس (Cu)، و قلع (Sn) [۱۵]. نوعاً، نانو سیم های ZnO در دماهای بالای 600°C در فشار بین ۳ و 30 Torr تحت نرخ شار ثابت 100 تا 250 sccm^{12} گاز آرگون (Ar) رشد داده می شوند [۸, ۱۶-۱۸].

۲-۲-۱- روش لایه نشانی بخار فیزیکی

لایه نشانی بخار فیزیکی (PVD)، همچنین با نام بخار-جامد (VS) شناخته می شود، در این فرآیند معمولاً چشمه فلزی در کوره به شکل بخار در دماهای بالا است و سپس لایه نشانی در دمای پایین تر بر روی زیرلایه انجام می شود (به شکل ۳-۱ نگاه کنید).

¹² standard cubic centimeters per minute (sccm)



شکل ۱-۳: نمودار لایه نشانی بخار فیزیکی [۱۴].

تکنیک های لایه نشانی بخار فیزیکی بسیار متنوع هستند، و در انواع مختلف از گازهای فعال متفاوتی برای جدا کردن و یونیزه کردن پلاسما استفاده می شود. این اختلاف به واکنش با اتمهای فلزی هدف برمی گردد. این تکنیک ها شامل لایه نشانی بخار فیزیکی پرتو الکترونی^{۱۳} (EBPVD) با لایه نشانی بخار فیزیکی قوس کاتدی^{۱۴} (Arc-PVD)، لایه نشانی لیزر پالسی^{۱۵} (PLD) و کندوپاش پرتو یونی^{۱۶} (IBS) می شود. لایه نشانی بخار فیزیکی پرتو الکترونی روش لایه نشانی بخار فیزیکی تبخیری است، که در آن بمباران پرتوهای الکترونی با انرژی بالا، چشمه ماده را به بخار تبدیل می کند. سپس چشمه ماده سرد می شود و لایه نشانی بر روی ماده هدف صورت می گیرد. لایه نشانی بخار فیزیکی پرتو الکترونی به مواد به صورت جایگزیده حرارت می دهد و اینچنین نرخ تبخیر را کنترل می کند. هر چند، قادر به لایه نشانی سطوح با هندسه های پیچیده نیست و نرخ تبخیر ممکن است که یکنواخت نباشد. لایه نشانی بخار فیزیکی قوس کاتدی، روش تبخیر لایه نشانی بخار فیزیکی دیگری است که در آن از قوس جریان بسیار بالایی برای برهمکنش با چشمه ماده استفاده میشود. مثل لایه نشانی بخار فیزیکی پرتو الکترونی، چشمه ماده سرد می شود و لایه نشانی بر روی هدف صورت می گیرد. لایه

^{۱۳} Electron Beam Physical Vapor Deposition

^{۱۴} Cathode arc Physical Vapor Deposition

^{۱۵} Pulse Laser Deposition

^{۱۶} Ion Beam Sputtering

نشانی بخار فیزیکی قوس کاتدی همه کاره است با این وجود میکرو قطراتی تولید میکند که میتواند اثرات مخربی بر روی یکنواختی داشته باشد [۱۹]. برخلاف لایه نشانی بخار فیزیکی پرتو الکترونی، لایه نشانی لیزر پالسی یک روش ساده لایه نشانی بخار فیزیکی است که ظرفیت لایه نشانی مواد با هندسه های پیچیده را دارد. پالس های لیزری با قدرت بالا پیش از لایه نشانی پر پلاسمایی بر روی زیرلایه حرارت دیده از طریق هسته، سطح ماده را از بیخ می کنند. لایه نشانی لیزر پالسی مقرون به صرفه است و مانند لایه نشانی بخار فیزیکی قوس کاتدی همه کاره می باشد اما با این روش میکرو قطراتی نیز تولید می شوند که مطلوب ما نیست [۱۹].

۱-۲-۳- روش کندوپاش^{۱۷}

روشهای کندوپاش معمولاً پیکربندی پلاسمایی یا یونی دارند. رهیافت رسوب گذاری شامل اتم های تبخیر شده از چشمه ماده به وسیله بمباران با ذرات پرانرژی است. ذرات پرانرژی به اتم های در حالات تعادلی شان به صورت جنبشی ضربه می زنند. اتم ها به سمت ماده هدف حرکت می کنند و تحت برخورد های بیشتر قرار می گیرند. فرآیند ادامه می یابد تا اتم ها از سطح هدف خارج یا کنده شوند. رسوب گذاری لیزر پالسی یک روش کندوپاش است که در آن پرتو یونی هدف چشمه ماده است و اتم ها تا نزدیک زیرلایه خارج می شوند. مزیت بزرگ اجرای این رهیافت این است که اتم های کندوپاش شده انرژی میانگین بالایی برای رسوب گذاری دارند و کنترل بمباران یونی باعث تغییرات ویژه ای در ویژگی های نانو ساختارها می شود. هزینه ی این روش می تواند با توجه به اندازه پرتو یونی و زیرلایه تغییر کند [۱۹].

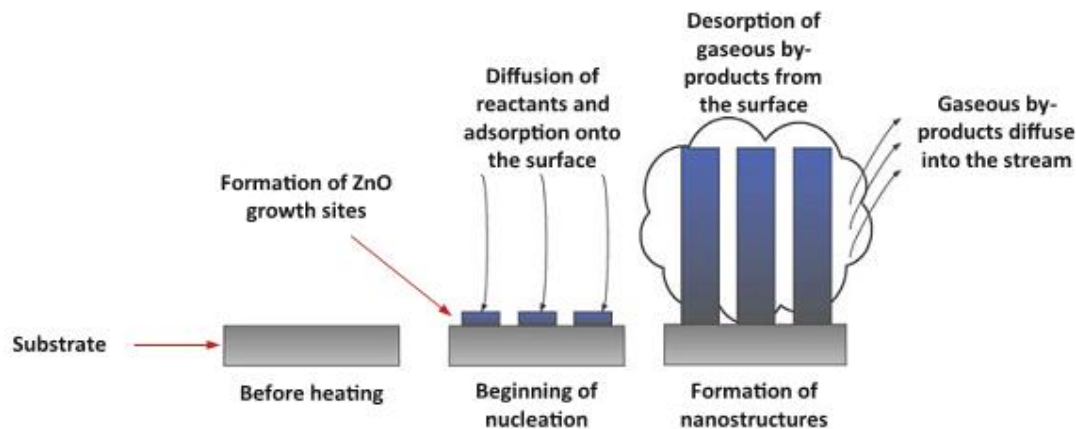
^{۱۷} Sputtering

نوفاً، رشد نانوسیم های ZnO بر روی زیرلایه های سیلیکونی و یاقوت کبود با استفاده از روش رسوب گذاری بخار فیزیکی انجام می گیرد. معمولاً آرگون به عنوان گاز حامل به کار می رود [۲۰]، با این وجود می توان گاز O_۲ را جایگزین آن کرد [۲۱]. گاز حامل بخار را از منطقه ای با دمای بالا در لوله کوره به منطقه ای با دمای پایین منتقل می کند. گستره دمای رسوب گذاری زیرلایه از ۱۵۰ تا ۶۰۰°C است، بنابراین، گستره ی انتخاب زیرلایه بزرگ است [۱۹]. در این روش، پودر روی با خلوص بالا در قایق کوارتز یا آلومینا به صورت افقی در کوره لوله ای کوارتز یا آلومینا قرار می گیرد [۱۵].

یکی از انواع کندوپاش، کندوپاش مغاطیسی در دو نوع RF و DC است. نوع DC قیمت پایین تری دارد و از معایب آن سمی بودن هدف است و برای هدف های عایق استفاده نمی شود. ولیکن نوع RF هزینه نسبتاً بیشتری دارد و برای انواع هدف ها (فلز، نیمرسانا، عایق) مورد استفاده قرار می گیرد [۲۲].

۱-۲-۴- لایه نشانی بخار شیمیایی

لایه نشانی بخار شیمیایی (CVD) یکی از رایج ترین تکنیک های لایه نشانی لایه نازک می باشد که به علت قابلیت تهیه رسوب یکنواخت روی هندسه های پیچیده بسیار به کار می رود. در این فرآیند، کاهش یا تجزیه حرارتی، ذرات پیشرو شیمیایی را از هم می پاشد. وقتی بخار با سطح زیرلایه گرم تماس پیدا میکند، مواد بر روی زیرلایه رسوب میکنند [۱۹]. فرآیند کامل شامل ۵ مرحله مهم است. مرحله اول و دوم عبارتند از نشر واکنش دهنده ها به زیرلایه و جذب سطحی بر روی زیرلایه. در مرحله سوم لازم است که واکنش های شیمیایی سطحی به سمت لایه نشانی جامد هدایت شوند. سپس فرآیند محصول ثانویه از واکنشها در لایه نشانی از سطح را آغاز می کند. در نهایت محصول ثانویه گازی شروع به نشر در بخار می کند [۱۹]. لایه نشانی بخار شیمیایی معمولاً در دماهای بالا انجام می شود (به شکل ۱-۴ نگاه کنید).



شکل ۴-۱: نمودار لایه نشانی بخار شیمیایی شامل پنج مرحله انتشار، جذب سطحی، لایه نشانی جامد، دفع و انتشار از سطح زیرلایه [۱۴].

۱-۲-۵- رهیافت شیمیایی بر پایه آبی گرمایی

رهیافت شیمیایی بر پایه-آبی گرمایی یک روش ساده، کم هزینه و دمای پایین است که قادر به تولید نانوساختارهای ZnO در مقیاس بالا است. هر چند، در این فرآیند بویژه در محلول های آبی، ممکن است کیفیت بلوری پایین بیاید. در روش های بر پایه- محلول معمولاً از قالب هایی استفاده می شود که شامل کانال هایی هستند که به سمت شکل گیری نانوساختار مورد نظر هدایت می کنند. قالب ها به قالب های نرم و سخت همچون غشاء آلومینای آندی^{۱۸} دسته بندی می شوند [۲۳]. همانطور که گرینه و همکارانش [۱۴] گزارش کرده اند، سطح زیرلایه با دانه های بلوری لایه نشانی می شود. زیرلایه بین لایه نشانی ها پخت داده می شود تا به چسبندگی پایدار برسیم [۲۳]. سپس زیرلایه به صورت وارونه در محلول آبی گذاشته می شود تا نانوسیم های ZnO بتوانند رشد کنند [۲۳].

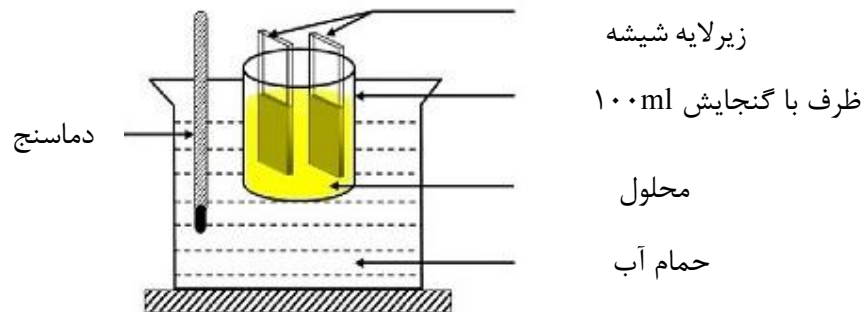
ویژگی های ساختاری و نوری ویژه ای با آلایدن نانوسیم های ZnO حین رهیافت شیمیایی آبی گرمایی بدست می آید. دکتر بی و همکارانش [۲۴] یک فرآیند دو مرحله ای برای سنتز نانوسیم های

^{۱۸}anodic alumina membrane (AAM)

ZnO عمود و یکنواخت بر روی زیرلایه Si با آلییدن با Al ارائه کرده اند. در مرحله اول نانوسیم های ZnO آلییده با Al توسط کندوپاش مغناطیسی فرکانس رادیویی (RF) رشد داده می شوند تا لایه دانه بر روی زیرلایه ایجاد شود. مرحله دوم شامل رسوب گذاری شیمیایی بر پایه-آبی گرمایی است که اجازه می دهد تا نانوسیم های ZnO آلییده با Al رشد کنند. آنان این روند را کمک-دانه^{۱۹} نامیدند.

۱-۲-۶- رهیافت شیمیایی بر پایه حمام شیمیایی

اولین بار در سال ۱۹۳۳ میلادی شخصی به نام براکمن روش رهیافت شیمیایی بر پایه حمام شیمیایی^{۲۰} را برای لایه نشانی PbS^{۲۱} به کار برد. این روش شامل لایه نشانی کنترل شده یک محلول با ترکیب شیمیایی خاص، بر روی یک زیرلایه مناسب می باشد. اساس این روش چنین است که، ابتدا محلول یا محلول ها در داخل ظرفی ریخته می شوند و سپس زیرلایه به صورت عمودی به درون ظرف فرو برده می شود. با این کار بر روی زیرلایه، لایه ای از ماده یا مواد مورد نظر تشکیل می شود. تکنیک لایه نشانی به روش CBD در شکل ۱-۵ نشان داده شده است.



شکل ۱-۵: تکنیک لایه نشانی فیلم به روش CBD [۲۵].

^{۱۹} seed-assisted

^{۲۰} Chemical bath deposition (CBD)

^{۲۱} Ledd (II) Sulfide

در جدول ۱-۱ مزایا و معایب روش های ذکر شده در این فصل به اختصار آمده است.

جدول ۱-۱: خلاصه ای از مزایا و معایب روش های مختلف رسوب گذاری مرور شده [۱۴].

| معایب | مزایا | تکنیک رسوب گذاری |
|--|--|---|
| آلودگی ناشی از کاتالیست فلزی رشد یکسویه | انرژی فعال پایین چیدمان ساده رشد کنترل شده | بخار - مایع - جامد (VLS) |
| محدودیت گرادیان دمایی ناشی از کوره | چیدمان ساده مقرون به صرفه | رسوب گذاری بخار فیزیکی معمولی (کوره) |
| نمی تواند هندسه های پیچیده را لایه نشانی کند ممکن است نتیجه یکنواخت نباشد | نرخ های تغییر کنترل شده | رسوب گذاری بخار پرتو الکترونی (EBPVD) |
| میکروقطراتی تولید می کند می توانند بر یکنواختی اثر بگذارند | همه کاره نرخ رسوب گذاری بالا | رسوب گذاری بخار فیزیکی قوس کاتدی (Arc-PVD) |
| پاشیدن ماکرو/میکرو قطرات | استفاده آسان مقرون به صرفه همه کاره | رسوب گذاری لیزر پالسی |
| کیفیت بلوری پایین | استفاده آسان قیمت پایین دمای پایین بازده بالا | رهیافت شیمیایی بر پایه آبی گرمایی و حمام شیمیایی |

۱-۳- کاربردها

نانوساختارهای اکسید روی در زمینه های متعدد کاربردهای وسیعی دارند. بیشتر این کاربردها شامل حسگرهای زیستی و الکترونیک نوری هستند. هرچند، کاربردشان در قطعات ذخیره انرژی و حتی قطعات ذخیره هیدروژنی نیز بررسی شده است [۲۶]. کاربردهای جدید در زمینه پزشکی هم به طور قابل ملاحظه ای در حال رشد است. در این بخش، به ارزیابی کاربردها می پردازیم.

۱-۳-۱- حسگرهای زیستی

در زمینه پزشکی از نانوساخت ها برای تشخیص و درمان بیماری استفاده می شود. حسگرهای زیستی ZnO به دلیل حساسیت آشکارسازی بالایشان برای درمان پزشکی پیشنهاد می شوند. نانوسیم های و نانومیله های ZnO برای آشکار سازی مولکول های بیولوژی در محلول های آبی به کار می روند. رایج ترین آنها حسگرهای PH، حسگرهای زیستی گلوکز و حسگرهای زیستی کلسترول هستند [۲۶]. به عنوان مثال، در شرایط ۰/۲ میلی مولار، نانوشانه ZnO می تواند گلوکز را با حساسیت بالا آشکار نماید [۲۷]. در این مثال، نانوشانه های ZnO به روش گذار بخاری با استفاده از پودر ZnO با خلوص ۹۹/۹٪ بر روی زیرلایه Si سنتز میشوند. بعد از رسوب گذاری، زیرلایه iS به الکتروود uA استاندارد مرسوم در الکتروشیمیایی متصل می شود [۲۷].

۱-۳-۲- الکترونیک نوری

در طول دهه گذشته، پیشرفت قابل توجه ای در ویژگیهای ZnO بوجود آمده است. برخی از این پیشرفت ها عبارتند از تنظیم پذیری نوار گسیل فوتولومینسانس از آبی تا زرد [۲۸]، افزایش بازده

کوانتومی تا ۸۵٪ [۲۹] و پایداری نانوذرات در محلول آبی برای برچسب های بیولوژیکی [۳۰]. این پیشرفت ها همراه با این حقیقت که ZnO جایگزین مقرون به صرفه ای نسبت به دیگر نیمرساناها است، راهی برای کاربرد در زمینه الکترونیک نوری باز می کند.

نانو ساختارهای مختلف ZnO از نانومیله های طرح شش گوش^{۲۲} [۳۱] تا نانوملخ ها [۳۲] شکل داده شده اند. با این وجود نانو ساختارهای یک بعدی مانند نانوسیم ها، نانومیله ها و نانونوارها در الکترونیک نوری بسیار بیشتر استفاده می شوند [۳۳].

از کاربردهای ZnO در حوزه الکترونیک نوری می توان به دیودهای نور گسیل، دیودهای لیزری، آشکارسازهای نوری و سل های فوتوولتاتیک اشاره کرد. طیف نوری ZnO در اثر روش های رشد مختلف تغییر می کند [۳۴]. بنابراین روش های رسوب گذاری متفاوت برای سنتز نانو ساختارهای یک بعدی به منظور کاربرد در الکترونیک نوری بررسی شده اند. وقتی نانوسیم های ZnO به روشهای تبخیر حرارتی ساخته می شوند، گسیل های سبز روی می دهند [۳۴]. در حالی که در رسوب گذاری های بر پایه محلول، گسیل های زرد و نارنجی و در پاره ای از موارد گسیل های آبی ظاهر می شوند [۳۵]. برای مثال در [۳۶] روش لایه نشانی بخار شیمیایی فلز آلی^{۲۳} برای رشد نانو سوزن ها^{۲۴} اکسید روی به صورت عمودی مرتب شده بر روی الکترودهای LED آبی GaN با آرایه های نانومیله/نانوسوزن می تواند تا ۵۷٪ در ۲۰ mA نسبت به LED های GaN پیشرفت کند.

^{۲۲} Hexagonal

^{۲۳} Metal-Organic Chemical Vapour Deposition

^{۲۴} nanotips

۱-۳-۳- آشکارسازهای نوری

آشکارسازهای نوری (یا حسگرهای نوری) قطعات اپتوالکترونیکی هستند که سیگنال های اپتیکی را آشکار می کنند. آشکارسازهای نوری با سرعت پا سخ به اندازه کافی سریع که خروجی قابل اندازه گیری از مقدار کوچکی نور را فراهم می سازند اقتصادی بوده و قابلیت تولید انبوه دارند و برر سی آنها برای استفاده در مخابرات نوری با سرعت بالا ارزشمند است. کاربرد این آشکارسازها سابقه طولانی در حوزه های مختلف دارد. با وجود این سابقه طولانی ، هنوز موارد زیادی در زمینه افزایش کارآیی آنها خصوصاً در محدوده طول موج های بلند باقی مانده است. ساخت آشکارسازهای نوری به علت حساسیت فوق العاده آنها به شرایط محیطی جزو فن آوری های برتر محسوب شده و به علت تنوع و وسعت کاربرد از اهمیت بسیاری برخوردارند. امروزه با توسعه فناوری های جدید در ساخت قطعات با ابعاد کوچک، امکان ساخت آشکارسازهای نوری چند رنگی با کارآیی و طول عمر زیاد فراهم شده است. تابش فرابنفش (UV) بازه طیفی بین ۱۰ nm تا ۴۰۰ nm را در بر می گیرد. مهمترین چشمه UV خورشید است. ویژگی جذب اتمسفر زمین مانع از انتشار آزاد نور با طول موج زیر ۲۰۰ nm می شود. بنابراین ناحیه گسترده شده از ۲۰۰ nm تا ۱۰ nm به جز در خلا که به عنوان UV خلا شناخته می شود نمی تواند انتشار یابد. معمولاً فرض می کنیم که تابش با طول موج زیر ۲۸۰ nm به سطح زمین نمی رسد.

آشکارساز UV به ویژه برای کاربردهای پزشکی و نظامی چون آشکارسازی حمله موشک، حسگر منور، آنالیز شیمیایی و بیولوژیکی، نظارت محیطی، تحقیقات فضایی و ارتباطات نوری مهم هستند. در بیشتر این کاربردها، حساس نبودن آشکارسازهای فوتونی UV به تابش مرئی و فرو سرخ حایز اهمیت است. بنابراین، به عنوان آشکارسازهای کور خورشیدی دسته بندی می شوند [۳۷-۳۹]. لازم به توضیح است که در آشکارسازهای نیمرسانا، فوتون ها در ماده نیمرسانا تولید زوج الکترون-حفره می کنند که توسط میدان الکتریکی از یکدیگر جدا می شوند. این نیمرساناها از اثر فوتوالکتریک داخلی استفاده می

کنند که در آن انرژی فوتون ها به اندازه ای بزرگ است که الکترون ها را به نوار رسانش ماده نیمرسانا می برد [۴۰]. عموماً فرآیند آشکارسازهای نوری در سه مرحله انجام می شود:

(۱) جذب فوتون های نور فرودی و تولید حامل های بار (زوج الکترون-حفره)

(۲) انتقال حامل و یا تقویت به هر وسیله که بتواند سازوکار بهره جریان را ارائه دهد

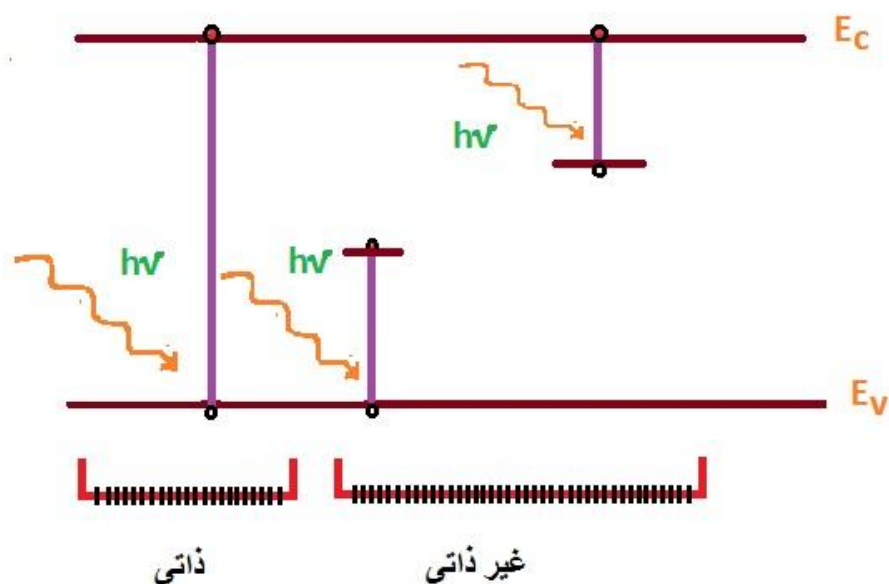
(۳) جمع آوری حامل ها و تولید جریان نوری که در مدار خارجی جریان می یابد.

آشکارسازهای نوری را می توان بر اساس نیمرساناهای ذاتی و غیر ذاتی به دو نوع تقسیم کرد. آشکارسازهای بر پایه نیمرساناهای ذاتی معمولاً طول موج هایی از نور که انرژی آن برابر و یا بزرگ تر از گاف انرژی نیمرسانا است را آشکار می کند. در حالیکه آشکارسازهای بر پایه نیمرساناهای غیر ذاتی فوتون هایی با گاف انرژی کم تر از گاف انرژی را تشخیص می دهند. جذب فوتون در این قطعات با گذار الکترون از ترازهای ناخالصی عمیق به نوار رسانش و یا تولید حفره در نوار ظرفیت به واسطه گذار الکترون از این نوار به ترازهای عمیق روی می دهد. این گذارها در شکل ۱-۶ نمایش داده شده اند.

کوچک ترین طول موج قابل تشخیص برای قطعه، طول موج قطع (λ_c) نامیده شده و از رابطه زیر تعیین می شود [۴۱]:

$$\lambda_c = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{1.24}{\Delta E(eV)} (\mu m) \quad (1-1)$$

که در این رابطه ΔE انرژی گذار میان ترازهای انرژی است. در اغلب موارد انرژی گذار با انرژی گاف نیمرسانا برابر است. اما در مواردی مانند رساننده های نوری غیر ذاتی این انرژی، انرژی گذار میان یک تراز ناخالصی و لبه نوار است.



شکل ۱-۶: فرآیندهای گذار ذاتی نوار به نوار و غیر ذاتی میان نوار و تراز ناخالصی در اثر تحریک فوتونی [۴۱].

۱-۳-۴- مروری بر مقالات وابسته به آشکارساز فوتونی بر پایه ZnO

ZnO ر سانندگی خوب و سختی تابشی فوق العاده ای دارد و در دماهای پایین می توان آن را سنتز کرد. گذشته از این، تقارن غیر مرکزی ساختار ورتزایت^{۲۵} ZnO، با جفت شدگی الکترومکانیکی بزرگش ترکیب شده، و ویژگی های پیزوالکتریک را سبب می شود، و کاربرد برآیند در فعال کننده ها، حسگرهای پیزوالکتریک و تولید کننده های نانویی دارد. همچنین ZnO، ایمن-زیست و سازگار است، و مستقیماً بدون پوشش در کاربردهای بیوپزشکی استفاده می شود. چنانچه بسیاری از مقالات چاپ شده بیان می دارند نانو ساختارهای یک بعدی ZnO، نقش کلیدی در گسترش نانوعلم و نانو تکنولوژی ایفا می کنند. بی تردید می توان گفت که در تحقیقات کنونی نانو ساختارهای یک بعدی ZnO بسیار

^{۲۵} Wurtzite

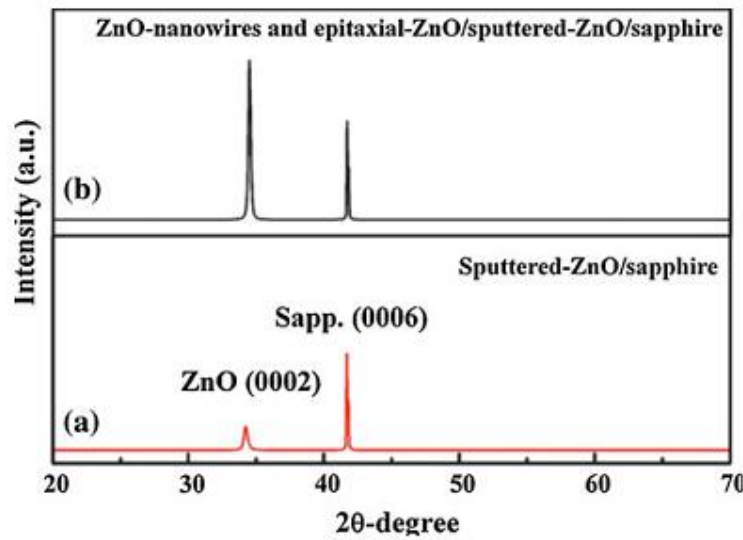
مهم هستند. علاوه بر این تا به امروز، ریخت^{۲۶} های گوناگون و متنوع ZnO بیش از هر ماده شناخته شده دیگری است [۴۲].

تاکنون آشکار سازهای فوتونی فرا بنفش بر پایه ZnO به دو دسته تقسیم می شوند: نوع لایه نازک و نوع نانوسیم. از نوع نانوسیم در مقایسه با نوع لایه نازک، انتظار عملکرد بهتری با توجه به ویژگی های منحصر به فردی همچون محدودیت حامل و نرخ بالای سطح به حجم داریم. نانو سیم های تک بلوری گذرگاه مستقیمی برای الکترون ها فراهم می آورند، که سرعت پاش را بهبود می بخشد. نرخ بالای سطح به حجم و چگالی بالای حالات سطحی بازده رسانندگی فوتونی را به علت حساسیت فوتونی بالا افزایش می دهد [۴۳].

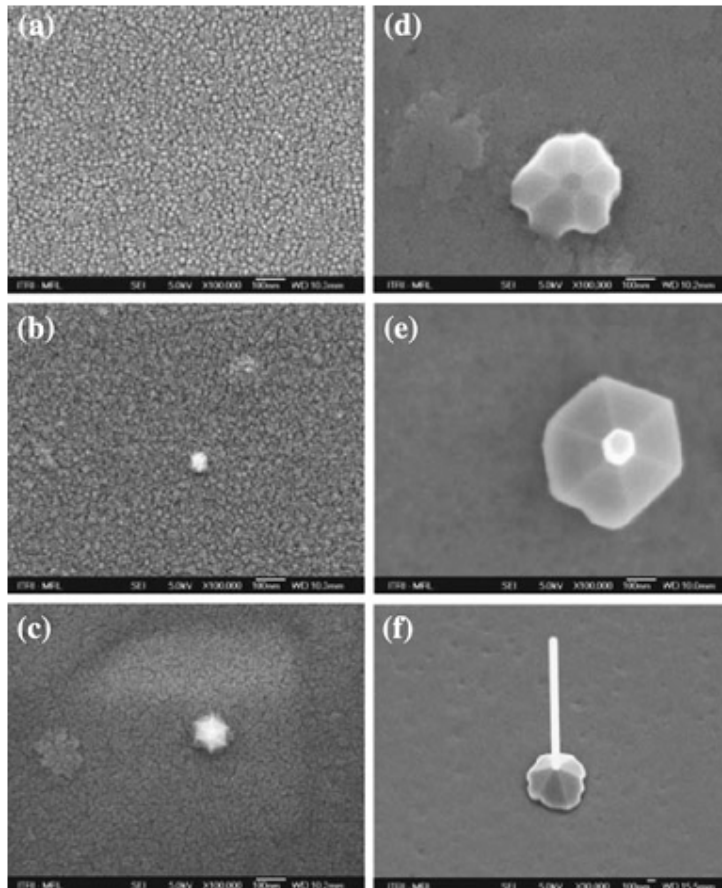
مطالعات قبلی بر روی آشکار سازهای فوتونی فرا بنفش تک نانو سیم متمرکز بودند که با استفاده از تکنیک های جالب توجه، گران و کم کاربرد ساخته شده بودند [۴۴]. از آن جمله می توان به عنوان نمونه، به کار تحقیقی هسو و همکارانش [۱۶] اشاره کرد آنها طلا را بر روی زیر لایه سیلیکونی از طریق کند و پاش رسوب گذاری کردند. سپس دمای کوره تا 950°C با نرخ $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ بالا می برند و گاز Ar با خلوص بالا وارد لوله کوارتر با نرخ شار 120 و 250 sccm می کردند. نانوسیم های ZnO با جهت ارجح (۰۰۲) و کیفیت بلوری بالا با استفاده از روش VLS خود کاتالیزوری هم بدست می آیند [۸]. این فرآیند شامل رسوب گذاری 50 nm لایه نازک از رسانای الکتریکی گالیم (Ga) آلاینده با ZnO بر روی زیر لایه یا قوت کبود با استفاده از کندوپاش مغناطیسی فرکانس رادیویی است. در این تکنیک رسوب گذاری، ترکیب O_2 و Ar با نرخهای شار به ترتیب $54/4$ و $0/8$ sccm در دمای 600°C و فشار 10 Torr به مدت 20 دقیقه بکار می رود. رشد ZnO در دو فاز روی می دهد. ابتدا، فقط Ar با نرخ شار $54/4$ sccm وارد کوره می شود و دما با نرخ $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ درجه افزایش می یابد. فشار محفظه 10 Torr نگه داشته می شود. وقتی دما به 450°C رسید، اکسیژن با نرخ شارش $0/8$ sccm وارد می

^{۲۶} Morphology

شود. در دمای 600°C فرآیند سرپایینی به پایان می رسد و دما ثابت نگه داشته می شود تا نانوسیم ZnO اجازه رشد پیدا کند. نقش پراش پرتو ایکس (XRD) جهتگیری را در امتداد (۰۰۲) نشان می دهد (شکل ۷-۱). همچنان که ضخامت فیلم ZnO افزایش پیدا می کند، ساختارهای هرم مانندی شکل می گیرد و فیلم ZnO در راستای امتداد (۰۰۲) جهتگیری می کند، نرخ رشد نانوسیم ZnO در امتداد محور c از دیگر وجه های منشوری پیشی می گیرد و نانوسیم های ZnO به صورت عمودی کمی پراکنده می شوند (شکل ۸-۱).



شکل ۷-۱: نقش پراش XRD اندازه گیری شده در دمای اتاق (a) نمونه کندوپاش شده ZnO:Ga/sapphire و (b) نانوسیم های ZnO و نمونه epitaxial-ZnO/sputtered-ZnO:Ga/sapphire [۱۴].



شکل ۱-۸: میکروگراف های از سطح SEM (از الف) لایه نازک کاندوپاش ZnO:Ga بدون نانوسیم های ZnO تک نانوسیم ZnO رشد یافته در (b) ۱/۵ دقیقه، (c) ۳ دقیقه، (d) ۴/۵ دقیقه، (e) در ۲۰ دقیقه، (f) میکروگراف های SEM تحت زاویه 30° از تک نانوسیم رشد یافته در ۲۰ دقیقه [۱۴].

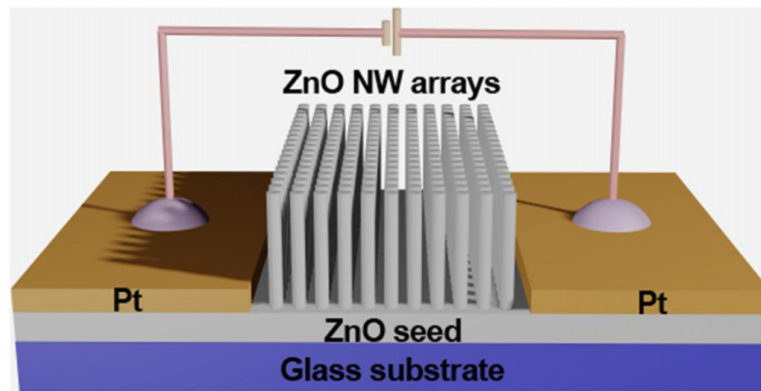
بی و همکارانش [۴۵] روش رشدی با تصویر ساده و قابل کنترلی از نانو ساختارها ارائه داده اند که در آن آرایه های نانوسیم ZnO با اتصالات فلزی ترکیب شده و راه جدیدی برای الحاق تک نانوسیم ها به ابزارهای کاربردی فراهم آمده است.

هنوز چگونگی بهتر کردن حساسیت (نرخ جریان رو شنایی به تاریکی) و کوتاه کردن زمان پاسخ این ابزارها چالش پیش روی ما است. در این مطالعه، ساختار آشکار سازهای آرایه ای نانوسیم ZnO بهینه

شده تا عملکرد بالایی داشته باشند. به عبارت دیگر، این روزها مشکل کمبود انرژی آزار دهنده است بنابراین شایسته آن است که آشکار ساز های فوتونی نه تنها سیگنال ها را آشکار کنند بلکه سیگنال های آشکار شده به آنها توان دهند.

در این مقاله یک آشکار ساز UV بر پایه آرایه های نانوسیم ZnO با سنتز آبی گرمایی بر روی زیر لایه شیشه ساخته شده است. با و بدون بایاس خارجی، وسیله ساخته شده حساسیت بالایی نسبت به تابش نور UV دارد. همچنین سازوکار احتمالی بررسی شده است.

شکل ۱-۹ ساختار طرحواره ای از آشکار ساز آرایه های نانوسیم ZnO را نشان می دهد. ابتدا لایه دانه ZnO با ضخامت ۴۰۰ nm با پوشش چرخشی^{۲۷} ماده آماده شده به روش سل-ژل بر روی زیر لایه قرار می گیرد و روش با انجام عملیات پخت ادامه یافته است.



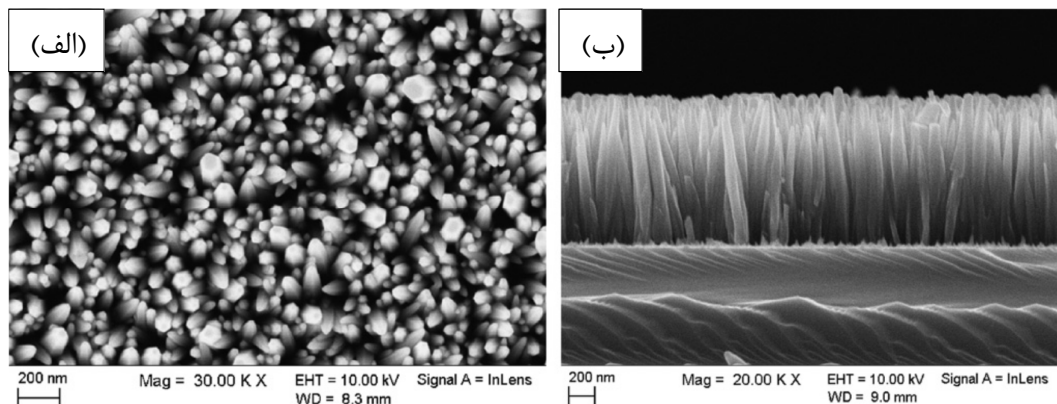
شکل ۱-۹: تصویر طرحواره ای از آشکار ساز فوتونی فرابنفش آرایه نانوسیم ZnO [۴۵].

سپس دو الکتروود ۵۰ نانومتری Pt را بر روی دو طرف لایه دانه رسوب گذاری می کنند و به این صورت اتصالات شاتکی به دست می آید. الکتروود های Pt، ۱۰ mm درازا و ۵ mm پهنا با فواصل ۵ میلیمتری دارند. بنابراین مساحت پوشیده نشده لایه دانه ZnO که می توان آرایه های نانوسیم را رشد داد cm^2

^{۲۷} Spin coating

۰/۵ است. سپس آرایه های نانو سیم ZnO با استفاده از روش آبی گرمایی که فراوان در مقاله ها گزارش شده است سنتز شده اند. در نهایت دو سیم مسی به سطح الکترودهای Pt با استفاده از چسب رسانای نقره وصل شده اند.

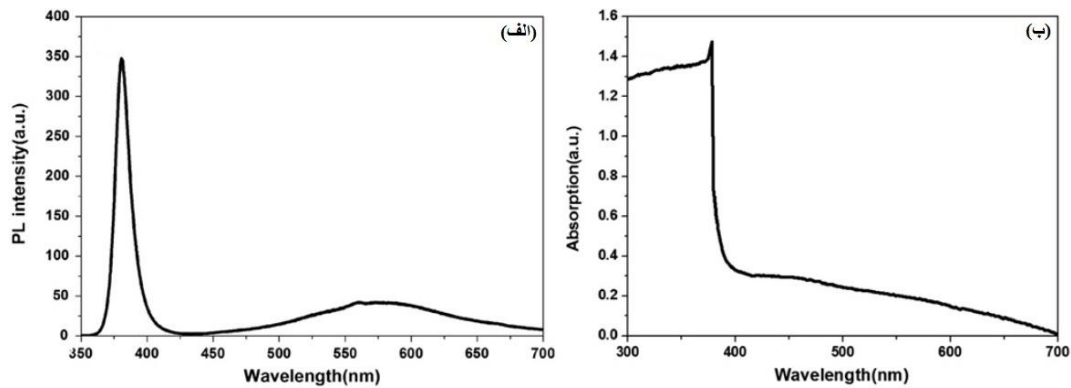
شکل ۱-۱۰ الف و ب به ترتیب منظره بالا و سطح مقطع تصاویر FESEM از آرایه های نانو سیم ZnO را نشان می دهند. می توان دید که آرایه های ZnO مرتب شده به صورت عمودی بر روی زیر لایه شیشه ای ساخته شده اند. طول میانگین و قطر نانو سیم های ZnO به ترتیب حدود $1/2 \mu\text{m}$ و 100 nm هستند.



شکل ۱-۱۰: الف) تصویر FESEM از بالا (ب) تصویر FESEM از سطح مقطع آرایه های نانو سیم ZnO [۴۵].

برای اندازه گیری طیف فوتولومینسانس (شکل ۱-۱۱ الف) از آرایه های نانو سیم ZnO، از لیزر He-Cd (۵ mW و ۳۲۵ nm) به عنوان چشمه برانگیختگی در دمای اتاق استفاده شده است. گسیل UV قوی در ۳۸۰ nm و گسیل سبز ضعیف در ۵۸۰ nm مشاهده شده است. گستره گسیل مرئی مربوط به حالت های سطح، جاهای خالی اکسیژن و نقایص ساختاری است. در مقایسه با گسیل UV تیز، گسیل ضعیف در ناحیه مرئی قابل چشم پوشی است، آن گونه که می توان برای تشکیل آرایه های نانو سیم ZnO با کیفیت بلوری بالا روی آن حساب کرد. شکل ۱-۱۱ ب- طیف جذب آرایه های نانو سیم ZnO

در دمای اتاق را نشان می دهد. قله جذب تیز در ۳۷۸ nm قرار دارد که شامل طول موج بیشینه PL در شکل ۱-۱۱-الف می شود.



شکل ۱-۱۱: (الف) طیف PL (ب) طیف جذب آرایه های نانوسیم ZnO [۴۵].

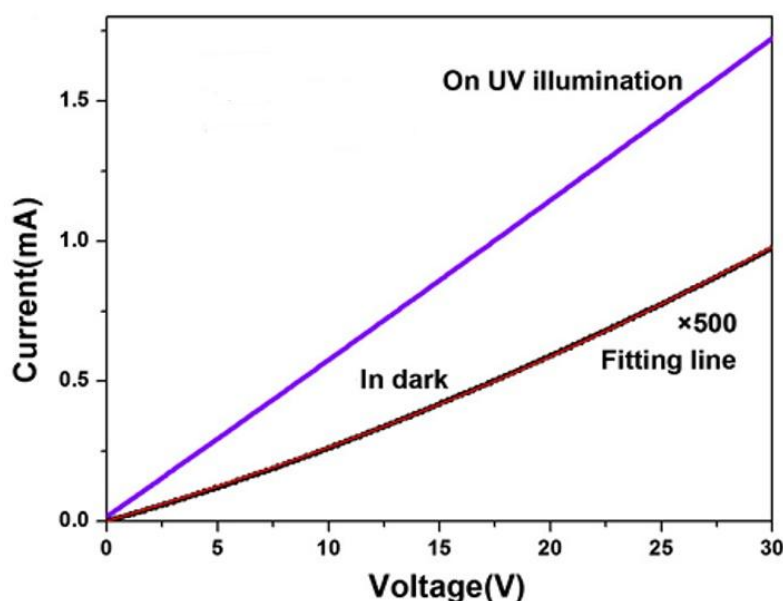
برای بررسی ویژگی های فوتوالکتریکی آشکار ساز فوتونی آرایه نانوسیم ZnO ساخته شده، مشخصات جریان-ولتاژ ($I-V$) در تاریکی و تابش نور فرابنفش ۳۶۵ nm با شدت 0.47 mWcm^{-2} اندازه گیری شده اند (شکل ۱-۱۲). مشخصات $I-V$ غیر خطی در تاریکی اتصال شاتکی بین Pt و ZnO را اثبات می کند. تحت تابش نور UV، منحنی $I-V$ همان گونه که خط مربوط به جریان روشنایی نشان می دهد خطی است. علت تفاوت بین جریان تاریکی و روشنایی بدین شرح است: (۱) زوج های $e-h$ در نانوسیم های ZnO تحت تابش با انرژی فوتونی بزرگ تر از گاف نواری تشکیل شده اند.

گرادیان پتانسیل در پوسته بیرونی نانوسیم های ZnO، حفره های بسیاری را به سمت سطح سوق می دهد و این حفره ها جذب سطحی یون های اکسیژن شده و آنها را از لحاظ الکتریکی خنثی می کنند [۴۶]. در نتیجه بر غلظت الکترون های آزاد افزوده شده و پهنای لایه تهی کاهش می یابد. الکترون های آزاد در نانوسیم ها درون لایه دانه ZnO پخش می شوند و مقاومت سیستم کاهش می یابد. (۲) دیگر حفره ها به دام حالت های سطحی می افتند و ارتفاع سد شاتکی ZnO/Pt را تغییر می دهند.

ارتفاع سد شاتکی (Φ) چنین داده می شود:

$$\phi = qV_{bi} + E_{cf} = \frac{Q_i^2}{2N_s\epsilon S^2} + E_{cf} \quad (2-1)$$

V_{bi} ولتاژ درونی در لایه تهی، E_{cf} انحراف بین نوار رسانش و انرژی فرمی ZnO، Q_i غلظت بارها روی سطح مشترک ZnO/Pt، N_s تراکم بارهای فضایی، ϵ ثابت دی الکتریک، S مساحت اتصال ZnO/Pt است. از آنجا که حفره ها به دام افتاده اند تراکم بارها در مرز مشترک Q_i کاهش می یابد و طبق معادله فوق الذکر، Φ کاهش می یابد، تا برای حامل ها گذر از ارتفاع سد شاتکی آسان شده و در نتیجه ویژگی های اهمی دیده می شود.



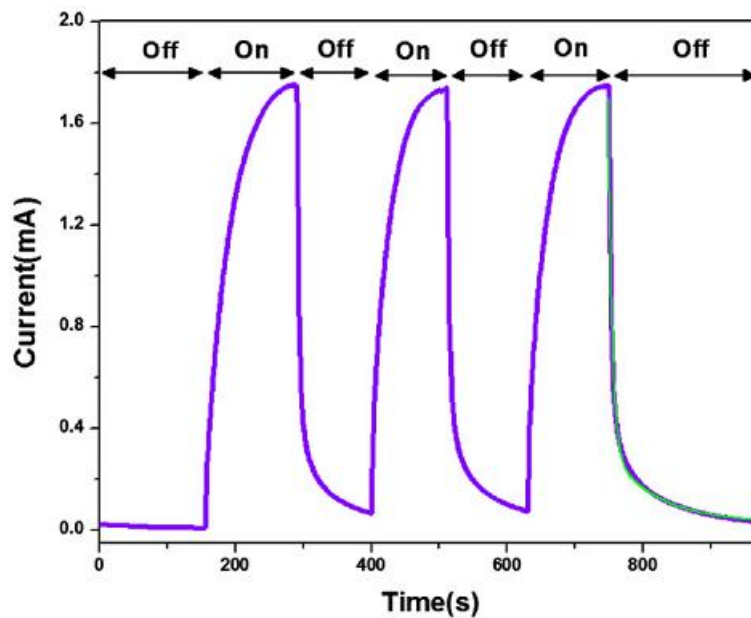
شکل ۱-۱۲: مشخصات جریان-ولتاژ ($I-V$) آشکارساز فوتونی فرابنفش آرایه نانوسیم ZnO در تاریکی و تابش نور فرابنفش ۳۶۵ nm. توجه کنید همان گونه که خط جریان تاریکی نشان می دهد جریان تاریکی ۵۰۰ مرتبه بزرگ تر شده است [۴۵].

رفتار پاسخ آشکارساز آرایه نانوسیم ZnO با اندازه گیری جریان با بایاس ثابت ۳۰V به صورت تابعی از زمان هنگامی که قطعه به صورت متناوب تحت تابش UV قراردارد در شکل ۱-۱۳ نشان داده شده است. تحت تابش UV جریان وسیله از $1/96 \mu A$ به مقدار پایدار $1/75 \text{ mA}$ می رسد، یعنی تقریباً

۸۹۲ بار در پاسخ افزایش داشته است. به علاوه، زمان صعود که به صورت مدت زمانی که جریان از ۱۰٪ به ۹۰٪ می‌رسد تعریف می‌شود [۴۷]، تقریباً ۷۰ s است. با خاموش شدن تابش UV زمان بیشتری طول می‌کشد تا جریان مقدار اولیه تاریکی احیاء شود. فرآیند کاهش به خوبی با معادله واهلش دونمایی زیر سازگار است:

$$I = I_0 + A \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + B \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (3-1)$$

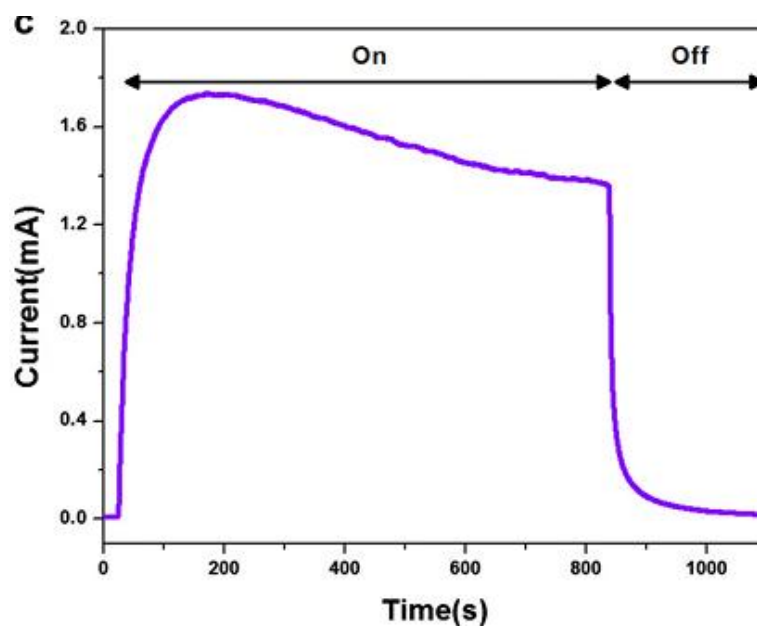
که در آن τ_1 (۵/۸s) و τ_2 (۷۸s) دو ثابت زمانی واهلش هستند. لازم به ذکر است در معادله (۳-۱)، t زمان و A و B اعداد ثابت هستند. دو ثابت زمانی τ_1 و τ_2 به دو مرحله کاهش مجزا که در بیشتر مقالات گزارش شده است مرتبط هستند.



شکل ۱-۱۳: منحنی پاسخ جریان آشکارساز تحت تابش نور UV روشن و خاموش در بایاس ۳۰V [۴۵].

اولین مرحله که زمان کوتاهی طول می‌کشد فرآیند سریعی است که در آن فوتوالکترون‌های در نوار رسانش با حفره‌های فوتو تولید شده در نوار ظرفیت ترکیب می‌شوند. دومین مرحله که بیشتر طول

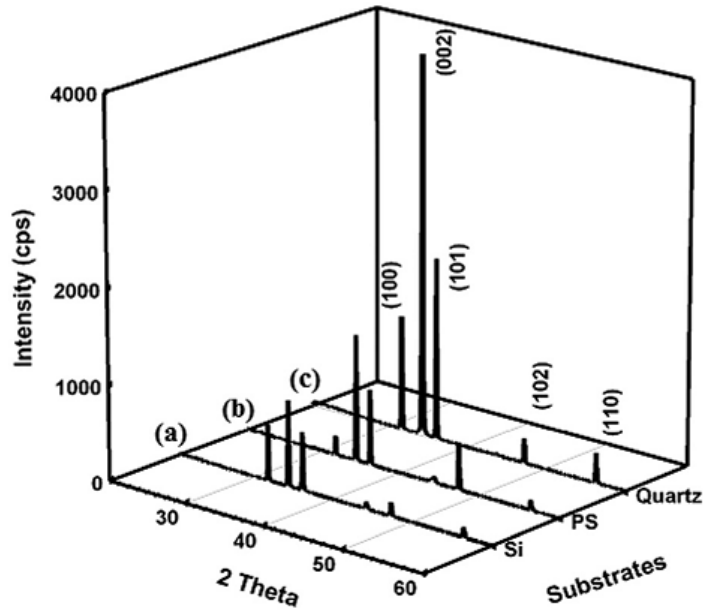
می کشد، به خاطر جذب سطحی دوباره مولکول های اکسیژن بر روی سطح نانوسیم های ZnO است. با قطع تابش UV، چگالی یون های منفی انباشته شده روی سطح و میدان الکتریکی درونی در پوسته خارجی نانوسیم افزایش می یابند، به طوری که فوتوالکترون ها در بخش داخلی از ترکیب با فوتوحفره ها باز می مانند، در نتیجه زمان واپاشی طولانی می شود. دوره های روشن و خاموش زمانی وابسته به منحنی سرعت پاسخ فوتونی (شکل ۱-۱۳) ویژگی های با تناوب بالای آشکارساز فوتونی حاضر را نشان می دهد.



شکل ۱-۱۴: نمودار تغییرات جریان بر حسب زمان آشکارساز فوتونی در معرض تابش پیوسته نور UV و در خاموشی [۴۵].

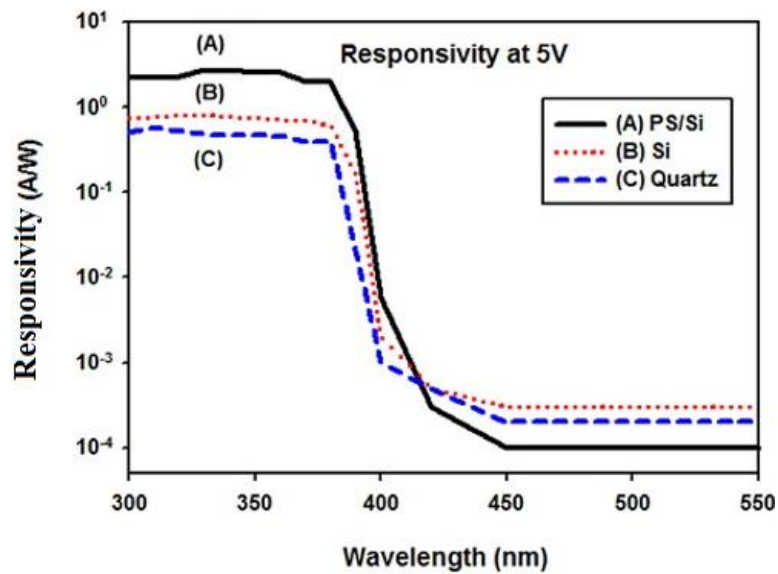
با توجه به شکل ۱-۱۴ جریان فوتونی نه تنها در حالت قطع نور UV بلکه در حالت تابش پایدار نور UV نیز رفتار کاهششی دیده می شود. وقتی این قطعه ۱۴ دقیقه در معرض نور UV قرار می گیرد، جریان فوتویی به ٪ ۷۷ مقدار بیشینه تنزل می یابد که به وضوح در شکل ۱-۱۴ معلوم است. این پدیده رسانندگی غیر عادی فوتونی نام دارد، طی دو فرآیند واهلش الکترونی صورت می گیرد: الکترون

های به دام افتاده توسط مولکول های O_2 جاذب سطحی و باز ترکیب با حالات نقص ترازهای عمیق باردار مثبت Zn^{+2} [۴۸]. در مجموع در این مقاله آرایه های نانوسیم ZnO مواد خوبی برای ساخت آشکار سازهای UV با قیمت پایین معرفی شده اند. در رابطه با "آشکار سازهای فرابنفش" تحقیقی که عبدالغفور و همکارانش [۴۹] گزارش کرده اند بر روی سی می شود. در این کار، نانو ساختارهای ZnO در کوره لوله ای افقی آماده می شوند و علت استفاده از کوره لوله ای افقی کنترل نرخ گازهای ورودی است. انواع گوناگونی از زیر لایه ها شامل PS/Si، Si(100)، و کوارتز برای سنتز نانو ساختارهای ZnO جهت بررسی اثر زیر لایه ها بر روی ویژگی های نانوساختارهای متفاوت ZnO استفاده می شوند. برای ساخت آشکار سازهای UV، اتصال شاتکی Pd بر روی سطح نانو ساختارهای مختلف ZnO رسوب گذاری می شود. اتصال Pd با ضخامت ۱۵۰ nm بر روی زیر لایه های مختلف به عنوان اتصالات فلزی الکتروود با استفاده از کند و پاش مغناطیسی فرکانس رادیویی (RF) رسوب گذاری شده است، هر الکتروود چهار انگشت جهت ثبت ارتباطات جریان-ولتاژ در ولتاژهای بایاس مختلف از ۵ V تا ۵- V دارد. شکل ۱-۱۵ نقش های XRD نانو ساختارهای ZnO با قله های شاخص برای ارزیابی ساختار و خلوص فازی سه نوع زیر لایه را نشان می دهند: (a) زیر لایه Si، (b) زیر لایه PS/Si، و (c) زیر لایه کوارتز. همه نانوساختارهای رشد داده بر روی زیر لایه های ذکر شده نشان می دهند که بس بلور های ZnO ساختار شش گوش دارند.



شکل ۱-۱۵: نقش پراش نانوساختارهای ZnO (a) نانولوله های رشد داده شده بر روی زیرلایه Si (b) نانوسیم های رشد داده شده بر روی زیرلایه PS/Si (c) نانولوله های ZnO رشد داده شده بر زیرلایه کوارتز [۴۹].

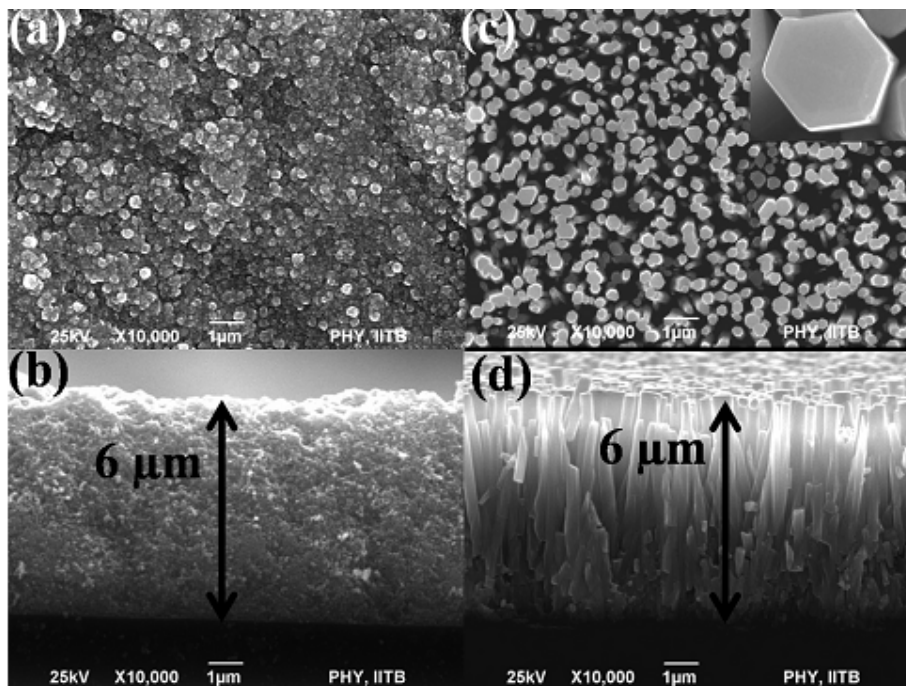
شکل ۱-۱۶: سرعت پاسخ را به صورت تابعی از طول موج برای حسگرهای فرابنفش UV فلز-نیمرسانا-فلز (MSM) ZnO با اتصال Pd نشان می دهد. سرعت پاسخ طیفی به وسیله لامپ قوسی زنون ۲ mW به عنوان چشمه نور و تکفام ساز با طول موج ۳۲۰ nm در بایاس ۵ V اندازه گیری می شود.



شکل ۱-۱۶: سرعت پاسخ طیفی آشکارسازهای فلز-نیمرسانا-فلز بر پایه ZnO برای زیرلایه های گوناگون [۴۹].

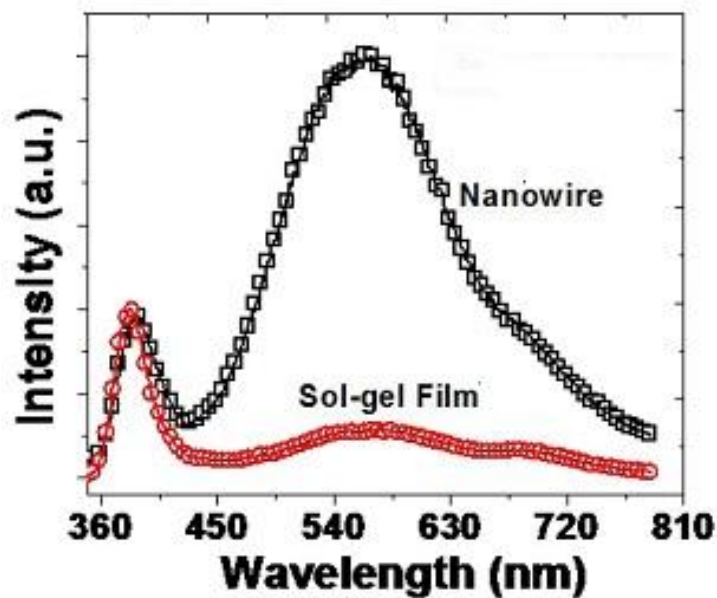
محققین در پایان نتیجه گرفته اند که آشکارسازهای MSM با الکتروود Pd آشکارساز UV موفق هستند. این آشکارسازها پایدار بوده و در طول موج ۳۶۵ nm قابلیت تکرارپذیری را دارند.

کوشوها و همکارانش [۵۰] نقش نقایص را بر روی ویژگی های فوتوجریان نانوسیم های ZnO گزارش کرده اند و با فیلم های اکسید روی تهیه شده به روش سل-ژل مقایسه کرده اند. در حالیکه هر دو نمونه ضخامت یکسان دارند، جریان تاریکی فیلم های آرایه های نانوسیم تقریباً ۳۰ برابر و فوتوجریان نیز ۴۰۰ برابر نمونه تهیه شده به روش سل-ژل است. در پژوهش [۵۰]، زیرلایه های شیشه ای آمورف با فیلم سل-ژل ZnO در محلول آبی از نیترات روی و هگزامین به مدت ۱۲ ساعت در دمای 90°C در ظرف شیشه ای مهروموم شده نگه داشته شده است. سپس نانوسیم های رشدیافته بیرون آورده و با الکل شسته شده اند. شکل ۱-۱۷-a تصویر میکروسکوپ الکترونی از فیلم ضخیم ZnO با اندازه ذرات ۱۵۰-۲۰۰ nm بر روی سطح را نشان می دهد. تصویر سطح مقطع SEM در شکل ۱-۱۷-b-فیلمی پیوسته (ضخامت $\sim 6\ \mu\text{m}$) و همگن با نانوذرات به اندازه ۳۵ nm را نشان می دهد. شکل ۱-۱۷-c تصویر سطحی SEM نانوسیم های تازه رشد کرده بر روی زیرلایه شیشه ای را نشان می دهد. فیلم آرایه نانوسیم به شدت متراکم است و نانوسیم ها به طور یکنواخت بر روی سطح توزیع شده اند. ضمیمه شکل (۱-۱۷-c) نشان می دهد که سطح بالای نانوسیم صاف و به شکل شش گوش است. تصاویر سطح مقطع هر دو نمونه نشان می دهند که نانوسیم ها به صورت عمودی مرتب شده اند.



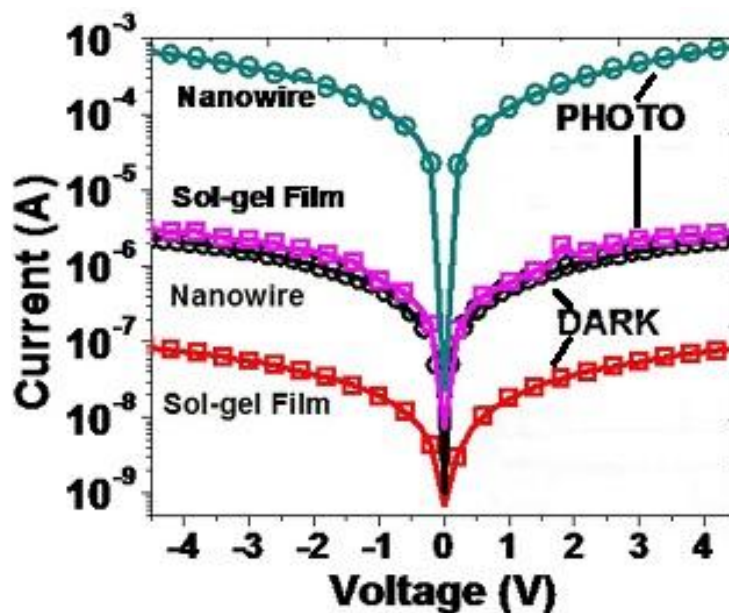
شکل ۱-۱۷: تصاویر SEM فیلم سل-ژل ZnO (a) سطح و (b) سطح مقطع. تصاویر SEM فیلم نانوسیم های ZnO (c) دید بالا (ضمیمه صفحه بالایی تک نانوسیم ZnO؛ با رزولوشن بالا نشان می دهد) و (d) دید سطح مقطع [۵۰].

اندازه گیری های PL (شکل ۱-۱۸) دو قله گسیلی، گسیل لبه نوار در 390 nm ، و گسیل نواری نقص پهن حدود 560 nm را نشان می دهند. در فیلم نانوسیم شدت نوار نقص بسیار شدید است در حالیکه شدت این نوار در فیلم سل-ژل بسیار کوچک است. شاید مسئول این پدیده، چگالی بالای حالات نقص القا شده در محلول نانوسیم های رشد یافته باشد.



شکل ۱-۱۸: اندازه گیری های PL در دمای اتاق [۵۰].

اندازه گیری های جریان تاریکی و روشنایی اکسید روی فیلم سل-ژل و فیلم آرایه نانوسیم تازه رشد یافته در شکل ۱-۱۹ نشان داده شده است. رسانایی در تاریکی فیلم آرایه نانوسیم ۳۰ برابر فیلم برپایه سل-ژل است. که شاید به دلیل طبیعت تک بلوری فیلم نانوسیم ها باشد. رسانایی الکتریکی نانوسیم تازه رشد یافته به شدت تحت نورتابی افزایش می یابد. دام های اکسیژن (دام های سطحی) در سطوح نانوسیم فوتوحفره ها را گرفتار می کنند و در نتیجه الکترون های بوجود آمده از زوج الکترون-حفره آزادانه در رسانش شرکت می کنند.



شکل ۱-۱۹: جریان تاریکی و فوتوجریان فیلم ضخیم ZnO و آرایه های نانوسیم تازه رشد یافته [۵۰].

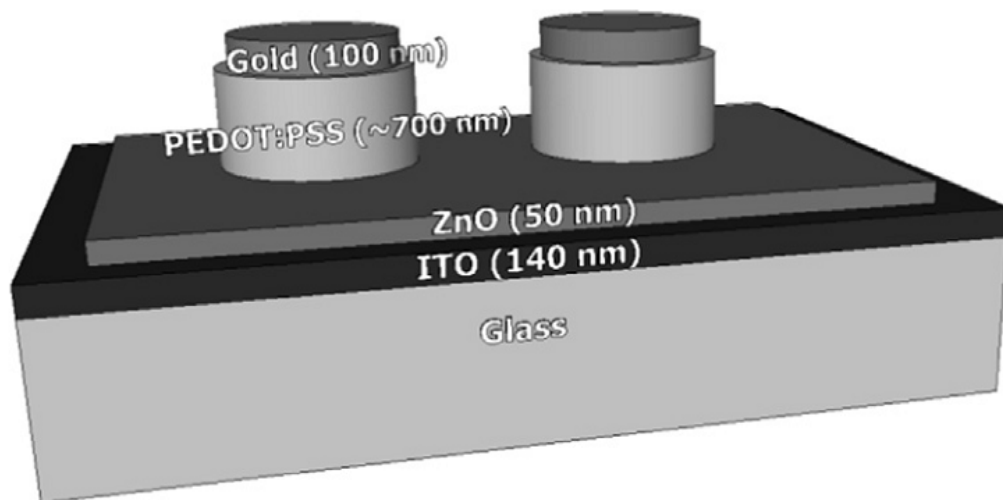
به طور خلاصه نویسندگان در این تحقیق نتیجه گرفته اند که نقایص سطحی نقش مهمی در فوتورسانایی جریان تاریکی و نورتابی دارند. نقایص سبز ناشی از جاهای خالی اکسیژن یک بار مثبت (V_o^+) مسئول اصلی تغییرات جریان تاریکی و روشنایی است.

هرناندز-کومو و همکارانش [۵۱] دیود های سد شاتکی^{۲۸} (SBDs) عمودی با استفاده از لایه نازک ZnO (۵۰ nm) رسوب گذاری شده به روش کندوپاش مغناطیسی فرکانس رادیویی و سولفونانت پلی استرن^{۲۹} رسوب گذاری شده به روش لایه نشانی به روش قطره ای^{۳۰} ساخته اند. شکل ۱-۲۰ ساختار قطعه ساخته شده را نشان می دهد.

^{۲۸}Schottky barrier diodes (SBDs)

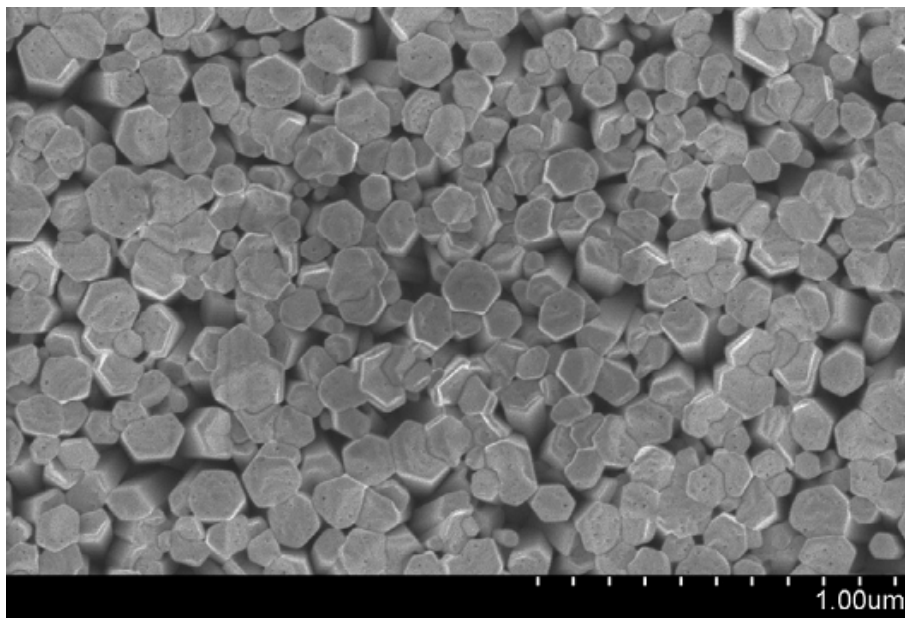
^{۲۹}poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS)

^{۳۰} Drop casting



شکل ۲۰-۱: ساختار نهایی دیود سد شاتکی ساخته شده [۵۱].

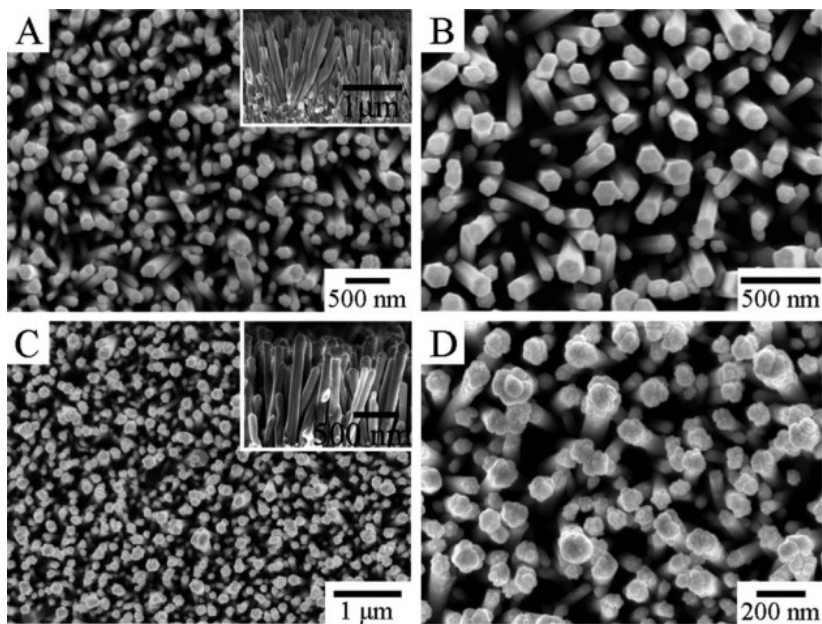
سرعت پاسخ قطعه ساخته شده تحت تابش نورهای فرابنفش، آبی، سبز و نارنجی به ترتیب برابر 0.001 A/W و 0.002 ، 0.005 ، 0.013 می باشد. بهترین مقدار سرعت پاسخ به دست آمده این گزارش در مقایسه با مقدار به دست آمده در تحقیقات این پایان نامه ($20/57$ A/W) [۵۲] کم است. دو آن و همکارانش [۵۳] موفق شده اند نانومیله های ZnO:(Ag,N) را بر روی زیرلایه سیلیکونی نوع-n به وسیله روش رسوب گذاری حمام شیمیایی به کمک ماکروویو رشد دهند. آنان در یک روش دو مرحله ای آرایش را وارد رهیافت رسوب گذاری حمام شیمیایی کرده اند. بدین ترتیب پیوندگاه ناهمگون نانومقیاس ZnO:(Ag,N)/n-Si ساخته شده است. شکل ۱-۲۱ تصویر SEM نوعی از نانومیله های ZnO:(Ag,N) به دست آمده در این تحقیق را نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می کنید نانومیله ها به صورت عمودی بر روی زیرلایه Si با قطر 50 - 200 nm مرتب شده اند.



شکل ۱-۲: تصویر SEM از نانومیله های ZnO:(Ag,N) [۵۳].

محققان نشان دادند که نانومیله های ZnO:(Ag,N) قله گسیل فرابنفش قوی و قله گسیل سبز بسیار ضعیف دارند که نشان می دهد نقایص ذاتی بسیار اندکی در نانومیله ها وجود دارد.

ونگ و همکارانش [۵۴] ذرات نقره را به وسیله روش ساده فوتور سوب گذاری بر روی نانو سیم های ZnO پیوند زدند. آرایه های نانوسیم Ag-ZnO از لحاظ فوتوالکتروشیمیایی کارایی بهتری نسبت به آرایه های نانو سیم ZnO خالص داشتند. شکل ۱-۲۲-A و B تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی آرایه های نانوسیم ZnO رشد یافته به روش آبی گرمایی را نشان می دهد. به خوبی می توان مشاهده کرد که نانوسیم های ZnO به صورت عمود، همگن و با تراکم بالا رشد کرده اند. تصویر سطح مقطع میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوسیم های ZnO در ضمیمه شکل ۱-۲۲-A نشان داده شده است و بر اساس آن طول نانوسیم های سنتز شده $1 \mu\text{m}$ و قطرشان بین 100 تا 200nm است. در شکل ۱-۲۲-C و D دیده می شود که ذرات نقره به صورت همگن بر بالای نانوسیم های ZnO پیوند زده شده اند.



شکل ۱-۲۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح آرایه های نانوسیم ZnO (A و B) و آرایه های نانوسیم ZnO با نانوذرات نقره پیوند زده شده بر روی نانوسیم ها (C و D). ضمائم تصاویر سطح مقطع آرایه های نانوسیم ZnO (A) و آرایه های نانوسیم ZnO با نانوذرات نقره پیوند زده شده بر روی نانوسیم ها را نشان می دهند [۵۴].

نویسندگان این تحقیق [۵۴] مدعی هستند که نانوذرات نقره جدا شدن زوج های الکترون-حفره فوتوبرانگیخته را آسان کرده و در نتیجه کارایی فوتوالکتروشیمیایی و فوتوکاتالیستی را افزایش داده است.

۴-۱- معرفی نظریه عملگری قطعات

آشکارسازهای فوتونی با پارامترهای کلیدی معینی تشخیصه سازی می شوند. از جمله آنها سرعت پاسخ طیفی، بازده کوانتومی، سرعت پاسخ، حساسیت فوتونی، جریان تاریکی، نوفه بایاس مستقیم، توان هم ارز نوفه، ظرفیت ترمینال، زمان پاسخ (زمان صعود و سقوط)، پهنای نواری فرکانس، و فرکانس قطع را می توان نام برد [۴۱].

- سرعت پاسخ طیفی به مقدار جریان تولید شده با طول موج مربوط است، با فرض اینکه همه طول موج ها در یک تراز نوری هستند.
- بازده کوانتومی تعداد زوج الکترون-حفره تولید شده (یعنی، جریان) تقسیم بر تعداد فوتون ها است [۴۱].

$$\eta = \frac{I_{ph}}{q\phi} = \frac{I_{ph}}{q} \left(\frac{h\nu}{P_{opt}} \right) \quad (۴-۱)$$

که در آن I_{ph} جریان به طور فوتونی ایجاد شده ناشی از جذب توان نوری تابشی P_{opt} در طول موج λ (مترادف با فوتون $h\nu$) است. از عوامل کلیدی تعیین η ضریب جذب α می باشد. چون α به شدت تابع طول موج است، برد طول موجی که می توان که در آن جریان قابل توجهی ایجاد نمود، محدود است. طول موج-بلند قطع λ_c توسط گاف نواری تثبیت می شود. برای طول موج های بلندتر از λ_c مقادیر α برای ایجاد جذب نوار-به-نوار قابل توجه خیلی کوچک هستند. طول موج-کوتاه قطع پاسخ فوتونی به این دلیل به وجود می آید که برای طول موج های کوتاه، مقادیر α خیلی بزرگ هستند، و از این رو تشعشع عمدتاً خیلی نزدیک به سطح جذب می شود که در آنجا زمان بازترکیب کوتاه است.

- سرعت پاسخ (R) نسبت جریان فوتویی به شدت نور فرودی است [۴۱]

$$R = \frac{I_{ph}}{P_{opt}} = \frac{\eta q}{h\nu} = \frac{\eta \lambda (\mu m)}{1.24} \left(\frac{A}{W} \right) \quad (۵-۱)$$

سرعت پاسخ توسط سه عامل محدود می شود: (۱) پخش حامل ها، (۲) زمان سوق در ناحیه تهی، و (۳) ظرفیت ناحیه تهی. حامل های ایجاد شده در خارج ناحیه تهی باید به طرف پیوندگاه پخش شوند، که به تاخیر زمانی قابل توجهی منجر می شود. برای مینه کردن اثر پخش، پیوندگاه باید خیلی نزدیک به سطح تشکیل شود. بیشترین مقدار نور وقتی جذب می شود که ناحیه تهی به اندازه کافی و وسیع باشد. مع الذلک، لایه تهی نباید خیلی وسیع باشد، یا آثار زمان عبور پاسخ بسامدی را محدود خواهد

نمود. همچنین نباید خیلی باریک باشد، در غیر این صورت ظرفیت اضافی C به ثابت زمانی RC بزرگی منجر خواهد شد، که در آن R مقاومت بار است. توافق بهین، پهنایی است که در آن زمان عبور از لایه تهی تقریباً نصف دوره مدوله سازی باشد.

حساسیت فوتونی نسبت انرژی نوری فرودی به وسیله (وات) به جریان نتیجه شده (آمپر) می باشد.

جریان تاریکی مقدار جریانی است که درون فوتودیود در غیاب نور (تاریکی) هنگامی که دیود در بایاس معکوس قرار دارد شارش می یابد جریان تاریکی، چشمه نوفه هنگامی که دیود در بایاس معکوس است می باشد.

فصل دوم

روش های مشخصه یابی

۱-۲- پراش پرتو-ایکس (XRD)^{۳۱}

شکل ۱-۲ دستگاه پراش پرتو ایکس به مدل MPD و ساخته شرکت PANalytical X'Pert Pro از کشور هلند را نشان می دهد که در این تحقیق به کار رفته است.



شکل ۱-۲: دستگاه پراش پرتو ایکس مورد استفاده در موسسه کفا.

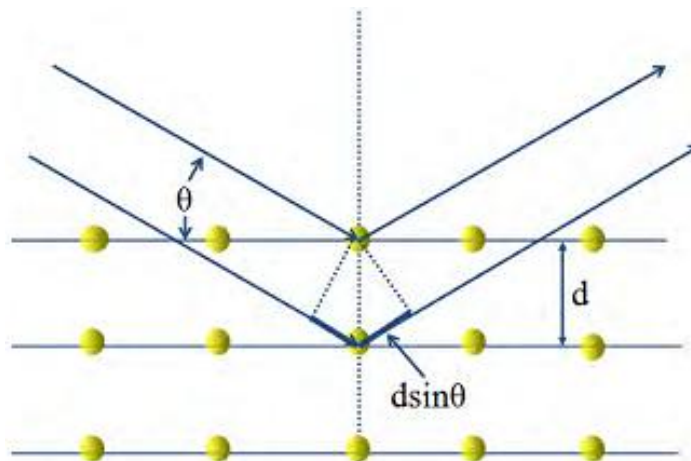
این مطالعه به منظور تعیین ساختار بلوری و در نتیجه مشخص کردن نظم اتم ها در شبکه مورد استفاده قرار می گیرد. رونگتن در سال ۱۸۹۵ پرتو های ایکس را کشف کرد. از آنجا که ماهیت این پرتو ها در آن زمان ناشناخته بود این نام گذاری بر روی آنها انجام گرفت. این پرتو ها بر خلاف نور معمولی، نامرئی هستند ولی مسیر مستقیم را می پیمایند. از سوی دیگر، با نفوذتر از نور بوده و به آسانی در بدن انسان، قطعات نسبتاً ضخیم، فلزات و دیگر اشیاء کدر عبور می کند. براگ^{۳۲} در سال ۱۹۱۲ پدیده پراش پرتو ایکس در بلورها را کشف کرد و همزمان با این کشف، ماهیت موجی پرتو های ایکس به اثبات رسید. از این رو روش جدیدی برای بررسی ریزساختار ماده نیز فراهم شد.

در این آنالیز یک بازیکه موازی از پرتو های ایکس به بلور تابانده و زاویه هایی را که تحت آنها بازیکه منحرف می شود را اندازه می گیرند. معمولاً بازیکه در یک جهت پابت نگه داشته می شود و بلور در محدوده ای از زاویه ها چرخانده می شود تا طیف پرتو ایکس ثبت شود. هر سیگنال آشکار شده پرتو ایکس با یک بازتاب همدوس (بازتاب براگ) از صفحات متوالی بلور که برای آنها قانون براگ صادق است متناظر می باشد:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1-2)$$

در این رابطه d فاصله بین صفحات، θ زاویه بازیکه پرتو ایکس با صفحات، λ طول موج پرتو ایکس و n یک عدد صحیح است. شکل ۲-۲ طرحواره ای از بازتاب براگ از صفحات بلوری با فاصله d را نمایش می دهد. همچنین پرتوهای ایکس فرودی و بازتابی از دو صفحه متوالی بلوری در این طرحواره آمده است.

^{۳۲} W. L. Bragg



شکل ۲-۲: نمودار طرحواره ای از بازتاب براگ از صفحات شبکه بلوری با فواصل d از یکدیگر [۵۵]

هر صفحه بلوری شاخص هایی دارد که با سه مشخصه h ، k و l مشخص می شود. با استفاده از طیف پراش XRD می توان نظم بلوری، ثابت های شبکه و کرنش در نمونه را به دست آورد. اندازه بلورک نانوسیم ها از پهنای کامل در نصف بیشینه^{۳۳} (FWHM) پراش پرتو X با استفاده از معادله شرر که به صورت زیر تعریف می شود محاسبه می گردد:

$$D = 0.9\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (2-2)$$

که در آن D اندازه بلورک، λ (۱/۵۴۰۵۹ Å) طول موج پرتو X به کار رفته، β پهنای نصف بیشینه شدت قله بر حسب رادیان و θ زاویه پراش است.

ضریب بافت^{۳۴} (TC) نمایش دهنده بافت یک صفحه خاص است که از معادله (۲-۳) به دست می آید:

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)i} / I_{(hkl)o}}{1/N \sum I_{(hkl)n} / I_{(hkl)o}} \quad (3-2)$$

^{۳۳} Full Width at half maximum

^{۳۴} Texture Coefficient

که در آن $TC(hkl)$ ضریب بافت صفحه (hkl) ، $I(hkl)$ شدت پراش نمونه تحت آنالیز، $I^0(hkl)$ شدت مربوط به صفحه مورد نظر در الگوی پراش استاندارد کارت JCPDS و N تعداد بازتاب ها می باشد. اگر برای همه صفحات (hkl) ، $TC(hkl)$ برابر ۱ باشد، در این صورت جهت بلورک ها در فیلم مشابه کارت استاندارد JCPDS به صورت تصادفی است. اگر مقدار TC بیش از ۱ باشد دلالت بر وفور دانه ها در جهت (hkl) داده شده می کند. مقادیر TC مابین ۰ و ۱ نیز نشان دهنده کمبود دانه ها در آن جهت است. با افزایش مقدار TC ، عمود بودن امتداد ر شد ارجح بلورک ها بر صفحه (hkl) افزایش می یابد. در صد بلورینگی^{۳۵} را نیز می توان از نتایج XRD محاسبه نمود. یک نقش پراش XRD مجموعه ای از قله های بلوری و یک قله آمورف است. درصد بلورینگی به صورت شدت قله های بلوری به مجموع شدت های قله های بلوری و آمورف تعیین می شود. برای این کار ابتدا سطح زیر تمام قله های نقش پراش (بالای خط پس زمینه) که همان قله های بلوری هستند تعیین می شود. سپس سطح زیر کل نقش پراش شامل بخش بلوری و بخش آمورف (از روی محور افقی به بالا) اندازه گیری می شود. حال مقدار سطح بلورینگی را تقسیم بر سطح کل کرده و در عدد ۱۰۰ ضرب کنید تا درصد بلورینگی نمونه به دست آید:

$$\text{درصد بلورینگی} = \frac{I_{\text{بلوری}}}{I_{\text{بلوری}} + I_{\text{آمورف}}} \quad (۴-۲)$$

۲-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)^{۳۶}

مدل دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد استفاده در این تحقیق Mira 3-XMU شرکت Tescan از کشور آمریکا بوده است (شکل ۲-۳).

^{۳۵} Crystallinity percent

^{۳۶} Field emission scanning electron spectroscopy (FESEM)



شکل ۲-۳ دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Mira 3-XMU مورد استفاده در این تحقیق.

مورفولوژی و اندازه نانوساختارها به وسیله FESEM بررسی شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی یک تکنیک چند کاره است که اطلاعات متنوعی از ویژگی های نمونه از جمله ترکیب بندی، توپولوژی (هندسه) و کریستالوگرافی آن می دهد. در این روش با استفاده از اعمال پتانسیل به دو سر کاتد، الکترون ها گسیل می کنند. این پرتو الکترونی توسط پتانسیل شتاب می گیرد و تکانه بالای به دست آمده سبب کاهش طول موج شده و بر طبق معیار رایلی تصویری با قدرت تفکیک پذیری بالا از نمونه تحت بررسی تهیه می شود. پرتو الکترونی ساخته شده از یک سری عدسی های الکترومغناطیسی عبور می کند تا به طور مناسب بر روی سطح نمونه متمرکز شود. بر هم کنش الکترون با نمونه، الکترونهای ثانویه، الکترون های پس پراکنده (backscattered)، الکترون های اوزه و غیره را ایجاد می

کند تا با بیرون این الکترون ها از نمونه اطلاعات گوناگونی به دست آید. آشکارسازی الکترون های ثانویه از رایج ترین انواع آشکارسازی است، چراکه آنها از چند نانومتری سطح نشات می گیرند. به وسیله یک لوله سوسوزن^{۳۷} یا فوتومولتی پلایر^{۳۸} آشکار می شوند. بدین ترتیب اطلاعاتی از مورفولوژی سطح نمونه به دست می آید. الکترون های پس پراکنده انرژی بالایی دارند که از بازتاب و پراکندگی از حجم نمونه نتیجه می شوند. هر چه آنها طول نسبی بیشتری را در نمونه بپیمایند اطلاعات بیشتری از توپولوژی نمونه می دهند، تغییر در ویژگی نمونه با عمق با آشکارسازی الکترون های پس پراکنده آنالیز می شود. اطلاعات زیر را می توان از آنالیز FESEM استخراج کرد:

- گسیل میدانی تفکیک پذیری فضایی را افزایش می دهد، آسیب سطح نمونه را کاهش می دهد و شارژ سطح را به حداقل می رساند.
- جهت آنالیز از مقطع عمودی ابزارهای نیمرسانا به منظور تعیین ضخامت و جزییات ساختاری به کار می رود.
- اطلاعاتی درباره تعیین یکنواختی ساختار و ضخامت لایه نشانی پیشرفته به دست می آید
- اندازه گیری ترکیب عناصر و ویژگی آلودگی هندسی.

۲-۲-۱- طیف سنجی پراکنش انرژی پرتو-ایکس (EDS)^{۳۹}

یک روش تحلیلی است که برای تجزیه و تحلیل ساختاری یا خصوصیات شیمیایی یک نمونه به کار می رود. این روش بر بررسی بر هم کنش بین یک منبع برانگیختگی پرتو ایکس و یک نمونه متکی است. قابلیت های توصیفی این روش به طور کلی بر اساس این اصل کلی است که هر عنصر دارای یک

^{۳۷} scintillator

^{۳۸} photomultiplier

^{۳۹} Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX)

ساختار اتمی منحصر به فرد است که مجموعه منحصر به فردی از قله‌ها را در طیف پرتو ایکس آن ممکن می‌سازد. برای برانگیختن انتشار پرتو ایکس مشخصه از یک نمونه، یک دسته پرتو پر انرژی از ذرات باردار مانند الکترون یا پروتون، و یا یک دسته پرتو ایکس به نمونه ی در حال مطالعه متمرکز می‌شود. یک اتم در درون نمونه ی در حالت استراحت، شامل الکترون‌های حالت پایه (یا برانگیخته نشده) در سطوح گسسته انرژی یا لایه‌های الکترون متصل به هسته است. پرتو اعمال شده ممکن است یک الکترون در پوسته درونی را تحریک کند و آن را از پوسته خارج سازد، در حالی که باعث ایجاد یک حفره الکترونی در مکان پیشین الکترون می‌شود. سپس یک الکترون با انرژی بالاتر از یک لایه بیرونی، حفره را پر می‌کند و تفاوت انرژی بین لایه پر انرژی و لایه کم انرژی می‌تواند به شکل پرتو ایکس آزاد شود. تعداد و انرژی پرتوهای ایکس ساطع شده از یک نمونه را می‌توان به کمک یک طیف سنج پراش انرژی اندازه‌گیری کرد. از آنجا که انرژی پرتوهای ایکس بیانگر اختلاف انرژی بین دو لایه و همچنین ساختار اتمی عنصری است که از آن ساطع شده‌اند، امکان اندازه‌گیری ترکیب عناصر نمونه را می‌دهد [۵۶].

طیف نگار EDS فوتون‌های پرتو ایکس ناشی از گذارهای هسته داخلی را آشکار می‌نماید. طیف پرتوهای ایکس-گیسیل شده اطلاعاتی در مورد ترکیب عناصر و غلظت آنها می‌دهد. گستره عناصر آشکار شده از بورون تا یورانیم می‌باشد. هنگام تنظیم آشکار ساز EDS باید توجه داشت که فاصله کار^{۴۰} حدود ۱۰ mm باشد. پرتو الکترونی تحت ولتاژ ۱۵ تا ۲۰ kV شتاب می‌گیرد تا تمام عناصر شیمیایی مورد انتظار را شناسایی کند. همه اندازه‌گیری‌ها در خلای بالای 10^{-6} mbar انجام می‌شود.

^{۴۰} Working distance

۲-۳- فوتولومینسانس (PL)

مدل دستگاه طیف سنجی فوتولومینسانس مورد استفاده در این تحقیق LS55 شرکت Perkin-Elmer از کشور آمریکا بوده است (به شکل ۲-۴ نگاه کنید). این دستگاه طول موج از محدوده ۲۰۰- nm ۸۰۰ را پوشش می دهد. از لامپ زنون پالسی به عنوان چشمه برانگیختگی استفاده می شود.



شکل ۲-۴ دستگاه طیف سنج فوتولومینسانس مدل LS55 شرکت Perkin-Elmer مورد استفاده در این تحقیق.

فوتولومینسانس، گسیل لحظه ای نور از ماده تحت برانگیختگی نوری است. انرژی برانگیختگی و شدت آن بر حسب ناحیه های مختلف روبش و چگالی برانگیختگی در نمونه انتخاب می شود. برر سی های PL جهت مشخصه یابی پارامترهای مواد متنوعی به کار برده می شود. طیف PL یک ابزار قدرتمند مطالعه ویژگی های اپتیکی نیمرسانا ها است، بویژه اینکه به نقایصی که کانال های گذار تابشی مشخصی القا می کنند حساس است. از این تکنیک برای تعیین گاف انرژی، ترازهای ناخالصی، نقایص و فرآیندهای باز ترکیب در مواد نیمرسانا استفاده می شود.

علاوه بر این، تشکیل ترازهای عمیق در گاف نواری، به وسیله آثارشان در شدت PL شناخته می شود [۵۷]. بهتر است کمی به سازوکار فوتولومینسانس پرداخته شود. همان طور که ذکر شد فوتولومینسانس گذار نور از ماده است که توسط برانگیختگی نوری ایجاد می شود. برای گسیل نور از ماده سه فرآیند مجزا رخ می دهد [۵۵]:

(۱) جذب نور تحریک کننده و تولید زوج الکترون-حفره، (۲) بازترکیب تابشی این زوج الکترون-حفره و (۳) گسیل نور از ماده. از میان فوتون های تابیده شده بر نیمرسانا تنها فوتون هایی جذب می شوند که انرژی آنها بیش از انرژی گاف نواری ماده ($h\nu > E_g$) باشد. معمولا در پی جذب یک فوتون، یک الکترون از حالت انرژی اشغال شده پایین به حالت انرژی خالی بالا می رود. در اغلب موارد تفاضل انرژی حالت های پر و خالی برابر انرژی فوتون جذب شده است. انرژی تابش شده معمولا ناشی از گذار الکترون به ترازهای انرژی پایین تر نزدیک به تفاضل انرژی میان حالت های انرژی بالا و پایین است. چنین گذارهایی، گذارهای تابشی نامیده می شوند. گذارهای تابشی نزدیک به گاف انرژی را به چهار گروه می توان تقسیم کرد:

(۱) بازترکیب نور به نور

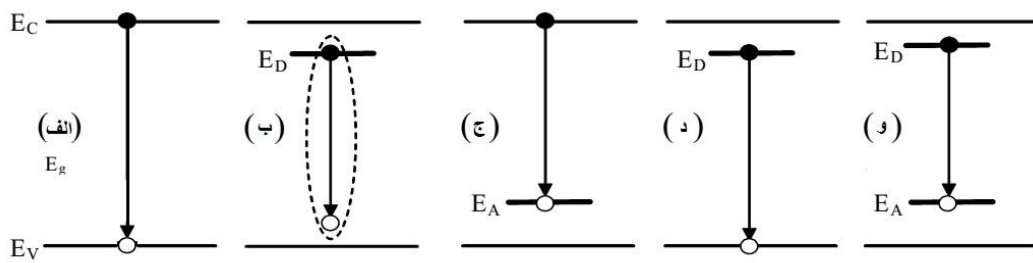
اگر دمای نمونه به اندازه کافی زیاد باشد ($K_B T > E_{ex}$) و یا مقدار حامل های آزاد در نیمرسانا به اندازه ای باشد که میدان های موضعی لازم برای جدا سازی اکسیتون را فراهم آورند، بیشتر حامل های فوتونی موجود در نوارها، الکترو-حفره های آزاد هستند. بیشتر این حامل های آزاد پس از گذشت میانگین طول عمر به طور تابشی بازترکیب می شوند. در نیمرسانا با گاف انرژی مستقیم مکان انرژی قله گسیل به دما و شدت تحریک بستگی دارد. در دماهای پایین و شدت تحریک کم بازترکیب با یک قله منفرد که انرژی آن برابر با انرژی گاف است مشخص می شود. با افزایش دما یا انرژی برانگیختگی، الکترون ها و حفره ها انرژی های بالاتری را در نوارهای مربوط اشغال می کند و نتیجه بازترکیب آنها گسیل فوتون هایی با انرژی بیشتر است (شکل ۲-۵-الف).

(۲) بازترکیب اکسیتونی

با جذب فوتون های دارای انرژی نزدیک گاف نواری، زوج الکترون-حفره ایجاد می شود. بازترکیب این زوج الکترون-حفره منجر به قله ای تیز و باریک در طیف گسیل می گردد (شکل ۲-۵-ب).

۳) گذارهای دهنده-پذیرنده و نوارناخالصی

ترازها دهنده و پذیرنده در نیمرساناها منجر به گذارهای تابشی می شوند. عموماً گذارهای دهنده-پذیرنده (D-A)، به شکل قله پهن در طیف گسیل ظاهر می شوند. گذار مهم دیگر نزدیک به لبه نوار، گذار نوار به ناخالصی است. حالت های مختلف مربوط به این گذارها در شکل (۲-۵-ج، د، و) نشان داده شده است.



شکل ۲-۵: فرآیندهای بازترکیب تابشی (الف) نوار به نوار، (ب) اکسیتونی، (ج) نوار رسانش-حالت پذیرنده، (د) حالت دهنده-نوار ظرفیت و (و) حالت های دهنده-پذیرنده.

۴) گذارهای تراز عمیق

ترازهای عمیق در گاف انرژی نیمرسانا به عنوان مراکز به دام اندازی یا بازترکیب حامل ها عمل می کنند. نقص های ذاتی در شبکه مانند تهی جاها، ناخالصی های بینابینی و یا ترکیب تهی جا-ناخالصی می توانند تراز های عمیق را در نیمرسانا ایجاد کنند. برخی از این ترازهای عمیق به عنوان مراکز بازترکیب تابشی عمال می کنند.

۲-۴- طیف سنج فرابنفش-مرئی^{۴۱}

در شکل ۲-۶ دستگاه طیف سنج مورد استفاده در این تحقیق به مدل ۱۸۰۰ شرکت Shimadzu Corp از کشور ژاپن نشان داده شده است.

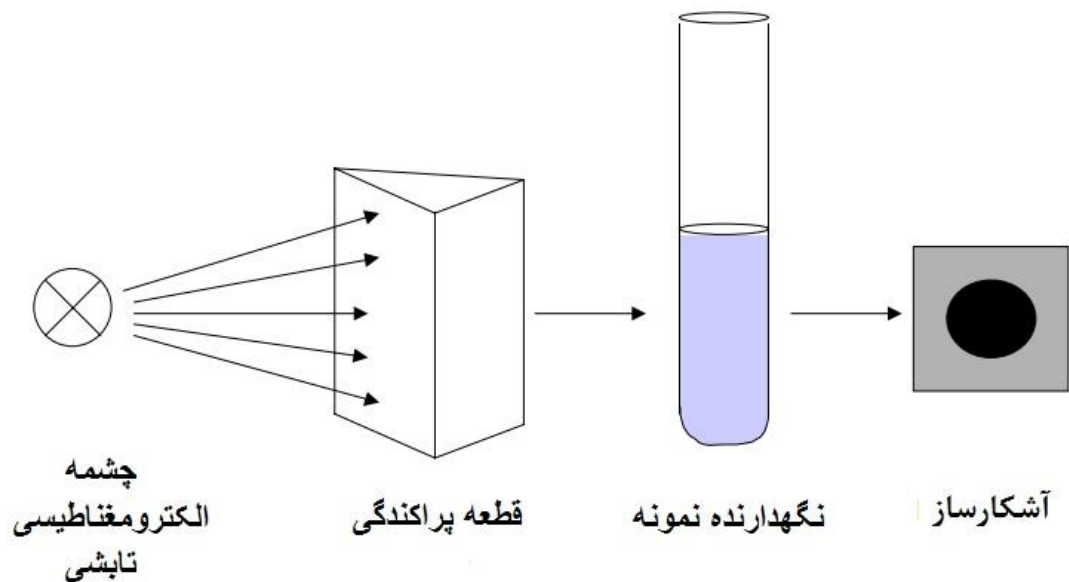


شکل ۲-۶: دستگاه طیف سنج UV-1800 ساخت شرکت Shimadzu در دانشگاه صنعتی شاهرود.

گستره طول موج های استفاده شده در طیف سنج فرابنفش-مرئی برای مطالعه عبور، بازتاب، و جذب نمونه تحت بررسی از ناحیه فرابنفش تا مرئی می باشد. از این آنالیز می توان اطلاعاتی درباره گاف

^{۴۱} UV-Visible Spectroscopy

نواری فیلم نیمرسانا یافت. یک طیف سنج و سیله ای برای اندازه گیری عبور یا جذب نمونه به صورت تابعی از طول موج تابش الکترومغناطیسی است [۴۶]. اجزاء اصلی طیف سنج به کار رفته برای اندازه گیری عبور یا جذب در شکل ۲-۷ نشان داده شده است. در طیف سنج به یک چشمه تابش الکترومغناطیسی به عنوان چشمه نور نیاز است. برای اندازه گیری طیف جذب معمولا به دو نوع چشمه نور نیاز داریم، لامپ دوتریوم و لامپ تنگستن. محدوده طول موج مفید لامپ دوتریوم ۱۶۰-۳۷۵ nm و محدوده طول موج لامپ تنگستن حدود ۳۵۰-۲۵۰۰ nm است. بیشتر طیف سنج ها مجهز به لامپ دوتریوم برای پوشش ناحیه فرابنفش و لامپ تنگستن برای پوشش محدوده مرئی هستند. طول عمر لامپ تنگستن زیاد و نوفه^{۴۲} آن پایین است، در حالیکه لامپ دوتریوم طول عمر محدودی دارد و شدت نور با گذشت زمان کاهش می یابد.



شکل ۲-۷: طرحواره ای از بخش های اصلی طیف سنج به کار رفته برای اندازه گیری عبور و جذب [۴۶].

قطعه پراکندگی یا انتخاب کننده طول موج جزء اصلی بعدی در طیف سنج است. از منشور به عنوان قطعه پراکنده کننده نور استفاده می شود و نور مرئی به طول موج ها و رنگ های مختلف پراکنده می

^{۴۲} noise

شود. با وجود اینکه از منشور در طیف سنج های مدرن استفاده می شود، پراکندگی با منشور محدودیت هایی دارد. چراکه این نوع پراکندگی از لحاظ زاویه ای غیر خطی و حساس به دما است. برای آشکارسازی تک طول موج از فیلتر جذب استفاده می شود، با این حال اگر لازم باشد طول موج به صورت پیوسته در محدوده قابل ملاحظه ای تغییر کند به تکنیک های دیگری نیاز است. در طیف سنج های روبشی، از توری^۱ برای انتخاب طول موج استفاده می شود. نوری که بر روی توری می تابد در زاویه های مختلف بسته به طول موج بازتاب می کند. مونوکروماتور^۲ وسیله ای است که برای جاروب جاروب طیفی ساخته شده است و شامل شکاف^۳ ورودی، آینه موازی کننده که پرتوهای تابش موازی تولید می کند، قطعه پراکنده کننده و شکاف خروجی است. پس از قطعه پراکندگی، نور در نگهدارنده نمونه به نمونه می رسد (شکل ۲-۷). نمونه های مایع در طیف سنج UV-Vis در کووت^۴ تحت آنالیز قرار می گیرند. کووت یک سلول چهار گوشه است و در گستره طیفی UV-Vis معمولا از کوارتز یا سیلیس ذوب شده ساخته می شود. نمونه های جامد نیز در مقابل چشمه نور قرار داده می شوند. تابش پس از عبور از نمونه به آشکارساز می رسد و سیگنال نور به سیگنال الکتریکی تبدیل می شود. آشکارساز ایده آل، آشکارسازی که پاسخ خطی با نوفه پایین و حساسیت بالا دهد. دو نوع آشکارسازی در طیف سنج UV-Vis به نام های لوله فوتومولتی پلایر و آشکارساز فوتودیود به کار می روند. فوتولوله سیگنال با توان پایین را تقویت می کند. تابش در فوتولوله باعث گسیل الکترون ها از سطح جامد با حساسیت فوتویی می شود. لوله فوتومولتی پلایر شامل سطوح اضافی است که آبهاری از الکترون ها را از سطوح با حساسیت فوتویی گسیل می کنند. این نوع آشکارساز در گستره فرابنفش-مرئی بازده بالایی دارد و در ترازهای نوری پایین از حساسیت خوبی برخوردار است. اساس کار آشکارساز فوتودیود

^۱ grating

^۲ monochromator

^۳ slit

^۴ cuvette

اندازه گیری رسانندگی و جریان به دست آمده متناسب با توان تابشی است. در کنار اجزاء شرح داده شده در شکل ۲-۷، یک سری عدسی و آینه نیز در طیف سنج مورد استفاده قرار می گیرد. همان طور که قبلاً ذکر شد گاف نواری نیمرسانا را می توان با اندازه گیری طیف جذب نمونه به دست آورد. گاف نواری نیمرسانا از طریق طیف سنج فرابنفش-مرئی به وسیله رابطه زیر اندازه گیری می شود:

$$(Ah\theta)^{1/n} = B(h\theta - E_g) \quad (5-2)$$

که در آن A جذب اندازه گیری شده و n برای گاف نواری مستقیم ۲ و گاف نواری غیر مستقیم ۱/۲ و B ثابت مزبوط به احتمال گذار می باشد.

۲-۵- اندازه گیری جریان-ولتاژ (I-V)

مشخصه جریان-ولتاژ (I-V) یک مدار، امپدانس مدار را نشان می دهد و با ساخت اتصالات بر روی سطح نیمرسانا قابل اندازه گیری است. در مورد اتصالات اهمی، منحنی I-V به صورت رابطه خطی است اما در مورد اتصالات شاتکی رابطه غیر خطی است. در این پژوهش از دستگاه مشخصه یابی الکتریکی به مدل Agilent 414 شرکت HB از کشور آمریکا استفاده شده است (به شکل ۲-۸ نگاه کنید).

سرعت پاسخ UV به صورت رابطه زیر تعریف می شود [۵۸-۶۰]:

$$R = I_{ph} / P_{in} \quad (6-2)$$

و در آن فوتوجریان به صورت $I_{ph} = I_{illumination} - I_{dark}$ تعریف می شود و P_{in} توان اپتیکی نور فرودی است.

بازده کوانتومی که به صورت تعداد زوج الکترون-حفره های ایجاد شده به ازای هر فوتون تابشی تعریف می شود، نیز از رابطه ذیل به دست می آید [۵۸، ۶۱]:

$$\eta = hcR/q\lambda \quad (7-2)$$

که در آن η بازده کوانتومی، R سرعت پاسخ، q بار الکترون و λ طول موج نور UV فرودی است.

فوتوجریان در قطعه UV با استفاده از مدار RC مدل می شود. با برازش جریان اندازه گیری شده با منحنی نمایی به معادله زیر می توان زمان پاسخ قطعه^۱ (τ) را به دست آورد [۶۲، ۶۳]:

$$I_{ph} = I_s (1 - \exp(-t/\tau)) \quad (8-2)$$

که در آن τ زمان پاسخ، I_{ph} جریان فوتونی گذرا و I_s جریان فوتونی حالت پایدار است. در واقع با توجه به معادله (۸-۲)، زمانی که طول می کشد تا جریان به ۶۳٪ مقدار بیشینه اش برسد را زمان پاسخ (τ) در نظر می گیریم.



شکل ۸-۲: دستگاه مشخصه یابی الکتریکی مورد استفاده در این تحقیق.

^۱ Rise time

۲-۵-۱- سازوکار آشکارسازی فرابنفش

از آنجا که معمولا ZnO به علت کمبود اکسیژن و جای خالی یون های Zn نیمرسانای نوع-n است، مولکول های O₂ محیط جذب سطح نانو سیم ها می شوند و یک لایه تهی با رسانندگی پایین نزدیک سطح نانو سیم ها شکل می گیرد [۶۴، ۶۵-۶۵].



تحت تابش نور فرابنفش زوج الکترون-حفره ایجاد می شود، حفره ها به سمت سطح نانو سیم ها که دارای اکسیژن های با بار منفی هستند مهاجرت می کنند و الکترون ها این شانس را پیدا می کنند که بدون خطر باز ترکیب شدن در نوار رسانش شرکت کنند، و در نتیجه فوتوجریان افزایش می یابد.

۲-۶- مطالعات پخت

در این تحقیق بازپخت نانو سیم های ZnO در کوره لوله کوارتز ساخت ایران (دانشگاه صنعتی مالک اشتر) به مدل GOFA1380 انجام شده است. بیشینه دمای کوره ۱۱۰۰ °C و ولتاژ اعمالی به دستگاه ۱۸۰ V است.

فصل سوم

ساخت نانوسیم های ZnO

و

آشکارساز فلز-نیمرسانا-فلز بر پایه

ZnO

مقدمه

در این تحقیق پس از آماده سازی زیرلایه به دو روش شیمیایی و فیزیکی، با استفاده از روش رسوب گذاری حمام شیمیایی CBD نانوسیم های ZnO رشد داده شدن. سپس روش های مختلف برای بهبود کیفیت بلوری نمونه های رشد یافته اعمال شد. و در نهایت، با اعمال الکتروود قطعه فلز-نیمرسانا-فلز ساخته شد و ویژگی های الکتریکی آن بررسی گردید.

۳-۱- آماده کردن زیرلایه

در مراحل مختلف این تحقیق از لام های شیشه ای با ضخامت ۱ تا ۱/۲ میکرومتر به عنوان زیرلایه استفاده شده است. زیرلایه های آمورف شیشه ای را با ابعاد $2/5 \times 1/5 \text{ cm}^2$ با مداد الماس برش داده شده اند. ابتدا سطح زیرلایه های شیشه ای از چربی ها، مواد آلی، فلزات سنگین و اکسیدها تمیز می شوند. این کار در چندین مرحله انجام می گیرد که مراحل کار به شرح زیر است:

- ۱- شستشوی زیرلایه شیشه ای با کف صابون به مدت ۱۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک
- ۲- شستشوی زیرلایه شیشه ای با آب یون زدایی شده (DI) چندین مرتبه
- ۳- شستشوی زیرلایه شیشه ای با اتانول به مدت ۱۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک
- ۴- شستشوی زیرلایه شیشه ای با آب یون زدایی شده (DI) چندین مرتبه
- ۵- قرار دادن زیرلایه شیشه ای در محلول اسید کرومیک به مدت ۳۰ دقیقه
- ۶- شستشوی زیرلایه شیشه ای با آب یون زدایی شده (DI) چندین مرتبه
- ۷- شستشوی زیرلایه شیشه ای با استون

۸- شستشوی زیرلایه شیشه ای با آب یون زدایی شده (DI) چندین مرتبه

۹- خشک کردن نمونه با شار هوا

۱۰- زیرلایه های شیشه ای شسته شده در کوره تحت دمای 50°C به مدت ۱۵ دقیقه قرار می

گیرند تا اطمینان حاصل شود هیچ قطره آبی بر روی سطح زیرلایه باقی نمانده است.

مرحله بعدی دانه دار کردن زیرلایه است که در این تحقیق از دو روش لایه نشانی شیمیایی و فیزیکی

استفاده شده است که در ادامه مراحل تجربی این دو روش لایه نشانی شرح داده می شوند.

۳-۱-۱- لایه نشانی به روش شیمیایی (لایه نشانی غوطه وری^۲)

مرحله هسته سازی بر روی بستتر: از اکسید روی برای ایجاد هسته بر روی زیرلایه های شیشه ای

استفاده می کنیم [۲۳]. در این روش ۰/۰۸۷ gr استات روی دو آبه ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) در ml

۵۰ اتانول خالص حل می شود تا محلول ۸ میلی مولار استات روی تهیه شود. این محلول بر روی

صفحه داغ در دمای 70°C به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی قرار داده می شود. سپس زیرلایه

های شسته شده به روشی که پیشتر شرح آن آمد به مدت ۱ دقیقه در این محلول قرار می گیرند.

زیرلایه را از محلول خارج کرده و به مدت ۱۰ ثانیه با اتانول خالص شستشو داده می شود و در انتها به

مدت ۲ دقیقه شیشه پوشش داده شده در کوره تحت دمای 90°C قرار داده می شود. به این ترتیب

نمونه به صورت یک مرتبه دانه دار می شود. برای مراتب بیشتر دانه دار کردن این مراحل تکرار می

گردد. در نهایت نمونه مورد نظر را در دمای 350°C به مدت ۳۰ دقیقه گرمادهی می کنیم. در این

روش با تغییر مراتب دانه دار کردن زیرلایه، اثر آن بر کیفیت بلوری لایه به دست آمده بررسی می

شود.

^۲ Dip coating

۳-۱-۲- لایه نشانی به روش فیزیکی (لایه نشانی کندوپاش)

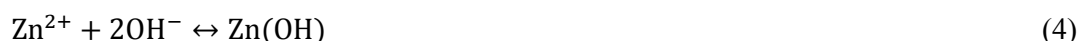
در این تحقیق از لایه نشانی به روش کندوپاش مغناطیسی فرکانس رادیویی برای نشان دادن لایه ای نازک از ZnO بر روی زیرلایه شیشه ای به عنوان لایه دانه استفاده شد. بدین منظور هدف ZnO به ضخامت ۵mm و قطر ۳ in به کار برده شده است. محفظه کندوپاش در خلا ۳۰mTorr نگه داشته شد. فاصله زیرلایه از هدف ۵cm است. کندوپاش در مجاورت گاز آرگون با نرخ شارش ۱۰sccm در فرکانس رادیویی ۱۳/۵۶ MHz انجام گرفت. به این ترتیب لایه نازکی به ضخامت ۱۰۰nm به دست آمد.

۳-۲- رشد نانوسیم های ZnO

برای رشد نانوسیم های ZnO از روش رسوب گذاری حمام شیمیایی (CBD) استفاده شد. در این روش ۰/۲۳۸gr نترات روی شش آبه $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ و ۰/۱۷۵gr هگزامتیلن تترامین (HTMA) $(C_6H_{12}N_4)$ را به صورت جداگانه در ۵۰ml آب یون زدایی شده (DI) با کمک همزن مغناطیسی حل شد. و سپس در یک ظرف دو محلول با یکدیگر روی صفحه داغ در دمای $70^\circ C$ به مدت ۱۵ دقیقه با کمک همزن مغناطیسی مخلوط شده اند. حال زیر لایه های دانه دار شده را در بالن پیرکس ته صاف که در داخل آن همزن مغناطیسی قرار دارد به صورت عمودی قرار می دهیم و برای جلوگیری از بخار شدن محلول در آن را با ورقه پارافین یا ورقه آلومینیوم می پوشانیم. سپس بالن یاد شده را درون ظرف آب که روی صفحه داغ است قرار می دهیم. نمونه ها در دمای $90^\circ C$ و در مدت زمان ۳/۵ h در محلول باقی می مانند تا نانوسیم های ZnO شکل بگیرند. محلولی که در این مرحله به دست می آید سفید رنگ است. در مرحله بعد، نمونه ها از محلول CBD خارج شده و چندین مرتبه با آب DI و اتانول شستشو داده می شوند و در دمای اتاق با باد خشک می شوند.

۳-۲-۱- سازوکار رسوب گذاری حمام شیمیایی

محلول آبی نیترات روی و HTMA واکنش های شیمیایی زیر را به وجود می آورند:



مشاهده شده است که $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ هنگام تشکیل نانو سیم های ZnO ، Zn^{2+} ایجاد می کند. HMTA با نرخ بالایی در آب تجزیه شده و به تدریج HCHO و NH_3 با انرژی کرنشی برابر ایجاد می شوند. عملکرد دقیق HMTA حین رشد نانوسیم های ZnO به روشنی مشخص نیست. این پنج واکنش در تعادل هستند و با تنظیم پارامترهای واکنش، شامل غلظت محلول، دما، و زمان، می توان چگونگی رشد را کنترل کرد. فنگ و همکارانش [۶۶] بر روی نقش HMTA بر روی رشد نانوشاختر ZnO مطالعه کرده اند. نتایج تحقیق شان نشان داده است که غلظت HMTA به طور موثری بر روی رشد ZnO تاثیر می گذارد. آشفولد و همکارانش [۶۷] نرخ تجزیه HMTA در 90°C را برای محلول آزاد Zn گزارش کرده اند که مشابه آنچه است که به صورت تجربی در محلول نیترات روی و HTMA مشاهده می شود. HTMA یک پلیمر با زنجیره بلند و یک عامل اتصال^۳ غیر قطبی است [۶۸]. این مولکول ها به طور ارجح، به رویه های غیر قطبی بلور اکسید روی متصل شده و به همین وسیله دست یابی یون های

^۳ Chelating

Zn^{2+} به اطراف این ساختار را قطع کرده و تنها رویه [۰۰۰۱] قطبی در معرض یون های Zn^{2+} برای دانه بندی و رشد بیشتر باقی می گذارد. بنابراین HTMA به عنوان یک کیلیت لیگاند (یک سری ترکیبات آلی که به فلز متصل می شوند) غیرقطبی، بر روی سطح غیرقطبی نانوبلورهای اکسید روی بر شش صفحه جانبی منشوری بلور ورتزایت عمل کرده و رشد در جهت محور c را موجب می شود. در واقع، HTMA اطراف هسته های اکسید روی قرار گرفته و اجازه رشد به هسته ها را نمی دهد. بدین ترتیب بزرگ شدن شعاعی میله ها، با استفاده از HTMA متوقف می شود.

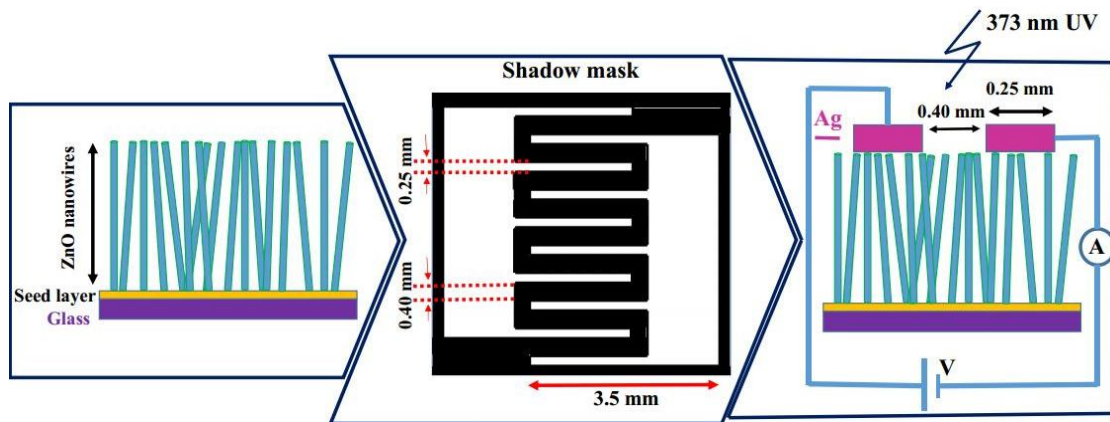
۳-۳- ساخت قطعه

پس از اطمینان از کیفیت بلورینگی، الکتروود گذاری و اندازه گیری جریان-ولتاژ از مهم ترین کارها است. در این تحقیق برای بررسی خواص الکتریکی قطعه ای با پیکربندی فلز-نیمرسانا-فلز^۴ (MSM) ساخته شد. بدین منظور ابتدا ماسکی با استفاده از برش لیزری تهیه شد. شکل ۳-۱ قسمت میانی مشخصات ماسک سایه ای را نشان می دهد. ماسک سایه ای از استیل مات ساخته شده است (نواحی مشکی در قسمت میانی شکل ۳-۱). هر الکتروود شامل ۵ انگشت است که فاصله بین انگشت ها ۴۰۰ میکرومتر (۰/۴۰ mm) است. عرض و طول هر انگشت به ترتیب ۰/۲۵ و ۳/۵ میلیمتر است. ناحیه سفید خالی است و در این ناحیه لایه نشانی نقره بر روی نمونه ها در محفظه از طریق تبخیر پرتو الکترونی^۵ انجام می گیرد. سمت چپ شکل (۳-۱) نانوسیم های رشد یافته بر روی زیرلایه های عاملدار شده به روش رسوب گذاری شیمیایی را نشان می دهد. پس از لایه نشانی ۱۵۰ nm نقره به روش تبخیر پرتو الکترونی از طرق ماسک، قطعه فلز-نیمرسانا-فلز به دست می آید که در سمت راست شکل (۳-۱) نمایش داده شده است. سیم های مسی را به وسیله چسب نقره به الکتروودها متصل کرده

^۴ Metal-semiconductor-metal

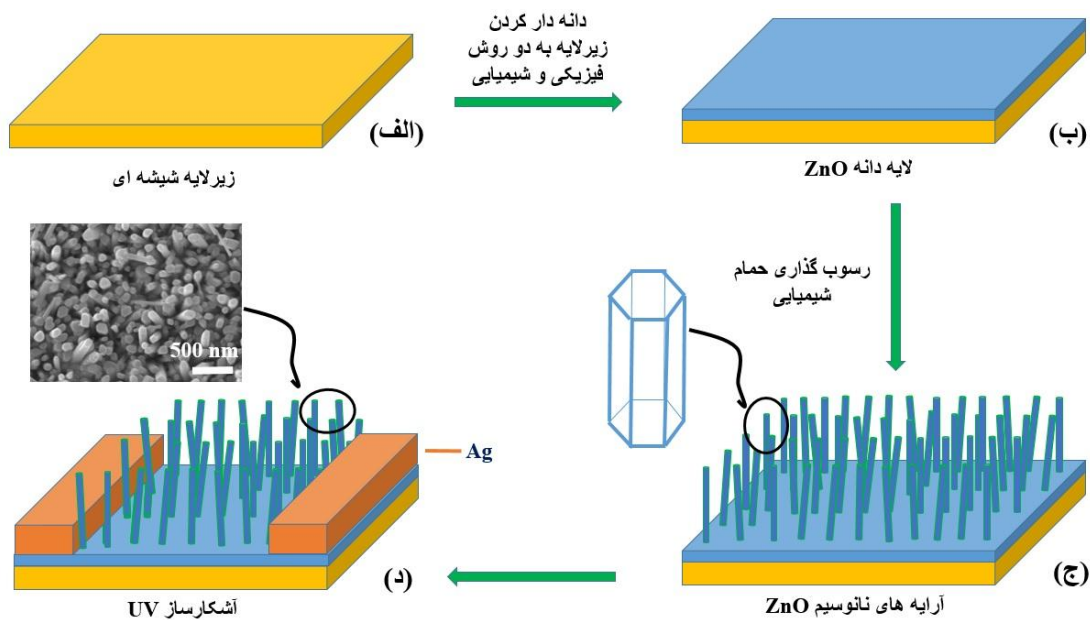
^۵ electron beam evaporation

و به این ترتیب به قطعه ساخته شده ولتاژ اعمال می شود و اندازه گیری های الکتریکی تحت شرایط تاریکی و نورتایی با استفاده از دیود LED فرابنفش در طول موج ۳۷۳ nm انجام می پذیرد. در نهایت، با استفاده از نمودار جریان-ولتاژ، سرعت پاسخ و بازده کوانتومی، وبا استفاده از تغییرات جریان با زمان سرعت پاسخ قطعه محاسبه می شود که در بخش نتایج و بحث (فصل چهارم) آورده شده است.



شکل ۳-۱: طرحواره ای از ساختار "آشکارساز فوتونی فرابنفش" ساخته شده در این تحقیق. شکل سمت چپ به صورت شماتیک رشد نانو سیم های ZnO را بر روی زیرلایه شیشه نشان می دهد. شکل میانی ماسک سایه ای را نشان می دهد که بر روی نمونه قرار می گیرد تا الکتروده هایی به شکل انگشتان در هم فرو رفته ایجاد شوند. شکل سمت چپ منظره از کنار نمونه ZnO تحت تابش نور فرابنفش را نشان می دهد.

طرحواره مراحل مختلف کار شامل آماده سازی زیرلایه، رشد نانوسیم های ZnO و ساخت قطعه نیمرسانا-فلز-نیمرسانا بر پایه نانوسیم های ZnO در شکل ۳-۲ نمایش داده شده است.



شکل ۳-۲: طرحواره ای از مراحل مختلف آماده سازی نمونه در این تحقیق. (الف) شستشوی زیرلایه شیشه ای، (ب) دانه دار کردن زیرلایه به دو روش شیمیایی لایه نشانی غوطه وری و روش فیزیکی کندوپاش مغناطیسی رادیویی، (ج) رشد نانوسیم های ZnO به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی و (د) ساخت آشکارساز فرابنفش (UV).

۳-۴- بهینه کردن

در این تحقیق آثار تغییر پارامترهایی چون باز پخت در دماهای مختلف و در اتمسفرهای گوناگون به همراه نوع آماده سازی زیرلایه بر خواص ساختاری و اپتیکی نانوسیم های ZnO و خواص الکتریکی قطعه فلز-نیمرسانا-فلز ساخته شده بررسی شدند.

۳-۴-۱- بازپخت

عملیات بازپخت نقش مهمی در بهبود کیفیت نمونه ها دارد. از این رو، برای افزایش کیفیت نمونه ها عملیات پخت با در نظر گرفتن دو متغیر دما و اتمسفر بر روی نمونه ها انجام گرفت.

۳-۴-۱-۱- باز پخت در دماهای مختلف

تغییرات دما نقش مهمی در کیفیت بلوری نانوسیم های ZnO بازی می کند. دماهای ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ °C برای این بررسی انتخاب شده اند. همه نمونه ها ۱ ساعت در کوره تحت حرارت مورد نظر قرار داده شده اند. نرخ حرارت دهی برای همه نمونه ها ۲۰ °C/min در نظر گرفته شده است. در نهایت، نمونه ها پس از حرارت دهی به صورت آزاد سرد شده اند.

۳-۴-۱-۲- باز پخت در اتمسفر های مختلف

اتمسفرهای هوا، اکسیژن خالص و آرگون خالص برای این تحقیق انتخاب شده اند. نمونه ها در کوره به مدت ۱ ساعت تحت حرارت ۳۵۰ °C، ۴۰۰ °C و ۴۵۰ °C قرار گرفته اند. نرخ حرارت دهی همانند بررسی اثر دمای بازپخت ۲۰ °C/min و نرخ شار اکسیژن خالص و آرگون خالص برای همه نمونه ها ۱۰ sccm ثابت نگه داشته شده است.

۳-۴-۲- آلیش دوگانه (Ag,N) نانوسیم های ZnO

آلیش دوگانه یک روش جدید است که توسط دوآن و همکارانش [۵۳] گزارش گردیده است و می توان به وسیله آن نقره را وارد رهیافت رسوب گذاری حمام شیمیایی (CBD) کرد. وجود عنصر نقره می تواند در جداسازی بارها از یکدیگر مشارکت کرده و مانع بازترکیب زوج الکترون-حفره می شود، که به نوبه خود سبب افزایش کارایی قطعه در فرآیند الکتروشیمیایی می گردد [۵۴].

یک رهیافت دو مرحله ای برای ساخت ZnO:(Ag,N) به کار رفته است. در این تحقیق زیرلایه به روش شیمیایی لایه نشانی غوطه وری آماده شده است (بخش ۳-۱-۱). زیرلایه های دانه دار شده در محلول های ۱۶ mM نیترات روی، ۱۶ mM هگزامتیلن تترامین، ۰/۱ mM استات آمونیوم (CH₃-COONH₄) و ۱ mM نیترات نقره (AgNO₃) در یک بالن شیشه ای پیرکس غوطه ور می شوند و در ظرف پیرکس پوشانده می شود و در داخل ظرف آب بر روی صفحه داغ قرار می گیرد. همزن

مغناطیسی در پیرکس قرار داده شده است. زیرلایه ها به مدت ۳/۵ ساعت در محلول در دمای 90°C بر روی صفحه داغ در حالیکه آهنربا با سرعت 800 rpm می چرخد قرار دارد تا نانوسیم ها رشد پیدا کنند. نمونه ها با آب DI و اتانول چندین مرتبه شستشو داده شده و با باد خشک می شوند. آنگاه آرایه های نانوسیم $\text{ZnO}:(\text{Ag},\text{N})$ به مدت ۱ ساعت در دمای 350°C بازپخت داده می شوند. نرخ حرارت دهی در داخل کوره $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ برای هر دو نمونه است و نمونه ها به صورت آزاد سرد می شوند.

فصل چهارم

بحث و بررسی نانوسیم های ZnO

سنتز، مشخصه یابی

و

مطالعه آشکارساز فلز-نیمرسانا-فلز بر

پایه ZnO

مقدمه

ر شد یکنواخت نانو سیم های ZnO به هسته هایی از آن ماده بر روی زیرلایه نیاز دارد. دانه دار کردن زیرلایه به معنای تهیه کردن جایگاه هایی برای تولید هسته های همگن بلورهای ZnO به منظور کاهش ناچوری شبکه ای بین زیرلایه و لایه نانوسیم ها است. دانه دار کردن به روش های گوناگونی انجام می شود که از آن جمله می توان به لایه نشانی غوطه وری با استفاده از محلول کلوئیدی از نانوذرات ZnO و رسوب گذاری لایه نازکی از ZnO، از طریق کندوپاش مغناطیسی اشاره کرد. که در ادامه، نمونه های تهیه شده به این دو روش را توضیح می دهیم.

۴-۱- اثر دانه دار کردن زیرلایه

در این تحقیق، رهیافت CBD به سبب دمای پایین رشد و پتانسیل تولید در مقیاس زیاد برای رشد نانوسیم های ZnO انتخاب شد. پس از شستشوی زیر لایه های شیشه ای که به تفصیل در بخش (۳-۱) توضیح داده شد، به دو روش شیمیایی و فیزیکی زیر لایه ها دانه دار شدند. هدف این تحقیق بررسی نقش زیرلایه بر رشد نانوسیم های ZnO به روش کم هزینه رسوب گذاری حمام شیمیایی است.

۴-۱-۱- آماده کردن زیرلایه به روش شیمیایی

زیرلایه های شیشه ای شسته شده به روش لایه نشانی غوطه وری در محلول استات روی مطابق با بخش ۳-۱-۱ آماده شدند. برای دستیابی به ضخامت مناسب، فرآیند دانه دار کردن زیرلایه به روش لایه نشانی غوطه وری ۵ تا ۱۰ بار تکرار شد. بر اساس تعداد تکرار فرآیند نمونه ها را به صورت "5-

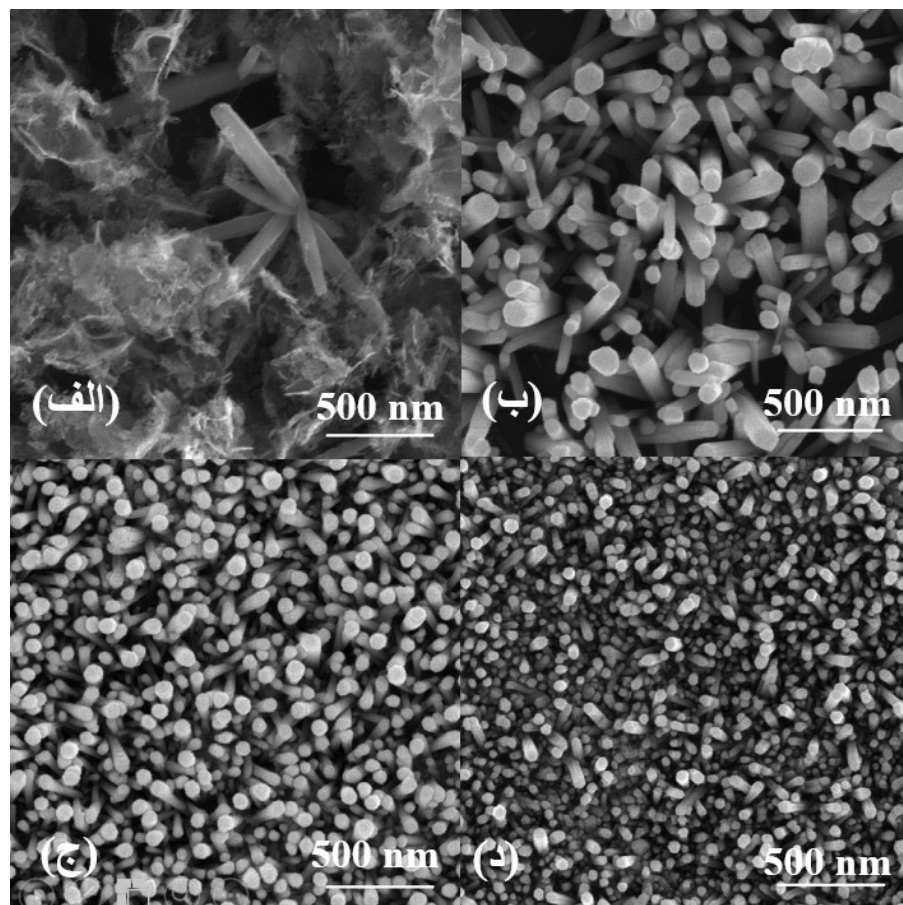
time"، "7-time" و "10-time" نام گذاری شده اند (جدول ۴-۱). سپس زیر لایه های پوشش داده شده در دمای اتاق خشک می شوند و در اتمسفر هوا در دمای 350°C به مدت ۳۰ دقیقه در کوره پخت داده می شوند.

جدول ۴-۱: نام گذاری نمونه ها بر اساس مراتب دانه دار کردن زیرلایه.

| 10-time | 7-time | 5-time | 0-time | نام نمونه |
|---------|--------|--------|--------|---|
| ۱۰ | ۷ | ۵ | ۰ | مرتب دانه دار کردن به روش لایه نشانی غوطه وری |

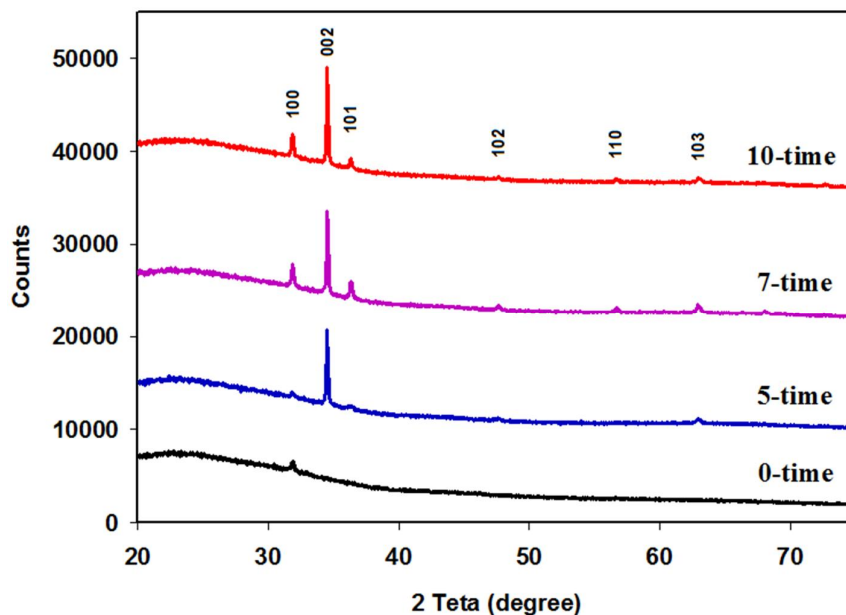
۴-۱-۱-۱-۱-۱-۴- مشخصات ساختاری زیرلایه های آماده شده به روش شیمیایی

شکل ۴-۱ تصاویر سطحی FESEM از نانوسیم های ZnO بر روی زیرلایه شیشه ای که به روش لایه نشانی غوطه وری دانه دار شده اند را نشان می دهد. همان طور که از شکل ۴-۱-الف مشهود است بر روی زیرلایه ای که جایگاه های ZnO بر روی آن شکل نداده ایم نانوسیم های ZnO رشد نکرده اند. با افزایش مراتب دانه دار کردن زیرلایه به روش لایه نشانی غوطه وری، چگالی و فشردگی نانوسیم ها افزایش یافته است. از تصاویر سطحی FESEM شکل ۴-۱، نانوسیم های ZnO به صورت منشورهای شش وجهی با قطر میانگین $78/8$ ، $49/16$ و $71/62$ nm به ترتیب برای نمونه های 5-time، 7-time و 10-time می باشند. علاوه بر این در تصاویر شکل ۴-۱ می توان مشاهده کرد با افزایش مراتب دانه دار کردن زیرلایه، نانوسیم های ZnO به صورت عمودی تر بر روی زیرلایه شیشه ای رشد کرده اند.



شکل ۴-۱: تصاویر سطح FESEM از نانوسیم های ZnO رشد یافته بر روی (الف) زیر لایه بدون دانه (0-time)، و زیرلایه های دانه دار شده (ب) ۵ مرتبه (5-time)، (ج) ۷ مرتبه (7-time) و (د) ۱۰ مرتبه (10-time) به روش لایه نشانی غوطه وری.

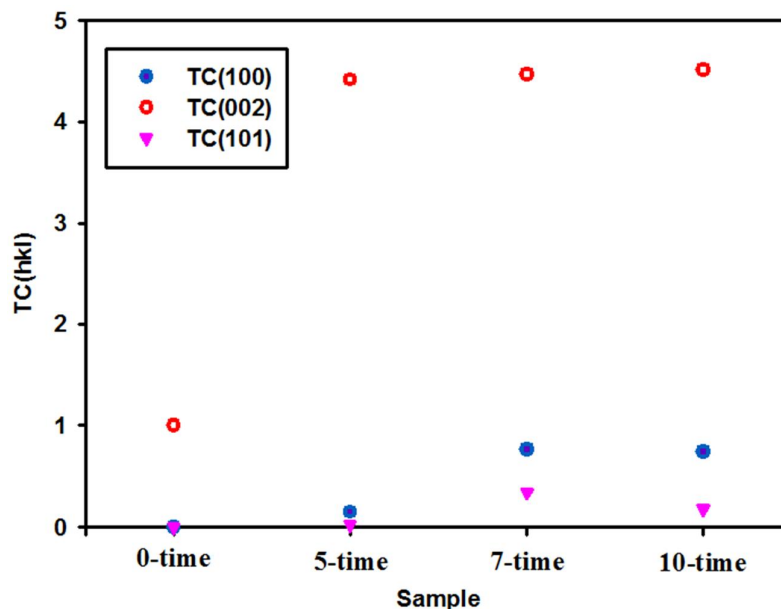
شکل ۴-۲ نقش پراش XRD نانوسیم های ZnO رشد یافته بر روی زیرلایه دانه دار شده به روش لایه نشانی غوطه وری را نشان می دهد. سه قله اصلی (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) مشاهده شده در طیف دلالت بر ساختار بلوری ورتزایت نمونه ها دارند. قله (۰۰۲) در زاویه $2\theta = 34^\circ$ که بیشترین شدت را طیف نمونه ها دارد، در امتداد جهت ارجح-c بلورهای ورتزایت است [۶۹]. نمونه ای که زیرلایه آن دانه دار نشده است (0-time) تنها قله کوچک (۱۰۰) را دارد که بیانگر عدم شکل گیری نانوسیم ها بر روی زیرلایه بدون دانه است.



شکل ۴-۲: نقش های XRD نانوسیم های ZnO بر روی زیرلایه شیشه ای بدون دانه و زیرلایه هایی که در مراتب مختلف به روش غوطه وری دانه دار شده اند.

اندازه بلورک به دست آمده از معادله (۲-۲) و با در نظر گرفتن صفحه (۰۰۲) نمونه های 0-time، 5-time، 7-time و 10-time به ترتیب برابر با ۲۷/۶۹، ۷۴/۷۲، ۷۳/۸۷ و ۷۳/۸۰ نانومتر است.

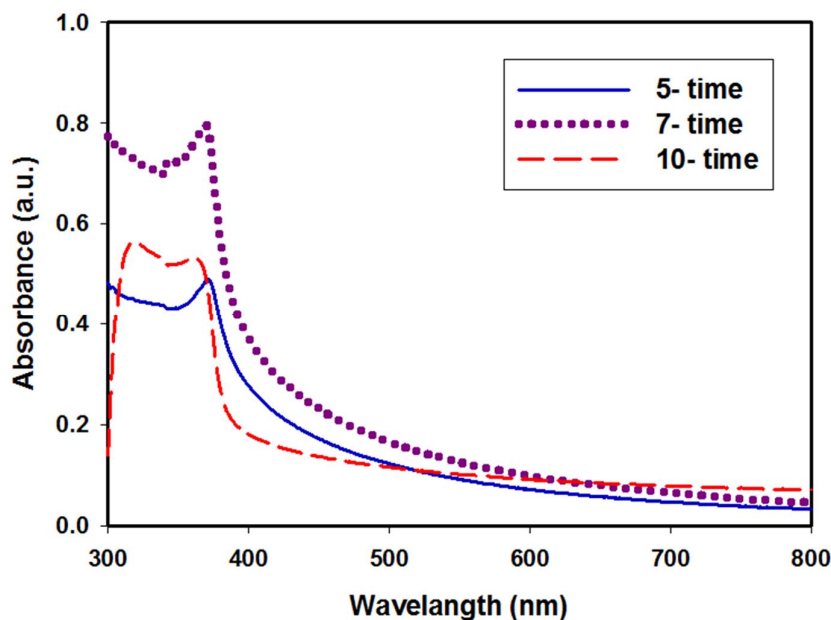
در اینجا، ضریب بافت سه قله پراش (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) برای نمونه های مورد بحث محاسبه شده است (شکل ۴-۳). بر پایه محاسبات انجام شده با استفاده از معادله (۲-۳)، بیشینه مقدار TC برابر ۴/۵۱ است. برای همه نمونه ها مقدار ضریب بافت در جهت صفحه (۰۰۲) از دیگر صفحات بیشتر است که این نتیجه در تطابق با داده های طیف های پراش نمونه ها می باشد و دلیلی دیگر بر این است که صفحه (۰۰۲) جهت ارجح نمونه ها می باشد.



شکل ۴-۳: ضریب بافت TC (hkl) نانوسیم های ZnO رشد یافته بر روی زیرلایه بدون دانه و زیرلایه هایی که در مراتب مختلف به روش لایه نشانی غوطه وری دانه دار شده اند.

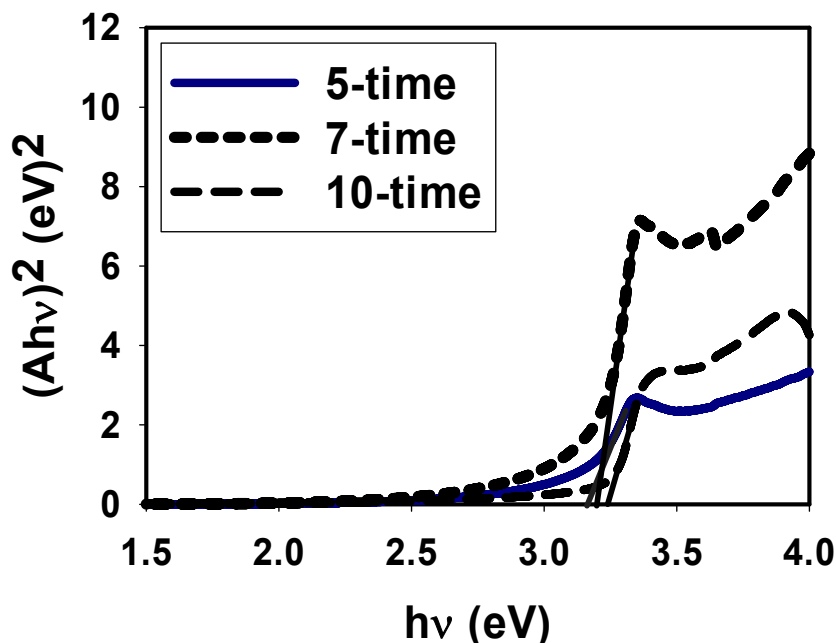
۴-۱-۱-۲- ویژگی های اپتیکی

طیف سنج UV-Vis برای اندازه گیری انرژی گاف نواری اپتیکی نانوسیم های ZnO به کار رفته است. در این تحقیق، بازه طول موجی nm ۸۰۰-۳۰۰ در نظر گرفته شده است. شکل ۴-۴ طیف UV-Vis نانوسیم های ZnO با لایه های دانه دار مختلف را نشان می دهد. در طیف نمونه هایی که زیرلایه آنها ۵ و ۷ مرتبه دانه دار شده اند یک قله اصلی در حدود nm ۳۷۰ مشاهده می شود. نمونه ای که زیرلایه آن ۱۰ مرتبه دانه دار شده دارای یک قله اصلی در nm ۳۶۱ است. همه نمونه ها جذب قوی در ناحیه فرابنفش و شفافیت بالا در ناحیه مرئی دارند.



شکل ۴-۴: طیف جذب UV-Vis نانوسیم های رشد یافته بر روی زیرلایه های مختلف دانه دار شده به روش لایه نشانی غوطه وری.

شکل ۴-۵ تغییرات $(Ahv)^2$ بر حسب انرژی فوتون را برای نمونه های 5-time، 7-time و 10-time نشان می دهد. از تغییرات $(Ahv)^2$ با برون یابی بخش خطی منحنی به قسمت افقی می توان انرژی گاف نواری و معادله (۲-۴) را محاسبه کرد. با این روش گاف نواری نمونه های 5-time، 7-time و 10-time به ترتیب ۳/۱۷، ۳/۲۰ و ۳/۲۳ eV به دست می آید. گاف نواری نمونه ها با افزایش مراتب دانه دار کردن زیرلایه افزایش یافته است. مطالعه طیف جذب نمونه ها نشان می دهد که آرایه های نانوسیم ZnO در ناحیه مرئی شفاف هستند و جذبی ندارند. شدت جذب نمونه 7-time از دیگر نمونه ها بیشتر است و این امر نشان می دهد در این نمونه نقایص ساختاری کمتر است.



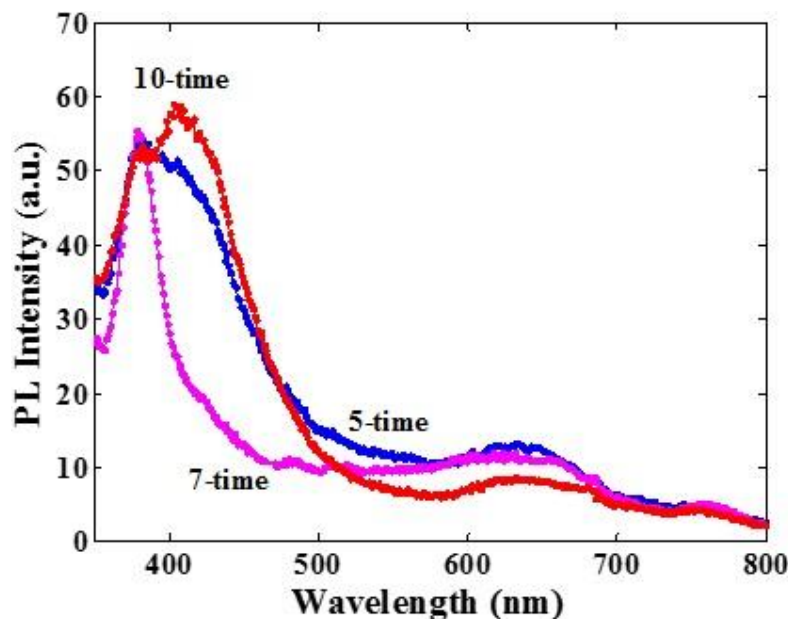
شکل ۴-۵: رسم $(Ahv)^2$ بر حسب انرژی فوتون (hv) نانوسیم های ZnO بر روی زیرلایه های مختلف دانه دار شده به روش لایه نشانی غوطه وری.

افزایش گاف نواری با افزایش مراتب دانه دار کردن زیرلایه را می توان ناشی از کاهش اندازه بلورک نانوسیم ها با مراتب دانه دار کردن توجیه کرد. داده های اندازه بلورک و گاف نواری نانوسیم ها برای نمونه هایی که به روش لایه نشانی غوطه وری در مراتب مختلف دانه دار شده اند در جدول ۴-۲ آورده شده است. اندازه بلورک از معادله دبای-شرر (۲-۲) با در نظر گرفتن پهنای قله (۰.۰۲) از نتایج XRD محاسبه شده است.

جدول ۴-۲: اندازه بلورک و گاف نواری نانوسیم های ZnO با زیرلایه هایی که تعداد مراتب دانه دار شدن زیرلایه ها متنوع است.

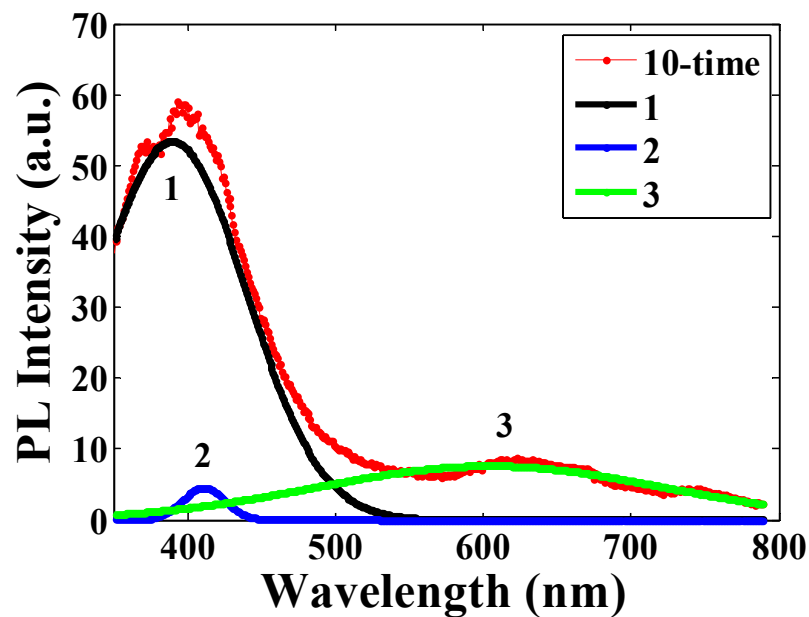
| 10-time | 7-time | 5-time | نام نمونه |
|---------|--------|--------|-----------------------------------|
| ۷۳/۸۰ | ۷۳/۸۷ | ۷۴/۷۲ | اندازه بلورک نانوسیم های ZnO (nm) |
| ۳/۲۳ | ۳/۲۰ | ۳/۱۷ | گاف نواری نانوسیم های ZnO (nm) |

طیف PL نمونه های زیرلایه های مختلف دانه دار شده به روش لایه نشانی غوطه وری در شکل ۴-۶ نشان داده شده است. برای اندازه گیری طیف PL از چشمه برانگیختگی لامپ زنون با طول موج برانگیختگی ۳۲۰ nm استفاده شده است. طیف PL نمونه 5-time یک قله تیز در ۳۹۴/۸ نانومتر دارد و یک قله مربوط به گسیل سبز در ۵۷۵/۹ nm ($2/15$ eV) دارد. در طیف PL نمونه 7-time نیز یک قله به طور قابل ملاحظه ای تیز در ۳۸۰/۴ نانومتر ($3/25$ eV) مشاهده می شود. نمونه 10-time دارای سه قله در ۳۹۰، ۴۱۱ و ۶۶۴ nm است. قله اول مربوط به گسیل UV است و قله دوم مربوط به Zn های بینابینی (Zn_i) و قله سوم نیز مربوط به سبز (مربوط به تهی جاهای اکسیژن) است. پیچیدگی دو قله اول و دوم به صورت یک شانه کوچک در قله اصلی ظاهر شده است و به تفصیل در ادامه به آن خواهیم پرداخت. بر طبق طیف PL در شکل ۴-۶، در نمونه های 5-time و 10-time قله مربوط به Zn های بینابینی مشاهده می شود، در حالیکه در طیف نمونه 7-time قله UV بسیار تیز و قوی است. بنابراین می توان نتیجه گرفت که نمونه 7-time از کیفیت بلوری بهتری برخوردار است.



شکل ۴-۶: طیف PL در دمای اتاق نانوسیم های ZnO رشد یافته بر روی لایه های دانه دار شده با روش شیمیایی لایه نشانی غوطه وری.

در طیف PL نمونه 10-time یک شانه دیده می شود. برای بررسی کامل تر، مکان دقیق قله های طیف PL آرایه های نانوسیم ZnO رشد یافته بر روی زیرلایه ای که ده مرتبه دانه دار شده است با استفاده از برازش گوسی به دست می آوریم (به شکل ۷-۴ نگاه کنید). طیف PL نمونه 10-time سه قله مجزا دارد. قله اول که قله اصلی نیز می باشد در ۳۹۰ nm قرار گرفته و قله دوم در ۴۱۱ nm و سومین قله در ۶۶۴ nm واقع شده اند. قله ۳۹۰ nm مربوط به گسیل لبه نواری-نزدیک نانو سیم های ZnO می باشد. قله ۴۱۱ nm مربوط به Zn های بینابینی در ZnO است و مجموع دو قله، شانه کوچکی در قله اصلی طیف PL نمونه 10-time ایجاد می کند.



شکل ۷-۴: طیف PL نانوسیم های نمونه 10-time و سه مولفه به دست آمده از برازش گوسی آن.

نتایج XRD و جذب بالای نمونه 7-time در طیف UV-Vis و همچنین قله UV تیز و قوی این نمونه در طیف PL، همگی نشان می دهند که در بین نمونه هایی که زیرلایه آنها به روش شیمیایی لایه نشانی غوطه وری دانه دار شده اند، نمونه 7-time از کیفیت بلوری بهتری برخوردار است. از این رو، در

ادامه نمونه 7-time با نمونه ای که زیرلایه آن به روش فیزیکی کندوپاش مغناطیسی آماده شده است مقایسه می کنیم.

۴-۱-۲- آماده کردن زیرلایه به روش فیزیکی

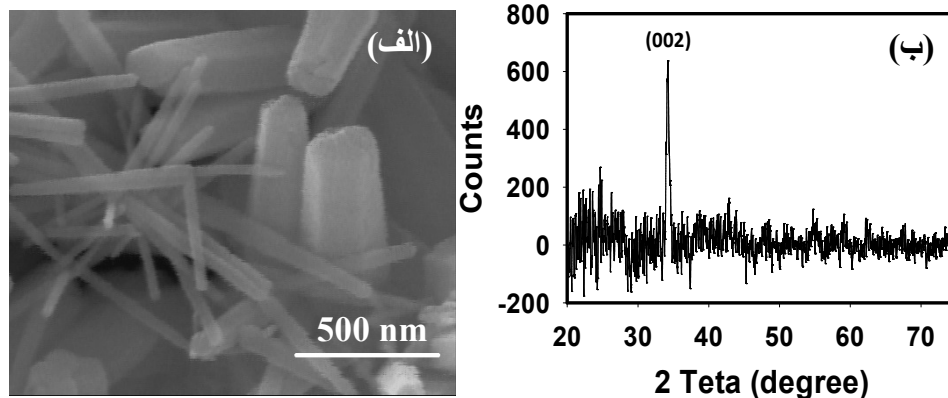
مقدمه

در روش دوم آماده سازی زیرلایه از دستگاه کندوپاش مغناطیسی برای رسوب گذاری ZnO بر روی زیرلایه استفاده شده است. کندوپاش تحت توان فرودی ۱۰۰ W به مدت ۴۰ دقیقه در مجاورت گاز آرگون و در فشار ۳۰ mTorr انجام شده است. سپس با استفاده از رهیافت کم هزینه CBD نانوسیم های ZnO رشد یافتند و بعد از شستشو نمونه ها و خشک کردن آنها همانند آنچه در قسمت آماده کردن زیرلایه به روش شیمیایی آمد در کوره به مدت ۱ ساعت در دمای 400°C قرار گرفته است. نرخ گرمادهی $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ثابت نگه داشته شده است و نمونه پس از اتمام ۱ ساعت تا رسیدن به دمای اتاق در کوره قرار دارد و به صورت آزادانه سرد می شود. به منظور سهولت در بیان نتایج تحقیق، این نمونه را "sputtering" می نامیم. در ادامه ویژگی های ساختاری و اپتیکی نمونه به دست آمده بررسی می شود و با نمونه 7-time مقایسه می شود.

۴-۱-۲-۱- مورفولوژی لایه دانه ZnO تهیه شده به روش فیزیکی

در تصاویر FESEM و در طیف پراش XRD زیرلایه هایی که به روش لایه نشانی غوطه وری آماده شده بودند هیچ اثری از نانوسیم ZnO دیده نشد و دلیل آن به ضخامت بسیار کم لایه ای که جایگاه های هسته های ZnO در این روش ایجاد کرده اند بر می گردد. شکل ۴-۸ اطلاعاتی درباره نتایج مشخصه یابی های FESEM و XRD زیرلایه دانه دار شده به روش کندوپاش می دهد. در تصویر FESEM (شکل ۴-۸-الف) نانوسیم هایی را مشاهده می کنیم که در جهات مختلف و با قطر های گوناگون بر روی زیرلایه شکل گرفته اند. لایه فیلم نازک نانوسیم های ZnO که بر روی زیرلایه شیشه

شکل گرفته اند جایگاه های هسته ای بهتری برای رشد هر چه بیشتر نانو سیم های ZnO در حین رهیافت CBD ایجاد می کنند. مطابق با نتایج XRD در شکل ۴-۸-ب، قله کوچک (۰۰۲) در نمونه ای که زیرلایه آن به روش کندوپاش دانه دار شده پیش از رهیافت CBD قابل رویت است. شدت این قله بسیار کوچک تر از شدتش در طیف پراش نمونه بعد از CBD است. طبق معادله دبای-شرر رابطه (۲-۲) اندازه بلورک نانوسیم ها برابر با $17/3$ nm است.

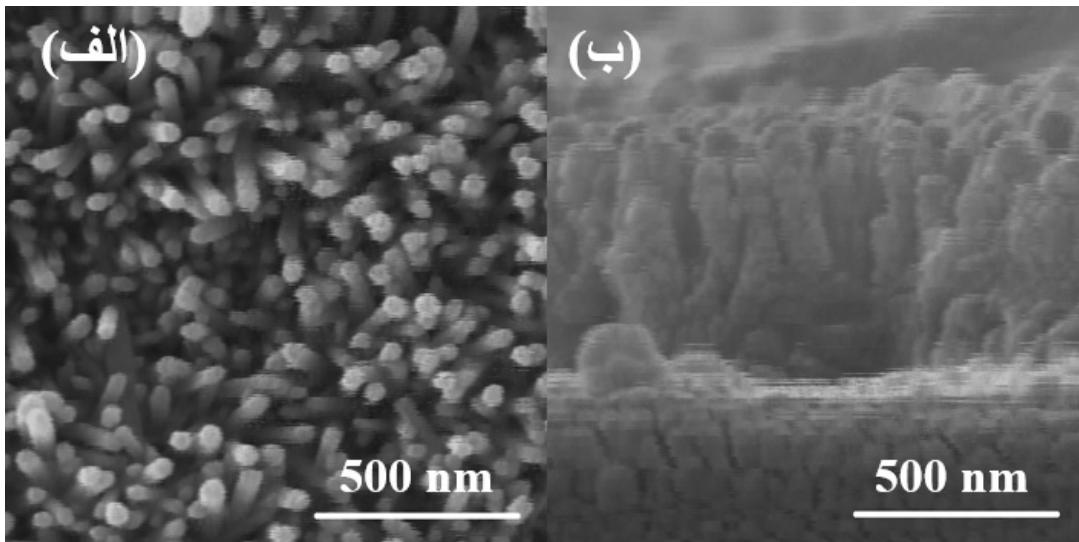


شکل ۴-۸: نتایج مشخصه یابی های (الف) FESEM و (ب) XRD زیرلایه ای که با روش کندوپاش مغناطیسی دانه دار شده است.

۴-۲-۱-۲- ویژگی های ساختاری نانوسیم های ZnO

بر روی زیرلایه های دانه دار شده به روش کندوپاش مغناطیسی به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی CBD نانو سیم های ZnO رشد داده شدند. شکل های ۴-۹-الف و ۴-۹-ب تصاویر سطح و سطح مقطع FESEM آرایه های نانو سیم ZnO بر روی زیرلایه دانه دار شده به روش کندوپاش مغناطیسی فرکانس رادیویی را نشان می دهد. از شکل ۴-۹-ب به وضوح می توان ترتیب عمودی نانو سیم های ZnO را مشاهده کرد. میانگین طول و قطر نانوسیم ها به ترتیب 580 nm و $61/19$ nm است. تراکم نانوسیم های ZnO بسیار بالا است و به خوبی کل سطح را پوشش داده اند. دانه های ZnO نقش جایگاه های هسته ای را در رشد نانوسیم ها ایفا می کنند و ناجوری شبکه ای بین لایه دانه و نانوسیم

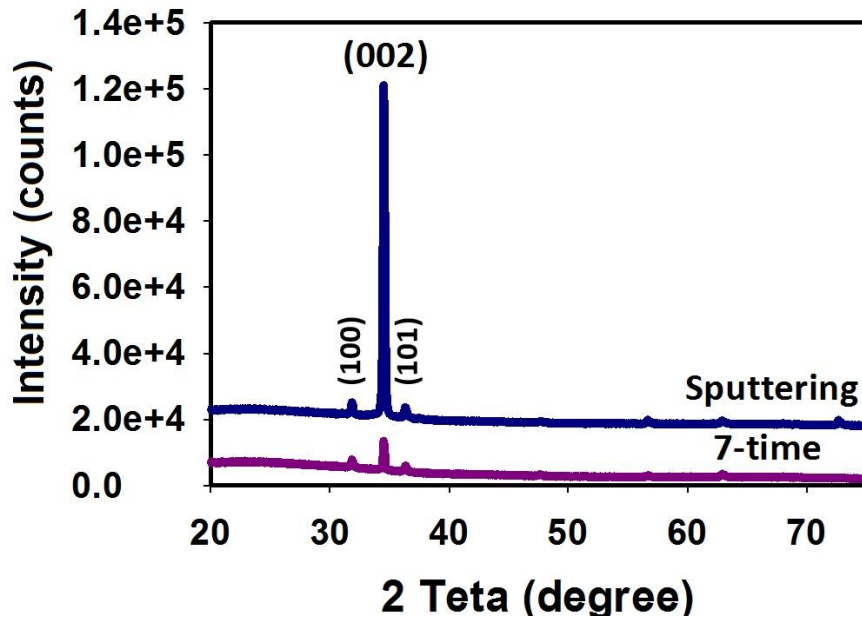
ها را به شدت کاهش داده اند و در نتیجه آرایه های نانوسیم ZnO به صورت عمودی و با کیفیت بالا رشد کرده اند.



شکل ۴-۹: تصاویر FESEM (الف) از سطح و (ب) از سطح مقطع آرایه های نانوسیم ZnO رشد یافته بر روی زیرلایه آماده شده به روش کندوپاش مغناطیسی.

شکل ۴-۱۰ نقش پراش XRD نانوسیم های ZnO بر روی زیرلایه دانه دار شده به روش کندوپاش مغناطیسی را نشان می دهد. همه قله های پراش نشان دهنده شکل گیری ZnO با ساختار شش گوش ورتزایت هستند. عدم وجود هیچ قله اضافه ای در نقش پراش شکل ۴-۱۰ ثابت می کند که هیچ ناخالصی در نمونه وجود ندارد. قله (۰۰۲) در $2\theta = 34^\circ$ از شدت بسیار بالاتری نسبت به نمونه 7-time برخوردار است. در مورد نمونه sputtering نیز جهت ارجح محور c قرار دارد در امتداد صفحه (۰۰۲) قرار دارد. بنابراین نتیجه می گیریم که کیفیت بلوری نانوسیم های ZnO رشد یافته بر روی زیرلایه دانه دار شده به روش کندوپاش مغناطیسی به طور قابل ملاحظه ای برتر از نانوسیم های ZnO رشد یافته بر روی زیرلایه آماده شده به روش لایه نشانی غوطه وری است. اندازه بلورک نمونه ای که

زیرلایه آن به روش فیزیکی کندوپاش مغناطیسی دانه دار شده، حدود ۱۴۶ nm است و در مقایسه با اندازه بلورک نمونه 7-time (۷۳/۸۷ nm) اندازه بلورک کاهش یافته است.

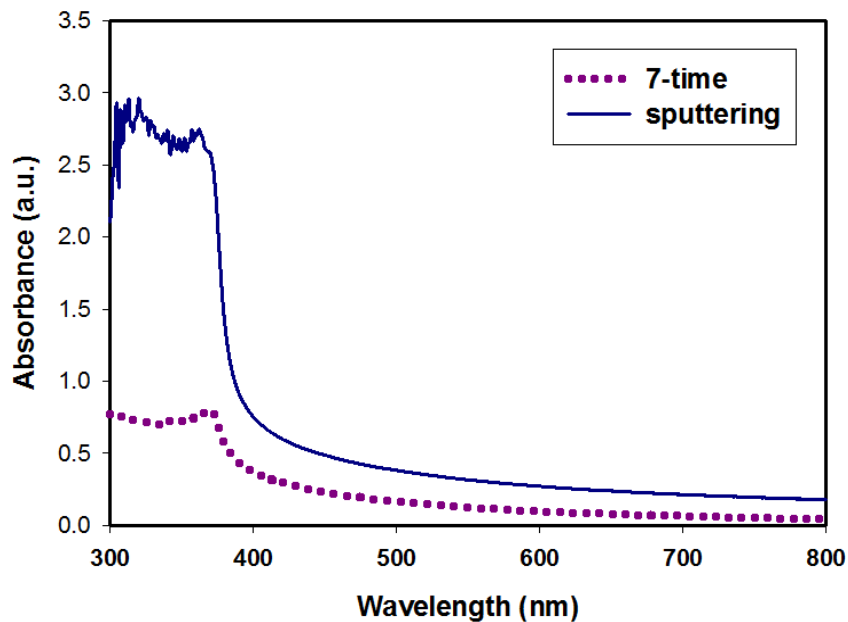


شکل ۴-۱۰: نقش پراش XRD نانوسیم های ZnO رشد یافته بر روی زیرلایه های دانه دار شده به دو روش لایه نشانی غوطه وری و کندوپاش مغناطیسی.

۴-۱-۲-۳- ویژگی های اپتیکی

از طیف سنج مرئی-فرابنفش برای بررسی خصوصیات اپتیکی نانوسیم های ZnO استفاده شده است. طیف جذب UV-Vis نانوسیم های ZnO بر روی زیرلایه های تهیه شده به دو روش شیمیایی و فیزیکی در شکل ۴-۱۱ نشان داده شده است. به وضوح می توان دید جذب در طول موج های بیش از ۴۰۰ nm بسیار کم است. لبه جذب در این نمونه ها در ۳۶۲ nm قرار دارد. در مقایسه با طیف جذب کپه ای ZnO (۳۷۵ nm)، یک جابه جایی آبی در حدود ۱۳ nm دیده می شود. لی [۷۰] و بی [۴۵] و همکارانشان نتایج مشابه این تحقیق را گزارش کرده اند. جذب نمونه sputtering بسیار بیشتر از نمونه

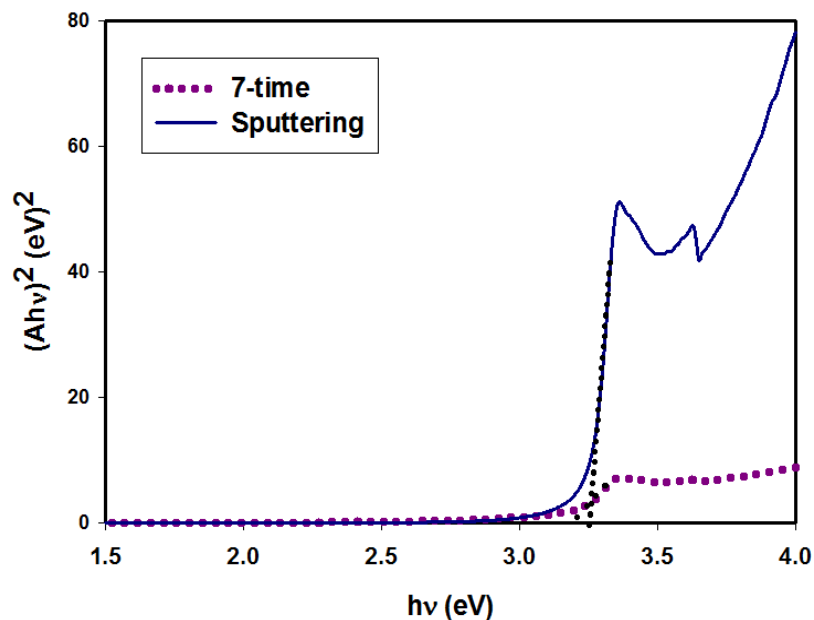
7-time است که خود یکی دیگر از دلایل برتری روش کندوپاش مغناطیسی نسبت به لایه نشانی غوطه وری در آماده سازی (دانه دار کردن) زیرلایه است.



شکل ۴-۱۱: طیف جذب UV-Vis نانوسیم های ZnO رشد یافته بر روی زیرلایه های دانه دار شده به دو روش لایه نشانی غوطه وری و کندوپاش مغناطیسی.

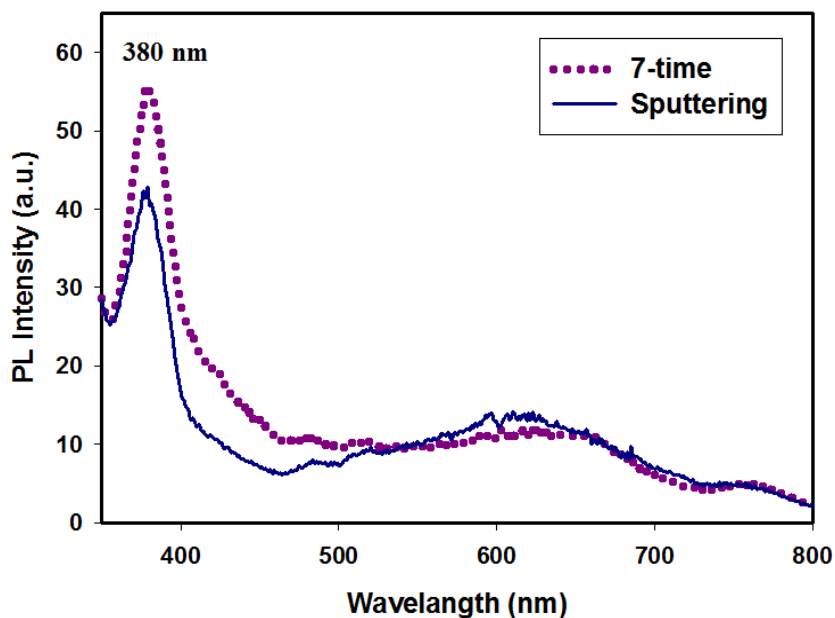
شکل ۴-۱۲ نمودار $(Ah\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون برای نانوسیم های ZnO رشد یافته بر روی زیرلایه های هفت مرتبه دانه دار شده به روش لایه نشانی غوطه وری (7-time) و دانه دار شده به روش کندوپاش مغناطیسی (sputtering) را نشان می دهد.

با استفاده از شکل ۴-۱۲ و معادله (۲-۵) گاف نواری $3/25$ eV برای نمونه sputtering به دست می آید. افزایش گاف نواری از $3/20$ به $3/25$ eV در اثر تغییر شرایط دانه دار کردن زیرلایه به وجود آمده است. در گزارش های دیگر، بنراماچه و صبری [۷۱، ۷۲] و همکارانشان نیز با استفاده از معادله (۲-۵) گاف نواری را با استفاده از طیف جذب UV-Vis محاسبه کرده اند.



شکل ۴-۱۲: نمودار $(Ahv)^2$ برحسب انرژی فوتون ($h\nu$) نانوسیم های ZnO رشد یافته بر روی زیرلایه های دانه دار شده به دو روش لایه نشانی غوطه وری و کندوپاش مغناطیسی.

کیفیت نانوسیم های ZnO رشد یافته بر روی زیرلایه های دانه دار شده به دو روش متفاوت شیمیایی و فیزیکی با استفاده از فوتولومینسانس در دمای اتاق نیز بررسی شدند. طیف گسیل PL نمونه های 7-time و sputtering اندازه گیری شده با چشمه برانگیختگی لامپ زنون در طول موج 320 nm در شکل ۴-۱۳ نمایش داده شده است. با توجه به آنچه در شکل ۴-۱۳ دیده می شود، شدت بالای نمونه sputtering مطابق با طیف جذبش می باشد. قله UV در 380 nm دیده شده در طیف مربوط به گسیل لبه-نوار-نزدیک ناشی از بازترکیب اکسیتون های آزاد می باشد. در کل، قله UV تیز در مقایسه با گسیل ضعیف در محدوده مرئی دلالت بر کیفیت بالای نمونه sputtering به دست آمده دارد. این نتیجه کاملاً در توافق با نتایج طیف پراش XRD است.

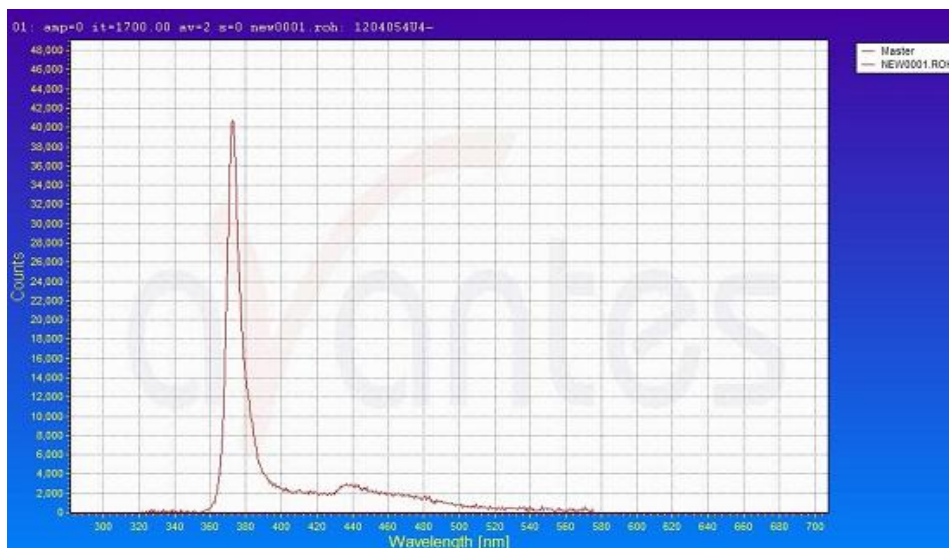


شکل ۴-۱۳: طیف PL نانوسیم های ZnO رشد یافته بر روی زیرلایه های دانه دار شده به دو روش لایه نشانی غوطه وری و کندوپاش مغناطیسی.

۴-۱-۳- ویژگی های الکتریکی آشکارساز فرابنفش ساخته شده با زیرلایه های متفاوت

مقدمه

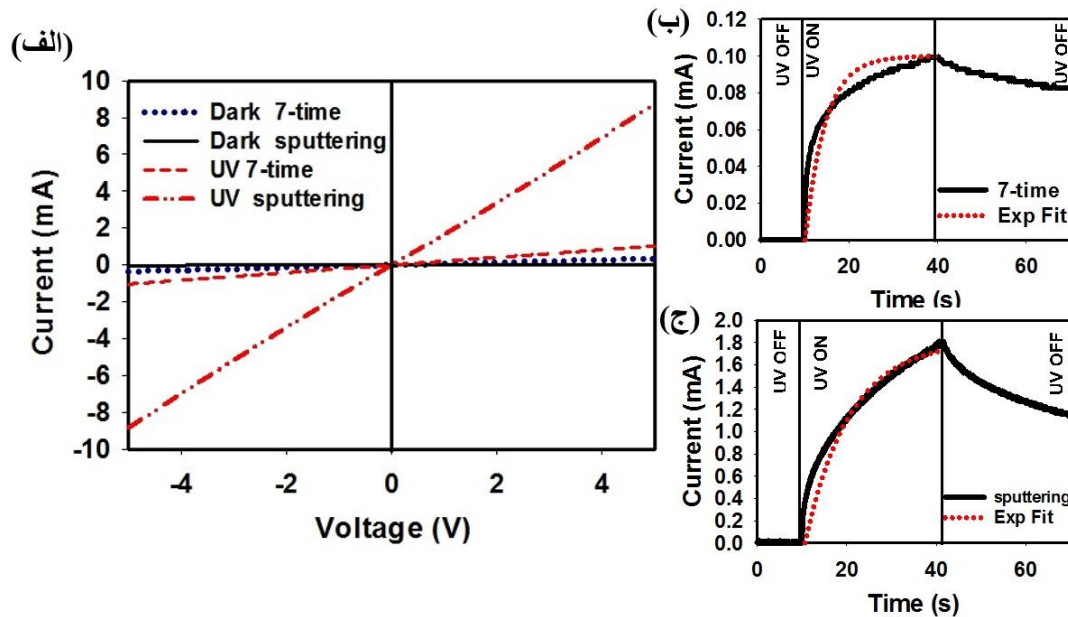
جهت بررسی مشخصات الکتریکی قطعات فلز-نیمرسانا-فلز بر پایه نانوسیم های ZnO به چشمه نوری در محدوده نور فرابنفش نیاز است. از این رو لامپ LED فرابنفش تهیه شد. همان طور که در شکل ۴-۱۴ مشاهده می کنید طیف فوتواسپکترومتر لامپ نشان می دهد که طول موج موثر لامپ ۳۷۳ nm است. توان لامپ UV LED به کار رفته با استفاده از توان سنج Thermolab ساخت کشور آمریکا اندازه گیری شد و مقدار $85/3 \mu W$ به دست آمد.



شکل ۴-۱۴: طیف فوتواسپکترومتر UV LED با طول موج ۳۷۳nm را نشان می دهد.

نتایج اندازه گیری های جریان-ولتاژ نمونه های 7-time و sputtering در شکل ۴-۱۵-الف آمده است. هر دو نمونه رفتار خطی جریان-ولتاژ را نشان می دهند که نمایانگر اتصالات اهمی خوب می باشد. در بایاس ۵ V ، جریان های تاریکی نمونه های 7-time و sputtering به ترتیب برابر ۰/۳۵ mA و ۰/۳۶ mA است. جریان تاریکی بسیار پایین نمونه sputtering بازگو می کند که با روش کندوپاش کیفیت بلوری نانوسیم ها افزایش چشمگیری دارد. با تابش نور UV با طول موج ۳۷۳ nm ، جریان فوتونی در بایاس ۵ V برای نمونه های 7-time و sputtering به ترتیب برابر ۱/۰۳۶ mA و ۱/۰۳۶ mA می باشد. این مقادیر بهبود از مرتبه ۳ جریان فوتونی نمونه کندوپاش شده در مقایسه با نمونه 7-time را نشان می دهند. سرعت پاسخ به دست آمده از معادله (۲-۵) برای نمونه های 7-time و sputtering به ترتیب برابر ۱/۱۸ A/W و ۱۵/۰۸ A/W است. بازده کوانتومی (معادله (۲-۷)) از ۴٪ برای نمونه 7-time و ۵۰٪ برای نمونه sputtering افزایش یافته است. گذار فوتورسانایی نمونه ها در شکل (۴-۱۵) الف و ب نشان داده شده است. با آغاز UV رسانندگی در اثر تولید زوج های الکترون-حفره به سرعت افزایش می یابد. پس از ۳۰ ثانیه نور خاموش می شود و رسانندگی به آهستگی کاهش

می یابد زمان پاسخ با استفاده از معادله (۲-۸) به صورت پارامتری از برازش، برابر $4/3$ و $6/6$ s به ترتیب برای نمونه های 7-time و sputtering به دست می آید.



شکل ۴-۱۵: (الف) نمودار جریان-ولتاژ آشکارساز های ساخته شده با زیرلایه های مختلف. گراف های (ب) و (ج) گذار جریان فوتونی اندازه گیری شده به علاوه برازش نمایی منحنی های جریان فوتویی را نشان می دهند.

۴-۱-۴- نتیجه گیری

نقش پراش XRD نمونه ای که بر روی زیرلایه آن عملیاتی صورت نگرفته است و دانه دار نشده است نشان می دهد که نانوسیم های ZnO بر روی زیرلایه رشد نکرده اند. بنابراین در رهیافت رسوب گذاری حمام شیمیایی لازم است تا زیرلایه دانه دار شود. در واقع دانه دار کردن زیرلایه سبب می شود تا ناسازگاری شبکه ای بین زیرلایه آمورف شیشه و لایه نانوسیم های ZnO تا حد ممکن از بین برود و از تنش بین لایه ها کاسته شود و در نتیجه نانوسیم های ZnO رشد کنند. مسلماً کیفیت لایه دانه بر کیفیت آرایه های نانوسیم تاثیر می گذارد. در این تحقیق روش شیمیایی لایه نشانی غوطه وری برای دانه دار کردن زیرلایه بررسی شد. با افزایش مراتب دانه دار کردن زیرلایه شدت قله (۰۰۲) افزایش

پیدا کرد و اندازه بلورک دانه ها کاهش یافت. نتایج FESEM در تطابق با نتایج نقش پرش XRD نشان دادند که با افزایش مراتب دانه دار کردن زیرلایه بر تراکم نانوسیم های ZnO رشد یافته بر روی زیر لایه افزوده می شود. کیفیت بلوری بالای نمونه 7-time بر اساس نتایج XRD و شدت بالای جذب در طیف UV-Vis به همراه قله گسیل UV تیز و شدید این نمونه در طیف PL نشان می دهند که نمونه 7-time از کیفیت بهتری نسبت به نمونه های دیگری که زیرلایه آنها به روش لایه نشانی غوطه وری آماده شده برخوردار است. این نمونه با نمونه ای که زیرلایه آن به روش فیزیکی کندوپاش دانه دار شده بود (نمونه sputtering) مقایسه شد. شدت بسیار بالای قله (۰۰۲) نمونه sputtering و کاهش اندازه بلورک از ۷۳/۸۷ nm نمونه 7-time به ۴۶ nm برای نمونه sputtering نشان می دهند با استفاده از روش کندوپاش نمونه ای با کیفیت بلوری بهتری به دست می آید. قله تیز و شدید فرابنفش در طیف فوتولومینسانس نمونه sputtering نیز این نتایج را تایید می کند. در بررسی های الکتریکی هم جریان تاریکی از ۰/۳۵ mA آشکار ساز فلز-نیمرسانا-فلز بر پایه نمونه 7-time به مقدار ۱۵/۳۸ μA کاهش یافته است. و در عوض، فوتوجریان سه مرتبه افزایش داشته است. همچنین، شاهد افزایش بازده کوانتومی از ۴٪ در قطعه 7-time به ۵۰٪ در قطعه sputtering هستیم. از این رو، روش فیزیکی کندوپاش بر روش لایه نشانی غوطه وری ارجحیت دارد.

۴-۲- تاثیر باز پخت بر روی ویژگی های ساختاری، اپتیکی و الکتریکی نانوسیم

های ZnO

مقدمه

نوع لایه دانه نقش به سزایی در کیفیت نانوسیم های ZnO رشد یافته به روش CBD دارد. زیرلایه آماده سازی شده به روش کندوپاش از کیفیت بلوری بالاتری برخوردار بود. در مرحله بعدی این تحقیق، زیرلایه ها به روش کندوپاش مغناطیسی دانه دار شدند و پس از رشد نانوسیم ها به روش

CBD، اثر باز پخت به دو صورت تغییر دما و تغییر اتمسفری که در آن بازپخت انجام می شود مورد مطالعه قرار گرفت. ابتدا نانوسیم های ZnO پس از رشد به مدت ۱ ساعت در کوره تحت دماهای ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ °C در اتمسفر هوا در کوره قرار گرفتند. نرخ حرارت دهی ۲۰ °C/min برای همه نمونه ها در نظر گرفته شد و نمونه ها به صورت آزاد پس از اتمام زمان حرارت دهی سرد شدند. در بررسی تاثیر اتمسفرهای مختلف بر ویژگی های ساختاری، اپتیکی و الکتریکی نانوسیم های ZnO، نمونه ها به مدت ۱ ساعت در اتمسفر اکسیژن خالص و آرگون خالص پخت داده شدند و دمای حرارت دهی در ۴۰۰ °C ثابت نگه داشته شد. در ادامه نشان خواهیم داد که بازپخت در دمای ۴۰۰ °C در اتمسفر اکسیژن بهترین نتیجه را داشته است، از این رو دمای ۴۰۰ °C برای بررسی تاثیر اتمسفرهای مختلف انتخاب شده است.

۴-۲-۱- اثر باز پخت-تاثیر دماهای مختلف

در این تحقیق تاثیر بازپخت بر روی نانوسیم های رشد یافته بر روی زیرلایه کندوپاش شده با استفاده از رهیافت CBD با متغیر قرار دادن دما از ۳۵۰ °C تا ۴۵۰ °C با ثابت نگه داشتن دیگر متغیرها مانند ثابت نگه داشتن نرخ حرارت دهی انجام گرفته شده است. نام نمونه های تحت بررسی به اختصار در جدول ۳-۴ آمده است.

جدول ۳-۴: نام گذاری نمونه ها بر اساس دمای باز پخت

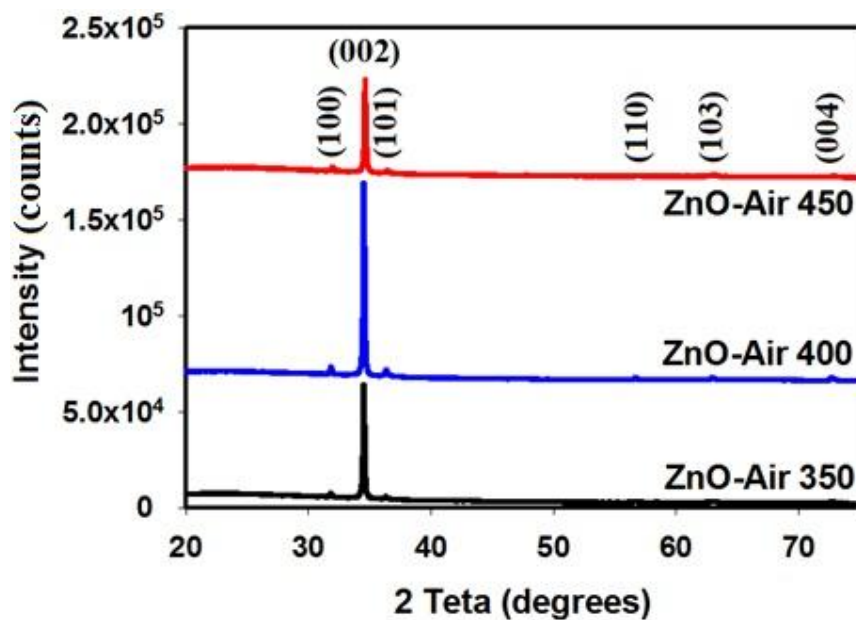
| نمونه نام گذاری شده | اتمسفر | دما (°C) |
|---------------------|--------|----------|
| ZnO-Air 350 | هوا | ۳۵۰ |
| ZnO-Air 400 | هوا | ۴۰۰ |
| ZnO-Air 450 | هوا | ۴۵۰ |

۴-۲-۱-۱- ویژگی های ساختاری

نقش پراش XRD نانو سیم های ZnO بدست آمده از رسوب گذاری حمام شیمیایی و پخته شده در هوا به مدت ۱ ساعت در شکل ۴-۱۶ آمده است. همه نانوسیم های ZnO پخته شده ساختار ورتزایت شش گوش دارند. داده های نقش پراش XRD نشان می دهند که قله اصلی مربوط به صفحه پراش (۰۰۲) از ساختار بلوری اکسید روی شش گوش است. با استفاده از معادله شرر (۲-۲) اندازه بلورینگی (D) نمونه ها محاسبه شد. مقادیر میانگین اندازه بلورینگی و درصد بلورینگی نمونه های مورد آزمایش در جدول ۴-۴ آمده است. بین نمونه هایی که در در اتمسفر هوا پخته شده اند، ZnO-Air 400 در راستای (۰۰۲) دارای شدت بالاتر بوده و بلورینگی (معادله ۲-۴) آن تا ۳۷٪ افزایش و اندازه بلورک آن تا ۴۶/۴۴ nm کاهش یافته است. این نتایج بیان می کنند که پخت در دمای ۴۰۰°C کیفیت بلوری نمونه را افزایش داده است.

جدول ۴-۴: اندازه بلورک و درصد بلورینگی به صورت تابعی از دمای پخت در اتمسفر هوا

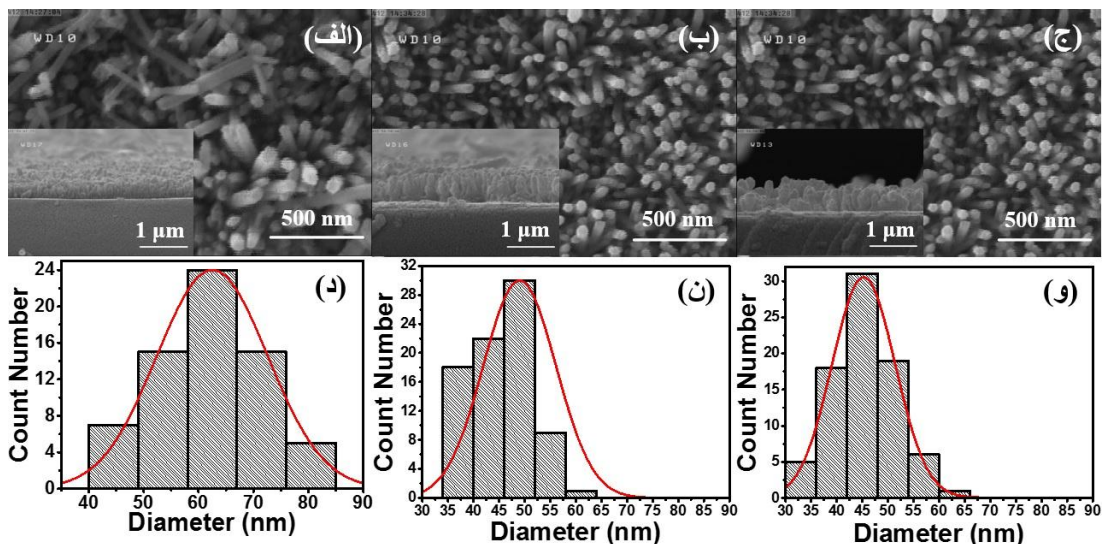
| نمونه | ZnO-Air 350 | ZnO-Air 400 | ZnO-Air 450 |
|-------------------|-------------|-------------|-------------|
| اندازه بلورک (nm) | ۵۹/۲۸ | ۴۶/۴۴ | ۶۰/۱۲ |
| درصد بلورینگی | ۲۵ | ۳۷ | ۲۲/۵ |



شکل ۴-۱۶: نقش پراش XRD نانوسیم های ZnO پخته شده تحت دماهای مختلف در محیط هوا به مدت ۱ ساعت.

شکل ۴-۱۷ تصاویر سطح FESEM نانوسیم های ZnO پخته شده در دماهای ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰°C در اتمسفر هوا را نشان می دهد. تصاویر ضمیمه شکل ۴-۱۷ تصاویر سطح مقطع نمونه های یاد شده هستند. همچنین نمودار توزیع قطر نانوسیم ها با در نظر گرفتن به صورت میانگین ۱۰۰ نانوسیم از هر تصویر سطحی FESEM در شکل ۴-۱۷ نمایش داده شده است. تصاویر شکل ۴-۱۷ نشان می دهند که نانوسیم های ZnO به صورت عمودی و بسیار نزدیک به یکدیگر بر روی لایه دانه ZnO رشد یافته اند. این نزدیکی به اندازه ای است که می توان از فاصله بین نانوسیم های ZnO صرف نظر کرد. بر طبق نمودار هیستوگرام قطر نشان داده شده در شکل ۴-۱۷ (د-ن و)، میانگین قطر نانوسیم ها در نمونه های ZnO-Air 350، ZnO-Air 400 و ZnO-Air 450 به ترتیب برابر با ۴۹/۶۲ و ۴۵ nm است. خط ممتد منحنی در نمودار های هیستوگرام نشان دهنده خط برازش گوسی^۶ می باشد.

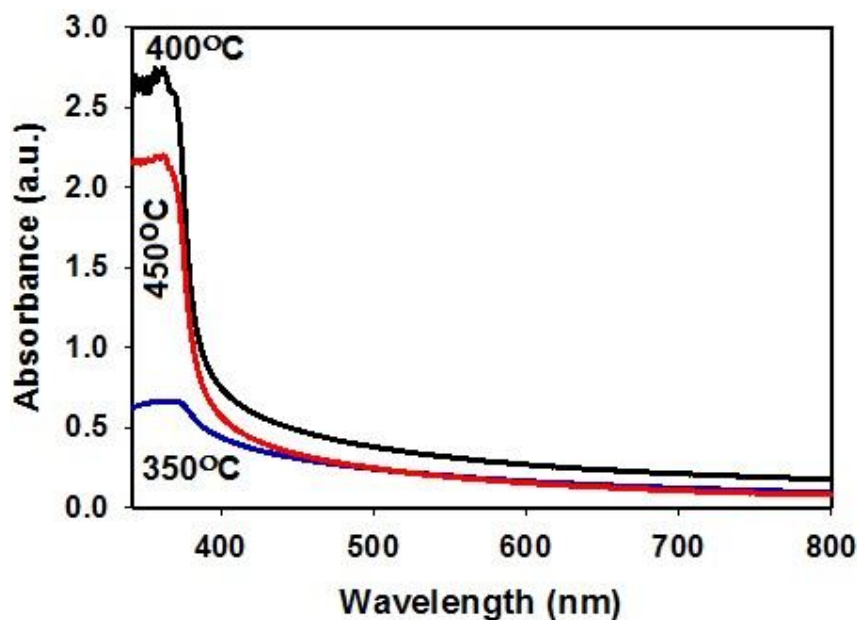
^۶ Gaussian line-fitting



شکل ۴-۱۷: تصاویر سطح FESEM نانوسیم های ZnO رشد یافته بر روی زیرلایه دانه دار شده که در اتمسفر هوا در دماهای مختلف پخته شده اند: (الف) 350°C ، (ب) 400°C ، و (ج) 450°C . ضمیمه هر زیر شکل تصویر سطح مقطع مربوطه است. نمودار هیستوگرام نانوسیم های ZnO پخته شده در اتمسفر هوا در دماهای مختلف (د) 350°C ، (ن) 400°C ، و (و) 450°C نشان داده شده است.

۴-۲-۱-۲-۴ ویژگی های اپتیکی

شکل ۴-۱۸ طیف UV-Vis نوعی نانوسیم های ZnO پخته شده در هوا در دماهای 350°C ، 400°C و 450°C را نشان می دهد. وجود تنها یک قله جذب در طیف جذب را می توان دلیلی بر ویژگی های اپتیکی خوب نمونه ها دانست [۷۳]. همان طور که در شکل ۴-۱۸ نشان داده شده است، نانوسیم های ZnO در ناحیه مرئی جذب پایین و در ناحیه فرابنفش جذب بالایی دارند. لبه جذب نمونه ZnO-Air 350 حدود 395 nm است. لبه جذب نمونه دیگر نمونه ها در حدود 380 nm می باشد. همگی نمونه ها در طول موج های بیش تر از 400 nm جذب بسیار پایینی دارند و در نتیجه در ناحیه مرئی شفاف هستند.

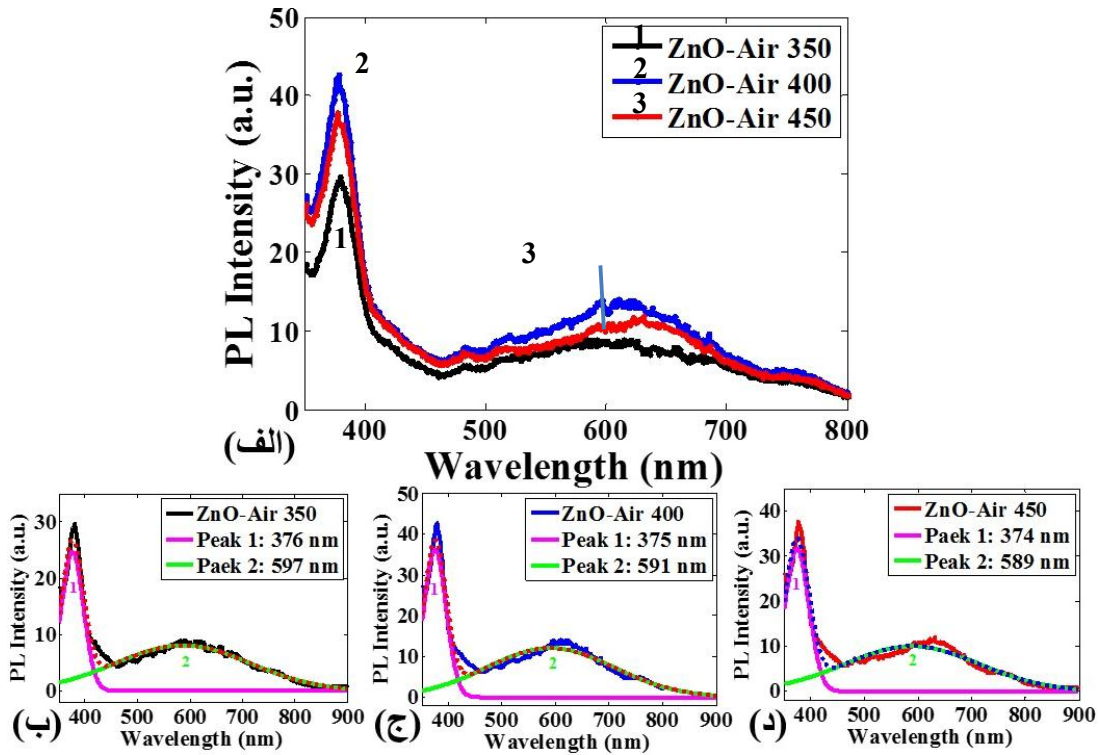


شکل ۴-۱۸: طیف جذب UV-Vis نانوسیم های ZnO پخت داده شده در دماهای مختلف.

شکل ۴-۱۹ طیف فوتولومینسانس دمای اتاق (RTPL) (با طول موج برانگیختگی در ۳۲۰ nm ، پهنای روزه ۲۰ nm) نانوسیم های ZnO رشد یافته بر زیرلایه های شیشه ای دانه دار شده به روش کندوپاش در دماهای پخت مختلف را نشان می دهد. برازش گوسی منحنی های PL به خوبی در طیف نمونه ها نشان داده شده است. مجموع همه منحنی های برازش گوسی به صورت منحنی نقطه چین در طیف PL همه نمونه ها نشان داده شده است. نمونه ZnO-Air 350 دارای دو قله در ۳۷۶ nm و ۵۹۷ (شکل ۴-۱۹-ب) می باشد. دو قله در ۳۷۵ nm و ۵۹۱ nm در طیف نمونه ZnO-Air 400 دیده می شود (شکل ۴-۱۹-ج). دو قله اصلی نیز از برازش گوسی منحنی PL نمونه ZnO-Air 450 در ۳۷۴ و ۵۸۹ nm به دست آمده است همان طور که در شکل ۴-۱۹-د نشان داده شده است. قله ۱ منتج از برازش گوسی همه نمونه ها ناشی از گسیل لبه-نوار-نزدیک است که از گذار اکسیتونی نشات می گیرد [۷۴-۷۶]. قله ۲ مربوط به گسیل نور نارنجی است و منشا آن به اکسیژن های بینابینی^۷ (O_i) نسبت

^۷ interstitial oxygen (O_i)

داده شده است [۵۲]. بیشترین شدت جذب UV مربوط به نمونه ای است که در ۴۰۰ °C در اتمسفر هوا بازپخت داده شده است.

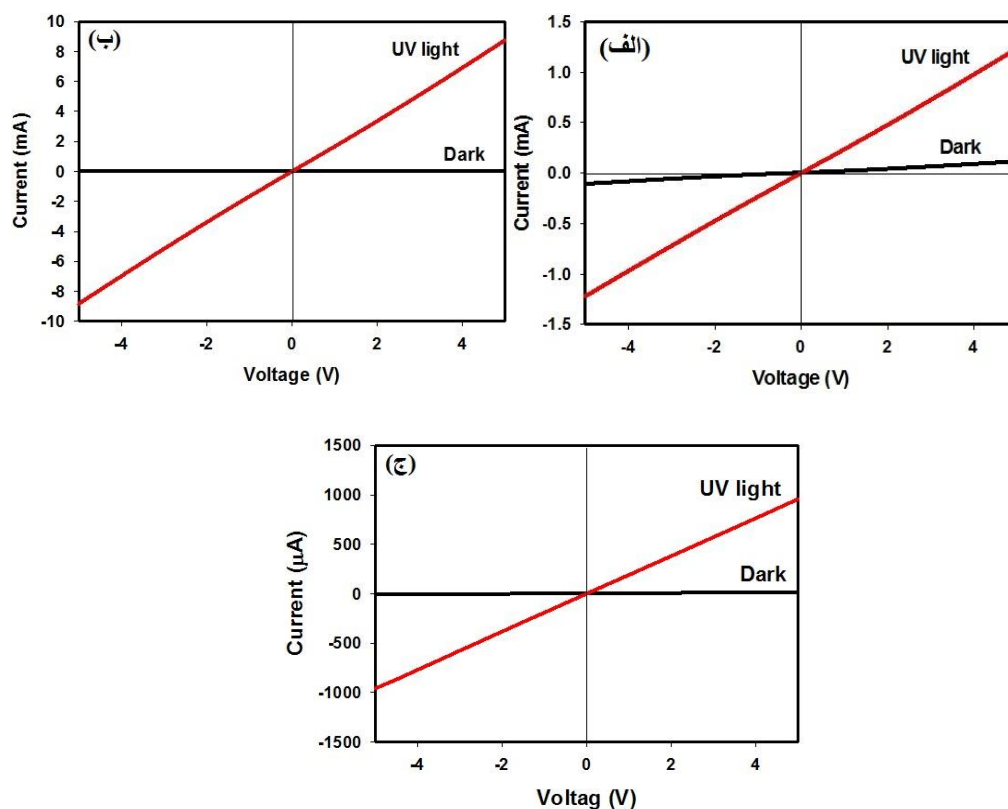


شکل ۴-۱۹: طیف PL نانوسیم های ZnO پخته شده در هوا (الف) در دماهای مختلف و مولفه های به دست آمده از برازش گوسی هر یک از منحنی های PL در (ب)، (ج) و (د) نمایش داده شده است.

۴-۲-۱-۳- ویژگی های الکتریکی

شکل ۴-۲۰ منحنی های جریان-ولتاژ در شرایط تاریکی و روشنایی تحت تابش نور فرابنفش در دمای اتاق و در اتمسفر هوا را نشان می دهد. جهت اندازه گیری های جریان فوتویی از دیود فرابنفش با طول موج ۳۷۳ nm و توان اپتیکی فرودی $85/3 \mu W$ به عنوان چشمه نور استفاده شد. چنانچه از شکل ۴-۲۰ (الف-ج) مشهود است تفاوت چشمگیری بین رسانندگی در حالت تاریکی و حالت روشنایی وجود دارد. پاسخ جریان-ولتاژ نمونه ها در دو حالت تاریکی و روشنایی خطی است، بنابراین اتصال بین فیلم

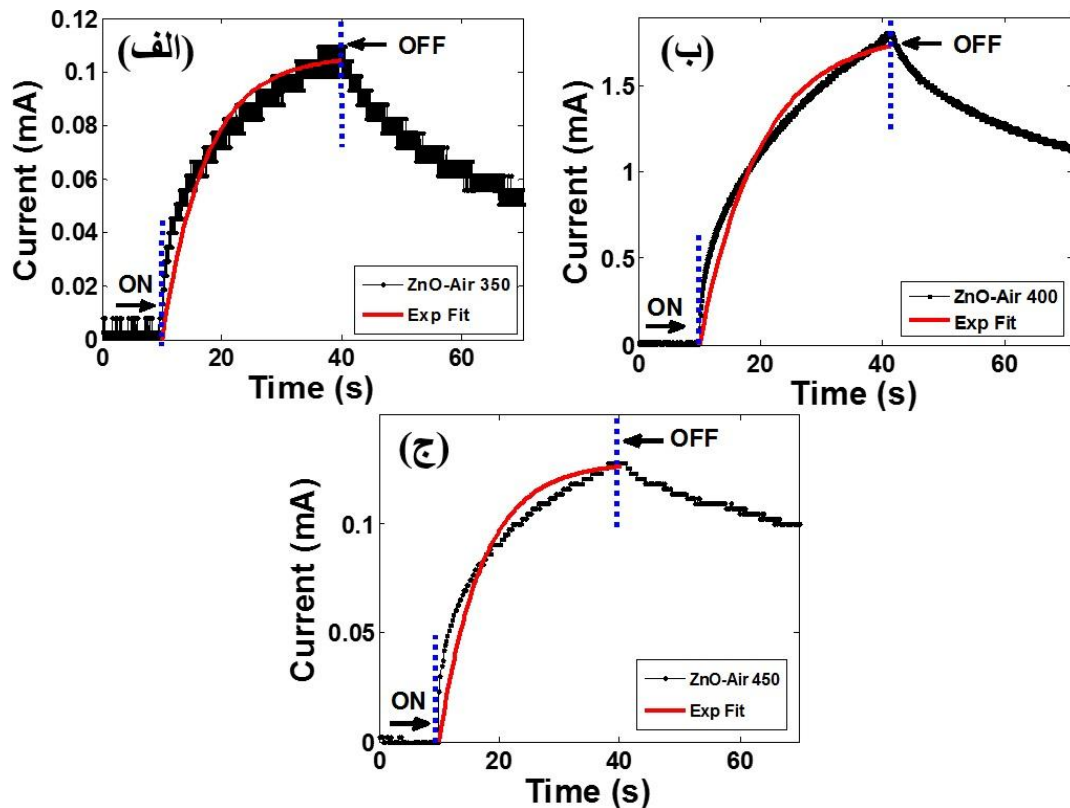
ZnO و الکترودهای Ag اهمی است [۶۹]. سرعت پاسخ آشکار ساز به دست آمده از معادله (۲-۵) با استفاده از داده های نمودارهای شکل ۴-۲۰ برای نمونه های ZnO-Air 350، ZnO-Air 400 و ZnO-Air 450 به ترتیب ۱/۹۳، ۱/۵۰ و ۱/۶۳ A/W است.



شکل ۴-۲۰: نمودارهای جریان بر حسب ولتاژ حسگرهای فیلم نانوسیم های ZnO در شرایط تاریکی و روشنایی نمونه های پخته شده در اتمسفر هوا در دماهای (الف) ۳۵۰ °C، (ب) ۴۰۰ °C و (ج) ۴۵۰ °C.

رسانندگی پایدار فیلم حین اعمال میدان الکتریکی را می توان به صورت فوتورسانایی ثبت کرد. گذار فوتورسانایی تحت روشنایی نور دیود فرابنفش با طول موج ۳۷۳ nm و با اعمال ولتاژ بایاس ۵ V به دست می آید. همان طور که از شکل های ۴-۲۱ مشهود است منحنی گذار فوتونی به خوبی با منحنی نمایشی برازش می شود (معادله (۲-۸)) زمانی که طول می کشد تا جریان به ۶۳٪ مقدار بیشینه اش

بر سد را زمان یا سخ (τ) در نظر می گیریم. مقادیر τ به دست آمده از منحنی برازش برای نمونه های ZnO-Air 350، ZnO-Air 400 و ZnO-Air 450 به ترتیب ۷/۲، ۹/۹ و ۷ s می باشد.



شکل ۴-۲۱: منحنی ها گذارهای فوتوزسانایی نمونه های پخت داده شده در اتمسفر هوا در دماهای (الف) 350°C ، (ب) 400°C و (ج) 450°C .

۴-۱-۲-۴- نتیجه گیری

قله (002) در نقش پراش XRD نانوسیم های ZnO پخته شده در کوره در اتمسفر هوا در دمای 350°C و 400°C به نام "ZnO-Air 400" نسبت به دیگر نمونه های باز پخت داده شده در دماهای دیگر در اتمسفر هوا شدت بیشتری دارد. علاوه بر این، شدت جذب نمونه ZnO-Air 400 در طیف UV-Vis و شدت قله UV در طیف فوتولومینسانس نیز بیشتر از دیگر نمونه های باز پخت داده شده در اتمسفر

هوا است. همه این نتایج دلالت بر برتری کیفیت نانو سیم های ZnO تحت بازپخت در دمای 400°C در اتمسفر هوا را دارند. از این رو در ادامه دمای 400°C انتخاب شده و اتمسفر های اکسیژن خالص و آرگون خالص هنگام پخت نمونه ها در کوره وارد شده اند.

۴-۲-۲- اثر باز پخت- تاثیر اتمسفرهای مختلف

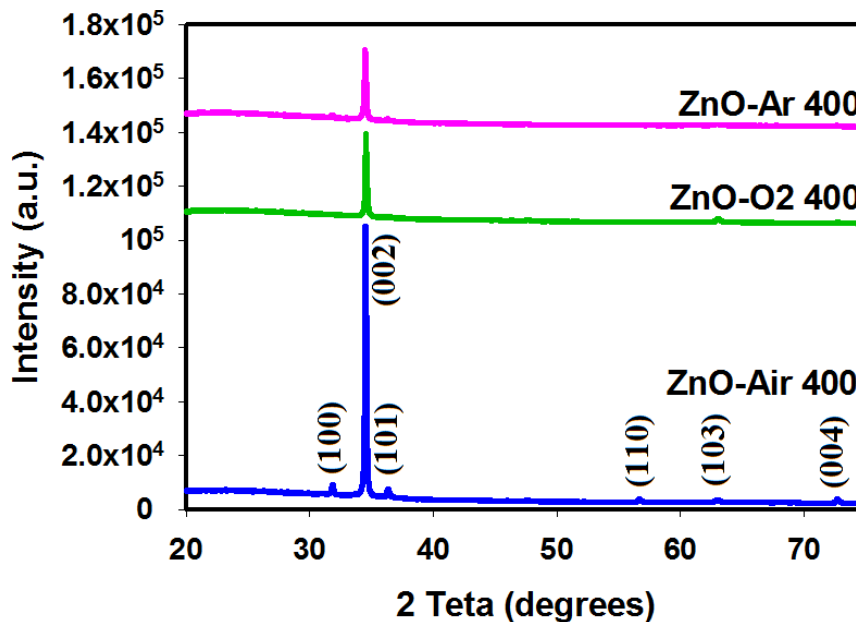
مقدمه

حال به بررسی تاثیر اتمسفر بازپخت بر کیفیت نمونه ها می پردازیم. از آنجا که بهترین نتیجه بازپخت نمونه در اتمسفر هوا در دمای 400°C بود، بنابراین دما را در 400°C ثابت نگه می داریم و اتمسفر را به عنوان متغیر در نظر می گیریم. ویژگی های ساختاری، اپتیکی و الکتریکی نمونه ها در اتمسفرهای هوا، اکسیژن خالص و آرگون خالص بررسی شده اند. در همه موارد، پس از رشد نانو سیم های ZnO به روش CBD و شستشو با آب DI و اتانول و خشک کردن نمونه ها با باد، نانو سیم های ZnO به مدت ۱ ساعت در کوره قرار می گیرد. نرخ حرارت دهی همان $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ مطابق با بررسی اثر بازپخت در دماهای مختلف ثابت نگه داشته می شود و نرخ جریان اکسیژن و آرگون درون کوره 10 sccm است.

۴-۲-۲-۱- ویژگی های ساختاری

با تغییر اتمسفر پخت، شدت قله (0.2) نمونه های ZnO-O₂ 400 و ZnO-Ar 400 در مقایسه با نمونه ZnO-Air 400 کاهش می یابد. احتمالاً افزایش نقایص ساختاری منجر به کاهش شدت قله (0.2) شده است. طیف پراش اطلاعات دقیقی در مورد نوع نواقص نمی دهد و به مشخصه یابی هایی

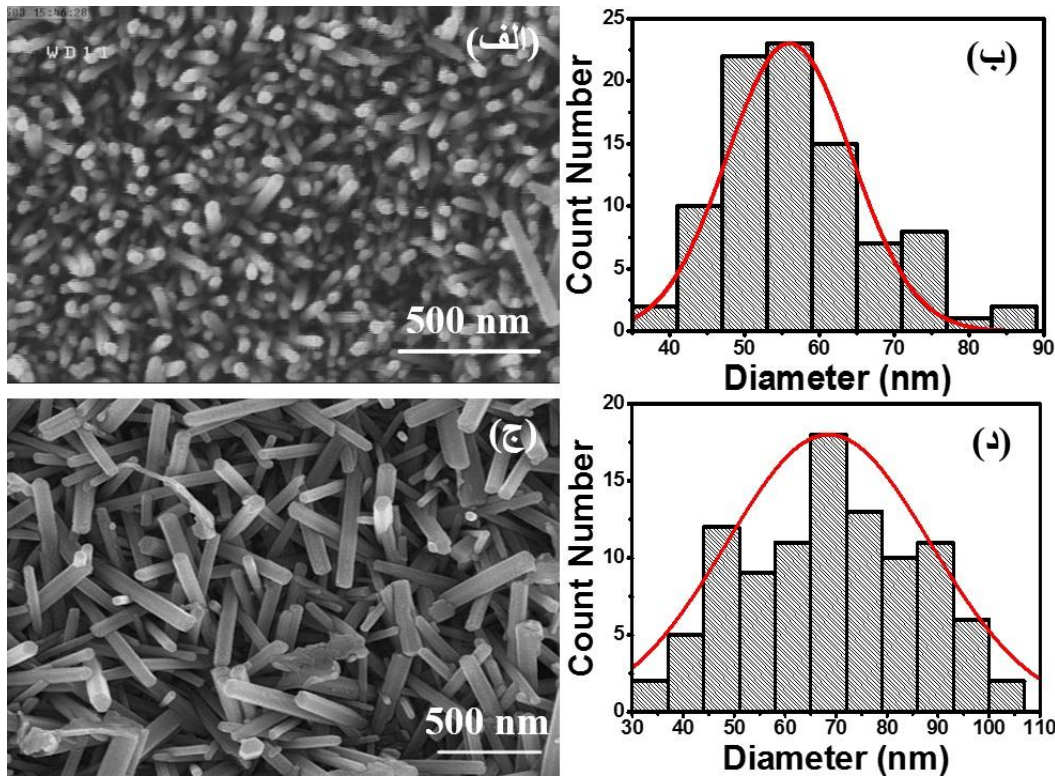
بیشتری نیاز است که توضیح علت احتمالی را به قسمت بررسی ویژگی های اپتیکی با استفاده از طیف PL ماکول می نماییم. اندازه بلورک نمونه های ZnO-O2 400 و ZnO-Ar 400 با استفاده از معادله دبای-شرر (معادله (۲-۲)) به ترتیب ۶۴/۶۴ و ۵۴/۱۸ nm است. همچنین بلورینگی در امتداد قله (۰۰۲) به ترتیب ۱۸٪ و ۱۴٪ می باشد.



شکل ۴-۲۲: نقش پراش XRD نانوسیم های ZnO پخته شده در اتمسفرهای گوناگون.

شکل ۴-۲۳ تصاویر FESEM از سطح نانوسیم های ZnO پخته شده در اتمسفرهای اکسیژن و آرگون خالص را نشان می دهد. توزیع قطر نانوسیم ها با استفاده از نمودار هیستوگرام منتج شده از تصاویر FESEM برای نمونه های ZnO-O2 400 و ZnO-Ar 400 به ترتیب ۵۶ و ۶۸/۵ nm است. تفاوت آشکاری در مورفولوژی سطحی نمونه های پخته شده در اتمسفرهای مختلف قابل مشاهده است. تصاویر نشان می دهند که رشد نانوسیم های ZnO در نمونه های ZnO-Air 400 (شکل ۴-۱۷-ب) و به ویژه ZnO-O2 400 (شکل ۴-۲۳-الف) غالباً عمودی است در حالیکه رشد نانوسیم ها در نمونه ZnO-Ar 400 (شکل ۴-۲۳-ب) کاملاً تصادفی است. در مجموع، تصاویر FESEM حکایت از این می

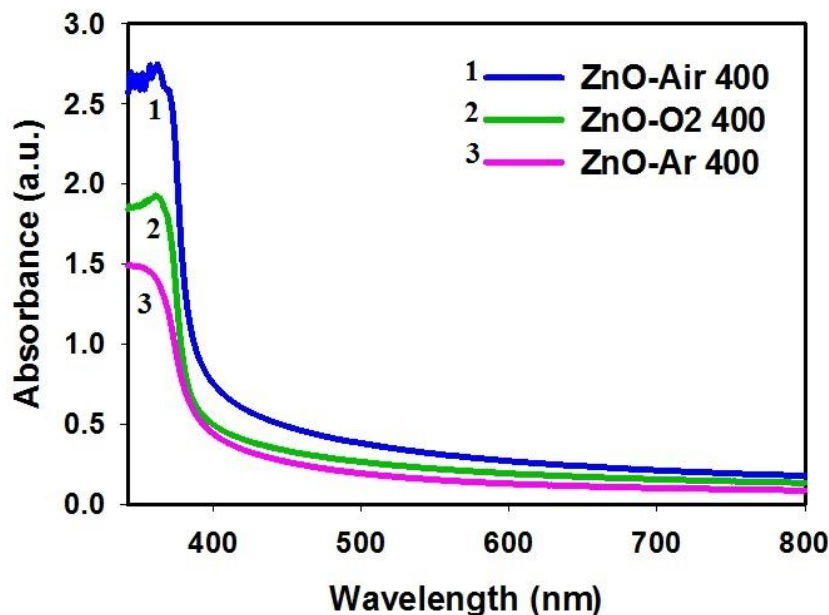
کنند که در سطح نمونه ها تغییراتی در اثر پخت در شرایط محیطی مختلف به خصوص در اتمسفر اکسیژن خالص رخ داده است.



شکل ۴-۲۳: (الف) میکروگراف FESEM و (ب) نمودار هیستوگرام توزیع قطر نانوسیم های ZnO پخته شده در اتمسفر اکسیژن خالص. (ج) میکروگراف FESEM و (د) نمودار هیستوگرام توزیع قطر نانوسیم های ZnO پخته شده در اتمسفر آرگون خالص.

۴-۲-۲-۲-۴ ویژگی های اپتیکی

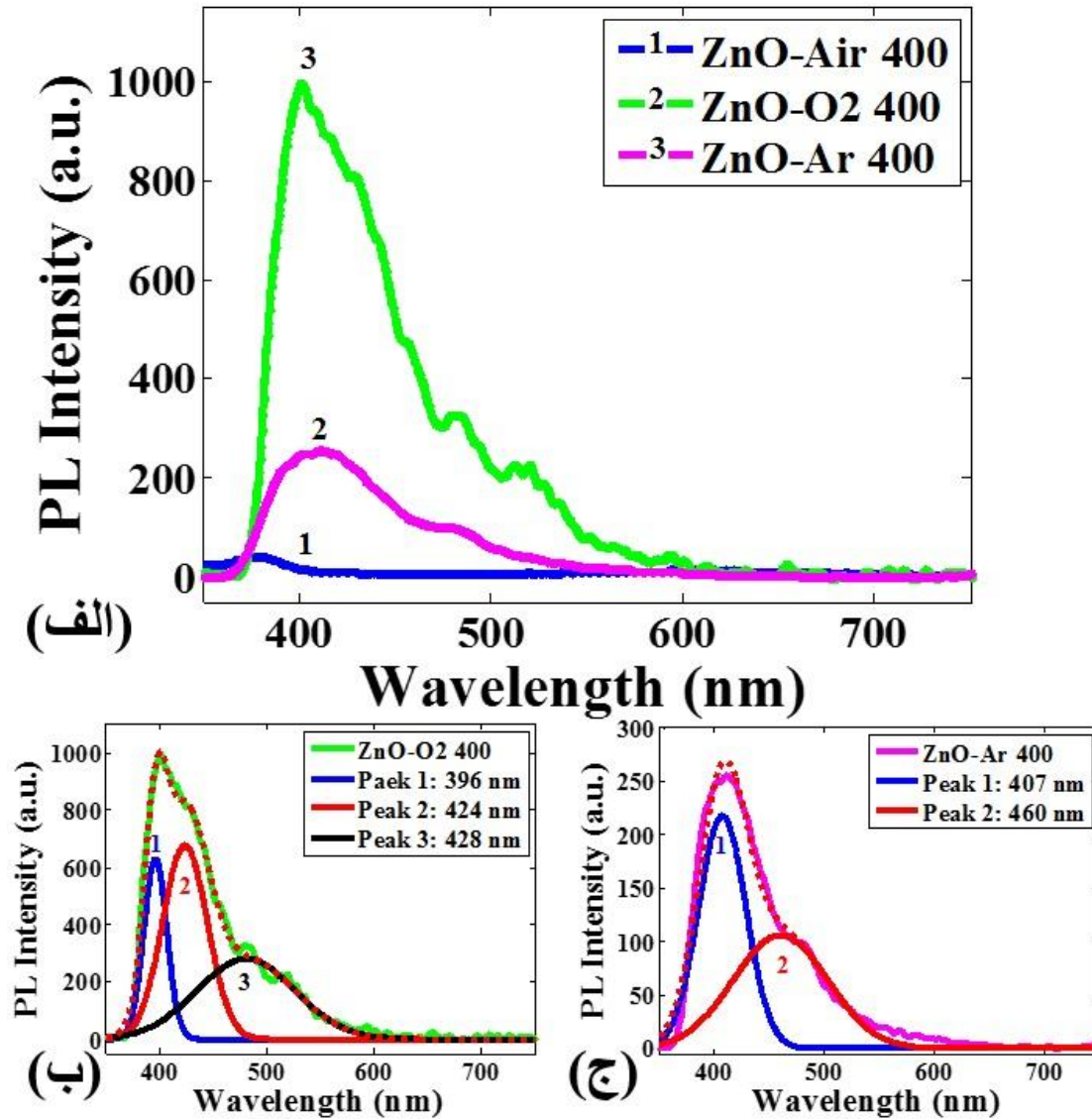
شکل ۴-۲۴ طیف UV-Vis نمونه های پخته شده در اتمسفرهای هوا، اکسیژن و آرگون خالص به مدت ۱ ساعت در محدوده ۳۰۰ nm - ۸۰۰ nm را نمایش می دهد. لبه جذب از ۳۸۰ nm به ۳۹۰ nm برای نمونه ZnO-Ar 400 تغییر یافته است. به نظر می آید این تغییر در اثر اتمسفر پخت ایجاد شده باشد.



شکل ۴-۲۴: طیف جذب UV-Vis نانوسیم های ZnO پخته شده در اتمسفرهای گوناگون.

شکل ۴-۲۵ طیف PL در دمای اتاق نمونه های پخته شده در اتمسفرهای مختلف اکسیژن و آرگون خالص در دمای 400°C را نشان می دهد. مطابق با شکل ۴-۲۵-ب نمونه ZnO-O₂ 400 دارای یک قله در حدود ۳۹۶ نانومتر است که حاصل باز ترکیب اکسیژن آزاد یعنی گسیل لبه نواری است [۷۵، ۷۷]. قله دیگر در ۴۲۴ nm مشاهده می شود که مربوط به گسیل بنفش است [۷۹]. و در نهایت قله سوم، در ۴۸۲ nm مشاهده می شود. ماهیت قله سوم به اکسیژن های بینابینی (O_i) بر می گردد. از برآزش طیف PL نمونه ZnO-Ar 400 همانطور که در شکل ۴-۲۵-ج نشان داده شده است دو قله یکی در حدود ۴۰۷ nm و دیگری در ۴۶۰ nm نتیجه می شود. قله ای که در ۴۰۷ nm قرار دارد مربوط به گسیل بنفش است. پیش از این نیز فن و همکارانش [۷۹] گسیل بنفش از ZnO بدون وجود گسیل تراز عمیق و گسیل UV گزارش کرده اند. گسیل در ۴۶۰ nm ناشی از حالات نقایص بوجود آمده از Zn های بینابینی (Zn_i) در ZnO است [۷۹]. با عمل بازپخت در اتمسفر اکسیژن، نقایص ساختاری افزایش می یابد، با این حال قله UV به طور قابل ملاحظه ای تیز و شدت آن از نمونه های

دیگر بیشتر است. می توان چنین نتیجه گرفت که بازپخت در اتمسفر اکسیژن خالص پیوندهای آویزان را کاهش داده و شدت گسیل UV را افزایش می دهد. نقایص ساختاری با بازپخت نمونه در اتمسفر آرگون نیز افزایش می یابد، با این وجود قله ای در ناحیه UV دیده نمی شود.



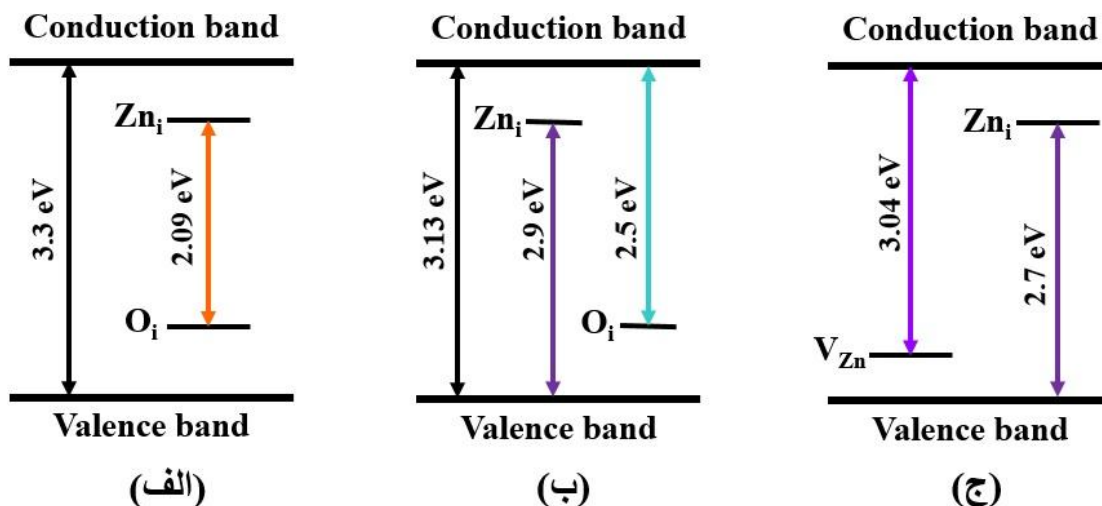
شکل ۴-۲۵: طیف PL نانوسیم های ZnO بازپخت شده در اتمسفرهای گوناگون.

برای درک بهتر، جزییات مکان قله های برازش گوسی طیف PL نمونه ها (شکل ۴-۲۵) در جدول ۴-۵ آمده است.

جدول ۴-۵: مقایسه مکان قله های PL برازش گوسی شده ی نانوسیم های ZnO پخته شده در دماهای مختلف و اتمسفرهای گوناگون

| ZnO-Ar 400 | ZnO-O2 400 | ZnO-Air 450 | ZnO-Air 400 | ZnO-Air 350 | نام نمونه |
|------------|---------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|
| ۴۰۷ | ۳۹۶ | ۳۷۴ | ۳۷۵ | ۳۷۶ | مکان قله ۱ (nm) |
| ۴۶۰ | ۴۲۴ | ۵۸۹ | ۵۹۱ | ۵۹۷ | مکان قله ۲ (nm) |
| - | ۴۲۸ | - | - | - | مکان قله ۳ (nm) |

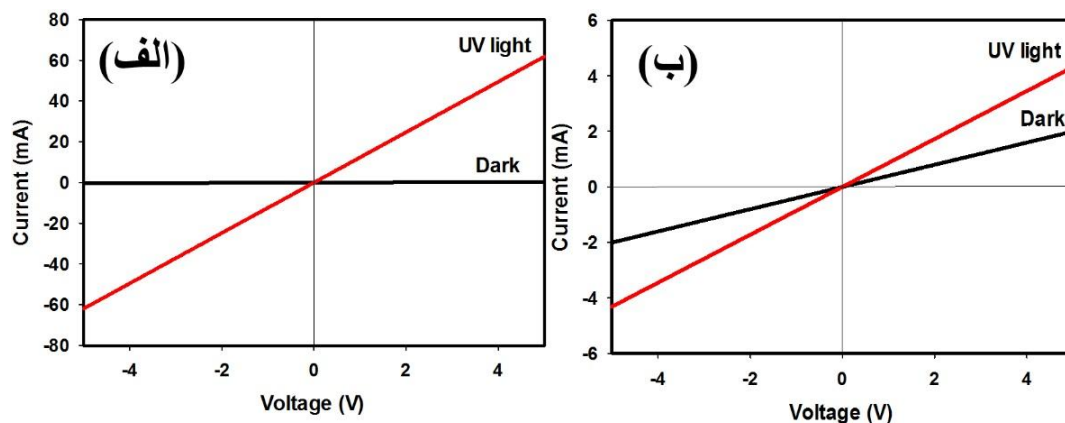
همچنین بر اساس توضیحات ذکر شده، مدلی برای گسیل PL مشاهده شده در نمونه های پخت داده شده در اتمسفرهای مختلف به صورت نمودار نوار انرژی ارائه می شود که در شکل ۴-۲۶ نمایش داده شده است.



شکل ۴-۲۶: نمودار انرژی پیشنهادی برای قله های مشاهده شده در طیف PL نمونه های پخته شده در اتمسفرهای (الف) هوا، (ب) اکسیژن و (ج) آرگون در دمای 400°C .

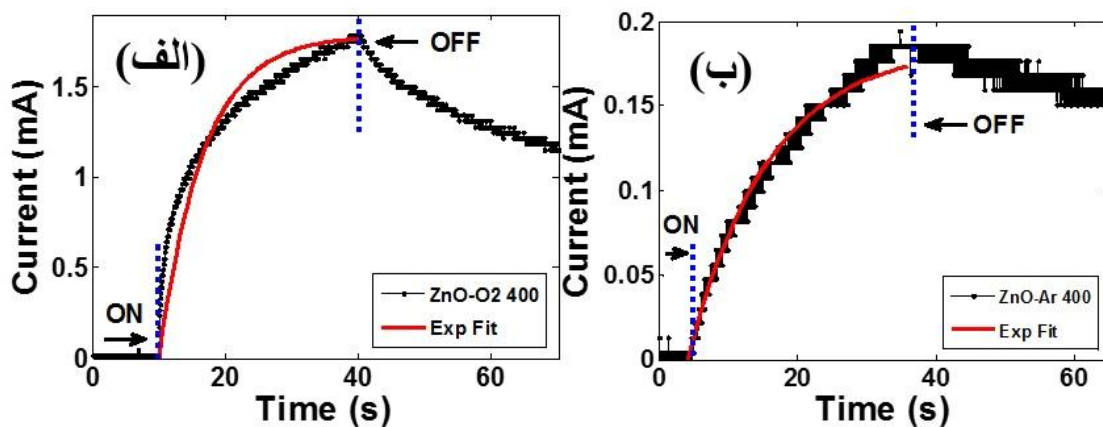
۴-۲-۲-۳- ویژگی های الکتریکی

در اینجا هم خطی بودن منحنی جریان-ولتاژ در شکل (۴-۲۷) نشان دهنده اهمی بودن اتصالات الکترونها است. تفاوت زیاد جریان تاریکی نسبت به جریان روشنایی نشان دهنده حساسیت بالای آشکارساز ساخته شده است. سرعت پاسخ نمونه های ZnO-O₂ 400 و ZnO-Ar 400 به ترتیب A/W ۴/۶۳ و ۳/۹۹ است و بازده کوانتومی آنها به $14/82\%$ و $13/28\%$ نسبت به مقدار 5% نمونه ZnO-Air 400 افزایش یافته است. سرعت پاسخ نمونه های پخته شده در اتمسفرهای اکسیژن و آرگون خالص نسبت به نمونه ZnO-Air 400 ($1/5$ A/W) افزایش داشته است. با توجه به مقادیر سرعت پاسخ و بازده کوانتومی آشکارسازهای فوتونی، پخت در اکسیژن و آرگون خالص باعث شده تا کارایی آنها افزایش یابد. اما تاثیر مثبت اتمسفر اکسیژن خالص بیشتر بوده است.



شکل ۴-۲۷: نمودارهای جریان-ولتاژ آشکارساز های ساخته شده از نانوسیم های پخته شده در اتمسفر (الف) اکسیژن و (ب) آرگون.

به علاوه از منحنی های جریان-زمان شکل (۴-۲۸) می توان زمان پاسخ نمونه های ZnO-O₂ 400 و ZnO-Ar 400 به ترتیب ۴/۶ و ۱۱/۶ s از منحنی برازش نمایی به دست آورد.



شکل ۴-۲۸: نمودارهای جریان-زمان آشکارساز های ساخته شده از نانوسیم های پخته شده در اتمسفر (الف) اکسیژن و (ب) آرگون.

۴-۲-۳- نتایج گیری

نانوسیم های پخته شده در اتمسفر هوا در دمای 400°C از لحاظ کیفیت ساختاری نسبت به نانوسیم های پخته شده در دماهای 350°C و 450°C برتری داشتند. شدت بالای قله (۰۰۲) در نقش پراش XRD و کاهش اندازه بلورک به $46/44\text{ nm}$ و افزایش درصد بلورینگی به ۳۷ دلیل این برتری است. از لحاظ اپتیکی نیز، با توجه به طیف UV-Vis جذب بالاتر و با توجه به طیف PL قله گسیل فرابنفش تیزتر و قوی تری نسبت به دیگر نمونه های پخت داده شده در اتمسفر هوا دارد. از این رو، در مطالعه تاثیر اتمسفر در شرایط بازپخت نانوسیم های ZnO، دمای بازپخت 400°C برای همه نمونه ها در نظر گرفته شد. در این تحقیق نتایج طیف PL در دمای اتاق نشان می دهند که شدت قله UV در نمونه باز پخت شده در اتمسفر اکسیژن بیشتر است. سرعت پاسخ آشکار ساز فوتونی بر پایه نانوسیم های ZnO باز پخت شده در اتمسفر اکسیژن به $4/63\text{ A/W}$ افزایش یافته و در عین حال زمان پاسخ به $4/6\text{ s}$ کاهش یافته است.

۴-۲-۴- تاثیر باز پخت در اتمسفر اکسیژن در دماهای مختلف

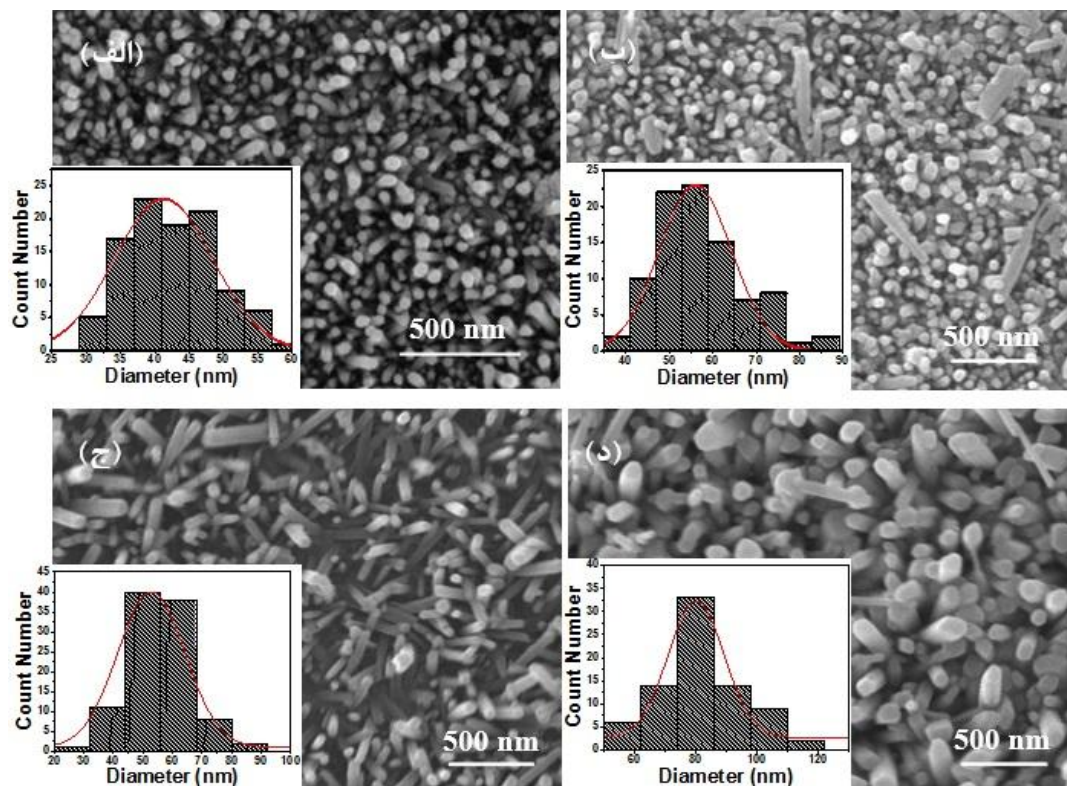
مقدمه

با استفاده از داده هایی که در قسمت های پیشین آمد، نمونه ای که زیرلایه آن به روش کندوپاش مغناطیسی دانه دار شده بود و در اتمسفر اکسیژن خالص پخت داده شده بود از کیفیت بلوری بالاتر و خاصیت آشکار سازی بهتری برخوردار بود. بنابراین بر آن شدیم تا در اتمسفر اکسیژن به بررسی دقیق تر تغییرات دمای بازپخت بر روی کیفیت نانوسیم های ZnO و عملکرد آشکار سازی آنها بپردازیم.

۴-۲-۴-۱- ویژگی های ساختاری

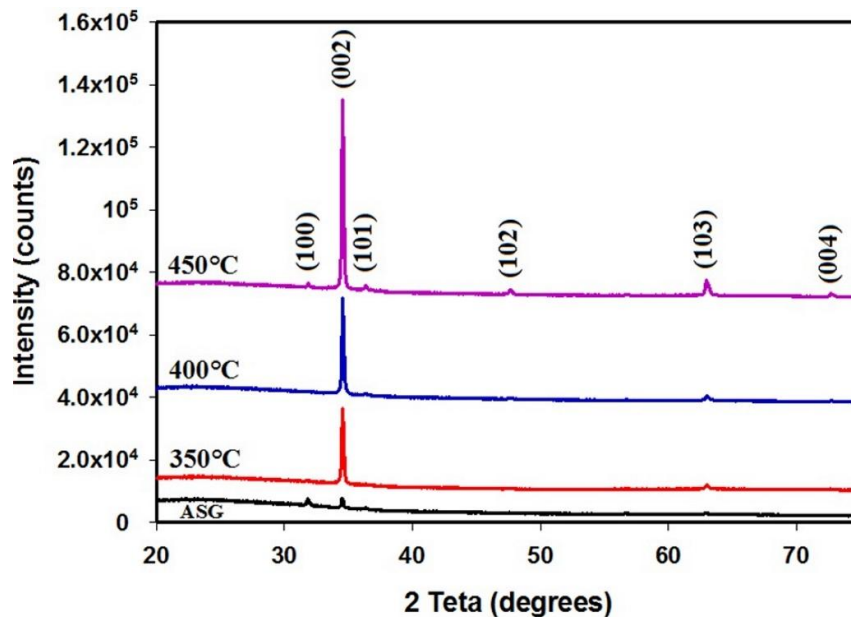
تصاویر FESEM در شکل ۴-۲۹ به وضوح نشان می دهند که نانوسیم های ZnO به شکل شش گوش هستند و سطحی هموار دارند. علاوه بر این، نانوسیم ها از قطر یکنواخت در امتداد طول شان

برخوردارند. چگالی توزیع نانوسیم ها بر روی سطح زیرلایه بسیار بالا است بنابراین زیرلایه همگنی خوب و مناسبی ایجاد کرده است. هیستوگرام قطر با در نظر گرفتن ۱۰۰ نانوسیم از تصویر سطح FESEM نمونه ها در ضمایم شکل ۴-۲۹ نشان داده شده است. بر طبق هیستوگرام قطر، میانگین قطر نانوسیم ها برای نمونه تازه رشد یافته و نمونه هایی که در دماهای 350°C ، 400°C و 450°C در اتمسفر اکسیژن پخت داده شده اند به ترتیب ۳۹، ۵۶، ۶۲ و ۸۰ nm است. منحنی ممتد در هیستوگرام، برازش گوسی است. همان طور که از هیستوگرام ها می توان دید یک رابطه مستقیم بین میانگین قطر نانوسیم ها و دمای باز پخت در اتمسفر اکسیژن وجود دارد.



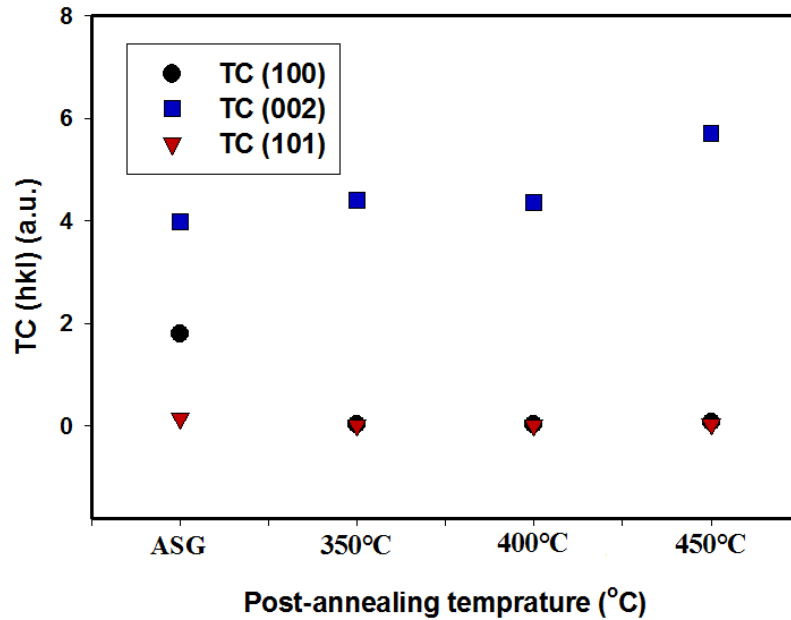
شکل ۴-۲۹: تصاویر FESEM نانوسیم های ZnO بر روی زیرلایه های شیشه: تصاویر سطحی (الف) نمونه تازه رشد یافته (ASG) و نمونه های پخته شده در 350°C (ب)، 400°C (ج) و 450°C (د) در اتمسفر اکسیژن. ضمیمه هر شکل هیستوگرام توزیع قطر های نانوسیم ها از تصاویر FESEM را نشان می دهد.

در شکل ۴-۳۰ طیف پراش نانوسیم های ZnO رشد یافته به روش CBD بر روی زیرلایه های کندوپاش شده نشان داده شده است. همه قله ها از ساختار ورتزایت شش گوش (گروه فضایی P63mc) حکایت می کنند و طیف ZnO مطابق با پراش استاندارد 01-075-0576 می باشد. هیچ قله مرتبط با نقایص در این پراش ها مشاهده نمی شود، بنابراین نانوبلور ZnO خلوص بالایی دارد. در نقش پراش XRD سه قله (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) ظاهر شده است. قله پراش (۰۰۲) رشد ارجح در جهت محور c-را نشان می دهد. در واقع نانوسیم ها در جهت ارجح زیرلایه که همان (۰۰۲) بود شد کرده اند. اندازه بلورک نمونه تازه رشد یافته و نمونه های پخته شده در دماهای ۳۵۰ °C، ۴۰۰ °C و ۴۵۰ °C به ترتیب ۶۳/۶۴، ۶۰/۸۱، ۶۴/۶۴ nm و ۶۶/۷۱ است. در صد بلورینگی (معادله ۲-۴) نمونه ها از ۴/۲۵ برای نمونه تازه رشد یافته به ۷۲/۳۰ برای نمونه ۴۵۰ °C تغییر کرده است.



شکل ۴-۳۰: نقش پراش XRD نانوسیم های ZnO رشد یافته بر زیرلایه نمونه تازه رشد یافته و نمونه های پخته شده در ۳۵۰ °C، ۴۰۰ °C و ۴۵۰ °C در اتمسفر اکسیژن خالص.

شکل ۴-۳۱ ضریب بافت (TC) نمونه تازه رشد یافته و نمونه های پخته شده در دماهای مختلف در اتمسفر اکسیژن خالص را نشان می دهد. نتایج شکل ۴-۳۱ بیان می کنند که در همه نمونه های مورد بحث، رشد ارجح نانوسیم ها در جهت (۰۰۲) بوده است که با نتایج طیف پراش نمونه ها در همخوانی کامل است.

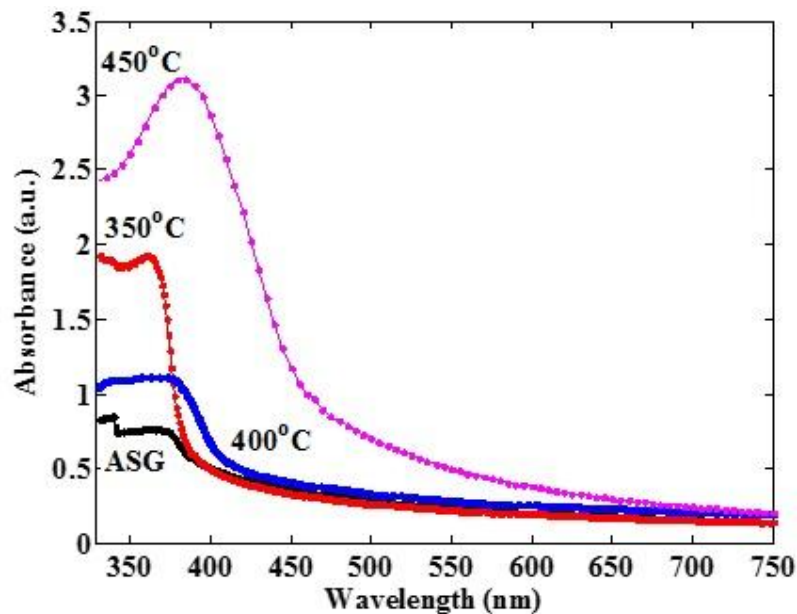


شکل ۴-۳۱: ضریب بافت TC(hkl) نانوسیم های رشد یافته بر روی زیرلایه کندوپاش شده نمونه های تازه رشد یافته (ASG) و پخته شده در دماهای مختلف در اتمسفر اکسیژن خالص.

۴-۲-۴-۲- ویژگی های اپتیکی

طیف جذب UV-Vis نمونه های پس از رشد و پخته شده در اتمسفر اکسیژن خالص در دماهای مختلف در شکل ۴-۳۲ نشان داده شده است. همان طور که در شکل نشان داده شده است نوارهای جذب اکسیژنی قوی در ۳۷۱، ۳۶۱، ۳۸۰ و ۳۸۲ nm در طیف نمونه های پس از رشد و پخته شده در اتمسفر اکسیژن خالص در دماهای ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ °C وجود دارند. جذب پایین تر نانوسیم های ZnO در ۴۰۰ °C نسبت به نمونه ای که در ۳۵۰ °C پخت داده شده است شاید ناشی از وجود

جاهای خالی و نواقص بیشتر در ساختار بلورینگی ZnO نمونه پخته شده در 400°C باشد. در مقایسه با طیف جذب UV-Vis پکیده ZnO (375 nm)، نمونه های پس از رشد و نمونه باز پخت شده در 350°C ، 350°C ، یک جا به جایی ظاهر می شود.



شکل ۴-۳۲: طیف جذب UV-Vis تانوسیم های ZnO رشدیافته بر روی زیرلایه شیشه ای دانه دار شده پس از رشد و پخته شده در دماهای مختلف در اتمسفر اکسیژن.

طیف PL نمونه های تازه پس از رشد (ASG) و پخته شده در اتمسفر اکسیژن در دماهای 350°C ، 400°C و 450°C در شکل ۴-۳۳ نشان داده شده است. در شکل ۴-۳۳ الف-های اصلی در همه نمونه ها مربوط به نوار قوی UV و قله های ضعیف مربوط به گسیل مرئی هستند. هر طیف برازش گوسی شده است و مقادیر دقیق قله ها از برازش به دست آمده است.

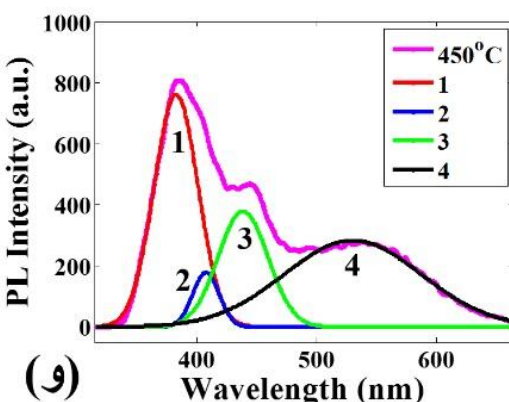
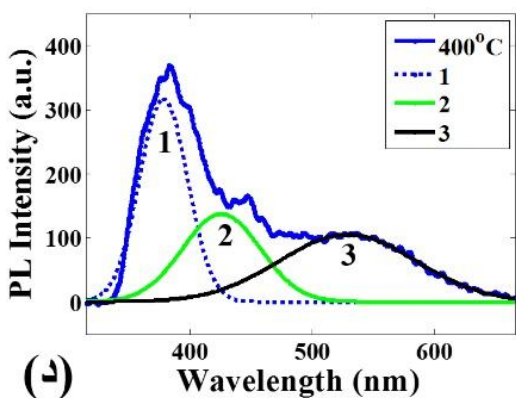
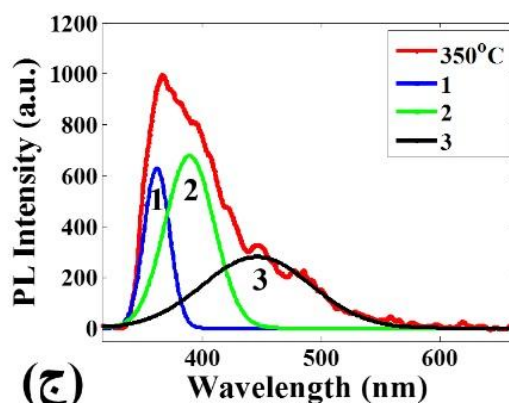
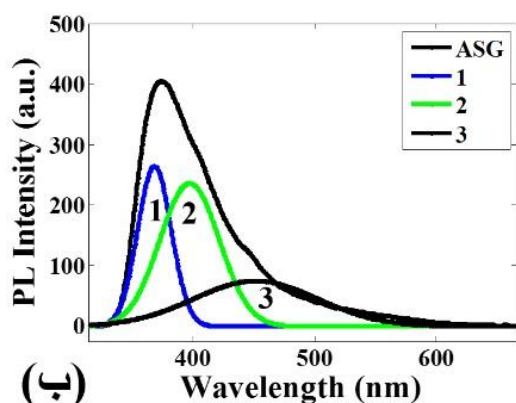
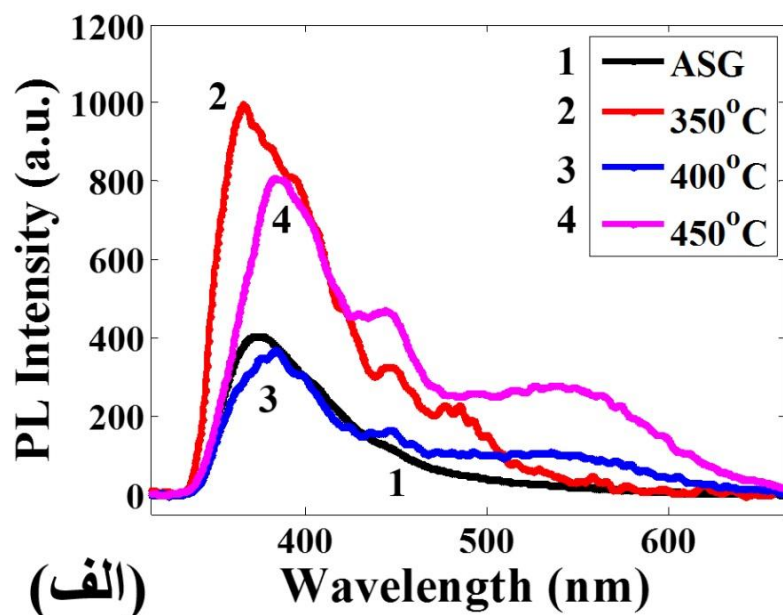
از برازش طیف PL نمونه های پس از رشد و باز پخت شده در دماهای 350°C و 400°C سه قله به دست می آید (قسمت های ب، ج و د از شکل ۴-۳۳). در مورد طیف PL نمونه باز پخت شده در 450°C نیز چهار قله از برازش گوسی طیف به دست آمده است (شکل ۴-۳۳-و). قله ۱ (نوار گسیل UV

قوی) در طیف PL همه نمونه ها مربوط به بازترکیب اکسیتون های آزاد یا به بیان دیگر گسیل لبه نوار نزدیک نانو سیم های ZnO می باشد [۷۰, ۸۰, ۸۱]. قله اصلی دوم در حدود ۳۹۰ nm در شکل های (۴-۳۳) ب و ج دیده می شود که منشأ آنها گذار نوار به نوار در حالات دنباله-نواری^۸ می باشد [۸۲]. وجود اختلال (disorder) و نقایص بر روی سطح نانو سیم ها باعث پدید آمدن حالات دم-نواری می شود. نوار گسیلی بنفش ضعیف در حدود ۴۰۸ nm (۳/۰۴ eV) در شکل (۴-۳۳) را می توان به صورت گذار الکترونی از انتهای نوار هدایت به تراز جاهای خالی Zn (V_{Zn}) توصیف کرد. گسیل سبز مشاهده شده در ۵۳۰ nm (~) (قله سوم نمونه پخته شده در ۴۰۰ °C و قله چهارم نمونه پخته شده در ۴۵۰ °C) احتمال دارد ناشی از بازترکیب الکترون های نوار هدایت با حفره های به دام افتاده در نقایص مربوط به اکسیژن [۷۸, ۸۳] به ویژه جاهای خالی اکسیژن یک بار مثبت (V_O^+) [۸۴] باشد. قله گسیل ضعیف در ۴۵۰ nm (~) (۲/۷ eV) مشاهده شده در شکل ۴-۳۳ ب مربوط به گذار الکترونی از تراز بخشنده^۹ Zn_i به تراز پذیرنده^{۱۰} $V_{Zn}^{1\cdot}$ است که در حدود ۲/۶ eV می باشد [۸۵].

^۸ Band-tail

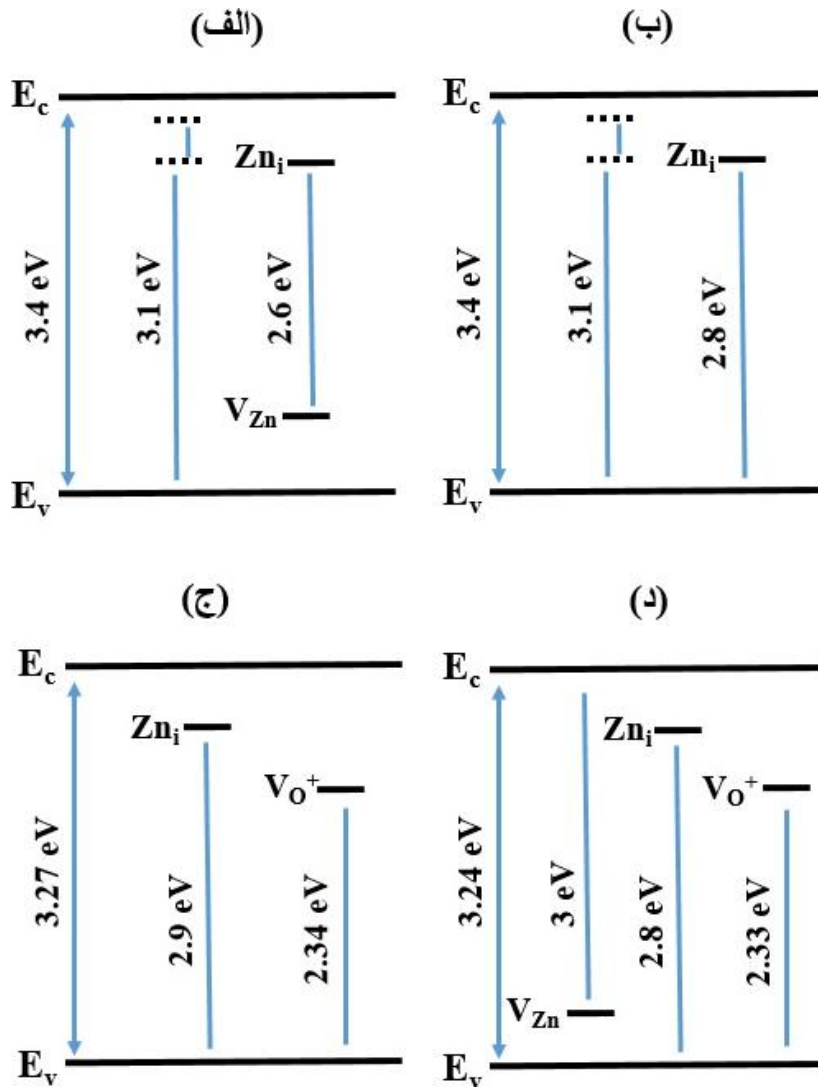
^۹ donor

^{۱۰} acceptor



شکل ۴-۳: اندازه گیری های PL در دمای اتاق (الف) پس از رشد و پخته شده در دماهای مختلف در اتمسفر اکسیژن: سه قله برازش گوسی در طیف PL نمونه های (ب) پس از رشد (ASG)، (ج) 350°C ، (د) 400°C و (و) 450°C .

دیگر قله ها مربوط به ترازهای نقص مختلف هستند که در نمودار نوار انرژی پیشنهادی در شکل ۴-۳۴ به آن پرداخته شده است. از نتایج چنین بر می آید که گسیل مرئی مربوط به Zn_i و V_O است. بنابراین در این تحقیق، حرارت درمانی در دمای پایین در اتمسفر اکسیژن باعث شده است که گسیل مرئی بسیار ضعیف و فابل چشم پوشی باشد.



شکل ۴-۳۴: طرحواره ای از نوار های انرژی گسیل های مشاهده شده در طیف PL نمونه های (الف) تازه رشد یافته (ASG)، (ب) $350^{\circ}C$ ، (ج) $400^{\circ}C$ و (د) $450^{\circ}C$.

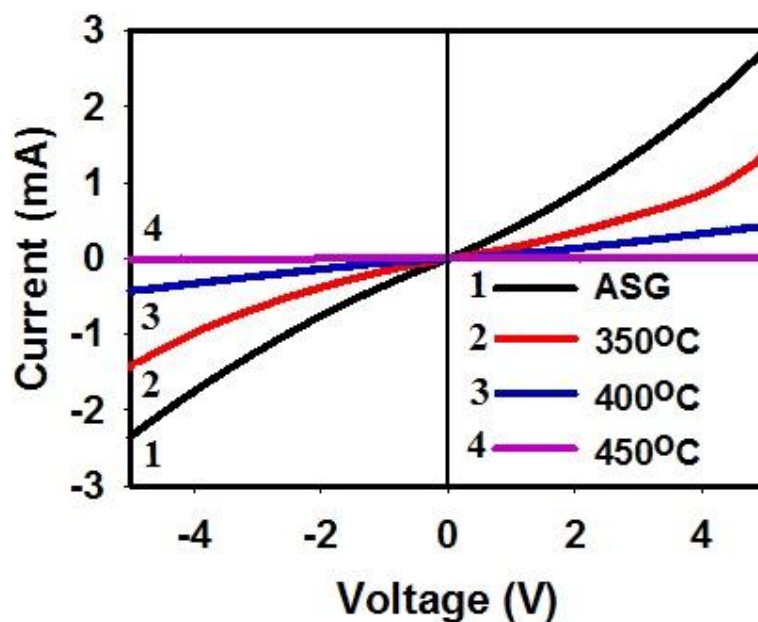
خلاصه ای از مکان قله های برازش شده در جدول ۴-۶ آمده است.

جدول ۴-۶: مکان قله های به دست آمده از برازش گوسی طیف PL در دمای اتاق نانوسیم های ZnO پیش و بعد از باز پخت در دماهای مختلف.

| دمای پخت (°C) | مکان قله ۱ (nm) | مکان قله ۲ (nm) | مکان قله ۳ (nm) | مکان قله ۴ (nm) |
|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| تازه رشد یافته | ۳۶۸/۳ | ۳۹۷ | ۴۵۱ | - |
| ۳۵۰ | ۳۶۱/۵ | ۳۸۹ | ۴۴۶ | - |
| ۴۰۰ | ۳۷۸/۵ | ۴۲۶ | ۵۲۹ | - |
| ۴۵۰ | ۳۸۲/۵ | ۴۰۸ | ۴۳۸/۵ | ۵۳۰ |

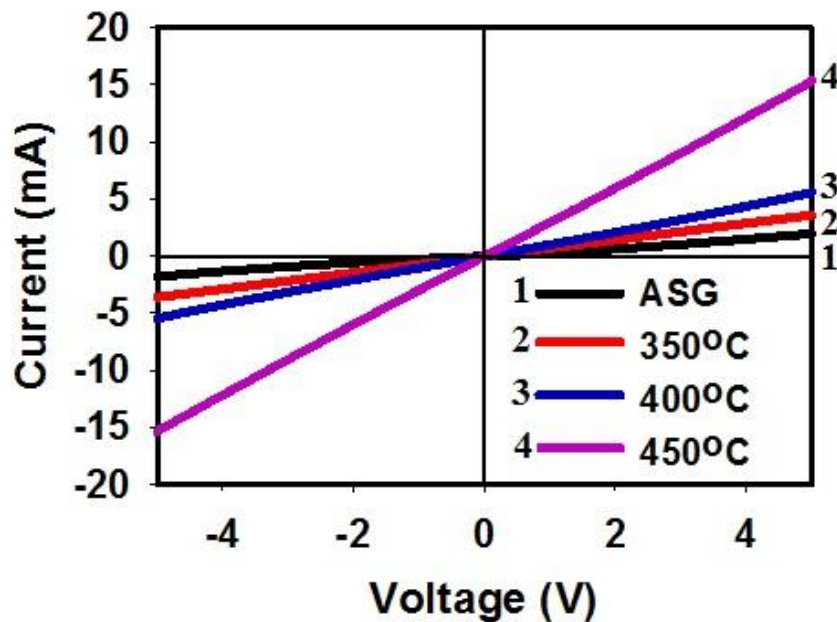
۴-۲-۴-۳- ویژگی های الکتریکی در شرایط تاریکی و روشنایی

مشخصات جریان-ولتاژ در دمای اتاق در شرایط تاریکی در شکل ۴-۳۵ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۴-۳۵ جریان تاریکی نمونه ها با افزایش دمای باز پخت در اتمسفر اکسیژن کاهش یافته است.



شکل ۴-۳۵: مشخصات جریان-ولتاژ آشکارساز MSM تحت شرایط تاریکی.

مشخصات جریان-ولتاژ فوتوآشکارسازهای ساخته شده تحت روشنایی دیود فرابنفش با طول موج nm ۳۷۳ و توان $85/3 \mu W$ در شکل (۴-۳۶) نشان داده شده است. در اینجا هم با افزایش دمای باز پخت در اتمسفر اکسیژن مقدار جریان روشنایی افزایش یافته است. در همه قطعات جریان روشنایی بسیار بیشتر از جریان تاریکی هستند. هرچه جریان تاریکی قطعه کم تر باشد و اختلاف جریان تاریکی و روشنایی بیشتر باشد آن قطعه ار حساسیت بهتری برخوردار است. با توجه به نتایج شکل های ۴-۳۵ و ۴-۳۶ آشکارسازهای ساخته شده نسبت به نور مرئی کور هستند و حساسیت بالایی نسبت به نور فرابنفش دارند.



شکل ۴-۳۶: مشخصات جریان-ولتاژ آشکارساز MSM تحت شرایط روشنایی.

سرعت پاسخ قطعات ساخته شده با استفاده از نتایج مشخصات جریان-ولتاژ شکل های ۴-۳۵ و ۴-۳۶ و معادله (۲-۶) استخراج می شود. در ولتاژ بایاس ۵ V، سرعت پاسخ قطعات برابر با $14/99 A/W$ ، $8/87 A/W$ ، $4/63 A/W$ و $20/57 A/W$ برای نمونه های آشکارسازهای MSM بر پایه نانو سیم های به ترتیب پس از رشد و پخته شده در دماهای $450^\circ C$ ، $400^\circ C$ و $350^\circ C$ در اتمسفر اکسیژن می

با شد. مقدار سرعت پاسخ فرابنفش گزارش شده در مقاله [۵۱] برابر با $10/0.13$ A/W است که بسیار کوچک تر از مقادیر سرعت پاسخ فرابنفش به دست آمده در این تحقیق است با وجود اینکه رشد نانوسیم های ZnO به روش شیمیایی CBD بوده است.

۴-۲-۴-۴- نتیجه گیری

با افزایش دمای بازپخت، درصد بلورینگی قله (۰۰۲) در طیف پراش XRD نانوسیم های ZnO بازپخت شده در اتمسفر اکسیژن در دمای 450°C به مقدار $72/3$ افزایش می یابد. همچنین جذب و شدت قله گسیل فرابنفش با افزایش دما بیشتر می شود. سرعت پاسخ آشکار ساز فلز-نیم رسانا-فلز برپایه نانوسیم های ZnO پخته شده در اتمسفر اکسیژن در دمای 450°C ، مقدار قابل ملاحظه A/W $20/57$ است. بنابراین بازپخت نانوسیم های ZnO در اتمسفر اکسیژن در دمای 450°C بهترین نتیجه را دارد.

۴-۳- آرایش دوگانه (Ag,N) نانوسیم های ZnO

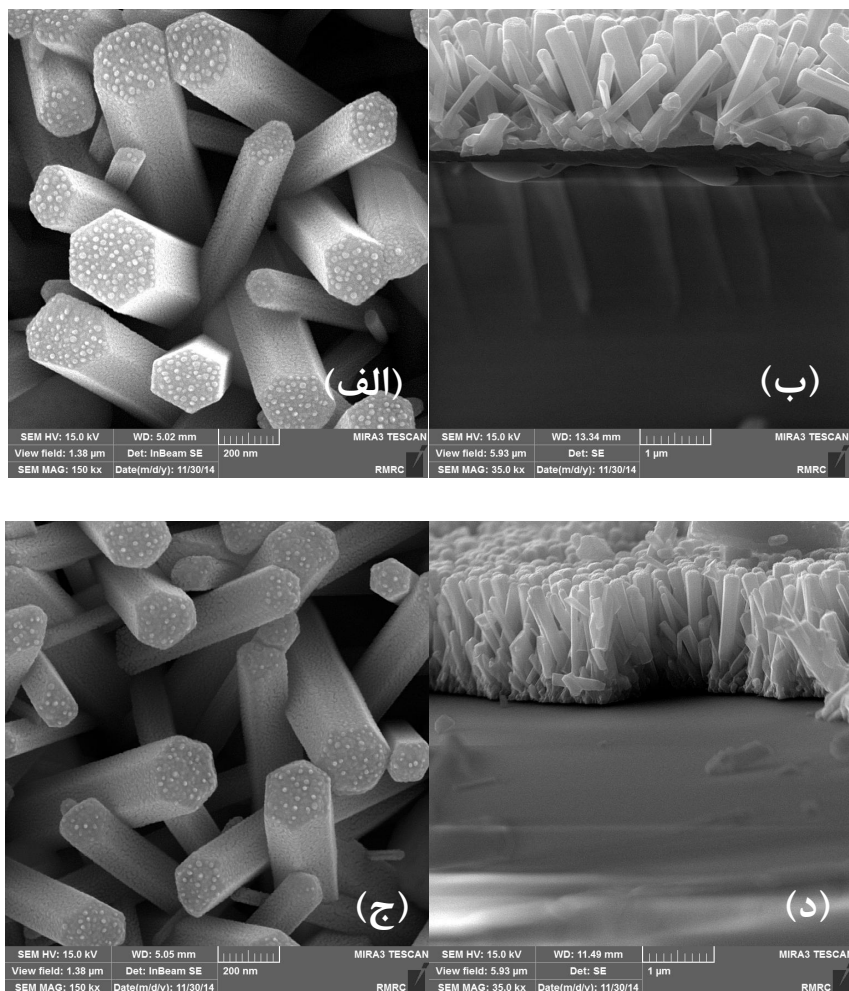
مقدمه

در این تحقیق، زیرلایه های شیشه ای به روش مقرون به صرفه لایه نشانی غوطه وری دانه دار شده اند. برای رسیدن به ضخامت مناسب مراحل لایه نشانی ۳ و ۷ مرتبه تکرار شده اند و سپس به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی (CBD) توضیح داده شده در بخش (۳-۴-۲) نانوسیم های ZnO:(Ag,N) بر روی زیرلایه های دانه دار شده، رشد داده شده اند. برای درک بهتر، نمونه ای که زیرلایه آن سه مرتبه دانه دار شده است Ag-3-time و نمونه ای که زیرلایه آن هفت مرتبه دانه دار شده است را Ag-7-time نام گذاری شده اند.

۴-۳-۱- ویژگی های ساختاری

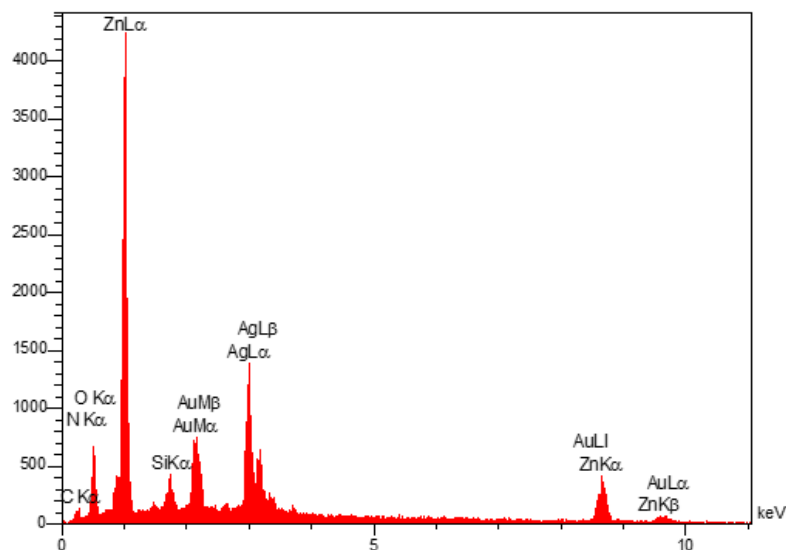
اطلاعات دقیق و جزئی در مورد مورفولوژی نمونه سنتز شده مطابق بخش (۳-۴) را می توان با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استخراج کرد. شکل ۴-۳۷ تصاویر سطح و سطح مقطع نانوسیم های ZnO و نانوذرات Ag نوک پیوند^{۱۱} بر روی آرایه های نانوسیم های رشد یافته بر روی زیرلایه های دانه دار شده به روش شیمیایی را نشان می دهد. شکل ۴-۳۷ الف تصویر سطح و شکل ۴-۳۷ ب تصویر سطح مقطع نانوسیم های ZnO:(Ag,N) بر روی زیرلایه ای که سه مرتبه مراحل دانه دار شدن توسط روش لایه نشانی غوطه وری بر روی آن انجام شده است را نشان می دهد. شکل ۴-۳۷ ج تصویر سطح و شکل ۴-۳۷ د تصویر سطح مقطع نانوسیم های ZnO:(Ag,N) بر روی زیرلایه ای که مراحل دانه دار شدن زیرلایه هفت مرتبه تکرار شده است را نشان می دهد. تصاویر نشان می دهند که نانوسیم های ZnO به طور عمودی رشد کرده اند و با توجه به سطح شان، به صورت ستون های شش گوش با سطح تخت صاف می باشند. به وضوح می توان دید که آرایه های نانوسیم به طور یکنواخت و با چگالی سطحی بالایی بر روی زیرلایه دانه دار شده به روش لایه نشانی غوطه وری رشد کرده اند. با توجه به شکل ۴-۳۷ الف نانوذرات یکنواخت Ag بر روی سطح نانوسیم ها با موفقیت رشد کرده اند. قطر نانوسیم ها بین ۱۰۰-۲۰۰ nm است و طول نانوسیم های رشد یافته بر روی زیرلایه ای که طی سه مرتبه دانه دار شده شکل ۴-۳۷ ب $1/7 \mu\text{m}$ است. میانین قطر نانوسیم های رشد یافته بر روی زیرلایه ای که هفت مرتبه دانه دار شده است بر اساس شکل ۴-۳۷ ج برابر ۱۵۰ nm و طول نانوسیم ها شکل ۴-۳۷ د برابر $1/65 \mu\text{m}$ است. شایان ذکر است که ونگ و همکارانش [۵۴] نیز حضور نانوذرات نقره بر روی سطح نانوسیم ZnO را گزارش کرده اند.

^{۱۱} tip-grafted



شکل ۴-۳۷: تصاویر FESEM (الف) سطح و (ب) سطح مقطع نانوسیم های ZnO:(Ag,N) رشد یافته بر روی زیرلایه ای که سه مرتبه به روش لایه نشانی غوطه وری دانه دار شده است. تصاویر FESEM (ج) سطح و (د) سطح مقطع نانوسیم های ZnO:(Ag,N) رشد یافته بر روی زیرلایه ای که هفت مرتبه به روش لایه نشانی غوطه وری دانه دار شده است.

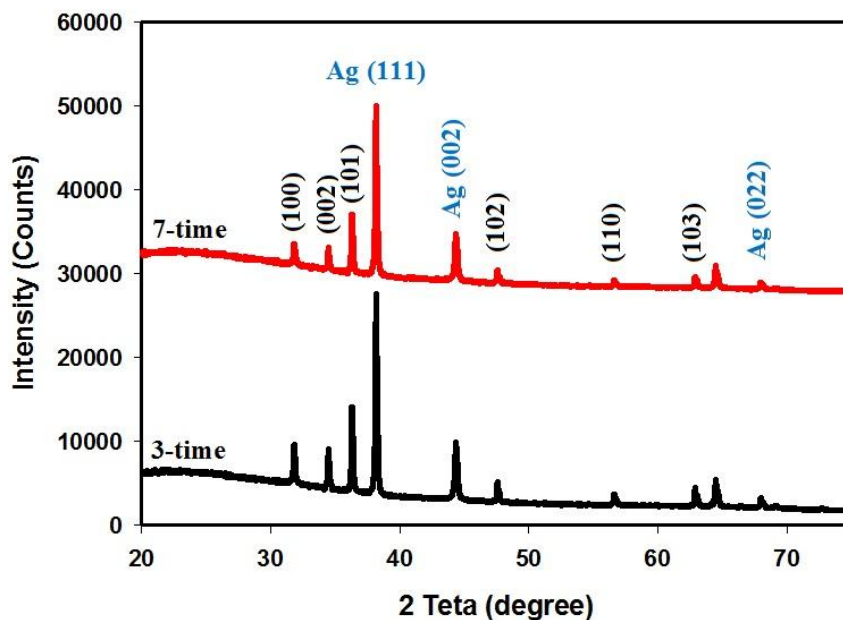
طیف EDS نانوسیم های ZnO:(Ag,N) نشان داده شده در شکل ۴-۳۸ بیان می کند که نانوسیم ها ترکیبی از Zn، O و آلایش دوگانه Ag و N هستند. سیگنال های Si، C به علت زیرلایه آمورف شیشه ای و Au به علت لایه نشانی ۱۰ nm طلا (Au) برای آماده سازی نمونه جهت FESEM در طیف شکل ۴-۳۸ وجود دارد. لازم به ذکر است هیچ ناخالصی و آلاینده ای در طیف وجود ندارد.



شکل ۴-۳۸: آنالیز EDS آرایه های نانوسیم ZnO:(Ag,N)

ساختار بلوری نانوسیم های ZnO:(Ag,N) به وسیله نقش پراش XRD برای دو نمونه Ag- 3-time و Ag- 7-time بررسی شده و نقش پراش در شکل ۴-۳۹ نشان داده شده است. قله های مشاهده شده مربوط به ZnO و Ag هستند. قله های مشاهده شده اند بیانگر ساختار ورتزایت شش گوش نانوسیم های ZnO:(Ag,N) می باشد. قله های مربوط به نقره هم در شکل ۴-۳۹ مشخص شده اند.

از آنجا که اندازه گیری نقش پراش XRD با استفاده از تکنیک grazing انجام شده است که در آن پرتو ایکس با زاویه 1° (نسبت به افق) و کوچکتر از آن [۸۶] به سطح نمونه می تابد. بنابراین به صورت بسیار سطحی، نقش پراش نمونه ها ثبت شده است. مطابق با تصاویر FESEM نمونه ها، نقره به صورت نانوذرات در سطح نانوسیم ها قرار گرفته است. در نتیجه شدت قله های مربوط به نقره در نقش پراش XRD بسیار بالا است.

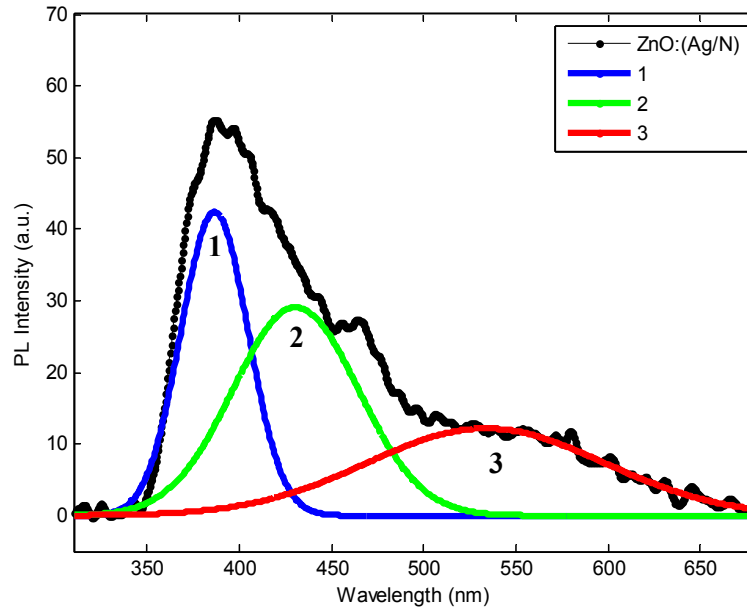


شکل ۴-۳۹: نقش پراش پرتو ایکس نانوسیم های ZnO:(Ag,N)

۴-۳-۲- ویژگی های اپتیکی

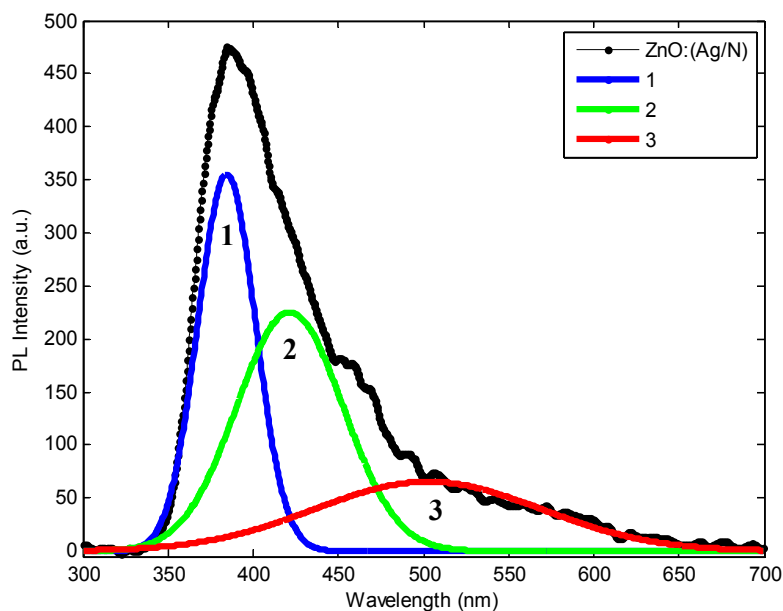
برای بررسی ویژگی های اپتیکی نانوسیم های ZnO:(Ag,N) از طیف سنج فوتولومینسانس در دمای اتاق استفاده شده است. طیف PL نانوسیم های ZnO:(Ag,N) رشد یافته بر روی زیرلایه ای که سه مرتبه به روش لایه نشانی غوطه وری دانه دار شده است در شکل ۴-۴۰ آمده است. طیف PL با قله های گوسی برازش شده و مقادیر دقیق پارامترهای قله از برازش گوسی به دست آمده است. قله ۱ در ۳۸۶ nm ناشی از بازترکیب لبه-نوار اکسیژنی است [۸۷]. گسیل نواری مرئی پهن (قله ۲) در حدود ۴۳۰ nm به نقص ساختاری مربوط است [۸۸]. بازه انرژی از تراز بخشنده Zn_i تا بالای تراز ظرفیت حدود ۲/۹ eV است (انرژی معادل قله ۲) که به مقدار گزارش شده توسط ملونگو [۸۵] و سامانتا [۸۴] و همکارانشان بسیار نزدیک است. نوار لومینسانس سبز با انرژی ۳/۳۲ eV (قله ۳) می تواند ناشی از جاهای خالی اکسیژن یک بار مثبت [۸۹] باشد. شدت بالای قله UV (قله ۱) نشان می دهد

که نمونه ساخته شده از کیفیت بلوری خوبی برخوردار است. هرچه شدت قله UV بیشتر باشد یعنی نقایص ساختاری کمتری در نمونه وجود دارد.



شکل ۴-۴: طیف PL نانوسیم های ZnO:(Ag,N) رشد یافته بر روی زیرلایه ای که سه مرتبه به روش لایه نشانی غوطه وری دانه دار شده است.

شکل ۴-۴: طیف PL نانوسیم های ZnO:(Ag,N) رشد یافته بر روی زیرلایه ای که هفت مرتبه به روش لایه نشانی غوطه وری دانه دار شده است. سه قله مجزا از برازش گوسی طیف PL شکل ۴-۴ به دست می آید. قله ۱ در 384.5 nm قرار گرفته است و معادل گاف انرژی 3.22 eV می باشد. این گسیل UV قوی ناشی از گسیل لبه نواری نزدیک است و گاف انرژی نمونه را می توان با توجه به آن محاسبه کرد. قله دوم در 422 nm و قله سوم در 502 nm قرار دارد. قله سوم مربوط به گسیل سبز است و منشأ گسیل سبز در طیف PL را بازترکیب الکترون های نوار رسانش و حفره های به دام افتاده در نقایص مرتبط با اکسیژن در ساختار ZnO می دانند.



شکل ۴-۱: طیف PL نانوسیم های ZnO:(Ag,N) رشد یافته بر روی زیرلایه ای که هفت مرتبه به روش لایه نشانی غوطه وری دانه دار شده است.

خلاصه ای از مکان های قله های PL نانوسیم های ZnO:(Ag,N) رشد یافته بر روی زیرلایه هایی که به روش لایه نشانی غوطه وری در مراتب مختلف دانه دار شده اند برای مقایسه بهتر در جدول ۴-۷ آمده است.

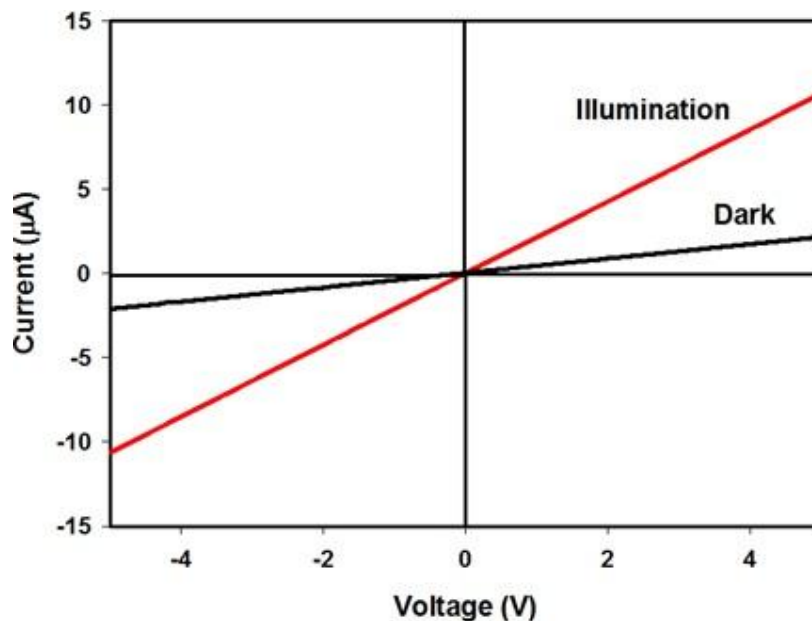
جدول ۴-۷: خلاصه ای از مکان قله های برآزش شده از طیف PL نانوسیم های ZnO:(Ag,N) رشد یافته بر روی زیرلایه های دانه دار شده به روش شیمیایی لایه نشانی غوطه وری با مراتب مختلف دانه دار کردن.

| Ag- 7-time | Ag- 3-time | نام نمونه |
|------------|------------|-----------------|
| ۳۸۴/۵ | ۳۸۶ | مکان قله ۱ (nm) |
| ۴۲۲ | ۴۳۰ | مکان قله ۲ (nm) |
| ۵۰۲ | ۵۳۳ | مکان قله ۳ (nm) |

با افزایش مراتب دانه دار کردن زیرلایه به روش شیمیایی لایه نشانی غوطه وری از سه مرتبه به هفت مرتبه، شدت قله UV به شدت افزایش می یابد. همچنین تفاوت قله ۱ ناشی از گسیل UV در طیف PL نمونه Ag-7-time نسبت به قله ۳ مربوط به گسیل سبز حدوداً ۱۰۰ برابر تفاوت شدت قله ۱ و ۳ در طیف PL نمونه Ag-3-time است.

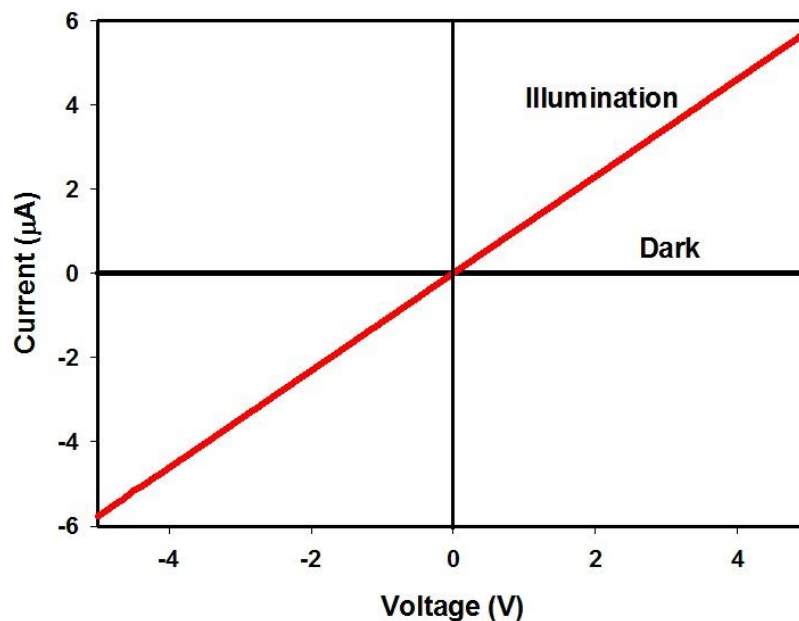
۳-۳-۴- ویژگی های الکتریکی

اندازه گیری جریان-ولتاژ در دمای اتاق تحت شرایط تاریکی و نورتایی (شکل ۴-۴۲) انجام شد. تحت ولتاژ بایاس ۵ V، سرعت پاسخ ۲۵ mA/W به دست آمد. این مقدار در مقایسه با ۰/۱ mA/W گزارش شده توسط جون و همکارانش [۹۰] بسیار بیشتر است.



شکل ۴-۴۲: نمودار جریان تاریکی و روشنایی آشکارساز بر پایه نانوسیم ZnO:(Ag,N) ZnO:(Ag,N) رشد یافته بر روی زیرلایه ای که سه مرتبه به روش لایه نشانی غوطه وری دانه دار شده است.

در شکل ۴-۴ نمودار جریان تاریکی و روشنایی آشکار ساز بر پایه نانوسیم ZnO:(Ag,N) رشد یافته بر روی زیرلایه ای که هفت مرتبه به روش لایه نشانی غوطه وری دانه دار شده، نمایش داده شده است. سرعت پاسخ این نمونه ۶۸ mA/W است.



شکل ۴-۴: نمودار جریان تاریکی و روشنایی آشکار ساز بر پایه نانوسیم ZnO:(Ag,N) رشد یافته بر روی زیرلایه ای که هفت مرتبه به روش لایه نشانی غوطه وری دانه دار شده است.

سرعت پاسخ آشکار ساز فوتونی فرابنفش بر پایه نمونه Ag-7-time (۶۸ mA/W) بیشتر از سرعت پاسخ آشکار ساز ساخته شده بر اساس نمونه Ag-3-time (۲۵ mA/W) می باشد.

۴-۳-۴- نتیجه گیری

در این مطالعه نشان دادیم می توان با روش مقرون به صرفه لایه نشانی غوطه وری زیرلایه را دانه دار کرد و با وارد کردن آلایش دوگانه (Ag,N) در رهیافت رسوب گذاری حمام شیمیایی کارایی قطعات فلز-نیمرسانا-فلز را به طور قابل ملاحظه ای افزایش داد. در بررسی های اپتیکی با استفاده از طیف PL

در دمای اتاق مشاهده شد با افزایش مراتب دانه دار کردن زیرلایه شدت قله UV افزایش می یابد و شدت قله پهن ناشی از گسیل سبز کاهش می یابد. این امر خود نشان دهنده افزایش کیفیت بلوری آرایه های نانوسیم $ZnO:(Ag,N)$ می باشد. برای بررسی ویژگی های الکتریکی آشکار ساز فوتونی بر پایه نانوسیم های $ZnO:(Ag,N)$ از نتایج نمودارهای جریان-ولتاژ استفاده شد. سرعت پاسخ آشکار ساز فوتونی بر پایه نمونه Ag- 7-time بسیار بیشتر از آشکار ساز بر پایه نمونه Ag- 3-time است. بنابراین آرایه های نانوسیم $ZnO:(Ag,N)$ که کیفیت بلوری بهتری دارند، حساسیت بیشتری نسبت به نور UV از خود نشان می دهند.

فصل پنجم

جمع بندی و پیشنهادات

در این تحقیق، سنتز و رشد نانوسیم های ZnO به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی بر روی زیرلایه آمورف شیشه ای با موفقیت انجام شد. روش رسوب گذاری حمام شیمیایی رهیافتی کم هزینه و مقرون به صرفه است که توانایی رشد نانوساختار یک بعدی یعنی نانوسیم ZnO را دارد. فرآیند رشد به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی دو مرحله است. تفاوت ثابت شبکه زیرلایه آمورف شیشه و لایه نانوسیم های ZnO دارد منجر به ایجاد تنش بین دو لایه شده و مانع رشد نانوسیم های ZnO می شود. بنابراین عامل دار کردن زیرلایه امری ضروری برای رشد نانو سیم های ZnO است. چگونگی و کیفیت زیرلایه آماده شده نقش به سزایی بر روی کیفیت نانوسیم های ZnO رشد یافته دارد. در این تحقیق برای نخستین بار تاثیر دانه دار کردن به دو روش لایه نشانی محلول کلئیدی از نانوذرات ZnO بر روی زیرلایه شیشه از طریق لایه نشانی غوطه وری و رسوب گذاری لایه ای نازک به ضخامت nm ۱۰۰ از ZnO به وسیله روش فیزیکی کندوپاش مغناطیسی فرکانس رادیویی مورد مطالعه قرار گرفت. شدت بسیار زیاد قله (۰۰۲) در نقش پراش XRD و جذب بالا در طیف UV-Vis و قله فرابنفش تیز و قوی نمونه ای که زیرلایه آن به روش کندوپاش مغناطیسی دانه دار شده نشان می دهند این نمونه ساختار بلوری بهتری نسبت به نمونه هایی که زیرلایه آنها به روش لایه نشانی غوطه وری آماده شده اند دارد.

آشکار ساز های فلز-نیمر سانا-فلز با لایه نشانی nm ۱۵۰ فلز نقره به عنوان الکتروود بر روی لایه آرایه های نانوسیم ZnO از طریق ماسک به روش تبخیر حرارتی با موفقیت ساخته شدند. جریان روشنایی فوتوجریان آشکار ساز فرابنفش بر پایه نمونه ای که زیرلایه آن به روش کندوپاش آماده سازی شده بود افزایش سه مرتبه ای نسبت به نمونه ای که زیرلایه آن به روش غوطه وری آماده شده بود داشت. همچنین بازده کوانتومی از % ۴ برای نمونه ای که زیرلایه آن به روش غوطه وری آماده شده به مقدار قابل ملاحظه % ۵۰ برای نمونه ای که زیرلایه آن به روش کندوپاش آماده شده افزایش یافت.

عملیات بازپخت کیفیت نانوسیم های ZnO را بهبود می بخشند. در بررسی دیگر، روش کندوپاش مغناطیسی فرکانس رادیویی برای دانه دار کردن زیرلایه انتخاب شد. عملیات بازپخت در اتم سفر هوا در دماهای مختلف نشان داد که نانوسیم های ZnO پخته شده در دمای 400°C از کیفیت بلوری بهتری برخوردار هستند. درصد بلورینگی این نمونه به 37% و اندازه بلورک آن به 46 nm کاهش یافته است. نتایج نشان دادند که بازپخت در اتم سفر اکسیژن، بر شدت گسیل فرابنفش می افزاید. برای بررسی کامل تر، پس از رشد نانو سیم های ZnO، نمونه ها در اتم سفر اکسیژن خالص تحت دماهای 350°C و 450°C پخت داده شدند. درصد بلورینگی نمونه ها، با افزایش دمای پخت در اتم سفر اکسیژن خالص افزایش یافت. نتایج نقش پراش XRD و تصاویر FESEM ثابت می کنند که نانو سیم های پخته شده در اتم سفر اکسیژن خالص از کیفیت بلوری بسیار بالایی برخوردارند. سرعت پاسخ سریع تر و زمان پاسخ کوتاه تر $4/6\text{ s}$ قطعه های آشکار ساز ساخته شده بر پایه نانوسیم های ZnO پخته شده در اتم سفر اکسیژن خالص خود گواهی دیگر بر این مدعا هستند.

با استفاده از روش جدید آرایش دوگانه، فلز نقره را در مرحله رسوب گذاری حمام شیمیایی وارد کردیم. تصاویر FESEM حضور نانوذرات نقره را بر روی سطح نانوسیم های ZnO نشان می دهند و نتایج EDS آن را تایید می کنند. افزایش مراتب دانه دار کردن زیرلایه از سه به هفت مرتبه سبب شد تا شدت قله UV افزایش پیدا کند و از شدت قله گسیل مرئی (سبز) بسیار کاسته شود. در این تحقیق نیز، زیرلایه نقش به سزایی در بهبود کیفیت آرایه های نانوسیم $\text{ZnO}:(\text{Ag},\text{N})$ ایفا می کند. سرعت پاسخ بالای آشکار ساز های فوتونی ساخته شده بر پایه نانوسیم های $\text{ZnO}:(\text{Ag},\text{N})$ نشان می دهند که با استفاده از روش های کم هزینه شیمیایی لایه نشانی غوطه وری و رسوب گذاری حمام شیمیایی می توان آشکار سازی با حساسیت بالا ساخت. در بین نمونه ها، نانوسیم های ZnO رشد یافته به روش رسوب گذاری حمام شیمیایی CBD بر روی زیرلایه ی دانه دار شده به روش کندوپاش مغناطیسی که در اتم سفر اکسیژن خالص در دمای 450°C تحت باز پخت قرار گرفت بهترین نتیجه را داشت.

پیشنهادات زیر در ادامه این پروژه ارائه می گردد:

- اتمسفر هوا شامل اکسیژن، نیتروژن، هیدروژن و قطرات بخار آب می باشد. جهت بررسی دقیق تر تاثیر اتم سفر در فرآیند بازپخت پیشنهاد می گردد اتم سفر نیتروژن و هیدروژن نیز بررسی گردند.
- از آنجا که فلز نقره در مجاورت هوا اکسید می شود، پایداری آرایه های نانوسیم $ZnO:(Ag,N)$ با گذشت زمان کاهش می یابد. نگه داری در خلا نیز چندان راه گشایی نیست. زیرا با گذشت زمان از میزان خلا ظرف نگه دارنده کاسته می شود. پیشنهاد می شود در مورد چگونگی پوشاندن سطح نانوسیم های $ZnO:(Ag,N)$ بدون از بین رفتن خواصی چون شفافیت و قدرت آشکارسازی در ناحیه فرابنفش بررسی شود.

- [1] D. Brubaker and M. Fuller (1945) "The Electrical Charging of Electron Diffraction Specimens" *Journal of Applied Physics* 16 128-130.
- [2] C. Klingshirn, R. Hauschild, H. Priller, M. Decker, J. Zeller, and H. Kalt (2005) "ZnO rediscovered—once again!?" *Superlattices and microstructures* 38 209-222.
- [3] H. Wang, M. Li, L. Jia, L. Li, G. Wang, Y. Zhang, and G. Li (2010) "Surfactant-assisted in situ chemical etching for the general synthesis of ZnO nanotubes array" *Nanoscale research letters* 5 1102.
- [4] P. X. Gao and Z. L. Wang (2004) "Substrate atomic-termination-induced anisotropic growth of ZnO nanowires/nanorods by the VLS process" *The Journal of Physical Chemistry B* 108 7534-7537.
- [5] J. L. Gomez and O. Tigli. (2011) "Modeling and simulation of zinc oxide nanowire field effect transistor biosensor", in Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC), IEEE.
- [6] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoc (2005) "A comprehensive review of ZnO materials and devices" *Journal of applied physics* 98 041301.
- [7] C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, D. Schneider, and H. Kalt (2010) "65 years of ZnO research—old and very recent results" *physica status solidi (b)* 247 1424-1447.
- [8] T.-J. Hsueh, C.-L. Hsu, S.-J. Chang, Y.-R. Lin, T.-S. Lin, and I.-C. Chen (2007) "Growth and characterization of sparsely dispersed ZnO nanowires" *Journal of The Electrochemical Society* 154 H153-H156.
- [9] Y.-B. Hahn (2011) "Zinc oxide nanostructures and their applications" *Korean Journal of Chemical Engineering* 28 1797-1813.
- [10] R. Wagner and W. Ellis (1964) "Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth" *Applied Physics Letters* 4 89-90.
- [11] K. Vanheusden, C. Seager, W. t. Warren, D. Tallant, and J. Voigt (1996) "Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors" *Applied Physics Letters* 68 403-405.
- [12] P. Xu, Y. Sun, C. Shi, F. Xu, and H. Pan (2003) "The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 199 286-290.
- [13] P. Samanta, S. Patra, and P. R. Chaudhuri (2009) "Violet emission from flower-like bundle of ZnO nanosheets" *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 41 664-667.
- [14] J. L. Gomez and O. Tigli (2013) "Zinc oxide nanostructures: from growth to application" *Journal of Materials Science* 48 612-624.
- [15] O. Tigli and J. Juhala. (2011) "ZnO nanowire growth by physical vapor deposition", in Nanotechnology (IEEE-NANO), 2011 11th IEEE Conference on. IEEE.

- [16] H.-C. Hsu, C.-S. Cheng, C.-C. Chang, S. Yang, C.-S. Chang, and W.-F. Hsieh (2005) "Orientation-enhanced growth and optical properties of ZnO nanowires grown on porous silicon substrates" *Nanotechnology* 16 297.
- [17] M. Kirkham, X. Wang, Z. L. Wang, and R. L. Snyder (2007) "Solid Au nanoparticles as a catalyst for growing aligned ZnO nanowires: a new understanding of the vapour–liquid–solid process" *Nanotechnology* 18 365304.
- [18] T.-J. Hsueh, C.-L. Hsu, S.-J. Chang, and I.-C. Chen (2007) "Laterally grown ZnO nanowire ethanol gas sensors" *Sensors and Actuators B: Chemical* 126 473-477.
- [19] G. L. Hornyak, J. J. Moore, H. Tibbals, and J. Dutta, *Fundamentals of nanotechnology*. 2008: CRC press.
- [20] Y. Zhang, H. Jia, R. Wang, C. Chen, X. Luo, D. Yu, and C. Lee (2003) "Low-temperature growth and Raman scattering study of vertically aligned ZnO nanowires on Si substrate" *Applied physics letters* 83 4631-4633.
- [21] X. Zhang, L. Wang, and G. Zhou (2005) "Synthesis of well-aligned ZnO nanowires without catalysts" *Reviews on Advanced Materials Science* 10 69-72.
- [22] A. Tiwari, *Growth of ZnO nanowire and its application as UV photodetector*. 2014.
- [23] L. E. Greene, M. Law, D. H. Tan, M. Montano, J. Goldberger, G. Somorjai, and P. Yang (2005) "General route to vertical ZnO nanowire arrays using textured ZnO seeds" *Nano Letters* 5 1231-1236.
- [24] S. Bai, H. Tsai, and T. Tseng (2007) "Structural and optical properties of Al-doped ZnO nanowires synthesized by hydrothermal method" *Thin Solid Films* 516 155-158.
- [25] R. Lalwani, B. Sharma, and R. Das (2015) "Synthesis and Photoconductivity studies of CdS thin films prepared by Chemical Bath Deposition method" *Int. J. Adv. Engg. Res. Studies/IV/II/Jan.-March* 278 279.
- [26] M. Ahmad and J. Zhu (2011) "ZnO based advanced functional nanostructures: synthesis, properties and applications" *Journal of Materials chemistry* 21 599-614.
- [27] J. Wang, X. W. Sun, A. Wei, Y. Lei, X. Cai, C. M. Li, and Z. L. Dong (2006) "Zinc oxide nanocomb biosensor for glucose detection" *Applied Physics Letters* 88 3106.
- [28] H.-M. Xiong, D.-P. Liu, Y.-Y. Xia, and J.-S. Chen (2005) "Polyether-grafted ZnO nanoparticles with tunable and stable photoluminescence at room temperature" *Chemistry of materials* 17 3062-3064.
- [29] H. M. Xiong, Z. D. Wang, and Y. Y. Xia (2006) "Polymerization initiated by inherent free radicals on nanoparticle surfaces: a simple method of obtaining ultrastable (ZnO) polymer core–shell nanoparticles with strong blue fluorescence" *Advanced Materials* 18 748-751.
- [30] H.-M. Xiong, Y. Xu, Q.-G. Ren, and Y.-Y. Xia (2008) "Stable aqueous ZnO@polymer core–shell nanoparticles with tunable photoluminescence and their application in cell imaging" *Journal of the American Chemical Society* 130 7522-7523.
- [31] X. Wang, C. J. Summers, and Z. L. Wang (2004) "Large-scale hexagonal-patterned growth of aligned ZnO nanorods for nano-optoelectronics and nanosensor arrays" *Nano Letters* 4 423-426.
- [32] Z. Wang (2007) "Novel nanostructures of ZnO for nanoscale photonics, optoelectronics, piezoelectricity, and sensing" *Applied Physics A* 88 7-15.

- [33] A. Djurišić, A. Ng, and X. Chen (2010) "ZnO nanostructures for optoelectronics: material properties and device applications" *Progress in Quantum Electronics* 34 191-259.
- [34] H. Hosono (2004) "Built-in Nanostructures in Transparent Oxides for Novel Photonic and Electronic Functions Materials" *International Journal of Applied Ceramic Technology* 1 106-118.
- [35] D. S. Ginley, S. A. Carter, M. Graetzel, and R. W. Birkmire, *Critical Interfacial Issues in Thin-Film Optoelectronic and Energy Conversion Devices. (Proceedings of the Symposium held 1-3 December 2003 in Boston, Massachusetts.)*[In: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.; 2004 (796)*]. 2004.
- [36] K.-K. Kim, S.-d. Lee, H. Kim, J.-C. Park, S.-N. Lee, Y. Park, S.-J. Park, and S.-W. Kim (2009) "Enhanced light extraction efficiency of GaN-based light-emitting diodes with ZnO nanorod arrays grown using aqueous solution" *Applied Physics Letters* 94 071118.
- [37] R. Turan, *Hydrothermal method for Doping of Zinc oxide nanowires and fabrication of Ultraviolet Photodetectors*. 2012, Middle East Technical University.
- [38] P. R. Berger. (2001) "Metal-semiconductor-metal photodetectors", in Symposium on Integrated Optics. International Society for Optics and Photonics.
- [39] M. Razeghi and A. Rogalski (1996) "Semiconductor ultraviolet detectors" *Journal of Applied Physics* 79 7433-7473.
- [40] X. Fang, Y. Bando, U. K. Gautam, C. Ye, and D. Golberg (2008) "Inorganic semiconductor nanostructures and their field-emission applications" *Journal of Materials Chemistry* 18 509-522.
- [41] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*. 2006: John Wiley & sons.
- [42] Z. L. Wang (2008) "Splendid one-dimensional nanostructures of zinc oxide: a new nanomaterial family for nanotechnology" *Acs Nano* 2 1987-1992.
- [43] N. Liu, G. Fang, W. Zeng, H. Zhou, F. Cheng, Q. Zheng, L. Yuan, X. Zou, and X. Zhao (2010) "Direct growth of lateral ZnO nanorod UV photodetectors with Schottky contact by a single-step hydrothermal reaction" *ACS Applied Materials & Interfaces* 2 1973-1979.
- [44] C. Yan, N. Singh, H. Cai, C. L. Gan, and P. S. Lee (2010) "Network-enhanced photoresponse time of Ge nanowire photodetectors" *ACS applied materials & interfaces* 2 1794-1797.
- [45] Z. Bai, X. Yan, X. Chen, H. Liu, Y. Shen, and Y. Zhang (2013) "ZnO nanowire array ultraviolet photodetectors with self-powered properties" *Current Applied Physics* 13 165-169.
- [46] K. Wiberg (2004) "Multivariate spectroscopic methods for the analysis of solutions"
- [47] L. Li, P. S. Lee, C. Yan, T. Zhai, X. Fang, M. Liao, Y. Koide, Y. Bando, and D. Golberg (2010) "Ultrahigh-Performance Solar-Blind Photodetectors Based on Individual Single-crystalline In₂Ge₂O₇ Nanobelts" *Advanced Materials* 22 5145-5149.
- [48] A. Bera and D. Basak (2009) "Role of defects in the anomalous photoconductivity in ZnO nanowires" *Applied Physics Letters* 94 163119.
- [49] H. Abdulgafour, Z. Hassan, N. Ahmed, and F. Yam (2012) "Comparative study of ultraviolet detectors based on ZnO nanostructures grown on different substrates" *Journal of Applied Physics* 112 074510.

- [50] A. Kushwaha and M. Aslam (2012) "Defect induced high photocurrent in solution grown vertically aligned ZnO nanowire array films" *Journal of Applied Physics* 112 054316.
- [51] N. Hernandez-Como, G. Rivas-Montes, F. Hernandez-Cuevas, I. Mejia, J. Molinar-Solis, and M. Aleman (2015) "Ultraviolet photodetectors based on low temperature processed ZnO/PEDOT: PSS Schottky barrier diodes" *Materials Science in Semiconductor Processing* 37 14-18.
- [52] R. Bahramian, H. Eshghi, and A. Moshaii (2016) "Influence of annealing temperature on morphological, optical and UV detection properties of ZnO nanowires grown by chemical bath deposition" *Materials & Design*
- [53] L. Duan, P. Wang, F. Wei, X. Yu, J. Fan, H. Xia, P. Zhu, and Y. Tian (2014) "Microwave-assisted fabrication and characterization of p-ZnO:(Ag, N) nanorods/n-Si photodetector" *Journal of Alloys and Compounds* 602 290-293.
- [54] T. Wang, Z. Jiao, T. Chen, Y. Li, W. Ren, S. Lin, G. Lu, J. Ye, and Y. Bi (2013) "Vertically aligned ZnO nanowire arrays tip-grafted with silver nanoparticles for photoelectrochemical applications" *Nanoscale* 5 7552-7557.
- [55] N. Alvi (2011) "Luminescence properties of ZnO nanostructures and their implementation as white light emitting diodes (LEDs)" *Linköping Studies in Science and Technology, Dissertation*
- [56] J. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig Jr, C. E. Lyman, C. Fiori, and E. Lifshin, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists*. 2012: Springer Science & Business Media.
- [57] M. R. Wagner, P. D. D. A. Hoffmann, and I. Broser, *Optical spectroscopy of defects and impurities in ZnO*. 2005, Diploma Thesis, Technische Universität Berlin.
- [58] G. M. Ali, J. C. Moore, A. K. Kadhim, and C. Thompson (2014) "Electrical and optical effects of Pd microplates embedded in ZnO thin film based MSM UV photodetectors: A comparative study" *Sensors and Actuators A: Physical* 209 16-23.
- [59] H. Zhang, A. Babichev, G. Jacopin, P. Lavenus, F. Julien, A. Y. Egorov, J. Zhang, T. Pauporté, and M. Tchernycheva (2013) "Characterization and modeling of a ZnO nanowire ultraviolet photodetector with graphene transparent contact" *Journal of Applied Physics* 114 234505.
- [60] P. Hazra, S. Singh, and S. Jit (2014) "Ultraviolet photodetection properties of ZnO/Si heterojunction diodes fabricated by ALD technique without using a buffer layer" *JSTS: Journal of Semiconductor Technology and Science* 14 117-123.
- [61] S. M. Sze, *Semiconductor devices: physics and technology*. 2008: John Wiley & Sons.
- [62] D. Lin, H. Wu, W. Zhang, H. Li, and W. Pan (2009) "Enhanced UV photoresponse from heterostructured Ag-ZnO nanowires" *Applied Physics Letters* 94 172103.
- [63] J. Reemts and A. Kittel (2007) "Persistent photoconductivity in highly porous ZnO films" *Journal of applied physics* 101 013709.
- [64] X. Zheng, Q. S. Li, W. Hu, D. Chen, N. Zhang, M. Shi, J. Wang, and L. C. Zhang (2007) "Photoconductive properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition" *Journal of luminescence* 122 198-201.
- [65] C.-Y. Lu, S.-J. Chang, S.-P. Chang, C.-T. Lee, C.-F. Kuo, H.-M. Chang, Y.-Z. Chiou, C.-L. Hsu, and I. Chen (2006) "Ultraviolet photodetectors with ZnO

- nanowires prepared on ZnO: Ga/glass templates" *Applied physics letters* 89 15310-1.
- [66] W. Feng, B. Wang, P. Huang, X. Wang, J. Yu, and C. Wang (2016) "Wet chemistry synthesis of ZnO crystals with hexamethylenetetramine (HMTA): Understanding the role of HMTA in the formation of ZnO crystals" *Materials Science in Semiconductor Processing* 41 462-469.
- [67] M. N. Ashfold, R. P. Doherty, N. G. Ndifor-Angwafor, D. J. Riley, and Y. Sun (2007) "The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures" *Thin Solid Films* 515 8679-8683.
- [68] A. Sugunan, H. C. Warad, M. Boman, and J. Dutta (2006) "Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: role of hexamine" *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 39 49-56.
- [69] R. Bahramian, A. Moshaii, and H. Eshghi (2016) "Effect of seeding modification of substrate on the growth and UV detection properties of ZnO nanowires" *Materials Letters* 179 222-225.
- [70] J. Li, H. Fan, and X. Jia (2010) "Multilayered ZnO nanosheets with 3D porous architectures: synthesis and gas sensing application" *The Journal of Physical Chemistry C* 114 14684-14691.
- [71] S. Benramache, B. Benhaoua, and H. Bentrach (2013) "Preparation of transparent, conductive ZnO: Co and ZnO: In thin films by ultrasonic spray method" *Journal of Nanostructure in Chemistry* 3 1-7.
- [72] M. Sabri, B. Azmi, Z. Rizwan, M. Halimah, M. Hashim, and M. Zaid (2011) "Effect of temperature treatment on the optical characterization of ZnO-Bi₂O₃-TiO₂ varistor ceramics" *International Journal of Physical Sciences* 6 1388-1394.
- [73] A. Umar, R. Kumar, G. Kumar, H. Algarni, and S. Kim (2015) "Effect of annealing temperature on the properties and photocatalytic efficiencies of ZnO nanoparticles" *Journal of Alloys and Compounds* 648 46-52.
- [74] Z.-N. Ng, K.-Y. Chan, and T. Tohsophon (2012) "Effects of annealing temperature on ZnO and AZO films prepared by sol-gel technique" *Applied Surface Science* 258 9604-9609.
- [75] A. Purohit, S. Chander, A. Sharma, S. Nehra, and M. Dhaka (2015) "Impact of low temperature annealing on structural, optical, electrical and morphological properties of ZnO thin films grown by RF sputtering for photovoltaic applications" *Optical Materials* 49 51-58.
- [76] P. Uthirakumar and C.-H. Hong (2009) "Effect of annealing temperature and pH on morphology and optical property of highly dispersible ZnO nanoparticles" *Materials characterization* 60 1305-1310.
- [77] A. Rajan, H. K. Yadav, V. Gupta, and M. Tomar (2013) "Sol-gel derived Ag-doped ZnO thin film for UV photodetector with enhanced response" *Journal of Materials Science* 48 7994-8002.
- [78] M. Willander, O. Nur, N. Bano, and K. Sultana (2009) "Zinc oxide nanorod-based heterostructures on solid and soft substrates for white-light-emitting diode applications" *New Journal of Physics* 11 125020.
- [79] X. Fan, J. Lian, L. Zhao, and Y. Liu (2005) "Single violet luminescence emitted from ZnO films obtained by oxidation of Zn film on quartz glass" *Applied surface science* 252 420-424.
- [80] S. Dhara and P. Giri (2011) "Quick single-step mechanosynthesis of ZnO nanorods and their optical characterization: milling time dependence" *Applied Nanoscience* 1 165-171.

- [81] M. Hussain, Z. H. Ibupoto, M. A. Abbassi, A. Khan, G. Pozina, O. Nur, and M. Willander (2014) "Synthesis of CuO/ZnO composite nanostructures, their optical characterization and valence band offset determination by X-ray photoelectron spectroscopy" *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* 9 348-356.
- [82] Q. Wang, D. Zhang, Z. Xue, and X. Hao (2002) "Violet luminescence emitted from ZnO films deposited on Si substrate by rf magnetron sputtering" *Applied Surface Science* 201 123-128.
- [83] P.-T. Hsieh, H.-S. Chin, P.-K. Chang, C.-M. Wang, Y.-C. Chen, and M.-P. Houg (2010) "Effects of the annealing environment on green luminescence of ZnO thin films" *Physica B: Condensed Matter* 405 2526-2529.
- [84] P. K. Samanta and P. R. Chaudhuri (2011) "Substrate effect on morphology and photoluminescence from ZnO monopods and bipods" *Frontiers of Optoelectronics in China* 4 130-136.
- [85] G. H. Mhlongo, D. E. Motaung, S. S. Nkosi, H. Swart, G. F. Malgas, K. T. Hillie, and B. W. Mwakikunga (2014) "Temperature-dependence on the structural, optical, and paramagnetic properties of ZnO nanostructures" *Applied Surface Science* 293 62-70.
- [86] T. Huang and P. Predecki, *Grazing-Incidence X-Ray Technique For Surface, Interface, And Thin-Film Analysis*. 1997, JCPDS-International Center for Diffraction Data.
- [87] K. Thonke, T. Gruber, N. Teofilov, R. Schönfelder, A. Waag, and R. Sauer (2001) "Donor-acceptor pair transitions in ZnO substrate material" *Physica B: Condensed Matter* 308 945-948.
- [88] G. J. Lee, Y. Lee, H.-H. Lim, M. Cha, S. S. Kim, H. Cheong, S.-K. Min, and S.-H. Han (2010) "Photoluminescence and lasing properties of ZnO nanorods" *J Korean Phys Soc* 57 1624-1629.
- [89] P. Samanta, S. Patra, A. Ghosh, and P. R. Chaudhuri (2009) "Visible emission from ZnO nanorods synthesized by a simple wet chemical method" *Int J Nanosci Nanotechnol* 1 89.
- [90] J. H. Jun, H. Seong, K. Cho, B.-M. Moon, and S. Kim (2009) "Ultraviolet photodetectors based on ZnO nanoparticles" *Ceramics International* 35 2797-2801.

Abstract

In recent years, there has been increasing interest in ZnO semiconductors for optoelectronic application in the UV wavelength region due to its large exciton binding energy of 60 meV and wide bandgap energy of 3.37 eV at room temperature. One-dimensional ZnO nanostructures such as nanorods or nanowires have been considered as promising candidates for UV sensing and detecting applications owing to its high surface to volume ratio. In this thesis work, synthesis and growth of ZnO nanowires by chemical bath deposition and effective factors on their quality were studied. Also, UV metal-semiconductor-metal (MSM) photodetector based on ZnO nanowires was fabricated successfully by using interdigitated silver electrodes on the ZnO nanowires surface. The device performance was characterized by current-voltage (I-V) characteristics in the dark and under UV light, photoresponse, quantum efficiency and time response as UV-LED light switching on and off.

Effect of seeding modification of a glass substrate on the growth of ZnO nanowires and their UV detection properties have been investigated. Seeding functionalization was carried out by two methods including several times dip-coating inside a zinc acetate solution and coating of ZnO on the substrate by sputtering. The functionalized substrates then were used for growth of ZnO nanowires by chemical bath deposition. Various characterizations of the nanowires indicate that the seeding of both methods leads to formation of long nanowires with hexagonal cross section. The substrate was prepared by sputtering is dense. The enhancement in quantum efficiency from 4% to 50% and three order improvement in photocurrent measurement under UV illumination indicates the superiority of the sputtering pre-seeding in comparison with dip-coating pre-seeding.

In addition, the influence of post-annealing on the structural, optical and electrical of ZnO nanowires were investigated by varying temperature and atmosphere while time and heating rate were kept constant. High intensity of (002) peak in XRD, high crystallinity percent, high absorbance in ultraviolet region and sharp ultraviolet emission appears that the sample annealed at 400 °C has the better crystalline quality. According to this result, 400 °C was considered as the temperature annealing in pure oxygen and argon atmospheres. The time transient response of photodetector decreases to significant value of 4.6 s. Post-annealing in pure oxygen atmosphere increases the sensitivity to UV light. So, the ZnO nanowires were grown on sputtering seed layer were annealed in pure oxygen atmosphere at different temperatures. The UV-Visible spectroscopy and photoluminescence results show that increase temperature annealing have a significant effect on performance of samples. Further, dual doping (Ag,N) ZnO nanowires expands the photoresponse and quantum efficiency of MSM photodetectors.

Keywords: ZnO, nanowire, dip coating, RF magnetron sputtering, UV photodetector, effect of post-annealing, dual doping (Ag,N).



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics

PhD Dissertation in Physics

**Growth and characterization of UV absorber layers based on
nanostructured zinc-oxide semiconductor for light detection
application**

By: Rayhaneh Bahramian

Supervisors:

Dr. Hossein Eshghi

Dr. Ahmad Moshaii

September 2016