



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

پایان نامه کارشناسی ارشد نانو فیزیک

سنتز و مشخصه‌یابی نانوساختارهای اکسید مس به منظور

کاربردهای صنعتی

نگارنده:

منیره جعفری

استاد راهنما:

دکتر حسین عشقی

بهمن ماه ۱۳۹۵

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

به پاس حافظه سرشار و گرمای امید بخش وجودشان که در این سردترین روز کاران بهترین پشتیبان هستند.

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

و تشکر از خواهران و برادرانم که وجودشان مایه دلگرمی من بود.

تشکر و قدردانی

سپاس خدایی را که دیده بینندگان، از مشاهده او ناتوان است و اندیشه کویندگان، از وصف او عاجز است، خدایی که به وسيله

قدرت خویش، بشر را آفریده و آنها را در راه راست خود روان کرده و راهنمایی را برای هدایتشان فرستاده است.

اکنون که به یاری خداوند متعال این دوره تحصیلی را به پایان رسانده ام بر خود لازم می دانم قدردان زحمات و حمایت های

استاد ارجمندم جناب آقای دکتر حسین عشقی باشم، چرا که در طول این دوره با سه صدر و رهنمونهای دلسوزانه خویش

اینجانب را راهنمایی نموده اند. از خداوند بزرگ برای ایشان سلامت و سعادت روز افزون را خواهم نمود.

از مسئولان آزمایشگاه آقایان مهندس عسکری و مهندس شهیدی که در رفع امور مشکلات دانشجویان تلاش بسیاری داشته اند،

کمال تشکر و قدردانی را دارم.

تعهد نامه

اینجانب منیره جعفری دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک- نانوفیزیک دانشکده فیزیک ومهندسی هسته‌ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه: سنتز و مشخصه یابی نانو ساختارهای اکسید مس به منظور کاربردهای صنعتی تحت راهنمایی دکتر حسین عشقی متعهد می شوم.

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

تاریخ :

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

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

چکیده

در این تحقیق به مطالعه‌ی مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، اپتیکی، الکتریکی و همچنین بررسی اثر فوتورسانایی نانوساختارهای اکسید مس (CuO) رشد داده شده به روش اکسایش حرارتی بر روی زیرلایه‌های مسی، شیشه، FTO و ITO پرداخته‌ایم. برای مشخصه‌یابی فیزیکی نمونه‌ها از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، دستگاه طیف سنجی نوری (UV-Vis)، اندازه‌گیری جریان-ولتاژ و همچنین بررسی اثر فوتورسانایی با استفاده از LED آبی و قرمز پرداخته‌ایم.

در تهیه لایه‌های اکسید مس بر روی زیرلایه مس آنها را در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰°C به مدت ۲، ۳ و ۴ ساعت در حضور هوا پخت داده‌ایم (بخش ۲-۴)، همچنین ورقه مس را به دو شیوه "پیوسته" و "پلکانی" در بازه‌های زمانی ۴۰۰-۵۰۰°C و ۴۰۰-۶۰۰°C نیز در حضور هوا گرمادهی کردیم (بخش ۳-۴). برای تهیه نمونه‌ها بر روی زیرلایه‌های شیشه، FTO و ITO آنها را در دو حالت با و بدون لایه چسبنده مورد بررسی قرار دادیم (بخش ۴-۴). ضمناً نمونه‌های مربوط به بخش‌های (۳-۴) و (۴-۴) جهت بررسی اثر فوتورسانایی مورد مطالعه قرار گرفته است.

بطور کلی تصاویر FESEM نمونه‌های سنتز شده حاکی از شکل‌گیری نانوسیم‌ها بر روی زیرلایه مس و نانو دانه‌هایی بر روی زیرلایه‌های شیشه، FTO و ITO می‌باشد. نتایج الگوهای پراش پرتو ایکس نشانگر شکل‌گیری ساختار بس بلوری در فاز مونوکلینیک برای نمونه‌های تهیه شده بر روی زیرلایه مس با راستای (۱۱۱-) و برای سایر نمونه‌ها بر روی زیرلایه‌های دیگر با راستای (۱۱۱) رشد پیدا کرده‌اند. بررسی اثر فوتورسانایی نمونه‌ها نشان دهنده‌ی آن است که مورفولوژی سطح، اندازه بلورک‌ها و رسانندگی الکتریکی لایه‌ها بر حساسیت نوری نمونه تاثیر گذار است.

کلیدواژه‌ها: اکسید مس، نانوساختار، اکسایش حرارتی، اثر فوتورسانایی.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

- ۱- جعفری، منیره؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۵)، « بررسی اثر دمای زیرلایه بر خواص ساختاری و اپتیکی نانوسیم های اکسید مس (CuO) سنتز شده بر روی ورقه ی مس به روش اکسایش حرارتی »، کنفرانس سالانه فیزیک ایران، ۱ تا ۴ شهریور ماه، (دانشگاه شیراز).
- ۲- جعفری، منیره؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۵)، « بررسی اثر لایه اکسید چسبنده بر روی زیرلایه شیشه بر خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی نانوساختارهای CuO تهیه شده به روش اکسایش حرارتی »، کنفرانس سالانه فیزیک ایران، ۱ تا ۴ شهریور ماه، (دانشگاه شیراز).
- ۳- جعفری، منیره؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۵)، « بررسی اثر فوتورسانایی در نانوسیم های اکسید مس (CuO) تهیه شده به روش اکسایش حرارتی »، بیست و سومین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران به همراه نهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، ۱۲ تا ۱۴ بهمن ماه، (دانشگاه تربیت مدرس تهران).
- ۴- جعفری، منیره؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۵)، « ساخت سلول نوری بر پایه لایه نازک نانوساختار اکسید مس (CuO) و مطالعه خواص فیزیکی آن »، کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران به همراه نهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، ۱۲ تا ۱۴ بهمن ماه، (دانشگاه تربیت مدرس تهران).
- ۵- جعفری، منیره؛ عشقی، حسین، (۱۳۹۵)، « بررسی اثر لایه اکسید چسبنده بر روی زیرلایه ITO بر خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی نانوساختارهای CuO تهیه شده به روش اکسایش حرارتی »، کنفرانس ماده چگال انجمن فیزیک ایران، ۱۳ و ۱۴ بهمن ماه، (دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی).

فهرست مطالب

۱- فصل اول: مروری بر مقالات، مقدمه ای بر ویژگی های اکسید مس ولایه های نازک این ماده

- ۱-۱- مقدمه..... ۲
- ۱-۲- اکسید مس..... ۲
- ۱-۲-۱- ساختار بلوری اکسید مس..... ۳
- ۱-۲-۲-۱- خواص اپتیکی CuO..... ۴
- ۱-۲-۳-۱- کاربردها و روش های ساخت اکسید مس..... ۴
- ۱-۳- مروری بر خواص فیزیکی لایه های نازک و نانوساختار CuO تهیه شده به روش اکسایش حرارتی..... ۵

۲- فصل دوم: معرفی روش های مشخصه یابی لایه های نازک اکسید مس سنتز شده

- ۲-۱- مقدمه..... ۱۸
- ۲-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)..... ۱۸
- ۲-۳- مشخصه یابی ساختاری توسط پراش پرتو ایکس (XRD)..... ۱۹
- ۲-۴- مشخصه یابی اپتیکی (UV)..... ۲۲
- ۲-۴-۱- ضریب جذب..... ۲۳
- ۲-۴-۲- گاف نواری اپتیکی..... ۲۳
- ۲-۵- مشخصه یابی الکتریکی..... ۲۶
- ۲-۶- مشخصه یابی ترموالکتریک و تعیین نوع حامل ها..... ۲۷
- ۲-۷- فرآیند برهم کنش نور با ماده..... ۲۸
- ۲-۷-۲- مشخصات اپتیکی LED های مورد استفاده..... ۳۰

۳- فصل سوم: جزئیات مراحل آزمایشگاهی تهیه و رشد لایه های نازک اکسید مس

- ۳-۱-۱- مقدمه..... ۳۲
- ۳-۲-۲- معرفی روش اکسایش حرارتی و دستگاه های مورد استفاده..... ۳۳
- ۳-۲-۱- روش اکسایش حرارتی..... ۳۳
- ۳-۲-۲- روش تبخیر حرارتی (PVD)..... ۳۴
- ۳-۲-۳- روش کندوپاش..... ۳۵
- ۳-۳-۳- مراحل آزمایشگاهی تهیه لایه های نانوساختار اکسید مس (CuO)..... ۳۷
- ۳-۳-۱- آماده سازی زیرلایه ها..... ۳۷
- ۳-۳-۲- روش تهیه ساخت لایه های اکسید مس..... ۳۸
- ۳-۴-۳- آماده سازی الکترودها جهت بررسی اثر فوتورسانایی در نمونه ها..... ۳۹
- ۳-۵-۳- بررسی اثر فوتورسانایی..... ۴۰

۴- فصل چهارم: نتایج و بحث نمونه های وابسته به سنتر لایه های نازک نانوساختار اکسید مس

- ۴-۱-۱- مقدمه..... ۴۲
- ۴-۲-۲- بررسی اکسایش حرارتی ورقه مس در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ °C در مدت زمان های متفاوت..... ۴۲
- ۴-۲-۱- اکسایش در مدت ۲ ساعت..... ۴۲
- ۴-۲-۲- اکسایش در مدت ۳ ساعت..... ۴۸
- ۴-۲-۳- اکسایش در مدت ۴ ساعت..... ۵۲
- نتیجه گیری..... ۵۷
- ۴-۳-۳- بررسی اکسایش حرارتی ورقه مس در گرمادهی به صورت پیوسته و پلکانی..... ۵۸
- ۴-۳-۱- اکسایش در حالت های C۴۵ و S۴۵..... ۵۸
- ۴-۳-۲- اکسایش در دو حالت C۴۵۶ و S۴۵۶..... ۶۳

نتیجه گیری.....	۶۹
۴-۴- بررسی اثر لایه اکسید چسبنده بر خواص اپتیکی، ساختاری نانوساختار های اکسید مس	
بر روی زیرلایه های شیشه، FTO و ITO.....	۷۰
۴-۴-۱- بررسی بر روی زیرلایه شیشه.....	۷۰
۴-۴-۲- بررسی بر روی زیرلایه FTO.....	۷۷
۴-۴-۳- بررسی بر روی زیرلایه ITO.....	۸۵
نتیجه گیری.....	۹۳
پیشنهادات و کارهای آینده.....	۹۴
مراجع.....	۹۵

فهرست شکل ها

- شکل ۱-۱- سلول واحد اکسید مس (CuO).....۳
- شکل ۱-۲- (الف) پودر خالص سیاه رنگ CuO و (ب) تصویر میکروگراف لایه نازک اکسید مس.....۴
- شکل ۱-۳- مرفولوژی سطح نمونه های رشد داده شده بر روی ورقه مس پخت داده در دمای 400°C در حضور هوا و در زمان های به ترتیب (a) $0/5$ ساعت (b) ۲ ساعت (c) ۴ ساعت (d) ۸ ساعت.....۶
- شکل ۱-۴- مرفولوژی سطح نمونه های رشد داده شده بر روی ورقه مس پخت داده در دماهای مختلف (a) 300°C به مدت ۸ ساعت (b و c) به ترتیب تصویر کلی و تصویر از دره در 500°C به مدت ۸ ساعت (d) 500°C به مدت ۸ ساعت.....۷
- شکل ۱-۵- الگوی XRD مربوط به ورقه های مسی پخت داده شده در دماهای 400 ، 300 و 500°C به مدت ۸ ساعت.....۷
- شکل ۱-۶- تصویر SEM مربوط به نانوسیم های CuO بر روی ورقه مس پخت داده شده در حضور هوا در دماهای (A) 300 (B) 400 (C) 500 (D) 600 (E) 700 و (F) 800°C به مدت ۲ ساعت.....۸
- شکل ۱-۷- الگوی XRD مربوط به نانوسیم های اکسید مس پخت داده شده در دماهای 400 ، 500 ، 600 و 800°C به مدت ۲ ساعت.....۹
- شکل ۱-۸- (a) تصویر FESEM (b) طیف XRD سیم مسی حرارت داده شده.....۱۰
- شکل ۱-۹- شماتیکی از ساخت آشکارساز نوری.....۱۰
- شکل ۱-۱۰- مشخصه یابی I-V اندازه گیری شده آشکارساز در خلاء و در شرایط تاریکی.....۱۱
- شکل ۱-۱۱- (a) پاسخ دینامیکی اندازه گیری در خلاء (b) رابطه بین جریان تولید نور و توان تحریک.....۱۲
- شکل ۱-۱۲- پاسخ دینامیکی آشکارساز نوری در محیط اکسیژنی و خلاء با بایاس ۱ ولت.....۱۳
- شکل ۱-۱۳- شماتیکی از ساخت حسگر رطوبت نانوسیم های اکسید مس بر روی زیرلایه شیشه.....۱۴
- شکل ۱-۱۴- الگوی XRD لایه چسبنده و نمونه های مورد بررسی بر روی زیرلایه شیشه.....۱۴
- شکل ۱-۱۵- تصویر SEM (a) سطح مقطع، (b) عمودی و از بالا در نمونه بر روی زیرلایه شیشه.....۱۵
- شکل ۱-۱۶- نسبت میانگین طول نانوسیم ها به ضخامت لایه مس بر روی زیرلایه شیشه.....۱۵

- شکل ۲-۱- (الف) میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) دانشگاه تهران و (ب) نمایی شماتیک از ساختار داخلی میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)..... ۱۹
- شکل ۲-۲- دستگاه پراش پرتو ایکس مورد استفاده جهت مطالعه ساختاری لایه‌ها، واقع در دانشگاه دامغان..... ۲۰
- شکل ۲-۳- نمایی شماتیک از پراش پرتو ایکس نفوذ کرده در یک بلور..... ۲۱
- شکل ۲-۴- دستگاه طیف سنج نوری مدل (Shimadzu UV-Vis. 1800) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۲۲
- شکل ۲-۵- طرح شماتیکی از ترازهای پذیرنده الکترونی در نزدیکی لبه‌ی نوار ظرفیت..... ۲۵
- شکل ۲-۶- دستگاه پتانسیومتر آنالیز الکتروشیمیایی PGS 2065 واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۲۷
- شکل ۲-۷- (الف) تصویر سامانه اندازه گیری اثر سبک واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود، (ب) نمایی شماتیک جهت اندازه گیری اثر سبک از طریق روش صفحه داغ..... ۲۸
- شکل ۲-۸- شماتیکی از چگونگی برهم کنش نور در یک ماده جامد..... ۲۹
- شکل ۲-۹- (الف) طیف‌های نوری LED های آبی و قرمز استفاده شده برای بررسی اثر فوتورسانایی در نمونه‌های سنتز شده در فصل ۴، (ب) تصویری از دستگاه طیف نگار نوری واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۳۰
- شکل ۳-۱- نموداری از روش‌های مختلف جهت ساخت لایه های نازک و نانوساختارها..... ۳۳
- شکل ۳-۲- تصویر کوره تیوبی مدل (YTF 1250-30X8) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۳۴
- شکل ۳-۳- دستگاه تبخیر حرارتی (PVD) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۳۵
- شکل ۳-۴- (الف) دستگاه کندوپاش مدل (DSR1) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود (ب) نمایی شماتیک از فرآیند کندوپاش در دستگاه..... ۳۶
- شکل ۳-۵- طرح شماتیکی از الکترودهای شانه‌ای بر روی لایه اکسید مس در نمونه‌های مورد بررسی..... ۴۰
- شکل ۳-۶- سامانه اندازه گیری مربوط به آزمایش اثر فوتورسانایی واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود..... ۴۰
- شکل ۴-۱- نمودار دما-زمان کوره برای تهیه نانوسیم های اکسید مس به مدت ۲ ساعت..... ۴۳

- شکل ۴-۲- تصاویر FESEM نانو سیم های اکسید مس سنتز شده به مدت ۲ ساعت..... ۴۴
- شکل ۴-۳- الگوی XRD نانوسیم های اکسید مس سنتز شده به مدت ۲ ساعت..... ۴۵
- شکل ۴-۴- طیف بازتاب اپتیکی نانوسیم های اکسید مس رشد یافته به مدت ۲ ساعت..... ۴۶
- شکل ۴-۵- طیف جذب محاسبه شده به کمک معادله (۲-۵) در نمونه های سنتز شده به مدت ۲ ساعت..... ۴۷
- شکل ۴-۶- گاف نواری اپتیکی نمونه های (الف) $2h_{400}$ ، (ب) $2h_{500}$ و (ج) $2h_{600}$ به مدت ۲ ساعت..... ۴۷
- شکل ۴-۷- مقایسه بین تغییرات گاف نواری و ابعاد بلورکی CuO و Cu_2O به ترتیب در راستاهای (۱۱۱-) و (۱۱۱) نمونه های سنتز شده به مدت ۲ ساعت..... ۴۸
- شکل ۴-۸- نمودار دما-زمان کوره برای تهیه نانوسیم های اکسید مس به مدت ۳ ساعت..... ۴۹
- شکل ۴-۹- تصاویر FESEM نانو سیم های اکسید مس سنتز شده به مدت ۳ ساعت..... ۵۰
- شکل ۴-۱۰- طیف بازتاب اپتیکی نانوسیم های اکسید مس رشد یافته به مدت ۳ ساعت..... ۵۰
- شکل ۴-۱۱- طیف جذب محاسبه شده به کمک معادله (۲-۵) در نمونه های سنتز شده به مدت ۳ ساعت..... ۵۱
- شکل ۴-۱۲- گاف نواری اپتیکی نمونه های (الف) $3h_{400}$ ، (ب) $3h_{500}$ و (ج) $3h_{600}$ به مدت ۳ ساعت..... ۵۱
- شکل ۴-۱۳- نمودار دما-زمان کوره برای تهیه نانوسیم های اکسید مس به مدت ۴ ساعت..... ۵۲
- شکل ۴-۱۴- تصاویر FESEM نانو سیم های اکسید مس سنتز شده به مدت ۴ ساعت..... ۵۳
- شکل ۴-۱۵- الگوی XRD نانوسیم های اکسید مس سنتز شده به مدت ۴ ساعت..... ۵۴
- شکل ۴-۱۶- طیف بازتاب اپتیکی نانوسیم های اکسید مس رشد یافته به مدت ۴ ساعت..... ۵۵
- شکل ۴-۱۷- طیف جذب محاسبه شده به کمک معادله (۲-۵) در نمونه های سنتز شده به مدت ۴ ساعت..... ۵۶
- شکل ۴-۱۸- گاف نواری اپتیکی نمونه های (الف) $4h_{400}$ ، (ب) $4h_{500}$ و (ج) $4h_{600}$ به مدت ۴ ساعت..... ۵۶
- شکل ۴-۱۹- مقایسه بین تغییرات گاف نواری و ابعاد بلورکی CuO و Cu_2O به ترتیب در راستاهای (۱۱۱-) و (۱۱۱) نمونه های سنتز شده به مدت ۴ ساعت..... ۵۷

- شکل ۴-۲۰- نمودار دما-زمان کوره برای تهیه نمونه‌های S۴۵ و C۴۵..... ۵۸
- شکل ۴-۲۱- تصاویر FESEM نانوسیم های اکسید مس در حالت های S۴۵ و C۴۵..... ۵۹
- شکل ۴-۲۲- طیف بازتاب اپتیکی نمونه‌های S۴۵ و C۴۵..... ۶۰
- شکل ۴-۲۳- طیف جذب محاسبه شده به کمک معادله (۲-۵) نمونه‌های S۴۵ و C۴۵..... ۶۰
- شکل ۴-۲۴- تعیین گاف نواری اپتیکی برای نمونه‌های S۴۵ و C۴۵..... ۶۱
- شکل ۴-۲۵- مشخصه جریان- ولتاژ در شرایط تاریکی برای نمونه های S۴۵ و C۴۵..... ۶۱
- شکل ۴-۲۶- پاسخ نوری دینامیکی نمونه های S۴۵ و C۴۵ به نور آبی..... ۶۲
- شکل ۴-۲۷- پاسخ نوری دینامیکی نمونه های S۴۵ و C۴۵ به نور قرمز..... ۶۲
- شکل ۴-۲۸- نمودار دما-زمان کوره برای تهیه نمونه‌های S۴۵۶ و C۴۵۶..... ۶۴
- شکل ۴-۲۹- تصاویر FESEM نانوسیم های اکسید مس در حالت های S۴۵۶ و C۴۵۶..... ۶۵
- شکل ۴-۳۰- طیف بازتاب اپتیکی نمونه‌های S۴۵۶ و C۴۵۶..... ۶۵
- شکل ۴-۳۱- طیف جذب محاسبه شده به کمک معادله (۲-۵) نمونه‌های S۴۵۶ و C۴۵۶..... ۶۶
- شکل ۴-۳۲- تعیین گاف نواری اپتیکی برای نمونه‌های S۴۵۶ و C۴۵۶..... ۶۶
- شکل ۴-۳۳- مشخصه جریان- ولتاژ در شرایط تاریکی برای نمونه های S۴۵۶ و C۴۵۶..... ۶۷
- شکل ۴-۳۴- پاسخ نوری دینامیکی نمونه های S۴۵۶ و C۴۵۶ به نور آبی..... ۶۸
- شکل ۴-۳۵- پاسخ نوری دینامیکی نمونه های S۴۵۶ و C۴۵۶ به نور قرمز..... ۶۸
- شکل ۴-۳۶- تصاویر FESEM لایه‌های نازک اکسید مس بر روی زیرلایه شیشه..... ۷۱
- شکل ۴-۳۷- الگوهای XRD نمونه‌های G۱ و G۲..... ۷۱
- شکل ۴-۳۸- طیف‌های عبور و بازتاب اپتیکی (نمودار ضمیمه) نمونه‌های G۱ و G۲..... ۷۳
- شکل ۴-۳۹- طیف جذب برحسب طول موج نمونه های G۱ و G۲..... ۷۳
- شکل ۴-۴۰- تعیین گاف نواری اپتیکی نمونه‌های G۱ و G۲ و مقایسه آن با اندازه بلورک‌ها (نمودار ضمیمه)..... ۷۴

- شکل ۴-۴۱- نتایج وابسته به آزمایش اثر سیبک نمونه‌های G۱ و G۲.....۷۴
- شکل ۴-۴۲- مشخصه جریان- ولتاژ در شرایط تاریکی، برای نمونه‌های G۱ و G۲.....۷۵
- شکل ۴-۴۳- پاسخ نوری دینامیکی نمونه‌های G۱ و G۲ به نور آبی.....۷۵
- شکل ۴-۴۴- پاسخ نوری دینامیکی نمونه‌های G۱ و G۲ به نور قرمز.....۷۶
- شکل ۴-۴۵- تصاویر FESEM لایه‌های نازک اکسید مس بر روی زیرلایه FTO.....۷۷
- شکل ۴-۴۶- الگوهای XRD نمونه‌های F۱ و F۲.....۷۸
- شکل ۴-۴۷- طیف‌های عبور و بازتاب اپتیکی (نمودار ضمیمه) نمونه‌های F۱ و F۲.....۸۰
- شکل ۴-۴۸- طیف جذب برحسب طول موج نمونه‌های F۱ و F۲.....۸۰
- شکل ۴-۴۹- تعیین گاف نواری اپتیکی نمونه‌های F۱ و F۲ و مقایسه آن با اندازه بلورک‌ها (نمودار ضمیمه).....۸۱
- شکل ۴-۵۰- پاسخ نوری دینامیکی نمونه‌های F۱ و F۲ به نور آبی.....۸۱
- شکل ۴-۵۱- پاسخ نوری دینامیکی نمونه‌های F۱ و F۲ به نور قرمز.....۸۲
- شکل ۴-۵۲- پاسخ نوری دینامیکی نمونه F۲ در شرایط نوردهی چشمه نور آبی با توان‌های مختلف.....۸۳
- شکل ۴-۵۳- (الف) رابطه بین جریان نوری و توان الکتریکی لامپ نور آبی در نمونه F۲ (ب) رابطه بین درصد حساسیت نوری و توان الکتریکی لامپ نور آبی در نمونه F۲.....۸۳
- شکل ۴-۵۴- پاسخ نوری دینامیکی نمونه F۲ در شرایط نوردهی چشمه نور قرمز با توان‌های مختلف.....۸۴
- شکل ۴-۵۵- (الف) رابطه بین جریان نوری و توان الکتریکی لامپ نور قرمز در نمونه F۲ (ب) رابطه بین درصد حساسیت نوری و توان الکتریکی لامپ نور قرمز در نمونه F۲.....۸۴
- شکل ۴-۵۶- تصاویر FESEM لایه‌های نازک اکسید مس بر روی زیرلایه ITO.....۸۵
- شکل ۴-۵۷- الگوهای XRD نمونه‌های I۱ و I۲.....۸۶
- شکل ۴-۵۸- طیف‌های عبور و بازتاب اپتیکی (نمودار ضمیمه) نمونه‌های I۱ و I۲.....۸۸
- شکل ۴-۵۹- طیف جذب برحسب طول موج نمونه‌های I۱ و I۲.....۸۸

- شکل ۴-۶۰- تعیین گاف نواری اپتیکی نمونه‌های I۱ و I۲ و مقایسه آن با اندازه بلورک ها
(نمودار ضمیمه)..... ۸۹
- شکل ۴-۶۱- پاسخ نوری دینامیکی نمونه های I۱ و I۲ به نور آبی..... ۸۹
- شکل ۴-۶۲- پاسخ نوری دینامیکی نمونه های I۱ و I۲ به نور قرمز..... ۹۰
- شکل ۴-۶۳- پاسخ نوری دینامیکی نمونه I۲ در شرایط نوردهی چشمه نور آبی با توان های مختلف..... ۹۱
- شکل ۴-۶۴- (الف) رابطه بین جریان نوری و توان الکتریکی لامپ نور آبی در نمونه I۲ (ب) رابطه بین درصد حساسیت نوری و توان الکتریکی لامپ نور آبی در نمونه I۲..... ۹۱
- شکل ۴-۶۵- پاسخ نوری دینامیکی نمونه I۲ در شرایط نوردهی چشمه نور قرمز با توان های مختلف..... ۹۲
- شکل ۴-۶۶- (الف) رابطه بین جریان نوری و توان الکتریکی لامپ نور قرمز در نمونه I۲ (ب) رابطه بین درصد حساسیت نوری و توان الکتریکی لامپ نور قرمز در نمونه I۲..... ۹۲

فهرست جدول ها

- جدول ۴-۱- اندازه بلورک‌های نمونه‌های سنتز شده به مدت ۲ ساعت برای دو فاز CuO و Cu₂O..... ۴۵
- جدول ۴-۲- اندازه بلورک‌های نمونه‌های سنتز شده به مدت ۴ ساعت برای دو فاز CuO و Cu₂O..... ۵۴
- جدول ۴-۳- مشخصات جریان نوری و درصد حساسیت نمونه‌ها نسبت به نور آبی و قرمز..... ۶۳
- جدول ۴-۴- مشخصات جریان نوری و درصد حساسیت نمونه‌ها نسبت به نور آبی و قرمز..... ۶۸
- جدول ۴-۵- مشخصات ساختاری محاسبه شده در نمونه‌های G₁ و G₂..... ۷۲
- جدول ۴-۶- مشخصات جریان نوری و درصد حساسیت نمونه‌های G₁ و G₂ نسبت به نور آبی و قرمز..... ۷۶
- جدول ۴-۷- مشخصات ساختاری محاسبه شده در لایه های F₁ و F₂..... ۷۹
- جدول ۴-۸- مشخصات جریان نوری و درصد حساسیت نمونه‌های F₁ و F₂ نسبت به نور آبی و قرمز..... ۸۲
- جدول ۴-۹- مشخصات ساختاری محاسبه شده در لایه های I₁ و I₂..... ۸۷
- جدول ۴-۱۰- مشخصات جریان نوری و درصد حساسیت نمونه‌های I₁ و I₂ تحت تابش نور LED های آبی و قرمز..... ۹۰

فصل اول

مروری بر مقالات، مقدمه ای بر ویژگی های اکسید مس و

لایه های نازک این ماده

۱-۱ مقدمه

تحقیقات و گزارشات مربوط به کارهای تجربی بر روی لایه‌های نازک و نانوساختارها مورد توجه بسیاری از مهندسين، پژوهشگران علوم مختلف در زمینه‌های سلول‌های خورشیدی، پوشش‌های پنجره-های هوشمند، نمایشگرهای الکتروکرومیک و الکتروکولومینیسانس، پوشش‌های رسانای شفاف و غیره در جهان قرار گرفته است، و رشد این تکنولوژی در سال‌های اخیر با سرعت حیرت‌انگیزی در حال افزایش است. تحقیقات بسیاری در مورد نیم‌رساناها، فلزات و عایق‌ها انجام پذیرفته است. در بین لایه‌های نازک، که این لایه‌ها می‌تواند تک لایه یا چند لایه باشد، لایه‌های نازک اکسیدی (نیم‌رساناها)، در جهت بهره‌گیری از سلول‌های خورشیدی و آشکارسازهای نوری توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. در بحث فیزیک لایه‌های نازک پیشرفت‌های زیادی در زمینه ساخت قطعات اپتوالکترونیک انجام پذیرفته است. در فیزیک تجربی ساخت قطعات فوتورسانا، فوتو ولتائیک، و قطعات لایه‌های نازک حالت جامد مد نظر قرار گرفته است. در ادامه به معرفی خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید مس و مرور و بررسی مقالات منتشر شده در زمینه ساخت لایه‌های نازک و نانوساختارهای اکسید مس و بررسی اثر فوتورسانایی لایه‌های اکسید شده خواهیم پرداخت.

۱-۲ اکسید مس

اکسید مس دارای دو فاز کوپریک اکساید^۱ (CuO، تننوریت) و کوپروس اکساید^۲ (Cu₂O، کوپریت) می‌باشد [۱]، این ترکیب به خاطر فراوانی مس (Cu)، راحتی تولید، غیر سمی بودن آن و بهینه سازی خواص آن با استفاده از روش‌های مختلف اهمیت فراوانی دارد [۲]. با توجه به خواص الکتریکی آن مشخص می‌شود که این ماده نیم‌رسانای نوع P است و رسانندگی آن از تهی‌جای وابسته

¹ Cupric oxide

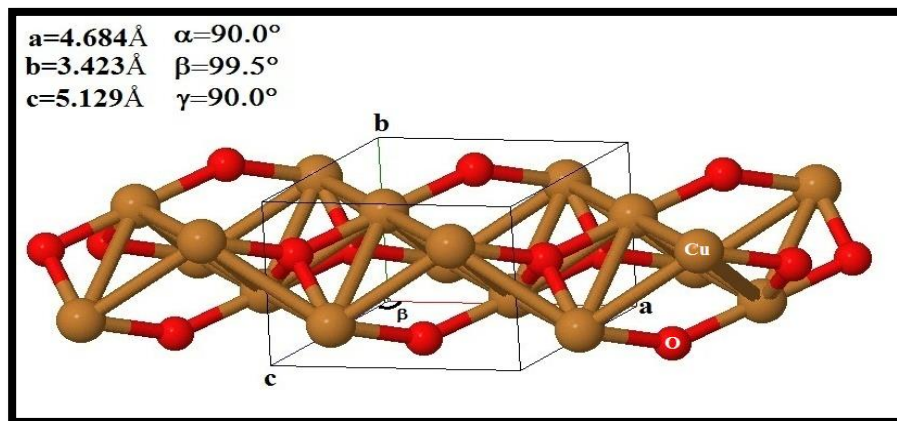
² Cuprous oxide

به اتم مس در ساختار بلوری اکسید مس ناشی می‌شود [۳ و ۴]. این ماده رامی توان با اکسید کردن ورقه مس بدست آورد اما به دلیل پوسته شدن لایه مس در طول عملیات حرارتی بر روی زیرلایه های دیگر می‌توان از یک لایه چسبنده مثل تیتانیوم (Ti) [۵]، تانتالیم نیتراید (TaN) [۶] و یا اکسید مس [۷] استفاده کرد. که این زیرلایه‌ها می‌تواند شیشه [۸]، سیلیکون [۵] و غیره باشد.

در این پایان نامه به ساخت و بررسی خواص لایه‌های نازک کوپریک اکساید (CuO) وابسته به اکسید مس می‌پردازیم در ادامه این فصل به معرفی خواص فیزیکی، روش‌های ساخت لایه‌های نازک اکسید مس (CuO) و نانوساختارها و کاربرد آن‌ها پرداخته شده است.

۱-۲-۱ ساختار بلوری اکسید مس

اکسید مس دارای ساختار تک میلی (مونوکلینیک)^۱ و چهار همسایه نزدیک از نوع دیگر که ثابت های شبکه $a=4.684 \text{ \AA}$ ، $b=3.423 \text{ \AA}$ ، $c=5.129 \text{ \AA}$ است و زاویه‌ی بین دو ثابت شبکه a و c برابر $\beta=99.5^\circ$ می‌باشد [۹]. در شکل ۱-۱ مجموعه‌ای از سلول‌های واحد ساختار تک میلی CuO نمایش داده شده است.



شکل ۱-۱ سلول واحد اکسید مس (CuO).

¹ Monoclinic

۲-۲-۱ خواص اپتیکی پودر CuO

CuO خالص در محدوده‌ی نور مرئی شفافیت بسیار پایینی دارد، و در تصاویر میکروگراف لایه‌های نازک آن که شکل ۲-۱ (ب) نشان داده شده است، بصورت قهوه‌ای تیره و متمایل به سیاه مشاهده می‌شود [۱۰].



شکل ۲-۱ (الف) پودر خالص سیاه رنگ CuO و (ب) تصویر میکروگراف لایه نازک اکسید مس [۱۰].
تیرگی این ماده ناشی از باریک بودن گاف نواری اکسید مس (CuO) در گستره‌ی $1/2 - 1/1 \text{ eV}$ می‌باشد [۱۱]. جذب بالای نور مرئی و مورد توجه قرار گرفتن این ماده در قطعات اپتیکی به دلیل گذارهای مستقیم بین نواری آن می‌باشد [۱۲].

۳-۲-۱ کاربردها و روش‌های ساخت اکسید مس

لایه‌های نازک و نانوساختارهای اکسید مس به روش‌های فیزیکی و شیمیایی همچون کندوپاش [۱۳]، اکسایش حرارتی [۱۴]، رسوب بخار شیمیایی (CVD) [۱۵]، سل-ژل [۱۶]، افشانه تجزیه حرارتی [۱۷]، رسوب گذاری حمام شیمیایی (CBD) [۱۸] و غیره سنتز می‌شود. جذب بالا، فراوانی و ارزانی تولید اکسید مس، باعث شده است که این ماده مورد توجه بسیاری قرار بگیرد، که می‌توان به کاربردهایی

نظیر حسگر رطوبت [۱۹]، سلول‌های خورشیدی بر پایه CuO [۲۰]، آشکارسازی نوری [۲۱]، حسگری گازهایی همچون گاز CO، گاز هیدروژن و آمونیاک اشاره نمود [۲۲]. آشکارسازهای نوری دستگاه‌های مهمی هستند که می‌توانند در سیستم‌های تصویربرداری حرارتی، ارتباطات، مطالعه لایه اوزون و غیره مورد استفاده قرار گیرند [۲۳]. امروزه آشکارسازهای پرتوهای فرابنفش بر پایه نانوسیم‌های ZnO [۲۴]، SnO₂ [۲۵]، Fe₂O₃ [۲۶]، In₂O₃ [۲۷]، Ge₂O₃ [۲۸] به دلیل خاصیت نسبت بزرگ سطح به حجم در این ساختارها تحت بررسی محققین قرار گرفته‌اند. در این بین نیمرسانای CuO نیز یکی از اکسیدهای فلزی جالب است که به دلیل گاف نواری کوچک می‌تواند برای آشکارسازی نورهای با طول موج‌های بلند مورد استفاده قرار گیرد.

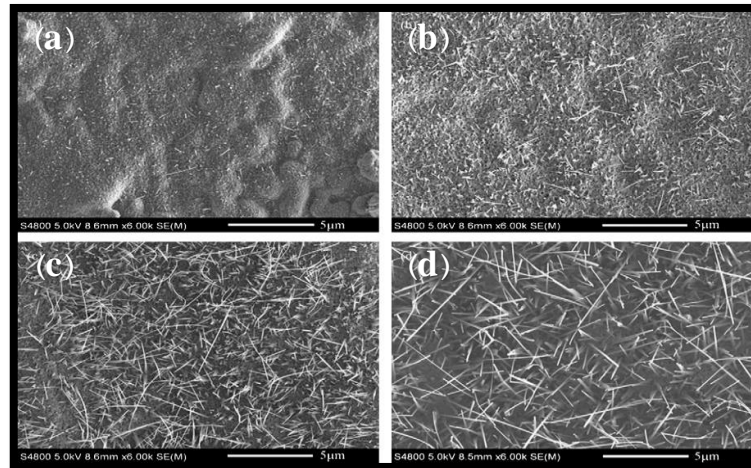
۳-۱ مروری بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک و نانوساختار CuO تهیه

شده به روش اکسایش حرارتی

چن و همکاران [۲۹] نانوسیم‌های CuO را به روش اکسایش حرارتی سنتز کرده‌اند، این نانوسیم‌ها بر روی ورقه مسی با خلوص ۹۹/۹۶ درصد و به ضخامت ۰/۲ mm در حضور هوا در دماهای ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰°C و برای زمان‌های ۰/۵، ۱، ۲، ۴، ۸ و ۲۴ ساعت در نظر گرفته شده است. در این روش، بعد از تمیز سازی و خشک کردن نمونه‌ها، آنها را در یک بوت آلومینا در کوره قرار داده و آهنگ گرمایی آن را ۸°C/min در نظر گرفته‌اند.

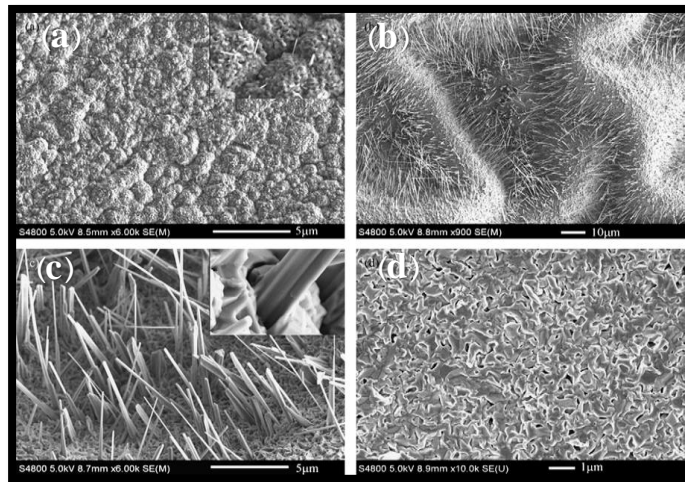
در شکل ۳-۱ ابتدا نمونه در ۴۰۰°C در حضور هوا و در زمان‌های مختلف ۰/۵، ۲، ۴ و ۸ ساعت اکسید شده است. برای نمونه‌هایی که در زمان ۰/۵ ساعت رشد کرده‌اند، طول نانوسیم‌ها ۵۰۰ nm و میانگین قطر آنها ۱ μm است. با افزایش زمان رشد به ۲ ساعت طول نانوسیم‌ها به ۲-۳ μm افزایش یافته است و در ۴ و ۸ ساعت به طول نانوسیم‌ها ۶-۱۰ μm اضافه شده است. نتیجه این شکل این است

که افزایش زمان رشد بر روی چگالی و طول نانوسیم‌ها تاثیر مهمی دارد ولی تاثیری بر روی قطر آنها دیده نشده است [۳۰].



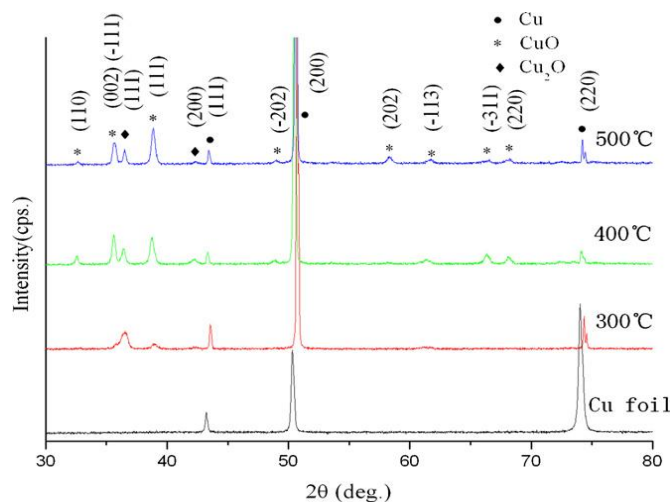
شکل ۳-۱ مورفولوژی سطح نمونه‌ها ی رشد داده شده بر روی ورقه مس پخت داده در دمای 400°C در حضور هوا و در زمان های به ترتیب: (a) ۰/۵ ساعت (b) ۲ ساعت (c) ۴ ساعت (d) ۸ ساعت [۲۹].

شکل ۴-۱ مورفولوژی نمونه‌ها در دماهای 300°C و 500°C در زمان های مختلف را نشان می دهد، شکل ۴-۱ (۲a) نمونه رشد یافته در دمای 300°C به مدت ۸ ساعت را نشان می‌دهد که اندازه قطر نانوسیم‌ها در حد میکرومتر است. شکل ۴-۱ (۲b) مورفولوژی نمونه‌ها در دمای 500°C به مدت ۸ ساعت را نشان می‌دهد، که در حین رشد یک سری تپه و دره داریم که نانوسیم ها بر روی تپه ها شکل نمی‌گیرند و بزرگنمایی آن در شکل ۴-۱ (۲c) آمده که ماکزیمم طول و قطر نانوسیم‌ها به ترتیب $10\mu\text{m}$ و 500nm است. و شکل ۴-۱ (۲d) مورفولوژی نمونه در دمای 500°C به مدت ۲۴ ساعت را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱ مورفولوژی سطح نمونه های رشد داده شده بر روی ورقه مس در دماهای مختلف (a) 300°C به مدت ۸ ساعت و (b و c) به ترتیب تصویر کلی و تصویر از دره در 500°C به مدت ۸ ساعت (d) 500°C به مدت ۸ ساعت [۲۹].

شکل ۵-۱ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط به نمونه های پخت داده شده در دماهای 300°C ، 400°C و 500°C به مدت ۸ ساعت را نشان می دهد که در آن مس (Cu) دارای قله های (۲۲۰)، (۱۱۰) و (۲۰۰) است، که پس از فرآیند پخت و عمل اکسایش بر روی آن قله مربوط به (۲۰۰) قوی تر باقی می ماند. و در اثر افزایش دما فاز Cu_2O تبدیل به CuO شده است. اندازه بلورکها با بکارگیری معادله شرر برای نمونه هایی با دماهای پخت 300°C ، 400°C و 500°C به ترتیب ۱۸، ۲۹ و ۲۷ نانومتر گزارش کرده اند.

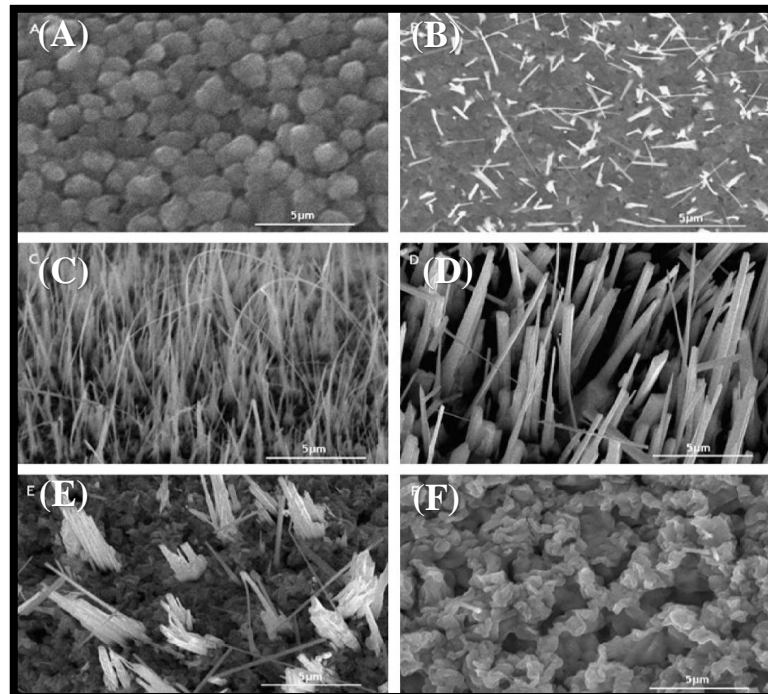


شکل ۵-۱ الگوهای XRD مربوط به ورقه های مسی پخت داده شده در دماهای 300°C ، 400°C و 500°C به مدت ۸ ساعت

[۲۹].

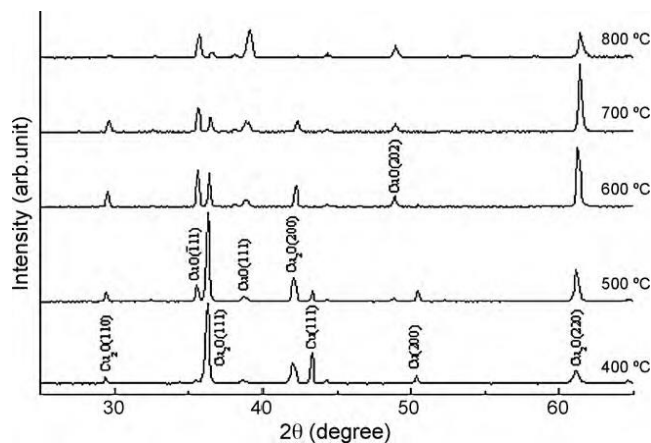
لیانگ و همکاران [۳۱] نانوسیم‌های CuO را به روش اکسایش حرارتی سنتز کردند. این نانوسیم‌ها را بر روی ورقه مسی با ضخامت ۰/۱ mm در حضور هوا و در دماهای ۳۰۰ تا ۸۰۰°C به مدت ۲ ساعت مورد بررسی قرار دادند.

شکل ۶-۱ مورفولوژی سطح نمونه‌های پخت داده شده در دماهای مختلف به مدت ۲ ساعت را نشان می‌دهد. شکل ۶-۱(A) مربوط به نمونه با دمای ۳۰۰°C است که نانوسیمی شکل نگرفته است، شکل ۶-۱(B) مربوط به دمای ۴۰۰°C که نانوسیم‌هایی به شکل خمیده تشکیل شده است، شکل ۶-۱(C) مربوط به دمای ۵۰۰°C که قطر نانوسیم‌ها حدود ۱۰۰ تا ۲۵۰ nm و طول آنها بین ۲ تا ۱۵ μm است، تصویر مربوط به دمای ۶۰۰°C در شکل ۶-۱(D) آمده است، که قطر تقریباً ۳۵۰ nm و طولی حدود ۳ تا ۱۰ μm دارد و در شکل ۶-۱(E) و F که به ترتیب مربوط به دماهای ۷۰۰ و ۸۰۰°C می‌باشد، قطر نانوسیم‌ها زیاد شده و نانوسیم‌ها شکلشان را از دست داده‌اند.



شکل ۶-۱ تصویر SEM مربوط به نانوسیم‌های CuO بر روی ورقه‌های مس پخت داده شده در حضور هوا در دماهای ۳۰۰ (A) ۴۰۰ (B) ۵۰۰ (C) ۶۰۰ (D) ۷۰۰ (E) و ۸۰۰°C (F) به مدت ۲ ساعت [۳۱].

شکل ۷-۱ الگوهای XRD نمونه های مورد بررسی را نشان می دهد، که قله در زاویه $36/3^\circ$ مربوط به صفحات (۱۱۱) فاز مکعبی Cu_2O است و قله در زوایای $35/5^\circ$ و $38/7^\circ$ به ترتیب دارای ساختار تک میلی در راستای (۱۱۱) و (۱۱۱-) برای فاز CuO است. با افزایش دما، قله های مربوط به CuO افزایش یافته است و فاز Cu_2O تبدیل به CuO شده است.

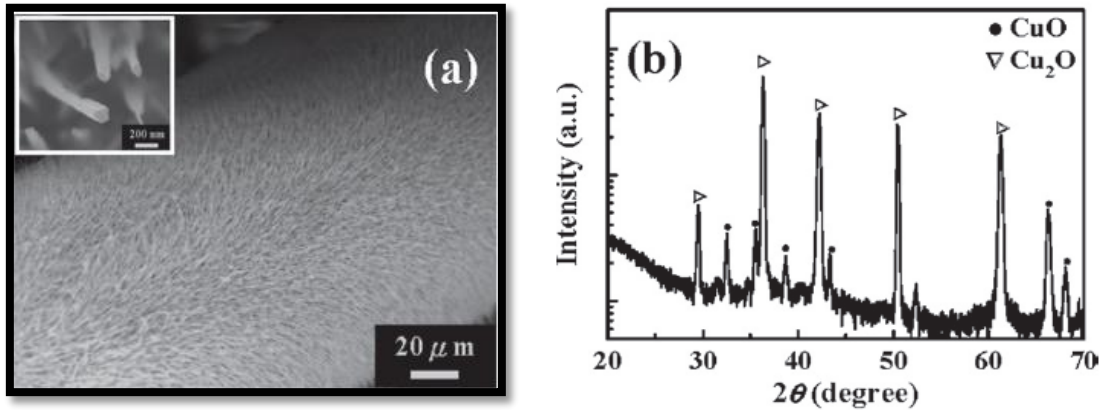


شکل ۷-۱ الگوهای XRD مربوط به نانوسیم های اکسید مس پخت داده شده در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و $800^\circ C$ به مدت ۲ ساعت [۳۱].

وانگ و همکاران [۳۲] نانوسیم های CuO را به روش اکسایش حرارتی سنتز کرده اند، این نانوسیم ها را بر روی سیم مسی با ضخامت $0/1 \text{ mm}$ در حضور هوا بعد از تمیز سازی با اسید کلریک و آب مقطر در دمای $500^\circ C$ به مدت ۲ ساعت در کوره پخت داده اند و بعد نمونه را بر روی شیشه قرار داده و دو سر آن را چسب نقره چسبانده اند و یک آشکارساز برای نور مادون قرمز ساختند و آشکارسازی نور را برای دو محیط خلاء و اکسیژنی مورد مطالعه قرار دادند.

شکل ۸-۱ (a) تصویر FESEM نمونه تحت شرایط گرمایی به مدت ۲ ساعت در دمای $500^\circ C$ را نشان می دهد و ملاحظه می شود که سطح سیم با تعداد زیادی نانوسیم پوشیده شده است. ضمیمه این شکل تصویر بزرگتری از FESEM را نشان می دهد و مشخص است که این نانوسیم ها به صورت عمودی بر روی سطح سیم رشد کرده اند و متوسط طول این نانوسیم ها $1/2 \mu m$ و میانگین قطر آنها 50 nm است. شکل ۸-۱ (b) الگوی XRD اندازه گیری شده از نمونه های حرارت دیده را نشان می دهد و هر دو قله ی CuO و Cu_2O را شامل می شود. اخیرا پارک و همکارانش رشد لایه نازک نانوسیم های

CuO توسط بازپخت ورقه مس در حضور هوا را انجام داده اند [۳۳] و آنها دریافتند که نانوسیم های CuO در فرآیند دو مرحله ای رشد کرده اند.

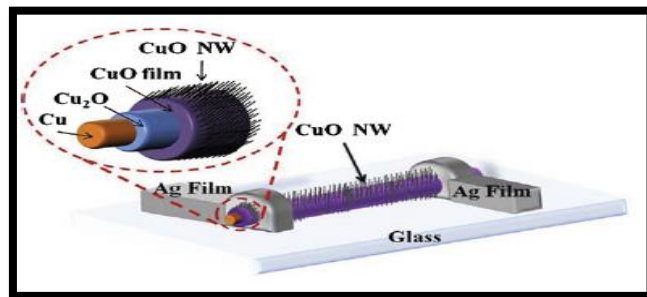


شکل ۸-۱ (a) تصویر FESEM (b) طیف XRD سیم مسی حرارت داده شده [۳۲].

- مرحله اول: تپه ای از مس شکل گرفته و با ایجاد تنش تراکمی در فیلم نازک مس در دمای بالا و مدت زمان طولانی، فاز Cu_2O توسط اکسایش تپه در حضور هوا شکل گرفته است.
- مرحله دوم: نمونه ها از طریق دانه های متخلخل Cu_2O و انتقال فاز آن به نانوسیم های CuO شکل گرفته اند.

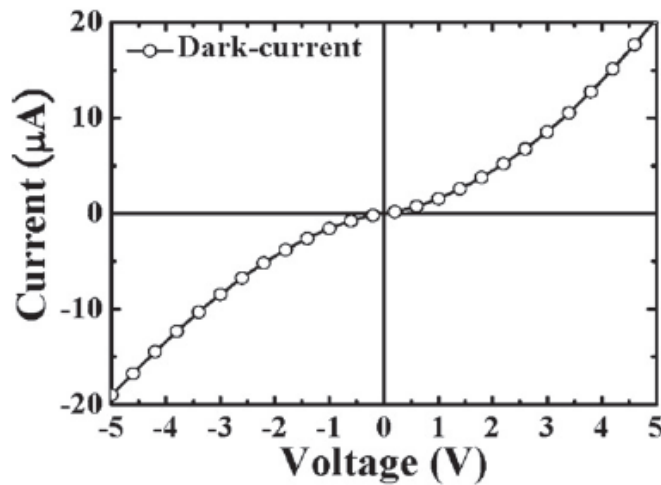
بنابر گزارش این محققین [۳۲] برای سیم مسی حرارت دیده در حضور هوا که هر دو قله CuO و Cu_2O در شکل ۸-۱ (b) دیده می شوند نیز سازو کار مشابه وجود دارد.

شکل ۹-۱ نمودار شماتیک از ساخت آشکارساز را نشان می دهد، که پس از عملیات حرارتی سطح سیم بطور اکسیدی ($\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$) دیده می شود و چسب نقره تنها بر روی لایه ی سطحی CuO قرار می گیرد، بدین ترتیب اتصال کوتاه رخ ندهد.



شکل ۹-۱ شماتیکی از ساخت آشکارساز نوری [۳۲].

شکل ۱-۱۰ مشخصه‌یابی الکتریکی (I-V) اندازه‌گیری شده در خلاء برای نمونه ساخته شده برای آشکارساز را در تاریکی نشان می‌دهد. مشخص شده است که جریان اندازه‌گیری شده بصورت غیرخطی هم در جلو و هم در جهت معکوس افزایش می‌یابد، و نتایج نشان می‌دهد که چسب نقره به شکل تماس شاتکی روی CuO عمل می‌کند.

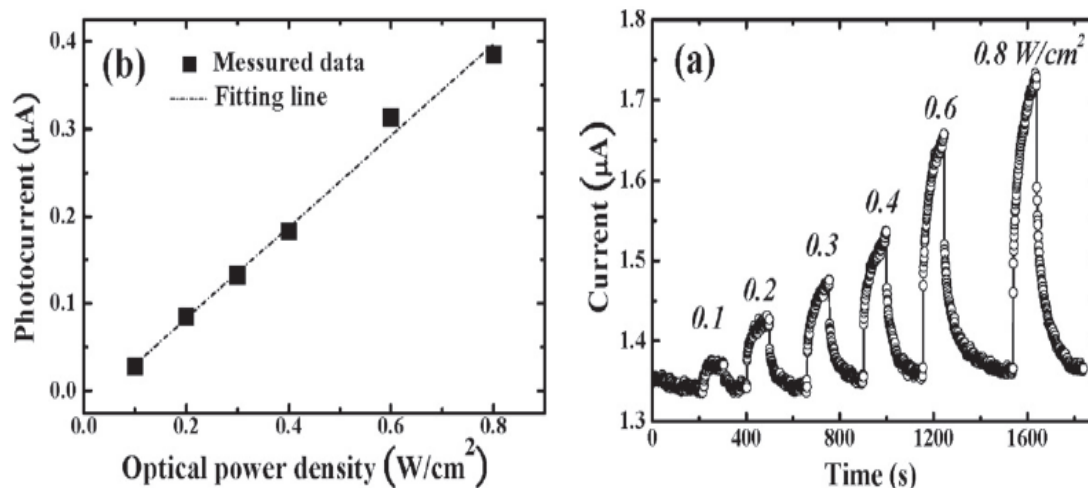


شکل ۱-۱۰ مشخصه‌یابی I-V اندازه‌گیری شده آشکارساز در خلاء و در شرایط تاریکی [۳۲].

شکل ۱-۱۱ پاسخ دینامیکی اندازه‌گیری حسگر نوری در خلاء با در نظر گرفتن ولتاژ ۱ ولت برای دو سر نمونه را نشان می‌دهد. که با تحریک نمونه یعنی روشن و خاموش کردن لیزر جریان نوری تغییر می‌کند و زمان صعود و سقوط در این آشکارساز مادون قرمز ۱۵ و ۱۷ ثانیه است. همچنین مشخص می‌شود که هر چه قدرت تحریک افزایش می‌یابد جریان نوری اندازه‌گیری شده نیز افزایش می‌یابد. در اینجا نشان می‌دهد که تولید جریان نوری به صورت زیر می‌باشد:

$$I_P = I_{ill} - I_{dark} \quad (1-1)$$

که در آن I_{dark} اندازه‌گیری جریان در تاریکی، I_{ill} اندازه‌گیری جریان تحت روشنایی و تعیین رابطه بین جریان تولید نور I_p و قدرت یا توان تحریک را به دست آمده است. مشاهده می‌شود که بین تولید حامل‌های بار با تعداد فوتون‌های فرودی بر نمونه یک رابطه خطی وجود دارد.



شکل ۱۱-۱ (a) پاسخ دینامیکی اندازه‌گیری در خلاء (b) رابطه بین جریان تولید نور و توان تحریک [۳۲].

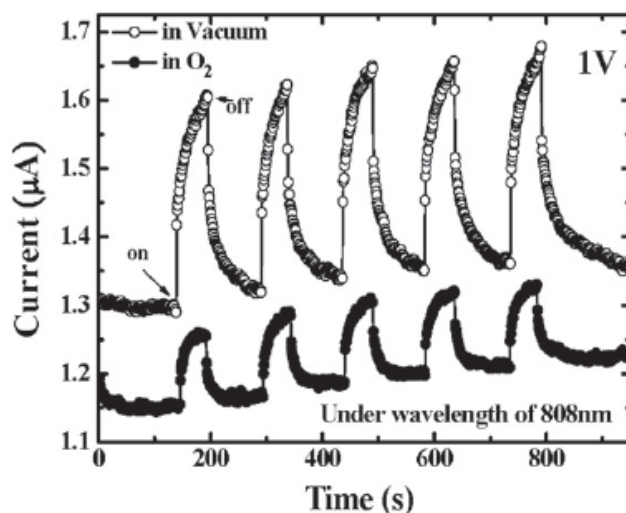
شکل ۱۲-۱ پاسخ دینامیکی اندازه‌گیری در دو محیط خلاء و اکسیژن را نشان می‌دهد که برای هر دو حالت ولتاژ ۱ ولت اعمال شده است. لایه‌های نازک اکسیدهای فلزی، قابلیت جذب اکسیژنی را در سطح داشته و همچنین نقش مهمی در انتقال حامل‌ها و ساخت آشکارساز فرسوخ CuO بازی می‌کند. بنابراین پاسخ دینامیکی برای آشکارساز در محیط اکسیژنی با روشن و خاموش کردن دیود لیزری امکان پذیر است. در حالت تاریک O_2 به وسیله CuO جذب شده، ایجاد حالت‌های سطحی می‌کند و الکترون‌هایی را به دام می‌اندازد. بنابراین مولکول O_2 به یون O_2^- تبدیل می‌شود، که در نتیجه یک ناحیه تهی در سطح به وجود می‌آید.



چنانچه اندازه‌گیری در محیط اکسیژنی انجام شود در شرایط روشنایی، زوج الکترون-حفره تشکیل شده و حفره‌ها توسط میدان ایجاد شده بر روی سطح حرکت نموده و یون اکسیژن خنثی می‌گردد.



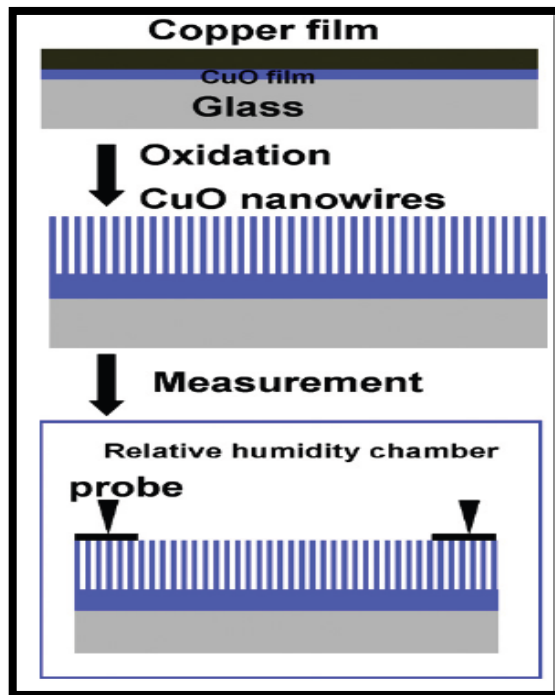
اخيراً لیو و همکاران [۳۴] بهبود عملکرد آشکارسازهای نانوسیم ZnO را به وسیله ذرات طلا گزارش کرده اند، و مشخص می شود که نانوذرات طلا باعث می شود که پراکندگی نور افزایش یابد و جذب نور افزایش یافته و در نتیجه منجر به بزرگی جریان نوری می شود.



شکل ۱-۱۲ پاسخ دینامیکی آشکارساز نوری در محیط اکسیژنی و خلاء با بایاس ۱ ولت [۳۲].

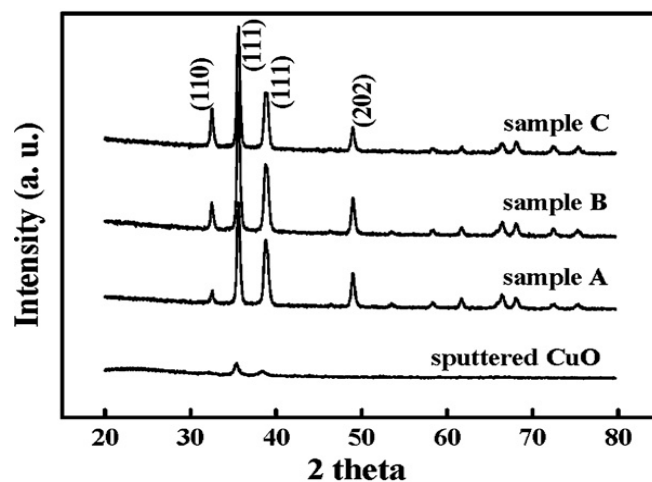
هسیوه و همکاران [۳۵] نانوسیمهای CuO را به روش اکسایش حرارتی سنتز کرده اند، این نانوسیمها را بر روی شیشه بعد از تمیز سازی استون و آب مقطر شستشو داده و با دستگاه کندوپاش لایه ای از CuO به ضخامت ۱۰۰ nm نشانده که خلوص هدف CuO در حد ۹۹/۹۹ درصد بوده است، در طول کندوپاش شاری از Ar و O₂ وارد محفظه شده است، این لایه به عنوان لایه چسبنده استفاده شده است. سپس لایه نازکی از مس به ضخامت های ۰/۵، ۱ و ۲ میکرون بر روی نمونه های C-A قرار می گیرد، این نمونه ها سپس در کوره تیوبی با لوله کوارتز که درجه حرارت آن ۴۵۰°C به مدت ۵ ساعت و با آهنگ ۳۰°C/min در حضور هوا گرمادهی شده اند.

شکل ۱-۱۳ تصویر شماتیکی از حسگر رطوبت را برای نانوسیمهای اکسید مس نشان می دهد.



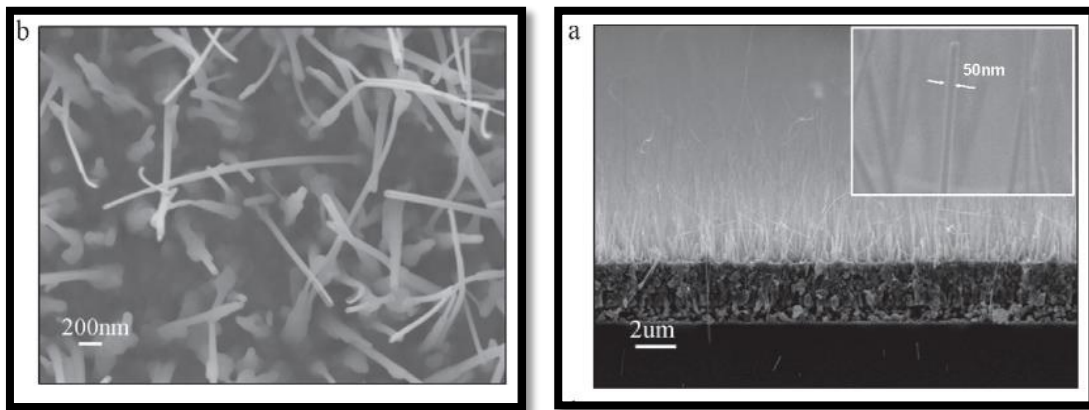
شکل ۱-۱۳ شماتیکی از ساخت حسگر رطوبت نانوسیم‌های اکسید مس بر روی زیرلایه شیشه [۳۵].

شکل ۱-۱۴ اندازه‌گیری الگوی XRD لایه‌های اکسید مس بر روی زیرلایه شیشه را نشان می‌دهد. در این شکل لایه اکسید مس که به عنوان لایه چسبنده استفاده شده با قله‌های ضعیفی در راستای (۱۱۱) و (۱۱۰)، مشاهده می‌شود. الگوهای پراش نمونه‌های C-A نیز نشان می‌دهد که در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۴۵۰ به مدت ۵ ساعت تمامی مس لایه نشانی شده به اکسید مس تبدیل شده است و تنها قله CuO قابل مشاهده است.



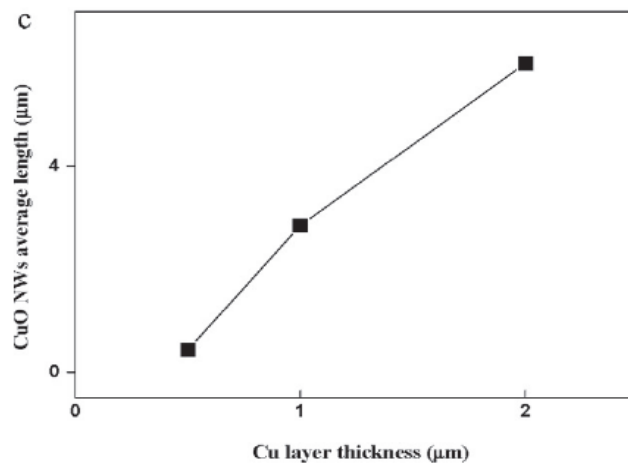
شکل ۱-۱۴ الگوهای XRD لایه چسبنده و نمونه‌های مورد بررسی بر روی زیرلایه شیشه [۳۵].

شکل ۱-۱۵ (a) و (b) به ترتیب تصویر SEM سطح مقطع و تصویر سطح پس از عملیات حرارتی برای نمونه C که مسی به اندازه ۲ میکرون لایه نشانی شده است را نشان می‌دهد. دیده می‌شود که نانوسیم‌هایی با تراکم بالا رشد کرده است که طول و قطر نانوسیم‌ها به ترتیب ۶ میکرون و ۵۰ نانومتر می‌باشد. طول و قطر آنها تابعی از ضخامت مس لایه نشانی شده است. برای این نمونه‌ها طول نانوسیم‌ها پس از انجام عملیات حرارتی به ترتیب ۰/۴، ۲/۸ و ۶ میکرون می‌باشد.



شکل ۱-۱۵ تصویر SEM (a) سطح مقطع، (b) عمودی و از بالا در نمونه بر روی زیرلایه شیشه [۳۵].

شکل ۱-۱۶ مقایسه نسبت میانگین طول نانوسیم‌ها به ضخامت لایه مس را نشان می‌دهد که با افزایش ضخامت لایه مس طول نانوسیم‌ها افزایش یافته است.



شکل ۱-۱۶ نسبت میانگین طول نانوسیم‌ها به ضخامت لایه مس بر روی زیرلایه شیشه [۳۵].

فصل دوم

معرفی روش های مشخصه یابی لایه های نازک

اکسید مس سنتز شده

۱-۲ مقدمه

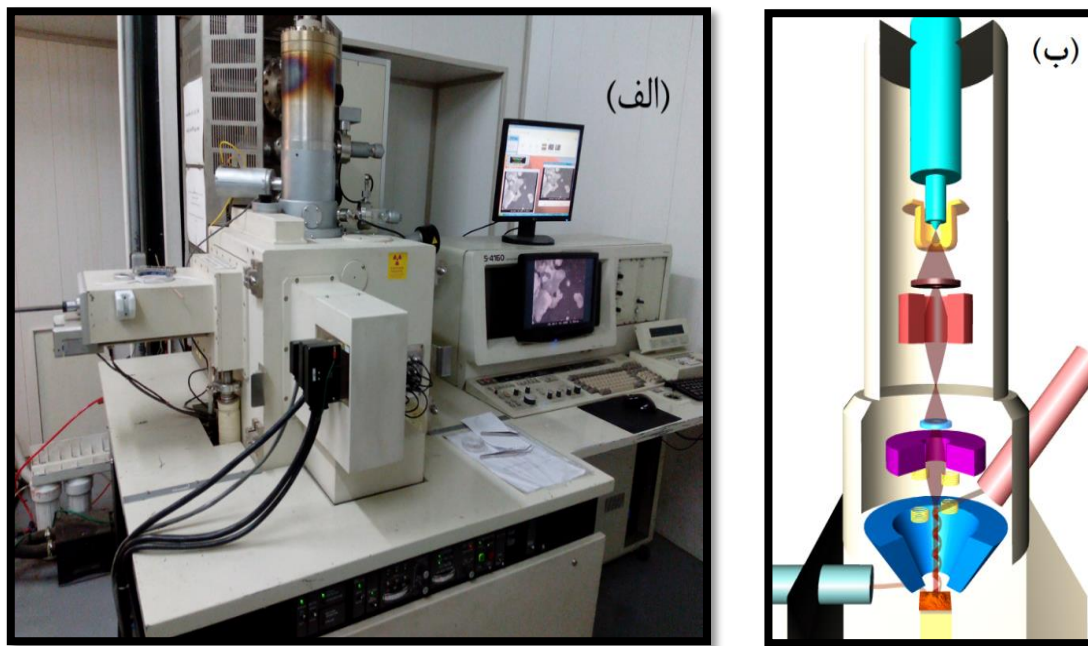
پس از ساخت لایه‌های نازک و نانوساختارها مهمترین مرحله، مشخصه یابی و بررسی خواص مختلف ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌ها جهت تعیین خواص بهینه برای بهره‌گیری در قطعات کاربردی می‌باشد. به منظور مشخصه یابی هرچه دقیق‌تر این ساختارها، روش‌های دقیق و توسعه یافته‌ای مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این فصل به معرفی تعدادی از این روش‌ها که در مشخصه یابی لایه‌های نازک و نانوساختار مورد استفاده قرار گرفته‌اند، پرداخته و به برخی از معادلات وابسته به تحلیل داده‌های مربوطه اشاره کرده‌ایم.

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

یکی از پرکاربردترین وسایلی که در مطالعه ساختار نانویی کمک فراوانی به ما می‌کند دستگاه SEM با بهره‌گیری از پرتو الکترونی است، که در حقیقت اتم‌ها موجود در سطح را با باریکه الکترون جاروب کرده و تصویر نهایی را در یک صفحه مانیتور نمایش می‌دهد. در شکل ۱-۲ (الف) نمایی از دستگاه FESEM مدل (FESEM Hitachi S.4160) واقع در دانشگاه تهران نشان می‌دهد که جهت بررسی مورفولوژی سطح لایه‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. در شکل ۱-۲ (ب) نمایی شماتیک از ساختار داخلی میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی نشان داده شده است. در میکروسکوپ الکترونی روبشی، یک منبع باریکه‌ی الکترونی ترمودینامیک مثل رشته تنگستن مورد استفاده قرار می‌گیرد، اما در FESEM از یک گسیل گر میدانی کاتد سرد استفاده شده و از وجود یک بلور تنگستن بهره می‌برد. در میکروسکوپ الکترونی روبشی الکترون‌ها به دلیل دریافت انرژی گرمایی که بیشتر از سد پتانسیل است، از منبع خارج می‌شود [۳۶].

¹ Field effect scanning electron microscopy

در میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، میدان الکتریکی توسط فرآیند تونل زنی به نوک منبع الکترون اعمال شده و باعث خارج شدن الکترون ها از آن می شود. سپس الکترون ها توسط دو آند شتابدهی شده و به نمونه برخورد می کنند. با کانونی کردن پرتو الکترونی بر روی نمونه می توان تصویری با دقت و کیفیت بالا از دستگاه بدست آورد [۳۷].



شکل ۱-۲ (الف) میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) دانشگاه تهران و (ب) نمایی شماتیک از ساختار داخلی میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM).

۳-۲ مشخصه یابی ساختاری توسط پراش پرتو ایکس^۱ (XRD)

پرتو ایکس در زمره ی امواج الکترومغناطیسی با طول موج های کوتاه از مرتبه ی یک آنگسترم بهره می برد. به دلیل اینکه طول موج های پرتو ایکس در حدود مرتبه بزرگی فواصل اتمی در بلورها می باشد، پراش این پرتوها برای تحقیق ساختار شبکه ای مواد مناسب است. شکل ۲-۲ پراش سنج پرتو ایکس

^۱ X-ray diffractogram

(XRD; Bruker AXS) با گسیل خط طیفی $\text{CuK}\alpha$ ($1/540.5 \text{ \AA}$) که برای مشخصه یابی ساختارهای

نمونه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد.



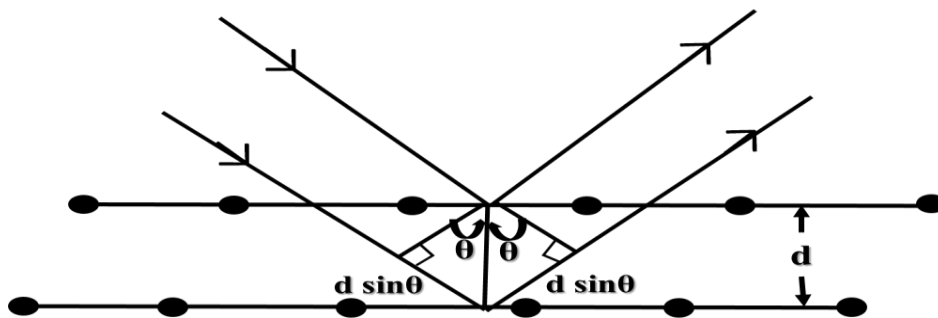
شکل ۲-۲ دستگاه پراش پرتو ایکس مورد استفاده جهت مطالعه ساختاری لایه‌ها، واقع در دانشگاه دامغان.

فواصل بین اتمی و قله‌های موجود در الگوی پراش پرتو ایکس رابطه مستقیمی با یکدیگر دارند. فاصله بین صفحه‌ای d برای مجموعه‌ای معین از صفحات شبکه همراه با شرایطی که پراش رخ می‌دهد با استفاده از قانون براگ^۱ تعیین می‌گردد [۳۸].

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

که در این رابطه θ زاویه تابش، λ طول موج پرتو ایکس و n عدد صحیحی است که نشانگر مرتبه قله پراش می‌باشد. طرح شماتیک این فرآیند به صورت در شکل ۲-۳ ارائه شده است.

¹ Bragg's law



شکل ۳-۲ نمایی شماتیک از پراش پرتو ایکس نفوذ کرده در یک بلور.

داده های مربوط به پراش پرتو ایکس در مواد بلورین اطلاعات مفیدی همچون ثابت شبکه و بزرگی پهنا در نصف بیشینه (FWHM) را در اختیار ما قرار می دهد، که با بهره گرفتن از FWHM می توان جزئیات خواص ساختاری از جمله، اندازه بلورک ها^۱ (D) [۳۹]، چگالی در رفتگی ها^۲ (δ) [۴۰]، میکرو کرنش های بلوری^۳ (ϵ) را بدست آورد، که اندازه بلورک ها از رابطه شرر بدست می آید و چگالی در رفتگی ها نیز به عنوان تعداد خطوط در رفتگی در واحد حجم بلور است و مقدار نقص های موجود در ساختار را نشان می دهد [۴۱].

$$D = (0.94\lambda) / \beta \cos\theta \quad (۲-۲)$$

$$\delta = 1/D^2 \quad (۳-۲)$$

$$\epsilon = (\lambda/D\sin\theta) - (\beta/\tan\theta) \quad (۴-۲)$$

در این فرمول ها β نیم پهنا در نیمه شدت بیشینه، θ زاویه براگ و λ طول موج پرتو ایکس مورد استفاده را نشان می دهد.

¹ Crystal Size
² Dislocation Density
³ Macro-Strain

۴-۲ مشخصه یابی اپتیکی (UV)

طیف سنجی نوری روشی کمی جهت تعیین میزان عبور و بازتاب و جذب ماده برحسب تابعی از طول موج است. با اطلاعات حاصل از این طیف سنج، می توان پارامترهای اپتیکی همچون: ضریب جذب، گاف نواری اپتیکی و ضخامت لایه را تعیین نمود.

شکل ۴-۲ تصویری از دستگاه طیف سنج مدل (Shimadzu UV-Vis. 1800) در بازه طول موجی ۴۰۰-۱۱۰۰ nm که جهت مشخصه یابی طیفهای عبور، بازتاب و مقدار جذب از آن استفاده نموده ایم را نشان می دهد.



شکل ۴-۲ دستگاه طیف سنج نوری مدل (Shimadzu UV-Vis. 1800) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۲-۴-۱ ضریب جذب^۱

تعیین ضریب جذب با استفاده از طیف بازتاب

با توجه به معادله کوبلکا-مانک^۲ (معادله ۲-۵) می توان جذب اپتیکی (a) را در نمونه های مورد بررسی تعیین نمود [۴۲]:

$$a = F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (۵-۲)$$

که در آن R داده های بازتاب به ازای هر طول موج است.

۲-۴-۲ گاف نواری اپتیکی^۳

الف) تعیین گاف نواری با استفاده از طیف جذب

لبه ی جذب اپتیکی نیمرسانا در ناحیه نور مرئی و فرابنفش توسط گاف نواری اپتیکی (E_g) آن کنترل می شود که با توجه به رابطه زیر به جذب (a) و انرژی فوتون (E) فرودی وابسته است:

$$[ahv]^m = A(E - E_g) \quad (۶-۲)$$

که در آن A مقداری وابسته به نوع ماده و m وابسته به نوع گذار اپتیکی غالب می باشد. بسته به اینکه گذار مستقیم یا غیرمستقیم باشد مقدار m به ترتیب مقادیر ۲ و ۰/۵ را اختیار می کند. در مواد با گذار اپتیکی مجاز مستقیم اگر $(ahv)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی (hv) ترسیم شود، در ناحیه انرژی بالا، انتظار مشاهده رابطه خطی بین دو مقدار وجود دارد. با ترسیم مماس ناحیه خطی نمودار و برون یابی آن به ازای $a=0$ گاف نواری اپتیکی (E_g) را تعیین می کنیم [۴۳].

¹ Absorption coefficient

² Kubelka-Munk equation

³ Optical band gap

ب) تعیین گاف نواری با استفاده از طیف بازتاب

برای تعیین گاف نواری نمونه‌ها با توجه به طیف بازتاب و $F(R)$ از رابطه (۲-۵) بدست می‌آید:

$$[F(R)hv]^m = A(hv - E_g) \quad (۲-۷)$$

که در آن hv انرژی فوتون، E_g گاف نواری ماده، A مقداری ثابت است. در این معادله m شاخص مربوط به نوع فرآیند جذب اپتیکی است. این پارامتر در نیمرساناهای با گاف نواری مستقیم و غیر مستقیم به ترتیب برابر با ۲ و ۰/۵ است [۴۴].

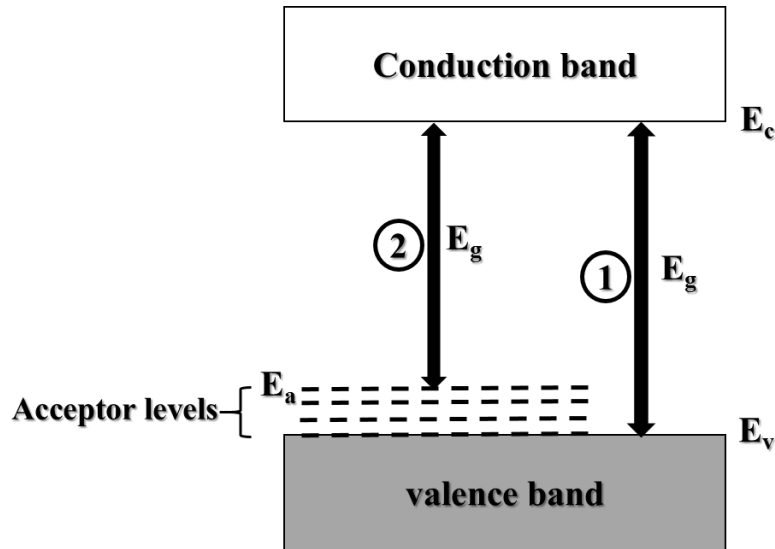
ج) عوامل تاثیر گذار بر بزرگی گاف نواری

❖ دنباله نواری^۱

در یک بلور ناکاملی‌هایی ناشی از نواقص بلوری ذاتی مانند تهی جاها، نواقص پاد-جایگاهی^۲ و یا نواقص غیر ذاتی مانند ناخالصی‌های شیمیایی وجود دارد. وجود این نواقص و ناخالصی‌ها باعث ایجاد یک سری ترازهای انرژی در داخل گاف نواری می‌شود. ترازهای انرژی که در داخل گاف نواری تشکیل می‌شود اگر نزدیک لبه‌ی نوار ظرفیت (E_v) باشد نقش تراز پذیرنده الکترونی (E_a) و اگر نزدیک لبه‌ی نوار رسانش (E_c) باشد نقش تراز دهنده‌ی الکترونی (E_d) را دارند. و در نتیجه وجود این ترازها با تراکم بالا می‌تواند منجر به تشکیل دنباله نواری و کوچک شدن گاف نواری در نیمرسانا شود [۴۵]. و چون CuO نیمرسانای نوع p می‌باشد، تراز پذیرنده الکترون را داریم که شماتیکی از آن در شکل ۲-۵ نشان داده شده است، در این شکل گاف نواری اولیه قبل از وجود ناکاملی‌ها با شماره ۱ نشان داده شده است و کاهش گاف نواری در حضور ناکاملی‌ها با شماره ۲ نشان داده شده است.

¹ Band tail

² Anti-site Defects



شکل ۲-۵ طرح شماتیکی از ترازهای پذیرنده الکترونی در نزدیکی لبه‌ی نوار ظرفیت.

در مواد آمورف نیز تناوب موضعی به دلیل نظم کوتاه برد باعث ایجاد یک سری نوارهای مجاز و ممنوع می‌شود که در اثر آن لبه‌های نوارها را پهن می‌کند و به صورت دنباله نواری می‌شود [۴۶].

❖ اثر محدودیت کوانتومی^۱

با توجه به مدل اکسیتون وانیر-مات انرژی پیوندی الکترون-حفره در مدل اکسیتونی به صورت زیر می‌باشد:

$$E(n) = -\frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\epsilon_r^2} \frac{R_H}{n^2} = -\frac{R_X}{n^2} \quad (۸-۲)$$

که در آن μ جرم کاهش یافته، ϵ_r ضریب دی الکتریک الکترون وحفره، R_X ثابت اکسیتونی ریذبرگ، R_H ثابت ریذبرگ و n تعداد ترازها می‌باشد، که برای حالت پایه $n=1$ در نظر گرفته می‌شود.

حال می‌توان شعاع مداری اکسیتون را با توجه به فرمول زیر بدست آورد:

^۱ Quantum confinement Effect

$$r_n = \frac{m_0}{\mu} \epsilon_r n^2 a_H = n^2 a_X \quad (9-2)$$

ax شعاع اکسیتونی و aH شعاع بوهر اتم هیدروژن ($a_H = 0.53 \text{ \AA}$) می‌باشد. با توجه به فرمول‌های ۲-۸ و ۲-۹ که در هر دو μ و ϵ_r مشترک هستند و مقایسه دو فرمول با هم ملاحظه می‌شود که با افزایش گاف نواری (E_g) شعاع اکسیتونی بوهر (a_X) کاهش می‌یابد [۴۷]. در ابعاد کمتر از ۵۰ نانومتر طیف پیوسته انرژی به ترازهای گسسته تبدیل شده و چون گاف نواری به شعاع اکسیتونی بستگی دارد نسبت به حالت کپه‌ای افزایش گاف نواری را خواهیم داشت. اثر محدودیت کوانتومی در اکسید مس با توجه به گزارش مقالات دیگران [۴۸ و ۴۹] حاکی از آن است که شعاع اکسیتونی بوهر در این ماده (با در نظر گیری مقادیر متفاوت جرم موثر حامل‌ها در دیگر گزارش‌ها) در بازه ۶/۶ تا ۲۸/۷ nm می‌باشد.

۲-۵ مشخصه یابی الکتریکی

مشخصه یابی جریان-ولتاژ (I-V) نمونه‌ها از طریق دستگاه پتانسیومتر آنالیز الکتروشیمیایی PGS2065 موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود انجام گرفته است (شکل ۲-۶). ابتدا الکتروود شانه‌ای را بر روی نمونه‌ها قرار می‌دهیم و سپس با تماس دو سیم نازک مسی به الکتروود یک اتصال فلز-نیمرسانا ایجاد می‌کنیم. حال با متصل کردن اتصال الکتریکی دستگاه به پایانه‌های خروجی نمونه و با اعمال یک ولتاژ در بازه‌ای معین با سرعت روبش قابل تنظیم جریان عبوری از نمونه‌ها اندازه‌گیری می‌شود و برای مشاهده اطلاعات ذخیره سازی شده به کامپیوتر متصل به آن ارسال می‌شود.



شکل ۶-۲ دستگاه پتانسیومتر آنالیز الکتروشیمیایی PGS 2065 واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۶-۲ مشخصه یابی ترموالکتریک و تعیین نوع حامل ها

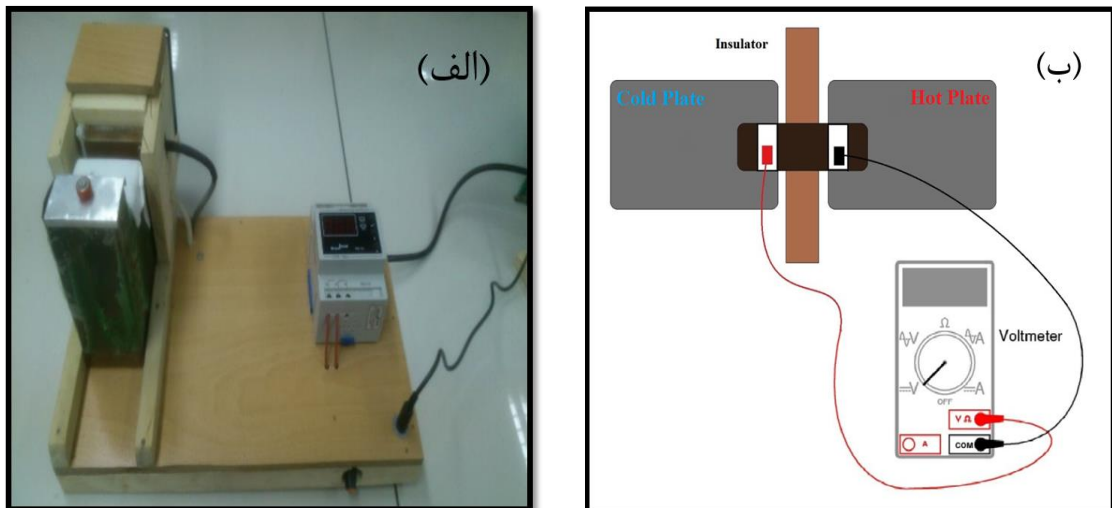
برای تعیین نوع حامل ها از خاصیت ترموالکتریک مرسوم به اثر سیبک بر روی نمونه های مورد بررسی استفاده شده است. اثر سیبک^۱، در حقیقت ایجاد میدان الکتریکی در اثر گرادیان دمایی بین دو پایانه رسانا می باشد. علامت ولتاژ در آزمایش سیبک در مواد نیمرسانا تعیین کننده نوع حامل ها می باشد، اگر تجمع حفره ها (حفره ها به عنوان حامل) وجود داشته باشد علامت مثبت و نمایانگر نیمرسانا نوع p بودن است، و اگر تجمع الکترون ها (الکترون ها را به عنوان حامل) را داشته باشیم، علامت منفی و نمایانگر نوع n بودن ماده نیمرسانا می باشد.

در بررسی اثر سیبک از شیوه صفحه ی داغ استفاده شده است، به این صورت که در این روش لایه نیمرسانا از یک سمت بر روی صفحه ای داغ با قابلیت تنظیم دما قرار گرفته و از سمت دیگر بر روی صفحه ای با دمای ثابت (محفظه ای از مخلوط آب و یخ) قرار گرفته است که به عنوان صفحه ی سرد عمل می کند. برای تعیین اختلاف پتانسیل با استفاده از ولت سنج، با قرار دادن پایانه مثبت ولت سنج بر روی قسمتی از لایه واقع بر صفحه سرد و پایانه منفی بر صفحه گرم، اختلاف پتانسیل به وجود آمده

¹ Seebeck Effect

همراه با دمای آن خوانده می شود [۵۰] در شکل ۲-۶ نمایی شماتیک از روش صفحه داغ نشان شده است.

در تحقیق ما در مورد نیمرسانای CuO که بر روی زیرلایه شیشه انجام گرفت با بررسی اثر سیبک مشخص گردید که این نیمرسانا از نوع p می باشد.



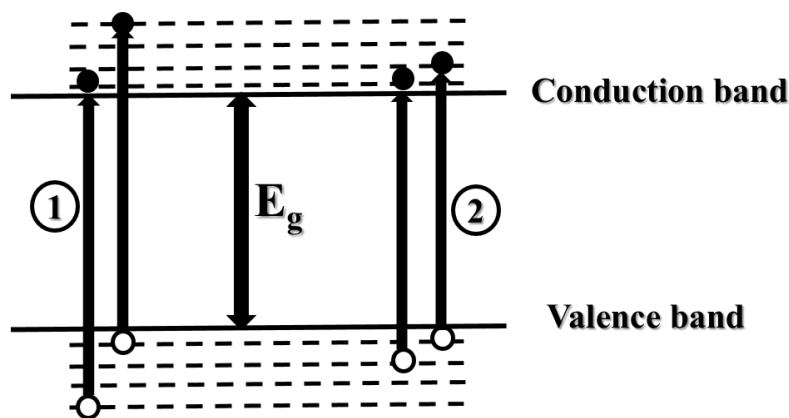
شکل ۲-۷ (الف) تصویر سامانه اندازه گیری اثر سیبک واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود، (ب) نمایی شماتیک جهت اندازه گیری اثر سیبک از طریق روش صفحه داغ.

۲-۷ فرآیند برهم کنش نور با ماده (اثر فوتورسانایی)

آشکارسازهای فوتونی قطعات نیمرسانایی هستند که می توانند سیگنال های نوری را به سیگنال های الکتریکی تبدیل کنند. عملیات آشکارساز فوتونی شامل سه مرحله است: (۱) تولید حامل توسط نور تابشی، (۲) انتقال حامل و یا تقویت به هر وسیله که بتواند سازو کار بهره جریان را ارائه دهد و (۳) برهم کنش جریان با مدار خارجی برای آنکه علامت خروجی را تهیه کند [۵۱].

وقتی روی سطح آشکارساز فوتونی نور تابشی می تابد، زوج الکترون-حفره یا با گذار نوار-به-نوار (ذاتی) یا با گذارهای شامل ترازهای انرژی گاف نواری ممنوعه (غیرذاتی) تولید می شود که در نتیجه آن افزایش

در رسانندگی به وجود می‌آید [۵۱]. در تحقیق ما نور آبی با طول موج ۴۵۰ nm و پهنای طیفی ۳۰ nm دارای انرژی تقریباً ۲/۸ eV و نور قرمز دارای طول موج ۶۲۰ nm و پهنای طیفی ۲۰ nm دارای انرژی تقریباً ۲ eV می‌باشند. در اثر تابش این نورها به ماده به دلیل اینکه فوتون‌های نور آبی انرژی بسیار بیشتر از گاف نواری مواد سنتز شده ما می‌باشد ($E_g < E_{ph}$) در نتیجه با توجه به شکل ۲-۸ که با عدد ۱ نشان داده شده است، حفره‌ها از ترازهای دورتر از نوار ظرفیت نیز می‌توانند به نوار رسانش بروند، اما در نور قرمز چون انرژی فوتون‌های آن کمتر از نور آبی می‌باشد در نتیجه با توجه به شکل ۲-۸ که با عدد ۲ نشان داده شده است، حفره‌ها از ترازهای نزدیک‌تر توانایی رفتن به نوار رسانش را دارند در نتیجه جریانی که مولتی متر متصل به نمونه پس از تابش نور آبی به ما نشان می‌دهد بیشتر از نور قرمز است.



شکل ۲-۸ شماتیکی از چگونگی برهم‌کنش نور در یک ماده جامد.

به منظور تعیین میزان جریان نوری نمونه‌ها، ابتدا جریان دو حالت تاریکی و روشنایی که از دو سر الکتروود شانه‌ای گرفته شده است و توسط مولتی متر اندازه‌گیری می‌شود را در رابطه زیر قرار می‌دهیم

میزان جریانی که در اثر تحریک نور به وجود می‌آید از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$I_p = I_L - I_D \quad (۱۰-۲)$$

که در این فرمول I_L جریان اندازه‌گیری شده در حالت روشنایی و I_D جریان اندازه‌گیری شده در حالت تاریکی است [۳۲]. همچنین مقدار I_L برای نور با رنگ آبی نسبت به نور قرمز بیشتر است که با توجه

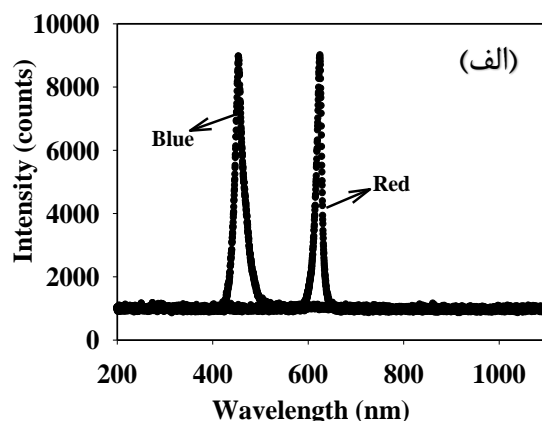
به توضیحات بالا می‌تواند ناشی از این باشد که امکان بازترکیب الکترون-حفره‌ها در تابش نور آبی کاهش می‌یابد. حال برای محاسبه‌ی درصد حساسیت نمونه نسبت به نور را مورد بررسی قرار دهیم [۵۲]:

$$S(\%) = \left(\frac{I_L - I_D}{I_D} \right) \times 100 = \left(\frac{\Delta I_{ph}}{I_D} \right) \times 100 \quad (11-2)$$

که در این فرمول S میزان حساسیت، I_L جریان اندازه‌گیری شده در حالت روشنایی و I_D جریان اندازه‌گیری شده در حالت تاریکی است.

۲-۸ مشخصات اپتیکی LED های مورد استفاده

برای بررسی اثر فوتورسانایی از LED های با توان ۱۰ W به رنگ های آبی و قرمز استفاده کرده‌ایم. شکل ۲-۹ (الف) طیف تابشی این LED ها را که با استفاده از دستگاه طیف نگاری نوری مدل (HR4000CG-UV-NIR) تهیه شده است نشان می‌دهد. چنانچه پیداست قله تابشی LED آبی در طول موج ۴۵۰ nm (انرژی ۲/۸ eV) با پهنای طیفی ۳۰ nm و قله تابشی LED قرمز در طول موج ۶۲۰ nm (انرژی ۲ eV) با پهنای طیفی ۲۰ nm می‌باشد.



شکل ۲-۹ (الف) طیف‌های نوری LED های آبی و قرمز استفاده شده برای بررسی اثر فوتورسانایی در نمونه‌های سنتز شده در فصل ۴، (ب) تصویری از دستگاه طیف نگار نوری واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

فصل سوم

جزئیات مراحل آزمایشگاهی تهیه و رشد لایه های

نازک اکسید مس

۱-۳ مقدمه

ساخت لایه‌های نازک و نانوساختارها توسط روش‌های گوناگون انجام می‌پذیرد. در این روش‌ها تفاوت‌های بسیار در مراحل اولیه رشد، چگالش و دانه بندی لایه‌ها وجود دارد اما با این وجود از خواص نانویی برخوردار هستند. در حالت کلی روش‌های لایه‌نشانی را می‌توان به دو گروه عمده تقسیم بندی نمود:

- روش فیزیکی: در این روش اتم‌ها تحت کنترل و به صورت مستقیم از چشمه به زیرلایه منقل شده و شکل‌گیری لایه بر روی زیرلایه انجام می‌پذیرد، برای تهیه لایه نازک به این روش می‌توان به تبخیر حرارتی، اکسایش حرارتی و روش کندوپاش اشاره کرد [۵۳].
- روش شیمیایی: در این روش بر اثر واکنش شیمیایی به صورت بخار و در حضور گازهای دیگر به صورت جامد بر روی زیرلایه می‌نشیند، که برای تهیه لایه‌های نازک به این روش می‌توان به روش‌های بخار شیمیایی^۱ (CVD)، رسوب گذاری حمام شیمیایی^۲ (CBD) و افشانه تجزیه حرارتی^۳ اشاره کرد [۵۴].

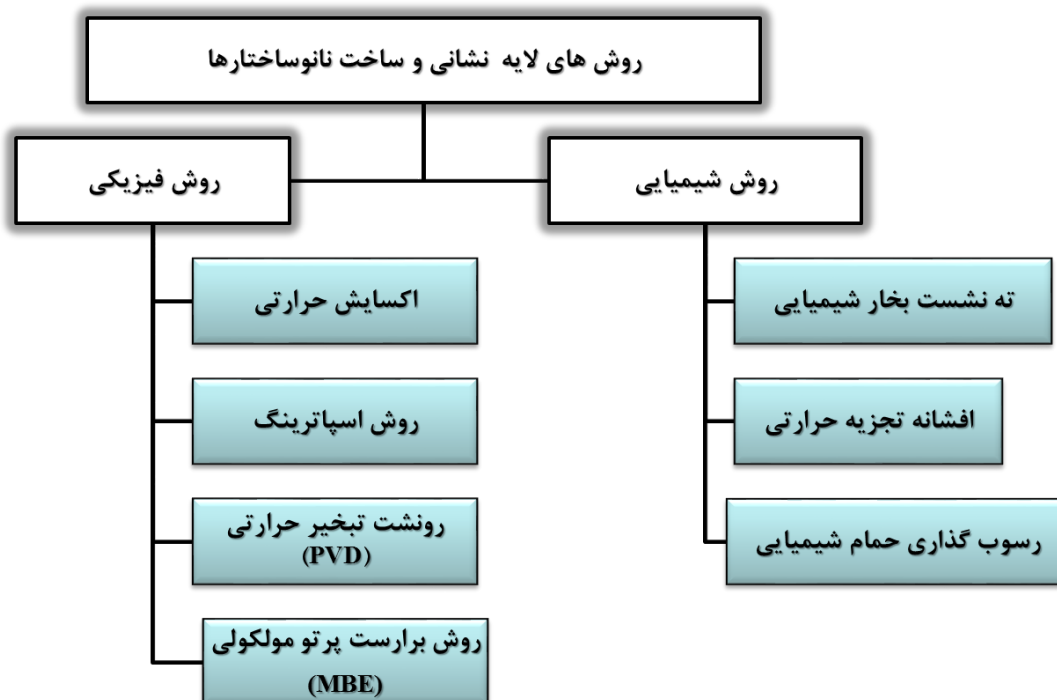
همگی روش‌ها دارای یک سری مزایای تکنیکی و اقتصادی می‌باشند. شکل ۱-۳ روش‌هایی جهت تولید لایه‌ها و نانوساختارها هستند که به صورت نمودار خلاصه شده است.

ما در این تحقیق از روش اکسایش حرارتی که یکی از روش‌های فیزیکی لایه نشانی است به دلیل عدم نیاز به خلاء و امکان ایجاد لایه در حضور هوا در نمونه‌های خود استفاده کرده‌ایم که در ادامه به شرح جزئیات آن می‌پردازیم.

¹ Chemical Vapor Deposition

² Chemical Bath Deposition

³ Spray Pyrolysis



شکل ۳-۱ نموداری از روش‌های مختلف جهت ساخت لایه های نازک و نانوساختارها.

۳-۲ معرفی روش اکسایش حرارتی و دستگاه‌های مورد استفاده

۳-۲-۱ روش اکسایش حرارتی^۱

در این فرآیند در اثر گرمادهی به زیرلایه و در حضور اکسیژن حالت اکسایش به وجود می‌آید و باعث رشد نانوساختارها می‌شود که برای انجام این عملیات از کوره‌ی تیوبی با لوله‌ای از جنس کوارتز و با توانایی دادن برنامه دمایی که نرخ افزایش دمایی آن $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ می‌باشد، استفاده شده است. در این پایان نامه با توجه به شکل ۳-۲ که تصویر کوره تیوبی (YTF 1250-30X8) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می‌دهد، استفاده شده بطوری که ابتدا نمونه‌ها را بر روی یک قایقک از جنس آلومینا قرار داده و وارد کوره کرده‌ایم و فرآیند گرمادهی را آغاز نموده‌ایم.

¹ Thermal Oxidation method



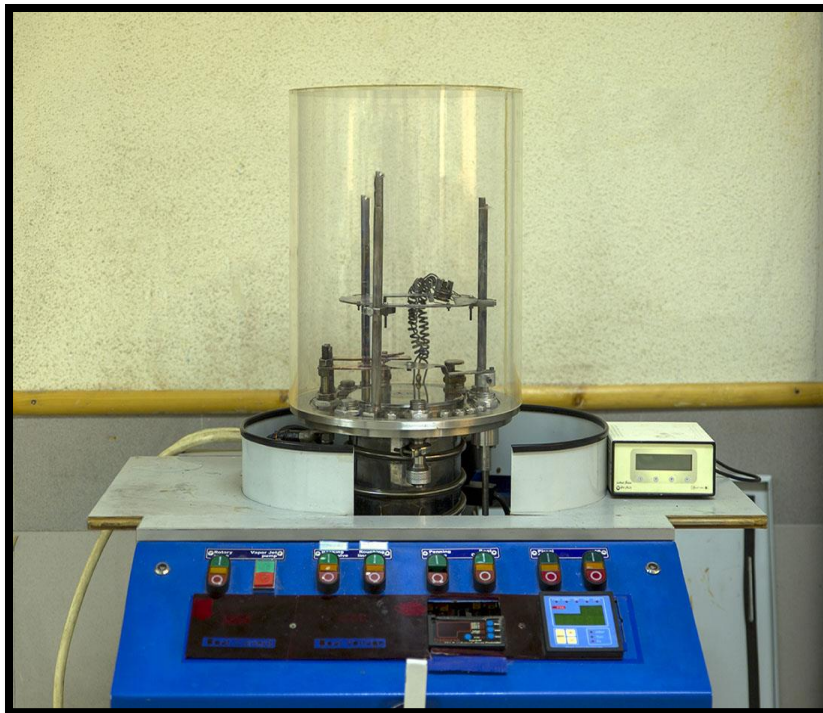
شکل ۲-۳ تصویر کوره تیوبی مدل (YTF 1250-30X8) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۲-۲-۳ روش روشنایی بخار فیزیکی^۱ (PVD)

در این روش، لایه نشانی به شکل فیزیکی و در فاز بخار انجام شده و از سیستم خلاء در حین لایه نشانی استفاده می‌شود. پمپ روتاری برای خلاء سازی اولیه و پمپ دیفیوژن به عنوان پشتیبان می‌باشد. پس از رساندن سیستم به فشار 10^{-5} Torr، ماده مورد نظر برای تبخیر را در بین دو الکتروود که اختلاف پتانسیل به دو سر آن اعمال می‌شود، قرار می‌دهیم. سپس با اعمال جریان به دو سر الکتروود رشته ملتهب شده و دمای آن بالا رفته و شروع به تبخیر ماده می‌کند و ماده مورد نظر بر روی زیرلایه نشانداده می‌شود. یک نکته مهم در این روش وجود خلاء بالا می‌باشد، که باعث می‌شود لایه نشانی با کیفیت بالا و همچنین تبخیر مواد با نقطه ذوب بالا را داشته باشیم [۵۵ و ۵۶]. شکل ۳-۳ تصویر

¹ Physical Vapor Deposition method

دستگاه تبخیر حرارتی (PVD) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می‌دهد که از این دستگاه برای تبخیر مس بر روی زیرلایه‌ها استفاده شده است.



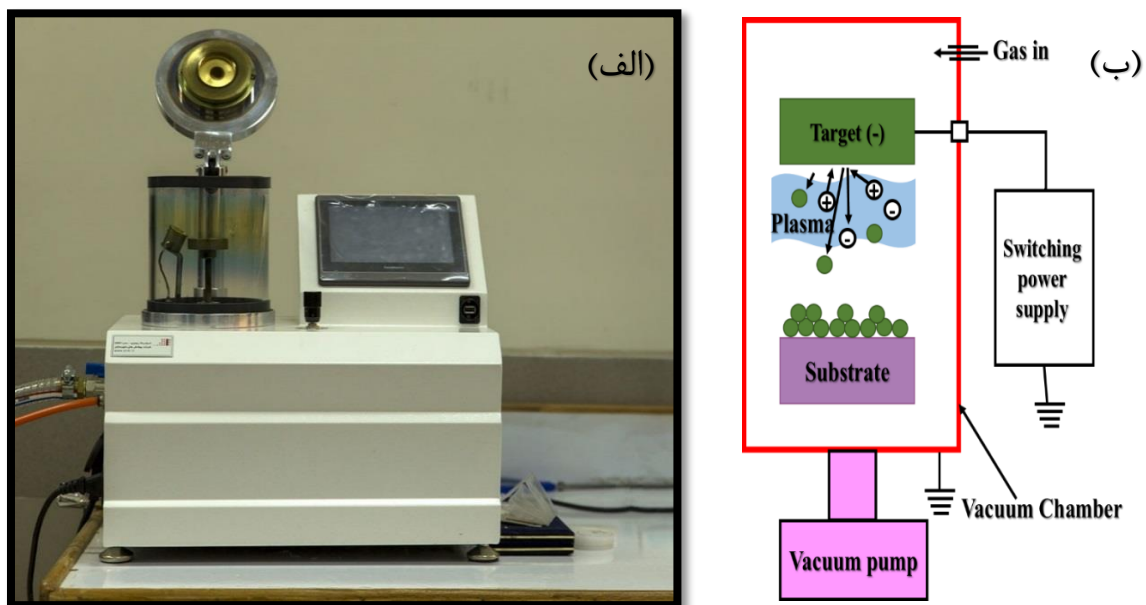
شکل ۳-۳ دستگاه تبخیر حرارتی (PVD) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۳-۲-۳ روش کندوپاش^۱

برای ایجاد لایه‌های نازک از یک هدفگاه فلزی در حضور گازی واکنشگر که معمولاً با گاز خنثی (عمدتاً گاز Ar) مخلوط می‌شود، بر روی زیرلایه را کندوپاش گویند. در روش کندوپاش، برای این که ماده منبع به فاز بخار خود منتقل شود، از برهم کنش فیزیکی ذره‌هایی که به ماده منبع یا هدف برخورد می‌کنند استفاده کرد. ماده هدف که به ولتاژ منفی متصل است، نقش کاتد را دارد. با بمباران و برخورد ذرات پر انرژی به سطح هدف، اتم‌ها یا مولکول‌های آن از سطح جدا شده و به بیرون پرتاب

^۱ Sputtering method

می شوند و در میدان ایجاد کننده پلاسما شتاب می گیرند. زیرلایه به ولتاژ مثبت متصل است و در واقع آند است و لایه ای از جنس هدف روی آن انباشت می شود. این روش برای ایجاد پوشش و ساخت لایه های نازکی که کاربرد های اپتیکی و ذخیره سازی مغناطیسی دارند، استفاده می شود [۵۷ و ۵۸]. به این صورت که در اثر برخورد یون به هدف مربوطه اتم های جسم از سطح کنده می شود و بر روی زیرلایه می نشیند. شکل ۳-۴ (الف) نمایی از دستگاه کندوپاش رومیزی مدل (DSR1) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می دهد همچنین شکل ۳-۴ (ب) نمایی شماتیک از فرآیند کندوپاش را نشان می دهد. در این پایان نامه از دستگاه کندوپاش برای قرار دادن لایه چسبنده از جنس اکسید مس بر روی زیرلایه و همچنین قراردادن الکتروود طلا بر روی لایه ها استفاده شده است.



شکل ۳-۴ (الف) دستگاه کندوپاش مدل (DSR1) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود (ب) نمایی شماتیک از فرآیند کندوپاش در دستگاه.

۳-۳ مراحل آزمایشگاهی تهیه لایه‌های نانوساختار اکسید مس (CuO)

۱-۳-۳ آماده سازی زیرلایه‌ها

در این پایان نامه برای تهیه لایه‌های نازک اکسید مس، از ورقه مسی، شیشه، FTO^۱ و ITO^۲ تجاری به عنوان زیرلایه استفاده شده است. ضخامت زیرلایه مسی ۰/۱ mm و ابعاد آن ۱۰×۱۰ mm^۲، ضخامت زیرلایه شیشه ۱ mm و ابعاد آن ۲۰×۲۰ mm^۲، ضخامت زیرلایه FTO برابر ۳/۳ mm و ابعاد آن ۲۰×۲۰ mm^۲، ضخامت لایه FTO برابر ۳۸۰ nm و مقاومت سطحی آن ۱۵ Ω/cm^۲ است، همچنین ضخامت شیشه زیرلایه ITO برابر ۱/۱ mm، ضخامت لایه ITO برابر ۸۰ nm و مقاومت سطحی آن ۸ Ω/cm^۲ می‌باشد. در فرآیند تهیه لایه‌های نازک اکسید مس عاری بودن سطح زیرلایه از هر نوع ناخالصی امری ضروری می‌باشد. برای تمیزکاری هر کدام از زیرلایه‌ها مراحل زیر انجام شده است.

الف) زیرلایه مس

۱. تهیه ورقه مسی با ضخامت ۰/۱ mm و ابعاد ۱۰×۱۰ mm^۲
۲. شستشوی ورقه مسی در اسید کلریک ۰/۱ مولار به مدت ۲-۳ دقیقه
۳. شستشوی ورقه مسی به ترتیب در استون، متانول و آب دو بار تقطیر شده به مدت ۸ min در دستگاه آلتراسونیک
۴. خشک سازی ورقه مسی با استفاده از پمپ هوا

^۱ Fluorine Tin Oxide (SnO₂:F)

^۲ Indium Tin Oxide (In₂O₃:Sn)

ب) زیرلایه‌های شیشه، FTO و ITO

۱. شستشوی زیرلایه شیشه با آب و صابون
۲. شستشوی زیرلایه شیشه با استون، اتانول به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک
۳. شستشوی زیرلایه شیشه در آب دو بار تقطیر با استفاده از دستگاه آلتراسونیک
۴. خشک سازی زیرلایه شیشه با استفاده از پمپ هوا

۳-۳-۲ روش تهیه ساخت لایه‌های اکسید مس

الف) ساخت لایه‌های اکسید مس بر روی ورقه مسی

پس از شستشوی زیرلایه‌ها آنها را بر روی یک قایقک آلومینایی قرار داده و آنها را در کوره تیوبی از جنس کوارتز که با نرخ دمایی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ قابلیت افزایش دما را دارد قرار می‌دهیم نمونه‌ها در حضور هوا بوده و هر کدام پس از گذشت زمان مقرر از کوره خارج می‌شوند.

ب) شرایط آزمایشگاهی رشد لایه‌های اکسید مس بر روی زیرلایه‌های شیشه،

ITO و FTO

❖ **عدم حضور لایه چسبنده:** پس از شستشوی زیرلایه‌ها آنها در دستگاه تبخیر حرارتی (PVD) قرار داده می‌شوند و یک لایه مس با ضخامت 100 nm بر روی آنها لایه نشانی می‌شود و پس از این مرحله نمونه‌ها را بر روی یک قایقک آلومینایی قرار داده و آنها را در کوره تیوبی از جنس کوارتز با نرخ گرمادهی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ قرار دادیم تا نمونه به دمای مورد نظر برسد.

❖ **در حضور لایه اکسید چسبنده^۱:** پس از شستشوی زیرلایه نمونه را در دستگاه کندوپاش در فشار 10^{-2} Torr قرار داده و با استفاده از هدف مس لایه‌ای به ضخامت ۱۰۰ nm بر روی آن قرار دادیم. سپس نمونه در دستگاه تبخیر حرارتی (PVD) قرار داده شده و یک لایه مس بر روی آنها به ضخامت ۱۰۰ nm لایه نشانی گردید، آنگاه نمونه بر روی یک قایقک آلومینایی قرار گرفته و آن را در کوره تیوبی از جنس کوارتز که امکان گرمادهی با نرخ افزایشی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ داشت قرار دادیم تا نمونه به دمای مورد نظر برسد.

۴-۳ آماده سازی الکترودها جهت بررسی اثر فوتورسانایی در نمونه‌ها

❖ **الف) لایه‌های اکسید مس سنتز شده بر روی زیرلایه ورقه مسی**

برای بررسی اثر فوتورسانایی^۲ الکترودهای شانه‌ای از جنس طلا (شکل ۳-۵) را توسط دستگاه کندوپاش بر روی لایه اکسید مس نشانده و سیم‌های رابط مسی با استفاده از چسب نقره به پایانه‌های خروجی الکترودها متصل شده‌اند.

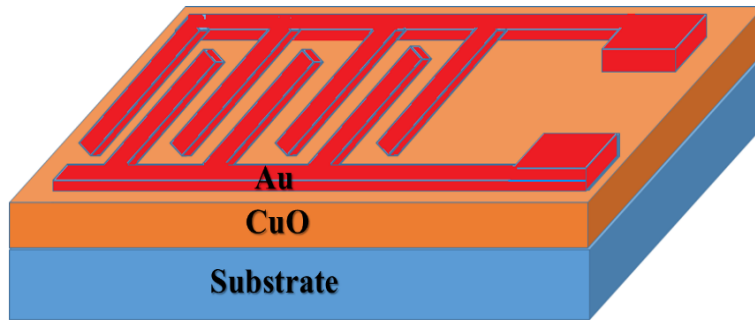
❖ **ب) لایه‌های اکسید مس سنتز شده بر روی زیرلایه های شیشه، FTO و**

ITO

برای بررسی اثر فوتورسانایی الکترودهای شانه‌ای از جنس طلا (شکل ۳-۵) را توسط دستگاه کندوپاش بر روی لایه اکسید مس سنتز شده بر روی زیرلایه‌های شیشه FTO و ITO نشانده و سیم‌های رابط مسی با استفاده از چسب نقره به پایانه‌های خروجی الکترودها متصل شده‌اند.

¹ Adhesion Oxide Layer

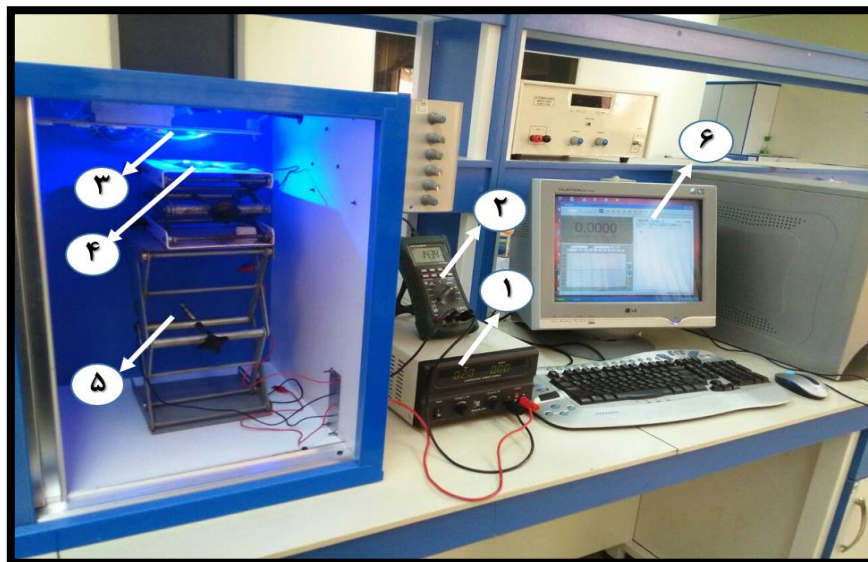
² Photoconductivity Effect



شکل ۳-۵ طرح شماتیکی از الکترودهای شانه‌ای بر روی لایه اکسید مس در نمونه‌های مورد بررسی.

۳-۵ بررسی اثر فوتورسانایی

در این فرآیند ابتدا یک ولتاژ $1/5$ ولتی به دو سر نمونه اعمال می‌کنیم سپس نمونه‌ها را در فاصله‌ی دو سانتی متری از LED های مورد نظر (آبی و قرمز) قرار می‌دهیم، و برای تمامی نمونه‌ها به وسیله LED ها ۳۰ ثانیه به نمونه نور تابانده می‌شود پس از آن LED ها ۸ دقیقه خاموش نگه داشته می‌شوند و توسط مولتی متر جریان‌های عبوری را در دو حالت روشنایی و خاموشی ثبت می‌کنیم. این آزمایش در اتاقکی مطابق شکل ۳-۶ انجام شده است.



شکل ۳-۶ سامانه اندازه گیری مربوط به آزمایش اثر فوتورسانایی واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود. در این سامانه قسمت های مشخص شده عبارتند از (۱) منبع ولتاژ، (۲) مولتی متر، (۳) LED (چشمه نور)، (۴) نگه دارنده نمونه، (۵) پایه متحرک، (۶) مونیتر ثبت اطلاعات.

فصل چهارم

نتایج و بحث نمونه های وابسته به سنتر لایه های نازک

نانوساختار اکسید مس

۴-۱ مقدمه

در این فصل ابتدا در بخش ۴-۲ به بررسی اثر دما و زمان بر روی زیرلایه ورقه مس به روش اکسایش حرارتی پرداخته و خواص اپتیکی و ساختاری آن را بررسی نموده‌ایم، همچنین شیوه گرمادهی (پیوسته و پلکانی) در بخش ۴-۳ انجام شده و اثر فوتورسانایی این نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. سپس در بخش ۴-۴ بر روی زیرلایه‌های شیشه، FTO و ITO نانوساختارهای اکسید مس را به روش PVD و بهره‌گیری از عملیات اکسایش حرارتی در دو حالت با و بدون لایه چسبنده تهیه کردیم و به بررسی خواص فیزیکی و آثار فوتورسانایی آنها پرداخته‌ایم.

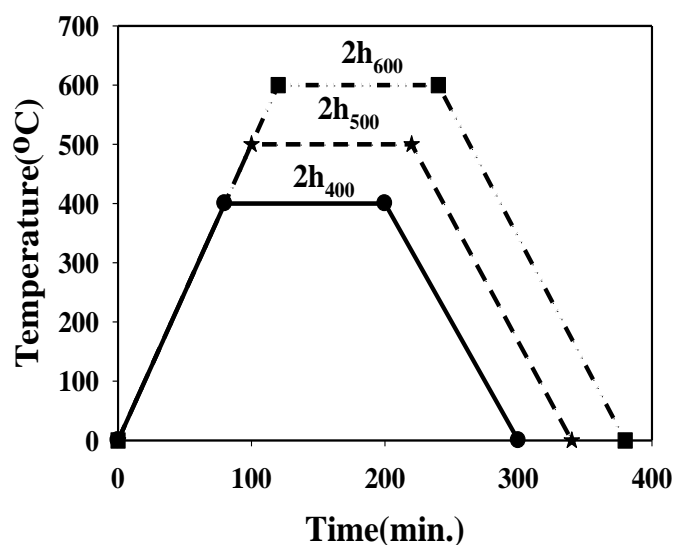
۴-۲ بررسی اکسایش حرارتی ورقه مس در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰°C

درمدت زمان های متفاوت

در این بخش به نحوه تولید و همچنین بررسی خواص فیزیکی نانوسیم های اکسید مس در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰°C در زمان های ۲، ۳ و ۴ ساعت پرداخته‌ایم.

۴-۲-۱ اکسایش در مدت ۲ ساعت

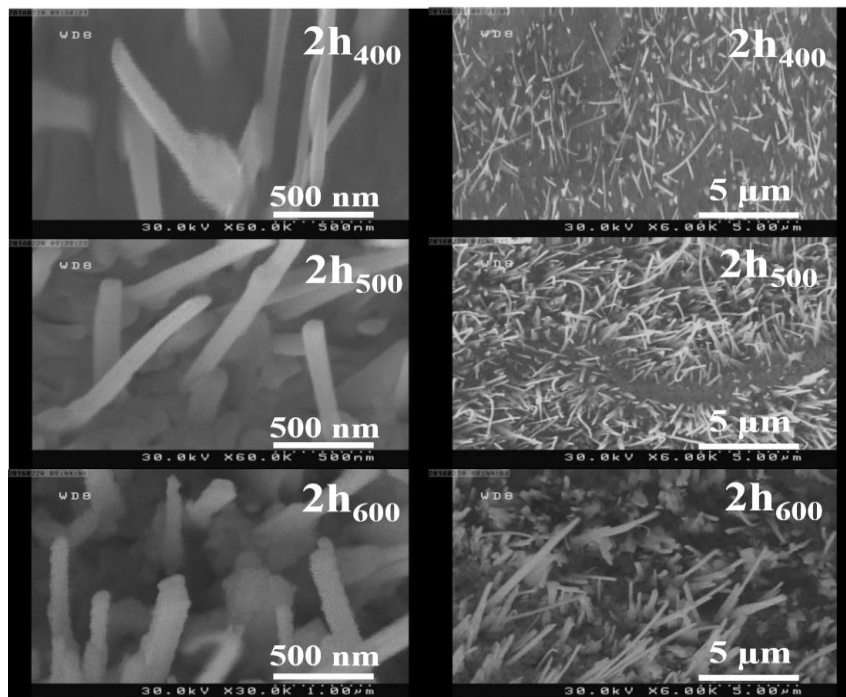
شیوه گرمادهی در این نمونه‌ها در نمودار شکل ۴-۱ نشان داده شده است. نحوه عملکرد ما بدین صورت است که پس از رسیدن کوره به هر یک از دماهای ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰°C، دو ساعت در این دما باقی مانده و سپس کوره سرد می‌شود. این نمونه‌ها در این بخش بترتیب بنام های $2h_{400}$ و $2h_{500}$ و $2h_{600}$ نامگذاری شده‌اند.



شکل ۴-۱ نمودار دما-زمان کوره برای تهیه نانوسیم های اکسید مس به مدت ۲ ساعت.

مورفولوژی سطح

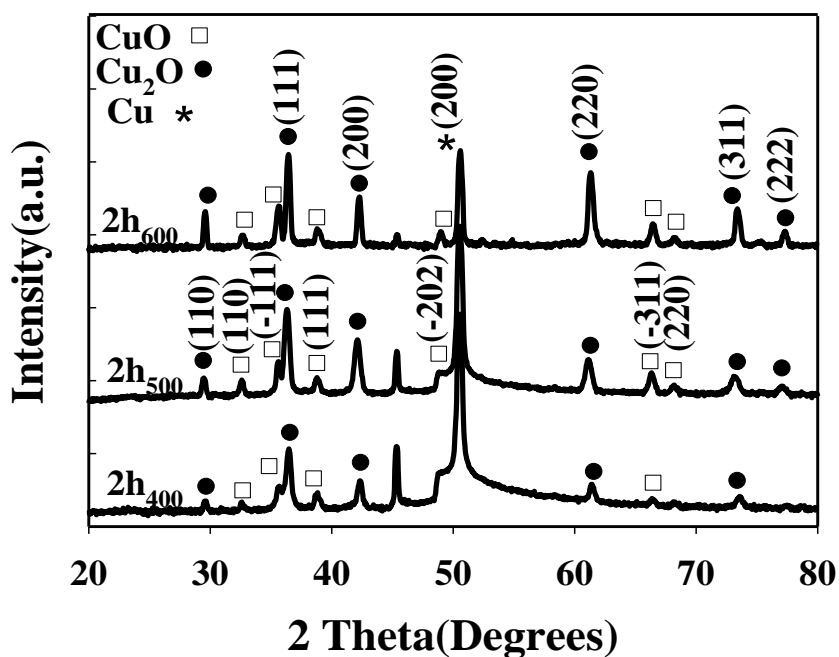
شکل ۴-۲ تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه‌ها را در مقیاس‌های ۵۰۰ نانومتر و ۵ میکرون نشان می‌دهد. تصویر ۲h_{۴۰۰} نشان دهنده شکل‌گیری نانوسیم‌ها بصورت نامنظم و نازک با قطر تقریبی ۸۰ nm است در حالی که تصویر ۲h_{۵۰۰} نشان‌دهنده تشکیل نانوسیم‌هایی با تراکم بیشتر با طول ۰/۵ - ۱/۵ μm و قطر تقریباً ۱۰۰ nm می‌باشد. تصویر مربوط به نمونه ۲h_{۶۰۰} نشانگر شکل‌گیری نانوسیم‌هایی نایکنواخت و با طول‌هایی بین ۱/۵ - ۴ μm و قطر تقریبی ۱۵۰ nm می‌باشد. این نتایج بیانگر این واقعیت است که با افزایش دمای پخت نمونه، قطر و طول نانوسیم‌ها افزایش یافته است.



شکل ۴-۲ تصاویر FESEM نانو سیم های اکسید مس سنتز شده به مدت ۲ ساعت.

خواص ساختاری

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه ها در شکل ۴-۳ نشان داده شده است. نمودار الگوی پراش در نمونه های مورد بررسی حاکی از حضور ساختارهای بس بلوری با ترکیبات گوناگون شامل فازهای CuO ، Cu و Cu_2O هستند، که از طریق فرآیند اکسایش حرارتی بر روی ورقه مس حاصل شده اند. قله های اصلی برای هر کدام از این فازها عبارت اند از: راستای (۱۱۱) در زاویه $36/4$ درجه مربوط به فاز مکعبی Cu_2O ، راستای (۱۱۱-) در زاویه $35/6$ درجه مربوط به فاز تک میلی CuO و راستای (۲۰۰) در زاویه $50/5$ درجه مربوط به فاز مکعبی Cu می شود. با توجه به این الگوها همچنین ملاحظه می شود که با افزایش دمای پخت، بلورینگی لایه اکسید مس شامل فازهای CuO و Cu_2O بمرور بهبود یافته و شدت قله های وابسته در نمونه های سنتز شده رو به افزایش گذارده اند.



شکل ۳-۴ الگوی XRD نانوسیم های اکسید مس سنتز شده به مدت ۲ ساعت.

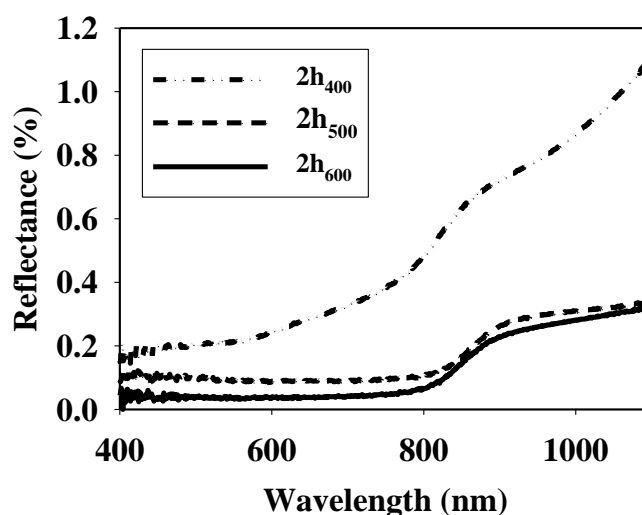
برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری نمونه‌ها اندازه بلورک‌ها (D) را از طریق رابطه شرر (رابطه ۲-۲) محاسبه کرده‌ایم. نتایج حاصل از این محاسبات برای فازهای اکسید مس (CuO و Cu₂O) به ترتیب به ازای قله‌های (۱۱۱) و (-۱۱۱) در جدول ۴-۱ ارائه شده است.

جدول ۴-۱ اندازه بلورک‌های نمونه‌های سنتز شده به مدت ۲ ساعت برای دو فاز CuO و Cu₂O.

نمونه	$D_{(111)}(\text{Cu}_2\text{O})$ (nm)	$D_{(-111)}(\text{CuO})$ (nm)
2h ₄₀₀	۲۴/۵۶	۱۳/۳۶
2h ₅₀₀	۲۷/۱۵	۲۲/۲۹
2h ₆₀₀	۲۸/۶۱	۲۴/۰۳

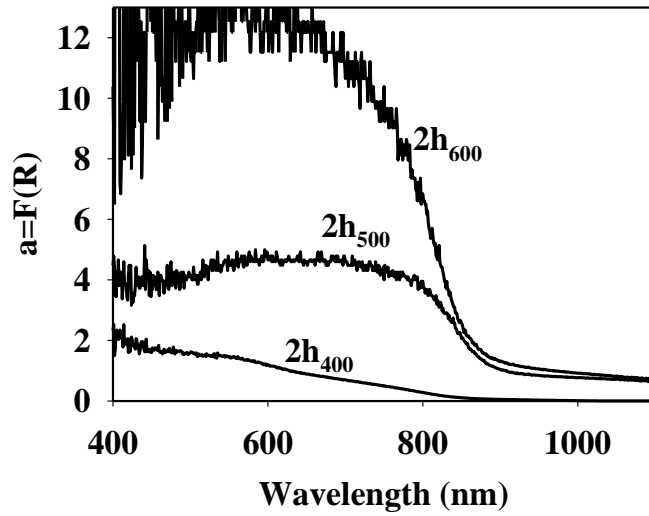
خواص اپتیکی

شکل ۴-۴ طیف بازتاب اپتیکی لایه های مورد مطالعه را در محدوده ی طول موج های ۴۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر نشان می دهد. با توجه به این طیف ها ملاحظه می شود که در ناحیه مرئی (۴۰۰-۷۰۰ nm) نمونه $2h_{400}$ بازتابی در حدود ۰/۲ درصد، نمونه $2h_{500}$ حدود ۰/۱ درصد و $2h_{600}$ بازتابی کمتر از ۰/۱ درصد دارد. علت این کاهش با توجه به مورفولوژی سطح نمونه ها با توجه به تخلخل بیشتر و تراکم نانوسیم های تشکیل شده در دو نمونه اخیر مطابقت دارد.

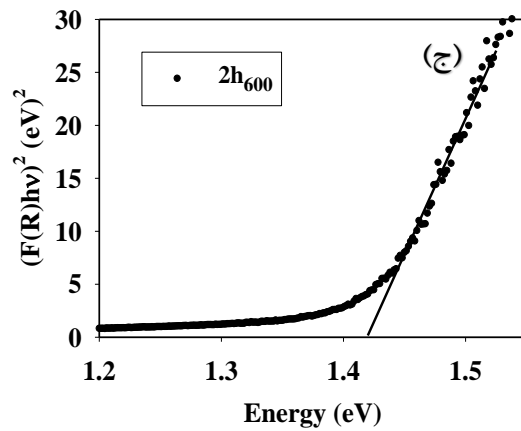
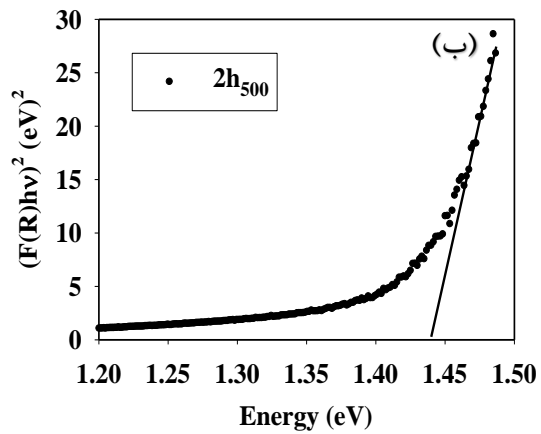
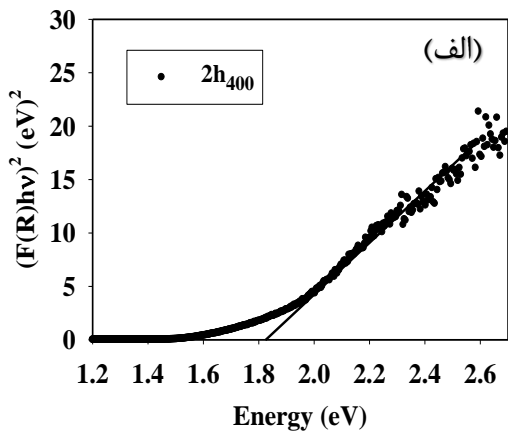


شکل ۴-۴ طیف بازتاب اپتیکی نانوسیم های اکسید مس رشد یافته به مدت ۲ ساعت.

شکل ۴-۵ طیف های جذب نمونه های سنتز شده از طریق معادله کوبلکا-مانک (معادله ۲-۵) را نشان می دهد که نشان دهنده ی آن است که در اثر گذار مستقیم بین نواری ضریب جذب تابعی از انرژی فوتون فرودی می باشد.

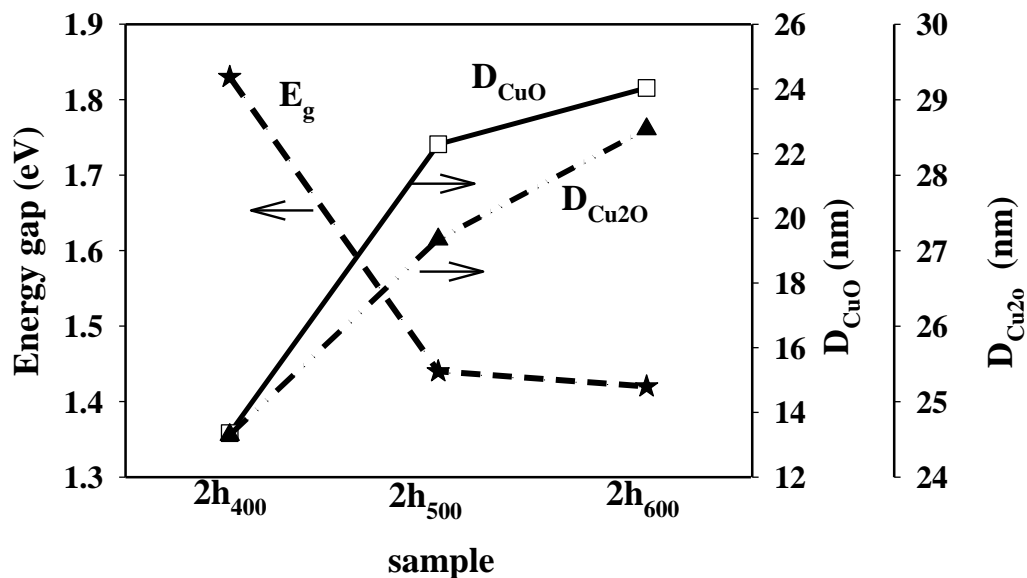


شکل ۴-۵ طیف جذب محاسبه شده به کمک معادله (۲-۵) در نمونه‌های سنتز شده به مدت ۲ ساعت.



شکل ۴-۶ گاف نواری اپتیکی نمونه‌های (الف) $2h_{400}$ ، (ب) $2h_{500}$ و (ج) $2h_{600}$ به مدت ۲ ساعت.

شکل ۴-۶ نمودار حاصل از انجام آنالیز مربوط به تعیین گاف نواری با استفاده از رابطه (۲-۷) را نشان می‌دهد. این نتایج حاکی از تغییرات گاف نواری اپتیکی در بازه $1/41 \text{ eV} - 1/82 \text{ eV}$ هستند.

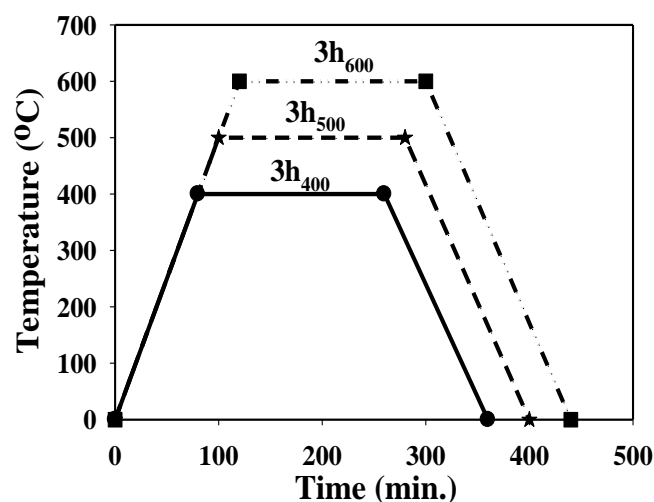


شکل ۴-۷ مقایسه بین تغییرات گاف نواری و ابعاد بلورکی Cu_2O و CuO به ترتیب در راستاهای (۱۱۱) و (۱۱۱-) نمونه‌های سنتز شده به مدت ۲ ساعت.

نتایج شکل ۴-۷ حاکی از آن است که نمونه با بزرگترین ابعاد بلورکی (نمونه $2h_{600}$) دارای کمترین گاف نواری ($1/41 \text{ eV}$) و نمونه با کوچکترین ابعاد بلورکی (نمونه $2h_{400}$) دارای بیشترین گاف نواری ($1/82 \text{ eV}$) می‌باشد. این تغییرات با توجه به توضیحات بخش (۲-۴-۲ ج)) می‌تواند ناشی از وقوع اثر محدودیت کوانتومی باشد.

۴-۲-۲ اکسایش در مدت ۳ ساعت

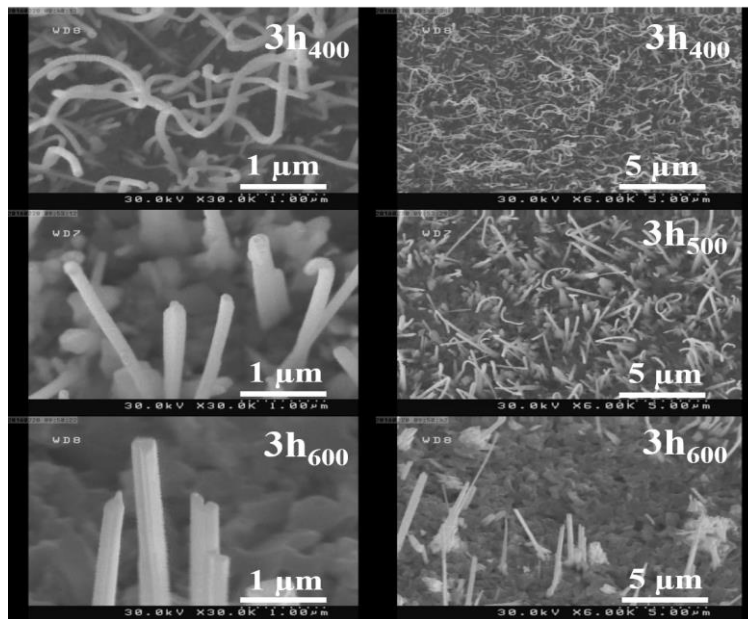
مشابه با بخش ۴-۲-۱ نحوه‌ی اکسایش گرمایی نمونه‌ها به مدت سه ساعت انجام شد. شکل ۴-۸ نمودار تغییرات دما-زمان نمونه‌ها که بترتیب بنام‌های $3h_{400}$ و $3h_{500}$ و $3h_{600}$ نامگذاری شده‌اند، نشان می‌دهد.



شکل ۴-۸ نمودار دما-زمان کوره برای تهیه نانوسیم های اکسید مس به مدت ۳ ساعت.

مورفولوژی سطح

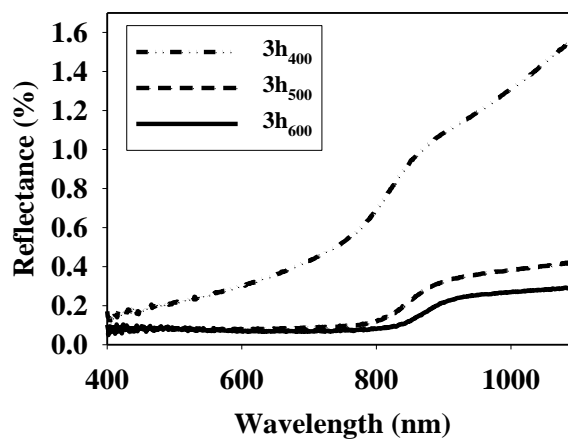
شکل ۴-۹ تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه ها را در مقیاس های ۱ و ۵ میکرون نشان می دهد. تصویر ۳h_{۴۰۰} نشان دهنده شکل گیری نانوسیم ها بصورت رشته های خمیده و نازک با قطر تقریبی ۸۰ nm است در حالی که نمونه ۳h_{۵۰۰} نشان دهنده تشکیل نانوسیم هایی با طول ۱- ۲/۵ μm و قطر تقریباً ۱۰۰ nm به صورت عمودی می باشد. تصویر مربوط به نمونه ۳h_{۶۰۰} نشانگر شکل گیری سطحی ناهموار همراه با نانوسیم هایی با فراوانی کم با طول هایی بین ۲/۵- ۵/۵ μm و قطر تقریبی ۱۵۰ nm می باشد.



شکل ۴-۹ تصاویر FESEM نانوسیم های اکسید مس سنتز شده به مدت ۳ ساعت.

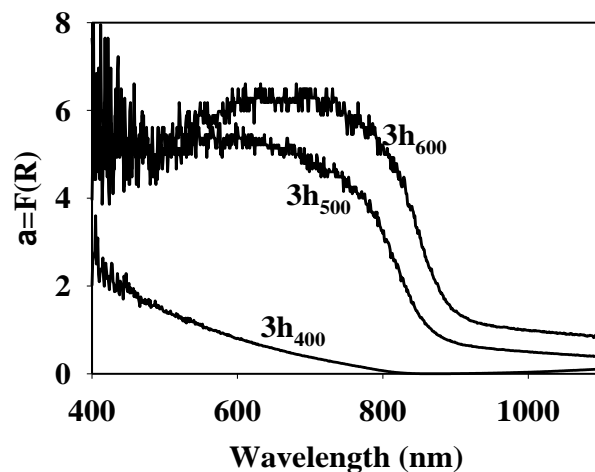
خواص اپتیکی

شکل ۴-۱۰ طیف بازتاب اپتیکی لایه های مورد مطالعه را در محدوده‌ی طول موج‌های ۴۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر نشان می‌دهد. با توجه به این طیف‌ها ملاحظه می‌شود که در ناحیه مرئی (۴۰۰-۷۰۰ nm) نمونه $3h_{600}$ بازتابی در حدود ۰/۲ درصد و در نمونه های $3h_{500}$ و $3h_{400}$ بازتاب کاهش یافته و به حدود ۰/۱ درصد رسیده است.

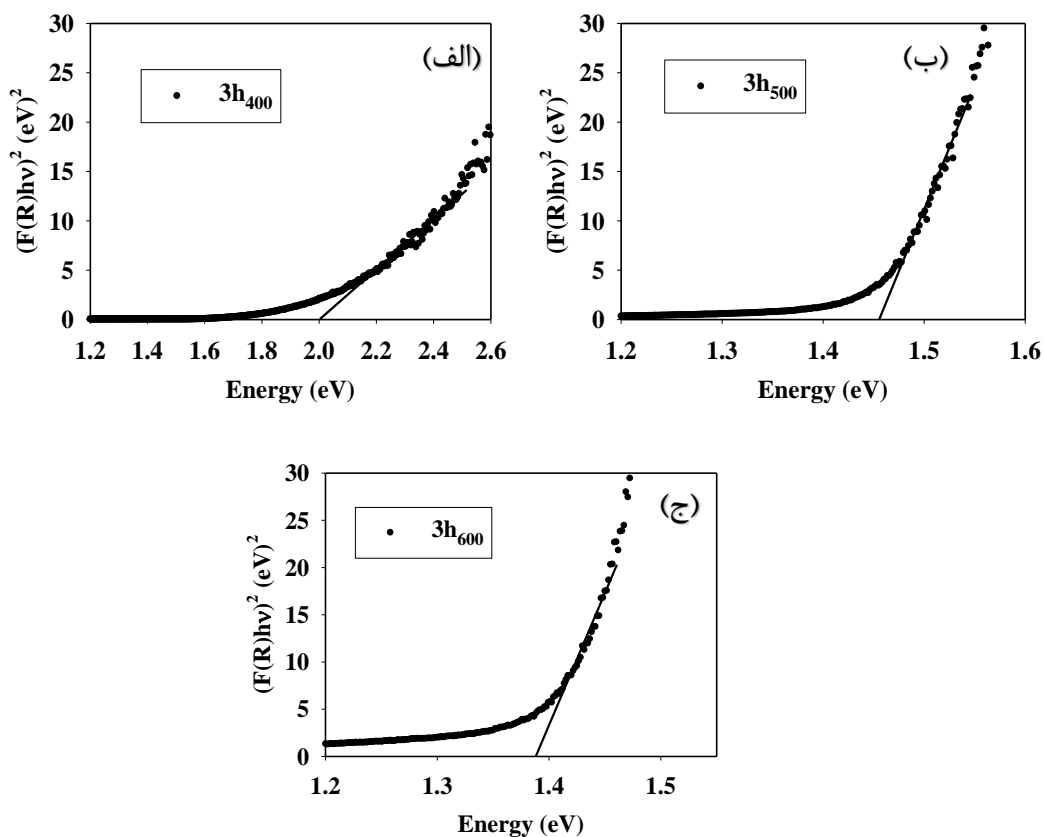


شکل ۴-۱۰ طیف بازتاب اپتیکی نانوسیم های اکسید مس رشد یافته به مدت ۳ ساعت.

شکل ۴-۱۱ طیف جذب بر حسب تابعی از طول موج نور فرودی در نمونه های سنتز شده از طریق معادله کوبلکا-مانک (معادله ۲-۵) را نشان می‌دهد، این نتایج نشانگر آن است که نمونه ${}^3\text{h}_{400}$ دارای کمترین جذب و نمونه ${}^3\text{h}_{600}$ دارای بیشترین جذب می‌باشد.



شکل ۴-۱۱ طیف جذب محاسبه شده به کمک معادله (۲-۵) نمونه‌های سنتز شده به مدت ۳ ساعت.

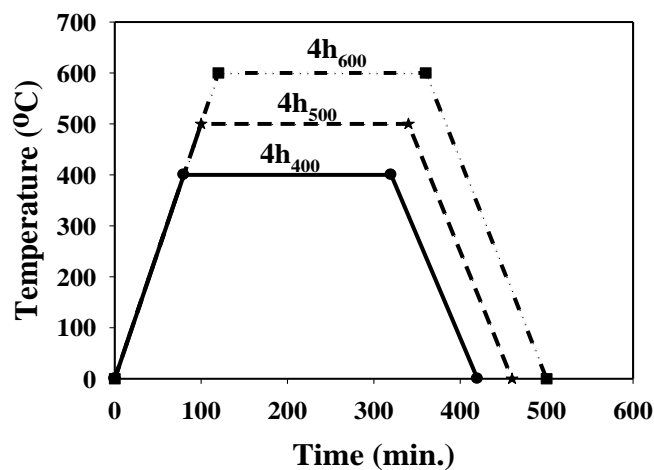


شکل ۴-۱۲ گراف نواری ایتیکی نمونه های (الف) ${}^3\text{h}_{400}$ ، (ب) ${}^3\text{h}_{500}$ و (ج) ${}^3\text{h}_{600}$ به مدت ۳ ساعت.

شکل ۴-۱۲ نمودار حاصل از انجام آنالیز مربوط به تعیین گاف نواری با استفاده از رابطه (۲-۷) را نشان می‌دهد. این نتایج حاکی از کاهش گاف نواری اپتیکی در بازه ۲/۰۰ تا ۱/۳۸ eV با افزایش دمای پخت می‌باشد.

۴-۲-۳ اکسایش در مدت ۴ ساعت

مشابه با بخش ۴-۲-۱ نحوه‌ی اکسایش گرمایی نمونه‌ها به مدت چهار ساعت انجام شد. شکل ۴-۱۳ نمودار تغییرات دما-زمان نمونه‌ها که بترتیب بنام های ۴h_{۴۰۰} و ۴h_{۵۰۰} و ۴h_{۶۰۰} نامگذاری شده اند، نشان می‌دهد.

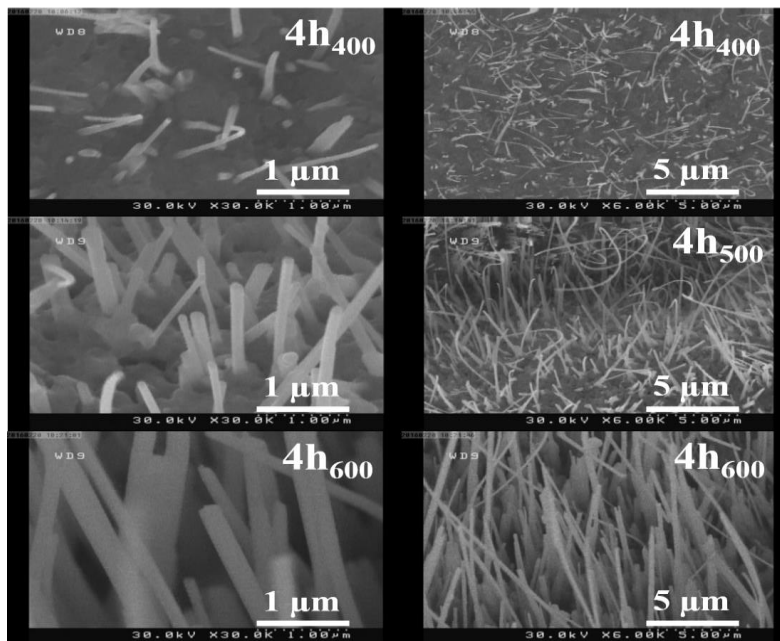


شکل ۴-۱۳ نمودار دما-زمان کوره برای تهیه نانوسیم های اکسید مس به مدت ۴ ساعت.

مورفولوژی سطح

شکل ۴-۱۴ تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه‌ها را در مقیاس های ۱ و ۵ میکرون نشان می‌دهد. تصویر مربوط به نمونه ۴h_{۴۰۰} نشان دهنده شکل گیری نانوسیم ها بصورت خمیده، کوتاه و نازک با طولهایی در گستره ۰/۲ - ۰/۵ μm و قطر تقریبی ۸۰ nm است در حالی که تصویر نمونه ۴h_{۵۰۰} نشان دهنده تشکیل نانوسیم هایی با طول ۱ - ۳/۵ μm و قطر

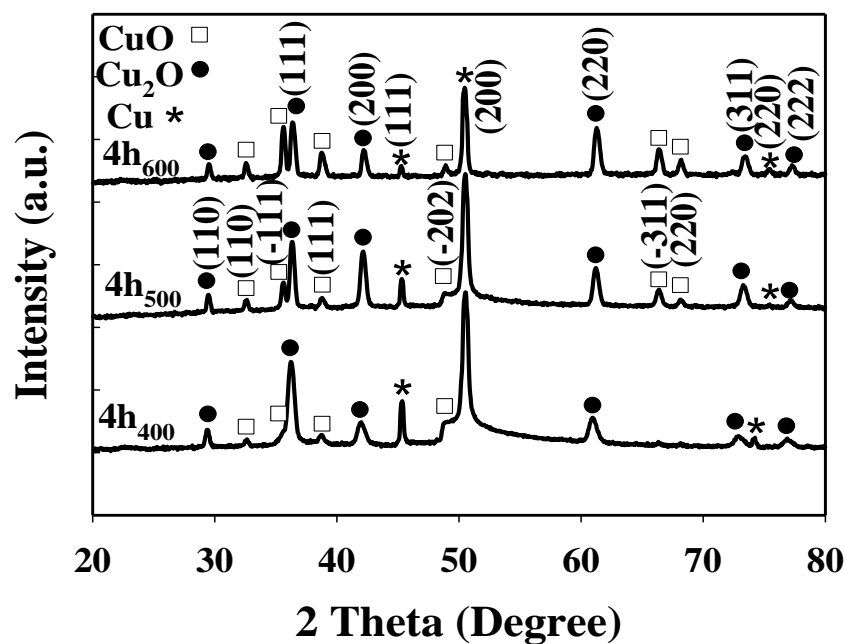
تقریباً ۱۰۰ nm می باشد. تصویر مربوط به نمونه ۴h_{۶۰۰} نشانگر شکل گیری نانوسیم هایی نسبتاً یکنواخت و موازی با طول هایی بین ۷-۱۰ μm و قطر تقریبی ۱۵۰ nm می باشد. این نتایج بیانگر این واقعیت است که با افزایش دمای پخت نمونه، قطر و طول نانوسیم ها افزایش یافته است.



شکل ۴-۱۴ تصاویر FESEM نانو سیم های اکسید مس به مدت ۴ ساعت.

خواص ساختاری

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در شکل ۴-۱۵ نشان داده شده است. نمودار الگوی پراش در نمونه های مورد بررسی حاکی از حضور ساختارهای بس بلوری گوناگون شامل فازهای CuO، Cu₂O و Cu هستند، که از طریق فرآیند اکسایش حرارتی ورقه مس حاصل شده اند. قله های اصلی برای هر کدام از این فازها عبارت اند از: راستای (۱۱۱) در زاویه ۳۶/۴ درجه مربوط به فاز مکعبی Cu₂O، راستای (۱۱۱)- (در زاویه ۳۵/۶ درجه مربوط به فاز تک میلی CuO و راستای (۲۰۰) در زاویه ۵۰/۵ درجه مربوط به فاز مکعبی Cu می شود. با توجه به الگوهای پراش، همچنین ملاحظه می شود که با افزایش دمای پخت، بلورینگی لایه اکسید مس شامل فازهای CuO و Cu₂O بمرور بهبود یافته و شدت قله های وابسته در نمونه های سنتز شده رو به افزایش گذارده اند.



شکل ۴-۱۵ الگوی XRD نانوسیم های اکسید مس به مدت ۴ ساعت.

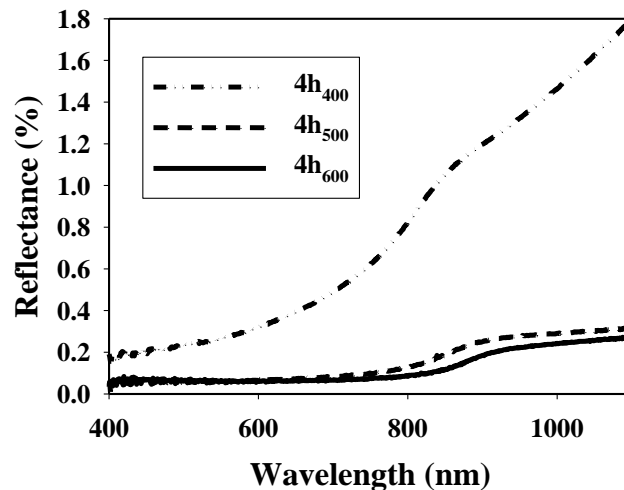
برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری نمونه‌ها، اندازه بلورک ها (D) از طریق رابطه شرر (رابطه ۲-۲) محاسبه کرده‌ایم. نتایج حاصل از این محاسبات برای فازهای اکسید مس (CuO و Cu₂O) به ترتیب به ازای قله‌های (۱۱۱) و (-۱۱۱) در جدول ۴-۲ ارائه شده است.

جدول ۴-۲ اندازه بلورک‌های نمونه‌های سنتز شده به مدت ۴ ساعت برای دو فاز CuO و Cu₂O.

نمونه	$D_{(111)}(\text{Cu}_2\text{O})$ (nm)	$D_{(-111)}(\text{CuO})$ (nm)
4h ₄₀₀	۲۲/۷۵	۱۶/۱۷
4h ₅₀₀	۲۶/۸۰	۲۶/۴۶
4h ₆₀₀	۲۸/۵۴	۲۸/۱۸

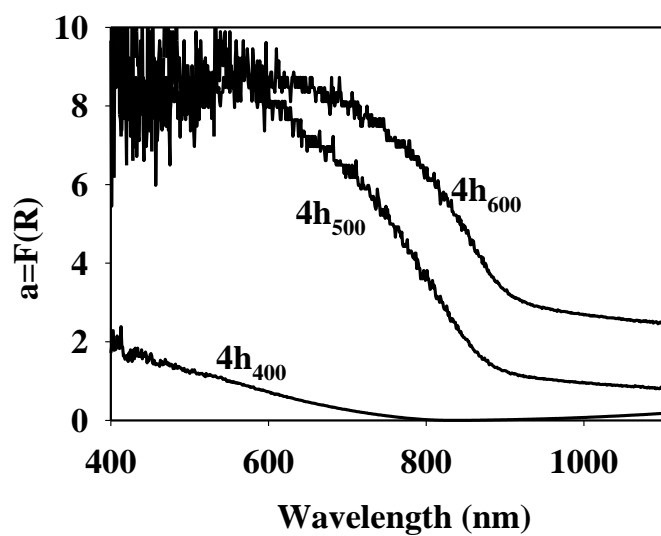
خواص اپتیکی

شکل ۴-۱۶ طیف بازتاب اپتیکی لایه های مورد مطالعه را در محدوده ی طول موج های ۴۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر نشان می دهد. با توجه به این طیف ها ملاحظه می شود که در ناحیه مرئی (۴۰۰-۷۰۰ nm) نمونه $4h_{400}$ بازتابی در حدود ۰/۲ درصد و در نمونه های $4h_{500}$ و $4h_{600}$ بازتاب کاهش یافته و به حدود ۰/۱ درصد رسیده است. علت این کاهش با توجه به مورفولوژی سطح نمونه ها با توجه به تخلخل بیشتر و تراکم نانوسیم های تشکیل شده در دو نمونه اخیر مطابقت دارد.

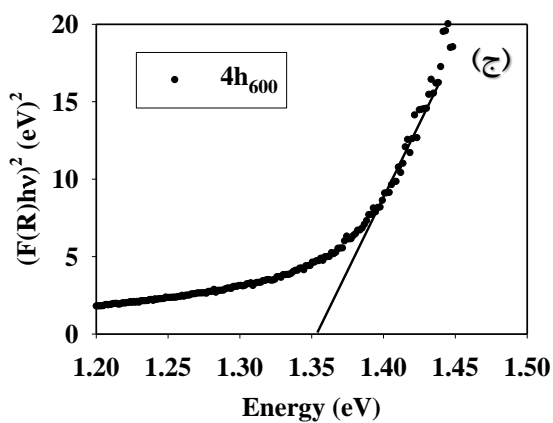
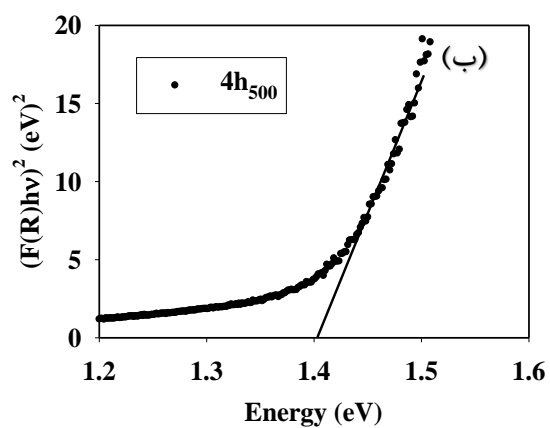
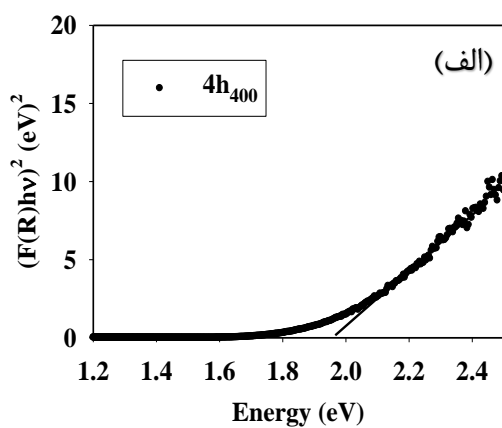


شکل ۴-۱۶ طیف بازتاب اپتیکی نانوسیم های اکسید مس رشد یافته به مدت ۴ ساعت.

شکل ۴-۱۷ طیف جذب نمونه های بدست آمده از طریق معادله کوبلکا-مانک (معادله ۲-۵) را نشان می دهد. این داده ها حاکی از آن است که نمونه $4h_{400}$ با تخلخل سطحی پایین تر دارای کمترین جذب و نمونه $4h_{600}$ با بالاترین میزان رشد نانوسیم ها بیشترین جذب دارا می باشد.

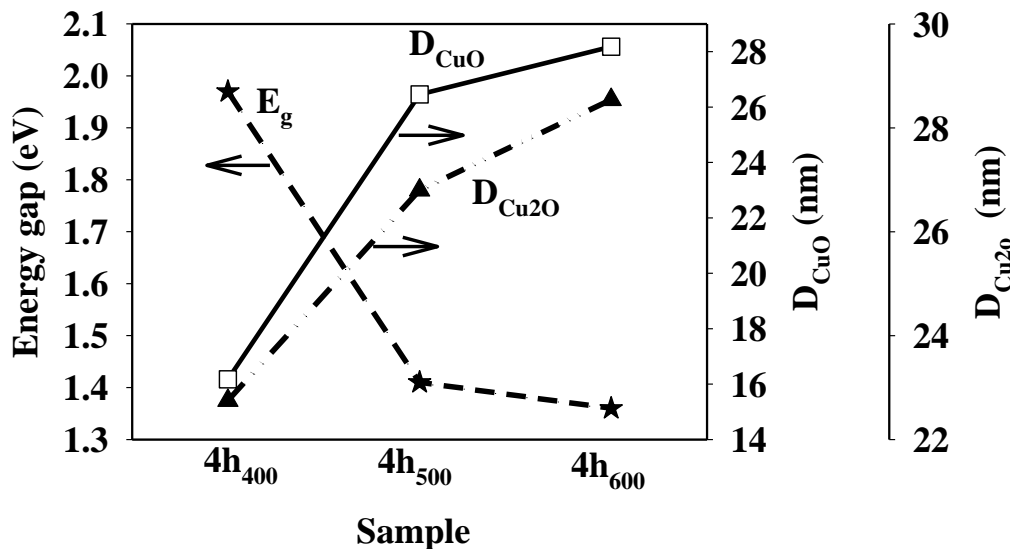


شکل ۴-۱۷ طیف جذب محاسبه شده به کمک معادله (۲-۵) نمونه‌های سنتز شده به مدت ۴ ساعت.



شکل ۴-۱۸ گراف نواری ایتیکی نمونه‌های (الف) ۴h۴۰۰، (ب) ۴h۵۰۰ و (ج) ۴h۶۰۰ به مدت ۴ ساعت.

شکل ۴-۱۸ نمودار حاصل از انجام آنالیز مربوط به تعیین گاف نواری با استفاده از رابطه (۲-۷) را نشان می دهد. این نتایج حاکی از تغییرات گاف نواری اپتیکی در بازه $1/36 - 1/97 \text{ eV}$ هستند.



شکل ۴-۱۹ مقایسه بین تغییرات گاف نواری و ابعاد بلورکی Cu_2O و CuO به ترتیب در راستاهای (۱۱۱) و (۱۱۱-) نمونه های سنتز شده به مدت ۴ ساعت.

نتایج شکل ۴-۱۹ حاکی از آن است که نمونه با بزرگترین ابعاد بلورکی (نمونه $4h_{600}$) دارای کمترین گاف نواری ($1/36 \text{ eV}$) و نمونه با کوچکترین ابعاد بلورکی (نمونه $4h_{400}$) دارای بیشترین گاف نواری ($1/97 \text{ eV}$) می باشد. این تغییرات با توجه به توضیحات بخش (۲-۴-۲ (ج)) می تواند ناشی از وقوع اثر محدودیت کوانتومی باشد.

نتیجه گیری

نانوسیم‌های اکسید مس (CuO) بر روی ورقه‌ی مسی به روش اکسایش حرارتی در حضور هوا در دماهای 400°C ، 500°C و 600°C در مدت زمان‌های ثابت ۲، ۳ و ۴ ساعت پخت داده شده اند. تصاویر FESEM نشان‌دهنده وابستگی مورفولوژی سطح نمونه‌ها به تغییرات دمای کوره بوده به طوری که با افزایش دما،

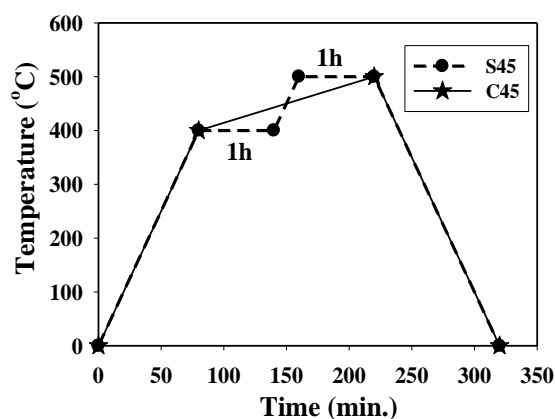
قطر و طول نانوسیم‌ها افزایش یافته است. طیف XRD لایه‌ها حاکی از رشد بس بلوری اکسید مس در فازهای CuO و Cu₂O می‌باشد و با افزایش دما ابعاد بلورک‌ها افزایش می‌یابد. لایه‌ها همگی در ناحیه نور مرئی بازتاب اپتیکی پایینی داشته و با افزایش دما در زمان‌های ثابت گاف نواری اپتیکی نمونه‌ها کاهش می‌یابد. نتایج حاکی از آن است که تغییرات گاف نواری در این نمونه‌ها توسط اثر محدودیت کوانتومی کنترل می‌شود.

۳-۴ بررسی اکسایش حرارتی ورقه مس در گرمادهی به صورت پیوسته

و پلکانی

۱-۳-۴ اکسایش در بازه‌ی دمایی ۴۰۰ تا ۵۰۰°C

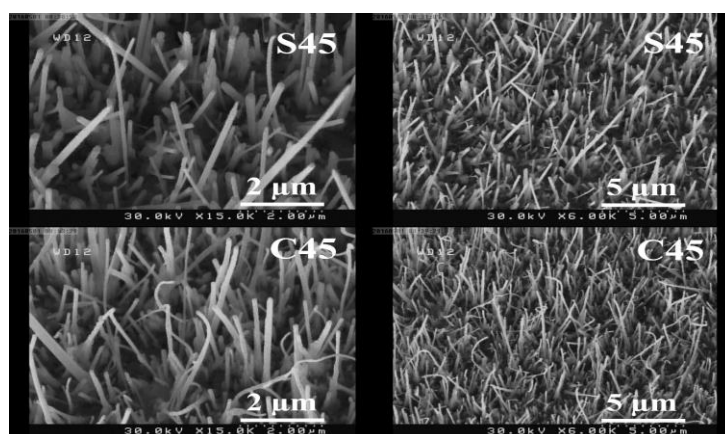
بر خلاف بخش‌های قبلی که در تمامی بازه‌ی زمانی عملیات گرمایش دما ثابت در نظر گرفته شد، در این مرحله در حین عملیات گرمادهی یک بار نمونه در دمای ۴۰۰°C به مدت یک ساعت قرار گرفته، سپس به صورت پلکانی دمای کوره به ۵۰۰°C افزایش داده شد و نمونه مدت یک ساعت در این دما قرار گرفت (نمونه S۴۵). نمونه دیگر به جای تغییرات دمای پلکانی به صورت پیوسته در بازه‌ی دمایی ۴۰۰ تا ۵۰۰°C به صورت پیوسته (نمونه C۴۵) تحت اکسایش قرار گرفت. شکل ۴-۲۰ پروفیل دمایی کوره را برای این دو نمونه نشان می‌دهد.



شکل ۴-۲۰ نمودار دما-زمان کوره برای تهیه نمونه‌های S45 و C45.

مورفولوژی سطح

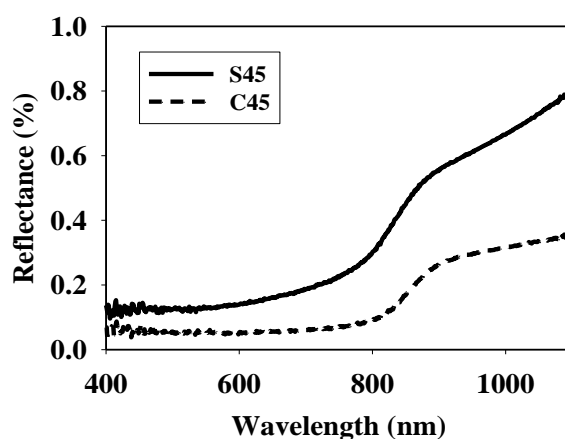
شکل ۴-۲۱ تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه‌ها را در مقیاس‌های ۲ و ۵ میکرون نشان می‌دهد. تصویر S45 نشان دهنده شکل‌گیری نانوسیم‌ها با طولهایی در گستره ۱-۳ μm و قطر تقریبی ۱۳۰ nm است در حالی که تصویر C45 نشان دهنده تشکیل نانوسیم‌هایی متراکم با طول بلندتر ۲-۶ μm و قطر باریکتر در حدود ۱۰۰ nm می‌باشد.



شکل ۴-۲۱ تصاویر FESEM نانوسیم‌های اکسید مس در حالت‌های S45 و C45.

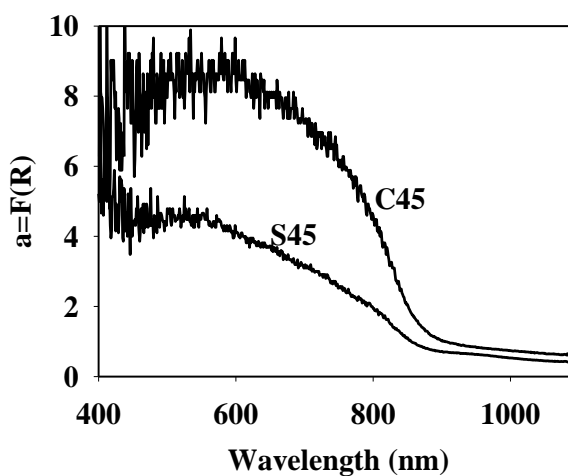
خواص اپتیکی

شکل ۴-۲۲ طیف بازتاب اپتیکی لایه های مورد مطالعه را در محدوده ی طول موج های ۴۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر را نشان می دهد. با توجه به این طیف ها ملاحظه می شود که در ناحیه مرئی (۴۰۰-۷۰۰ nm) هر دو نمونه S۴۵ و C۴۵ بازتابی در حدود کمتر از ۰/۱ درصد دارند.

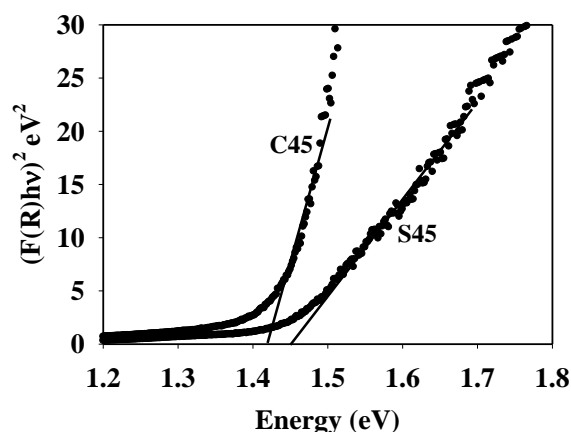


شکل ۴-۲۲ طیف بازتاب اپتیکی نمونه های S۴۵ و C۴۵.

شکل ۴-۲۳ طیف جذب نمونه های سنتز شده از طریق معادله کوبلکا-مانک (معادله ۲-۵) را نشان می دهد که نمونه S۴۵ دارای کمترین جذب و نمونه C۴۵ بیشترین جذب را دارد و نشان دهنده ی آن است که در اثر گذار مستقیم بین نواری ضریب جذب تابعی از انرژی فوتون فرودی می باشد.



شکل ۴-۲۳ طیف جذب محاسبه شده به کمک معادله (۲-۵) نمونه های S۴۵ و C۴۵.

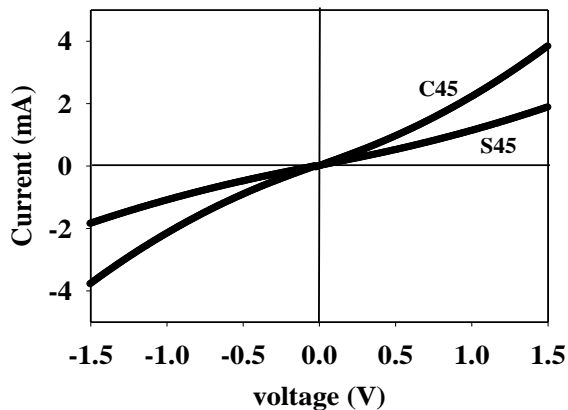


شکل ۴-۲۴ تعیین گاف نواری اپتیکی برای نمونه‌های S۴۵ و C۴۵.

شکل ۴-۲۴ نمودار حاصل از انجام آنالیز مربوط به تعیین گاف نواری با استفاده از رابطه ۲-۷ را نشان می‌دهد. این نتایج حاکی از آن است که گاف نواری اپتیکی نمونه‌های S۴۵ و C۴۵ به ترتیب ۱/۴۵ و ۱/۴۱ eV هستند.

خواص الکتریکی

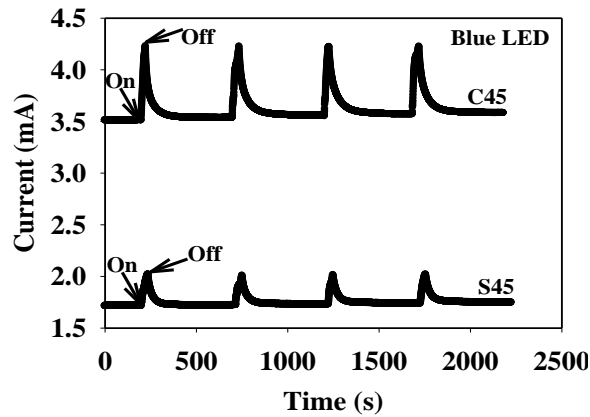
شکل ۴-۲۵ نمودار جریان - ولتاژ نمونه‌ها در شرایط تاریکی را نشان می‌دهد. این داده‌ها بیانگر ایجاد اتصال شاتکی در محل اتصال طلا-نیمرسانا (اکسید مس) می‌باشد. نظیر این رفتار در گزارش وانگ و همکاران [۳۲] نیز مشاهده شده است. از مقایسه این نمودارها می‌توان دریافت که نمونه C۴۵ از رسانندگی الکتریکی بیشتری نسبت به نمونه S۴۵ برخوردار است.



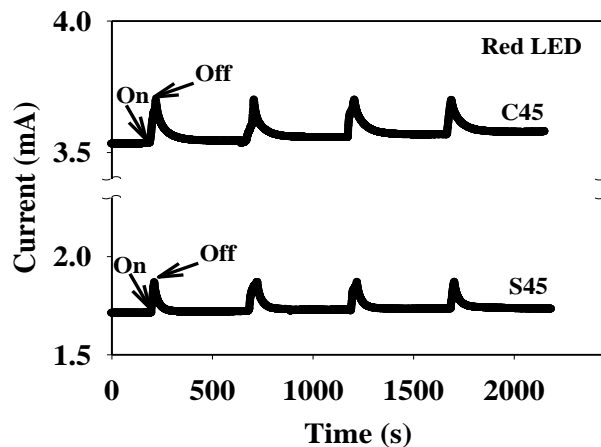
شکل ۴-۲۵ مشخصه جریان-ولتاژ در شرایط تاریکی برای نمونه‌های S۴۵ و C۴۵.

بررسی اثر فوتورسانایی

به منظور بررسی رفتار نمونه های C45 و S45 در کاربرد وابسته به خاصیت فوتورسانایی در حالی که تحت تابش نور LED آبی و قرمز به دو سر الکتروود های آنها ولتاژی برابر $V_{1/5}$ اعمال شده اند (بخش ۲-۸). شکل های ۴-۲۶ (تحت تابش نور آبی) و ۴-۲۷ (تحت تابش نور قرمز) داده های مربوط به تغییرات جریان-زمان را در این نمونه ها نشان می دهد. در این مشخصه یابی ها مدت زمان نوردهی ۳۰ ثانیه و مدت زمان خاموشی ۸ دقیقه بوده و برای تحقیق در میزان پایداری نمونه، روشن و خاموش نور، داده ها در چهار تناوب نشان داده شده اند.



شکل ۴-۲۶ پاسخ نوری دینامیکی نمونه های S45 و C45 به نور آبی.



شکل ۴-۲۷ پاسخ نوری دینامیکی نمونه های S45 و C45 به نور قرمز.

مشخصات وابسته به جریان نوری (I_p) و همچنین حساسیت نوری (S) نمونه‌ها در جدول ۳-۴ ارائه شده است.

جدول ۳-۴ مشخصات جریان نوری و درصد حساسیت نمونه‌ها نسبت به نور آبی و قرمز.

نمونه	$I_D(\text{mA})$	LED	$I_p(\text{mA})=I_L-I_D$	$S(\%)=(I_p/I_D)\times 100$
S45	۱/۷۱	آبی	۰/۲۵	۱۵
		قرمز	۰/۰۶	۳/۵
C45	۳/۵۱	آبی	۰/۷۰	۱۹
		قرمز	۰/۱۸	۵

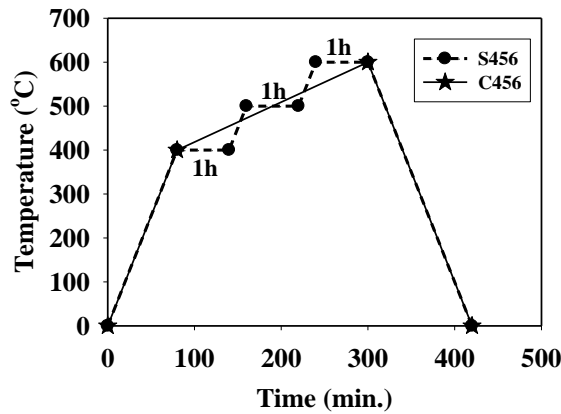
با توجه به نتایج جدول ۳-۴ نمونه C45 از جریان نوری و همچنین حساسیت بیشتری نسبت به نمونه‌ی S45 در برابر تابش نور آبی و قرمز برخوردار است. علت این امر می‌تواند به مورفولوژی سطح وابسته به نانوسیم‌ها (طول‌های بلندتر و قطرهای باریکتر)، گاف نواری کوچکتر و همچنین رسانندگی الکتریکی در نمونه C45 در مقایسه با S45 باشد.

با توجه به داده‌های جدول ۳-۴ ملاحظه می‌شود که در هر کدام از نمونه‌ها، خاصیت فوتورسانش نمونه به نور آبی بیشتر از نور قرمز است. علت این امر با توجه به توضیحات بخش ۲-۷ متأثر از بیشتر بودن انرژی فوتون‌های نور آبی در مقایسه با فوتون‌های نور قرمز باشد.

۲-۳-۴ اکسایش در بازه دمایی ۴۰۰ تا ۶۰۰°C

مشابه با بخش ۳-۴ عملیات گرمادهی یک بار نمونه در دمای ۴۰۰°C به مدت یک ساعت قرار گرفته، سپس به صورت پلکانی دمای کوره به ۵۰۰°C افزایش داده شد و نمونه مدت یک ساعت در این دما قرار گرفت و پس از آن به دمای ۶۰۰°C رسیده و یک ساعت نیز در این دما باقی می‌ماند (نمونه S456).

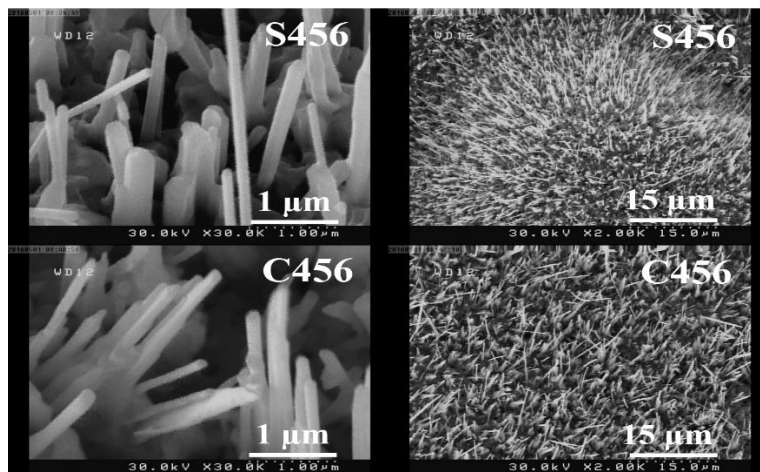
در نمونه دیگر به جای تغییرات دمایی پلکانی به صورت پیوسته در بازه‌ی دمایی ۴۰۰ تا ۶۰۰°C به صورت پیوسته (نمونه C۴۵۶) تحت اکسایش قرار گرفت. شکل ۴-۲۸ پروفیل دمایی کوره را برای این دو نمونه نشان می‌دهد.



شکل ۴-۲۸ نمودار دما-زمان کوره برای تهیه نمونه‌های S۴۵۶ و C۴۵۶.

مورفولوژی سطح

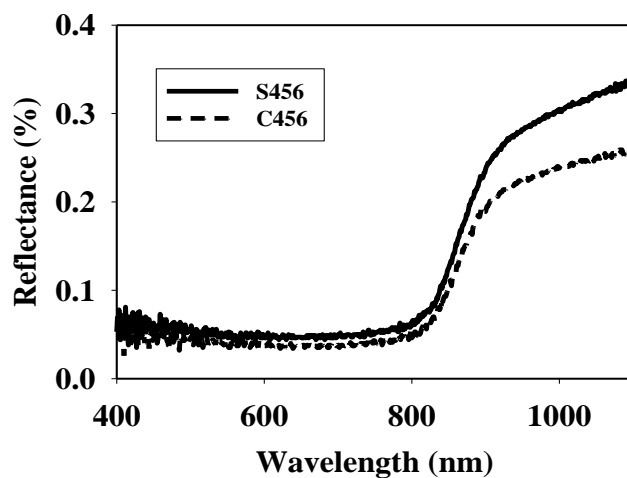
شکل ۴-۲۹ تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه‌ها را در مقیاس‌های ۱ و ۱۵ میکرون نشان می‌دهد. این تصاویر گویای شکل‌گیری نانوسیم‌هایی فشرده و نسبتاً یکنواخت بر روی زیرلایه مس هستند. تصویر نمونه S۴۵۶ نشان‌دهنده حضور نانوسیم‌هایی با طول‌هایی در گستره ۱-۴/۵ μm و قطر تقریبی ۱۴۰ nm بوده، در حالی که تصویر نمونه C۴۵۶ نشان‌دهنده تشکیل نانوسیم‌های با طول‌های بلندتر در گستره ۲-۶/۵ μm و قطرهای باریکتر در حدود ۱۰۰ nm می‌باشد.



شکل ۴-۲۹ تصاویر FESEM نانوسیم های اکسید مس برای نمونه های S۴۵۶ و C۴۵۶.

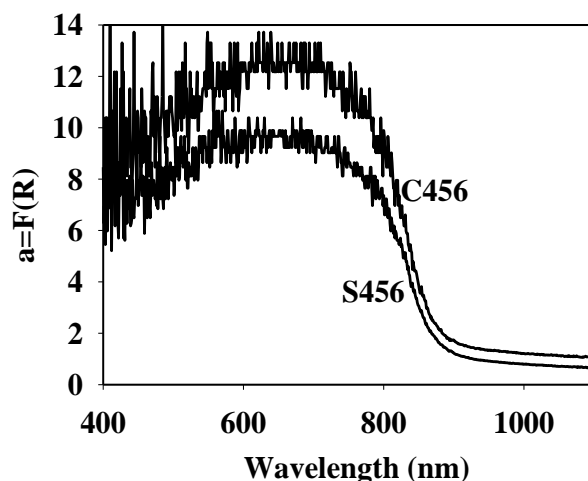
خواص اپتیکی

شکل ۴-۳۰ طیف بازتاب اپتیکی لایه های مورد مطالعه را در محدوده ی طول موج های ۴۰۰ تا ۱۱۰۰ nm نشان می دهد. با توجه به این طیف ها ملاحظه می شود که در ناحیه مرئی (۴۰۰-۷۰۰ nm) هر دو نمونه S۴۵۶ و C۴۵۶ هر دو از بازتاب بسیار پایین (در حدود کمتر از ۰/۱ درصد) برخوردارند. این کاهش شدید در بازتاب می تواند ناشی از حضور نانوسیم ها در سطح و نیز فرایند جذب نور در این ساختارها باشد.

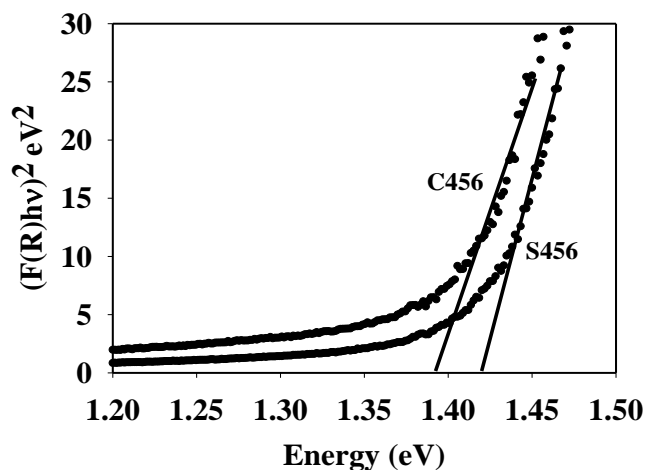


شکل ۴-۳۰ طیف بازتاب اپتیکی نمونه های S۴۵۶ و C۴۵۶.

شکل ۴-۳۱ طیف جذب نمونه های سنتز شده از طریق معادله کوبلکا-مانک (معادله ۲-۵) را نشان می دهد. بنابراین نتایج نمونه S۴۵۶ دارای جذب کمتر و نمونه C۴۵۶ از جذب اپتیکی بیشتری برخوردار است.



شکل ۴-۳۱ طیف جذب محاسبه شده به کمک معادله (۲-۵) نمونه های S۴۵۶ و C۴۵۶.

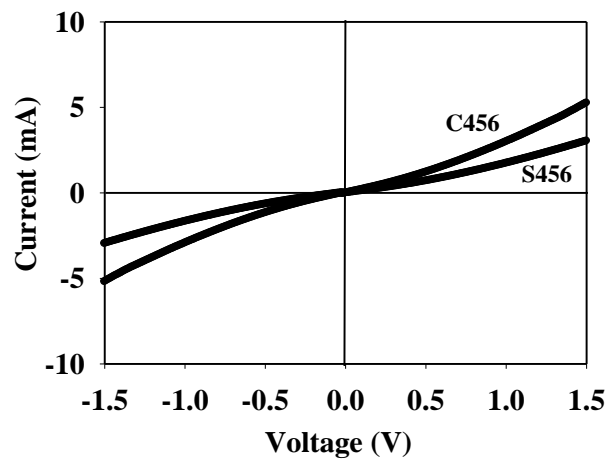


شکل ۴-۳۲ تعیین گاف نواری برای نمونه های S۴۵۶ و C۴۵۶.

شکل ۴-۳۲ نمودار حاصل از انجام آنالیز مربوط به تعیین گاف نواری با استفاده از رابطه (۲-۷) را نشان می دهد. این نتایج حاکی از آن است که گاف نواری اپتیکی نمونه های S۴۵۶ و C۴۵۶ به ترتیب ۱/۴۱ و ۱/۳۸ eV هستند.

خواص الکتریکی

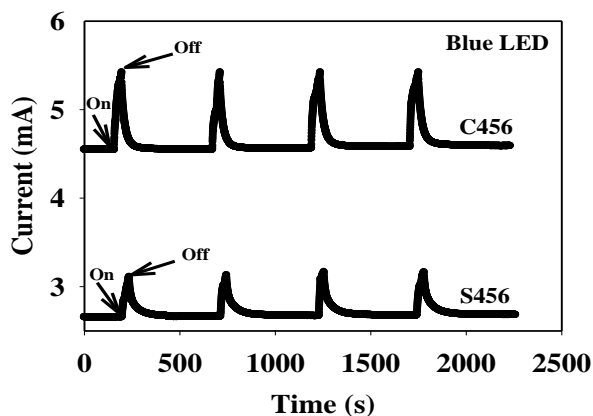
شکل ۴-۳۳ نمودار جریان - ولتاژ نمونه‌ها در شرایط تاریکی را نشان می‌دهد. این داده‌ها بیانگر ایجاد اتصال شاتکی در محل اتصال طلا-نیم‌رسانا (اکسید مس) باشد. نظیر این رفتار در گزارش وانگ و همکاران [۳۲] نیز مشاهده شده است. از مقایسه این نمودارها می‌توان دریافت که نمونه C۴۵۶ از رسانندگی الکتریکی بیشتری نسبت به نمونه S۴۵۶ برخوردار است.



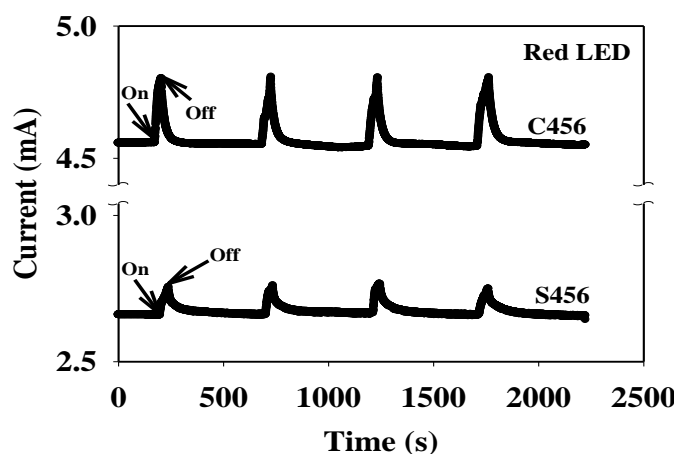
شکل ۴-۳۳ مشخصه جریان-ولتاژ در شرایط تاریکی برای نمونه‌های S۴۵۶ و C۴۵۶.

بررسی اثر فوتورسانایی

به منظور بررسی رفتار نمونه‌های ساخته شده در کاربرد وابسته به خاصیت فوتورسانایی نمونه‌ها تحت تابش نور LED های آبی و قرمز در شرایطی که به دو سر الکتروود های طلا ولتاژی برابر $1/5$ V اعمال شده بودند قرار گرفتند، نتایج این بررسی‌ها در شکل های ۴-۳۴ (تحت تابش نور آبی) و ۴-۳۵ (تحت تابش نور قرمز) نشان داده شده‌اند. در این تحقیق مدت زمان تابش ۳۰ ثانیه و مدت زمان خاموشی تا تکرار بعدی ۸ دقیقه بوده است.



شکل ۴-۳۴ پاسخ نوری دینامیکی نمونه های S۴۵۶ و C۴۵۶ به نور آبی.



شکل ۴-۳۵ پاسخ نوری دینامیکی نمونه های S۴۵۶ و C۴۵۶ به نور قرمز.

تحلیل نتایج وابسته به داده‌های شکل‌های ۴-۴۱ و ۴-۴۲ شامل مقدار جریان نوری (I_p) و همچنین میزان حساسیت نوری نمونه‌ها در جدول ۴-۴ ارائه شده است.

جدول ۴-۴ مشخصات جریان نوری و درصد حساسیت نمونه‌ها نسبت به نور آبی و قرمز.

نمونه	I_D (mA)	LED	I_P (mA)= I_L-I_D	S (%)=(I_P/I_D) $\times 100$
S456	۲/۶۵	آبی	۰/۴۵	۱۷
		قرمز	۰/۱۰	۴
C456	۴/۵۴	آبی	۰/۹۰	۲۱
		قرمز	۰/۲۵	۶

با توجه به این نتایج ملاحظه می‌شود که نمونه C۴۵۶ نه تنها از جریان نوری بلکه از حساسیت نوری بیشتری نسبت به نمونه S۴۵۶ در معرض نور LED های آبی و قرمز دارد. علت این امر می‌تواند وابسته به مورفولوژی سطح نانوسیم‌ها (طول‌های بلندتر و قطر باریکتر)، گاف نواری کوچکتر و نیز رسانندگی الکتریکی بیشتر در نمونه C۴۵۶ در مقایسه با نمونه S۴۵۶ باشد.

نتیجه گیری

نانوسیم‌های اکسید مس به روش اکسایش حرارتی در حضور هوا بر روی ورقه مس به صورت پلکانی و پیوسته در بازه های $400-500^{\circ}\text{C}$ و $400-600^{\circ}\text{C}$ تهیه گردیده که به ترتیب نمونه‌های S۴۵، C۴۵، S۴۵۶ و C۴۵۶ نامگذاری شده‌اند. تصاویر FESEM نشان دهنده وابستگی مورفولوژی سطح نمونه‌ها به شیوه گرمادهی به نمونه بوده و همه‌ی لایه‌ها در ناحیه نور مرئی بازتاب اپتیکی پایینی دارند. تحلیل این داده‌ها نشانگر آن است که گاف نواری مستقیم اپتیکی نمونه‌های گرمادهی شده به صورت پیوسته از نمونه‌های دیگر کمتر است. نتایج تحقیق در خاصیت فوتورسانایی نور آبی و قرمز در این نمونه‌ها حاکی از پاسخ بهتر نمونه‌هایی که به صورت پیوسته گرمادهی شده‌اند. علت این امر می‌تواند ناشی از کوچکتر بودن گاف نواری در این نمونه‌ها و نیز تراکم نانوسیم‌های بلندتر با قطر کوچکتر و همچنین رشد یکنواخت‌تر نانوسیم‌ها در این نمونه‌ها باشد.

۴-۴ بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک نانوساختار اکسید مس سنتز

شده بر روی زیرلایه های شیشه، FTO و ITO

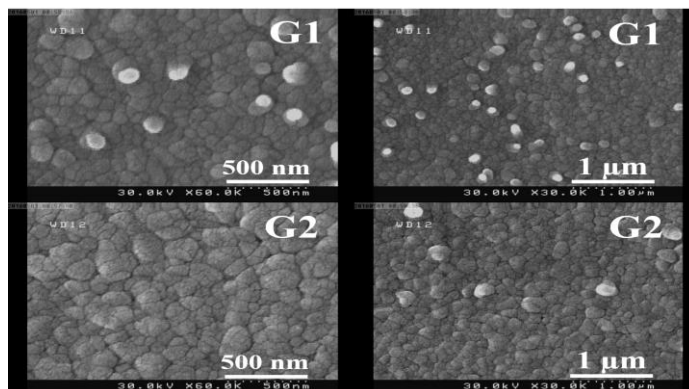
در این بخش به بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید مس بر روی سه زیرلایه شیشه FTO و ITO می‌پردازیم، به این صورت که مورفولوژی سطح، خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌ها در حضور و عدم حضور لایه چسبنده (جزئیات بیشتر در مورد آماده سازی لایه‌ها در بخش ۳-۳ آمده است) بر روی تمام زیرلایه‌ها مورد بررسی قرار گرفته و در پایان خواص فوتورسانایی همه‌ی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفته و شرایط بهینه معرفی می‌گردد.

۴-۴-۱ بررسی خواص فیزیکی نمونه‌های تهیه شده بر روی زیرلایه شیشه

با توجه توضیحات بخش ۳-۳، به منظور تهیه‌ی لایه‌های نازک اکسید مس با و بدون لایه چسبنده، از دو روش استفاده کرده‌ایم به طوری که در نمونه G1 (بدون لایه چسبنده) لایه‌ی مس به ضخامت ۱۰۰ nm توسط دستگاه تبخیر حرارتی بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی شده و در نمونه G2 (با لایه چسبنده) ابتدا لایه‌ی نازک (به ضخامت ۱۰۰ nm) از جنس اکسید مس به عنوان لایه چسبنده توسط دستگاه کندوپاش لایه نشانی شده و بر روی آن لایه مس به ضخامت ۱۰۰ nm (به همراه با نمونه G1) قرار گرفته است. در پایان هر دو نمونه را در کوره با دمای ۴۵۰°C به مدت ۵ ساعت قرار داده و عملیات اکسایش حرارتی را به کار گرفته ایم.

مورفولوژی سطح

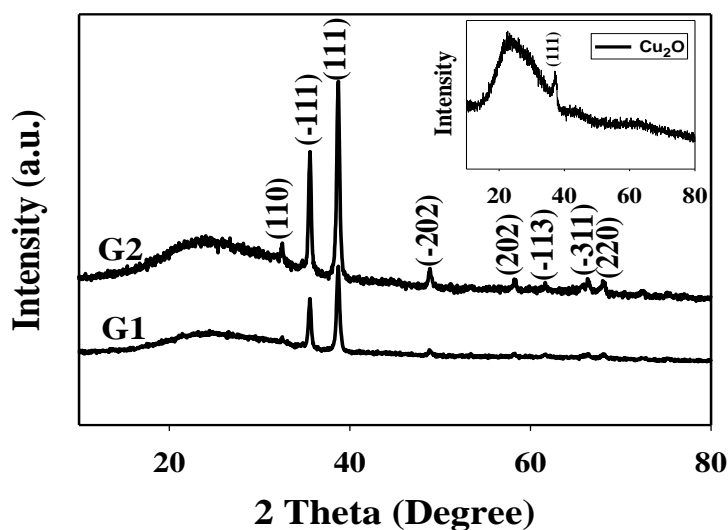
تصاویر FESEM نمونه‌ها در مقیاس‌های ۵۰۰ nm و ۵ میکرون در شکل ۴-۳۶ نشان داده شده است. تصویر نمونه G1 نشان دهنده پوششی نسبتاً یکنواخت با دانه‌هایی به ابعاد حدود ۵۰ nm است، در حالیکه نمونه G2 پوشیده از دانه‌هایی ناصاف و متخلخل به ابعادی کمتر از ۵۰ nm می‌باشد.



شکل ۴-۳۶ تصاویر FESEM لایه‌های نازک اکسید مس بر روی زیرلایه شیشه.

خواص ساختاری

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در شکل ۴-۳۷ نشان داده شده است. اگرچه تصویر ضمیمه در این شکل مربوط به الگوی پراش لایه چسبیده نشانگر تشکیل فاز Cu_2O در راستای (۱۱۱) در این لایه (تهیه شده به روش کندوپاش) است، اما الگوی پراش در نمونه‌های G۱ و G۲ حاکی از حضور ساختار تک میلی بس بلوری CuO به تنهایی با صفحات ترجیحی (۱۱۱) و (-۱۱۱) به ترتیب واقع در زوایای $38/70^\circ$ و $35/57^\circ$ می‌باشد. این امر نشانگر آن است که در نمونه G۲ لایه چسبیده نیز در ضمن عملیات گرمایی به فاز CuO تبدیل شده است. این داده‌ها همچنین گویای آن است که قله (۱۱۱) در نمونه G۲ از شدت نسبی قوی تری نسبت به نمونه G۱ برخوردار می‌باشد.



شکل ۴-۳۷ الگوهای XRD نمونه‌های G۱ و G۲.

برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری با توجه به قله‌های اصلی پراش، صفحات (۱۱۱) و (۱۱۱-)، مقادیر وابسته به اندازه بلورک ها (D)، چگالی دررفتگی‌ها (δ) و کرنش‌های بلوری (ϵ) با توجه به روابط (۲-۲)، (۲-۳)، (۲-۴) محاسبه و در جدول ۴-۵ ارائه شده‌اند.

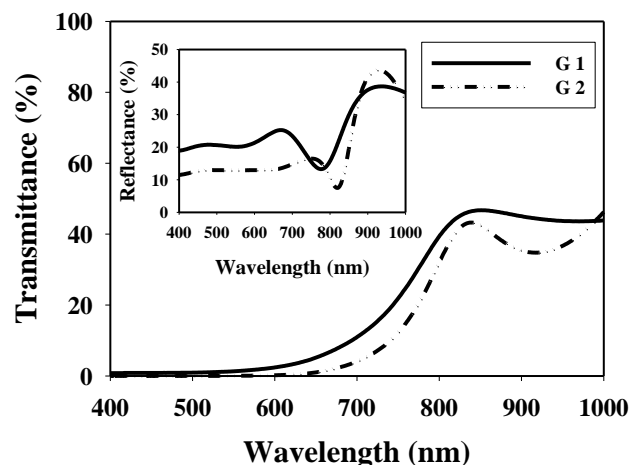
جدول ۴-۵ مشخصات ساختاری محاسبه شده در نمونه‌های G۱ و G۲.

نمونه	صفحات	D(nm)	$\delta(\times 10^{-2} \text{nm}^{-2})$	$\epsilon(\times 10^{-2})$
G۱	(۱۱۱)	۲۲/۸۳	۰/۱۹۲	۲/۰۳
	(۱۱۱-)	۲۴/۹۹	۰/۱۶۰	۲/۰۲
G۲	(۱۱۱)	۲۳/۰۸	۰/۱۸۸	۲/۰۲
	(۱۱۱-)	۲۵/۱۴	۰/۱۵۸	۲/۰۰

با توجه به نتایج به دست آمده ملاحظه می شود که اندازه بلورک ها در نمونه با لایه چسبنده (نمونه G۲) در مقایسه با نمونه بدون لایه چسبنده (نمونه G۱) افزایش یافته است. چنانچه پیداست این روند در مورد ناراستی های بلوری (میزان کرنش و دررفتگی های بلوری) به طور معکوس صورت گرفته است. این روند تغییرات با میزان پهن شدگی و نیز ارتفاع نسبی قله های پراش در نمونه ها سازگار است.

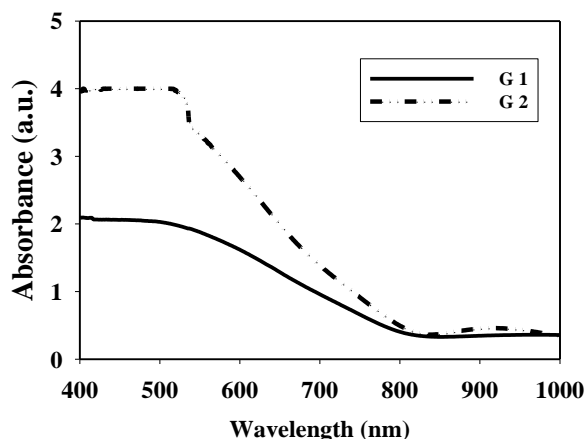
خواص اپتیکی

شکل ۴-۳۸ طیف عبور و بازتاب اپتیکی (نمودار پیوست) لایه های مورد مطالعه را نشان می دهد. با توجه به این طیف ها ملاحظه می شود که در ناحیه مرئی (۴۰۰ - ۷۰۰ nm) نمونه G۲ از عبور و بازتاب کمتری نسبت به نمونه G۱ برخوردار می باشد. این تغییرات می تواند باتخلخل سطحی بیشتر در نمونه G۲، که در میزان پراکندگی نور موثر است، و نیز ضخامت بیشتر در این نمونه در مقایسه با نمونه G۱ مرتبط باشد.



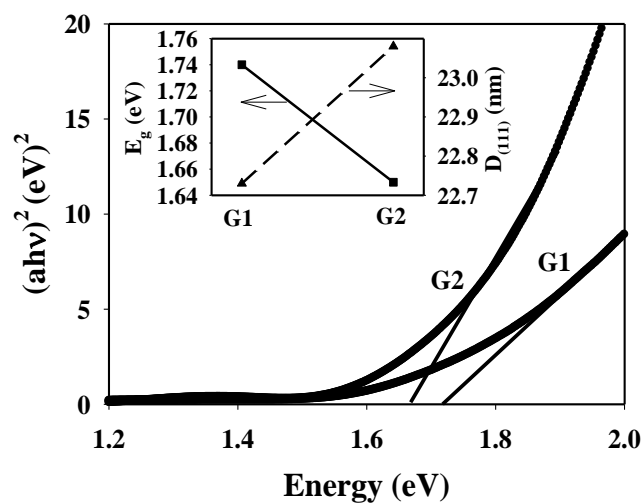
شکل ۴-۳۸ طیف‌های عبور و بازتاب اپتیکی (نمودار ضمیمه) نمونه‌های G1 و G2.

با توجه به اینکه CuO به عنوان یک نیم‌رسانایی با گذارهای مجاز مستقیم بین نواری عمل می‌کند در طی این گذارها، ضریب جذب تابعی از انرژی فوتون فرودی می‌باشد (شکل ۴-۳۹).



شکل ۴-۳۹ طیف جذب برحسب طول موج نمونه‌های G1 و G2.

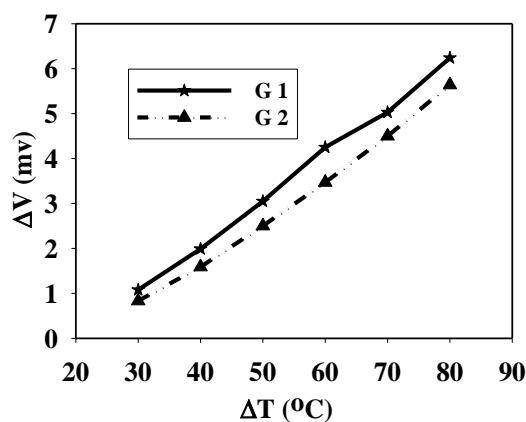
شکل ۴-۴۰ نمودار حاصل از تحلیل داده‌های طیف جذب بر مبنای معادله (۲-۶) را نشان می‌دهد. همچنین ضمیمه شکل ۴-۴۰ که مربوط به مقایسه گاف نواری و با توجه به شکل ۴-۳۷ اندازه بلورک‌ها در راستای ترجیحی (۱۱۱) می‌باشد، حاکی از آن است که نمونه با ابعاد بلورکی کوچکتر (نمونه G1) دارای گاف نواری بزرگتر (1.74 eV)، و نمونه با ابعاد بلورکی بزرگتر (نمونه G2) دارای گاف نواری کوچکتر (1.65 eV) می‌باشد. این روند تغییرات با توجه به توضیحات بخش (۲-۴-۲) (ج) می‌تواند حاکی از وقوع اثر محدودیت کوانتومی در این نمونه‌ها باشد.



شکل ۴-۴ تعیین گاف نواری اپتیکی نمونه‌های G1 و G2 و مقایسه آن با اندازه بلورک‌ها (نمودار ضمیمه).

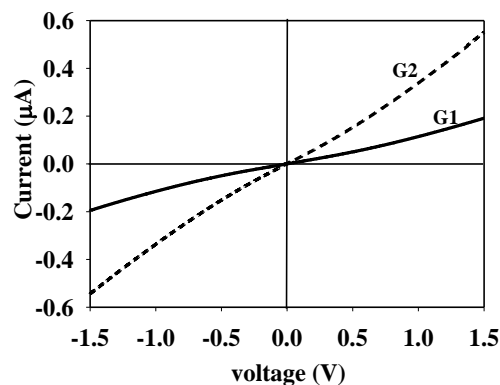
خواص الکتریکی و ترمو الکتریکی

در این مرحله به منظور مطالعه نوع رسانندگی نمونه‌ها (n یا p) از آزمایش اثر سیبک که در خصوص تغییرات ولتاژ ایجاد شده بر حسب اختلاف دمای دو سر نمونه در بازه ۳۰ تا ۸۰ درجه استفاده شده است. نتایج وابسته در شکل ۴-۴۱ نشان داده شده است. این نتایج گویای آن است که هر دو نمونه دارای رسانندگی حاملی از نوع p (حفره) می باشد. علت این نوع رسانندگی در نمونه‌های اکسید مس به تهی جاهای وابسته به اتم مس در ساختار بلوری این ماده نسبت داده شده است.



شکل ۴-۴۱ نتایج وابسته به آزمایش اثر سیبک نمونه‌های G1 و G2.

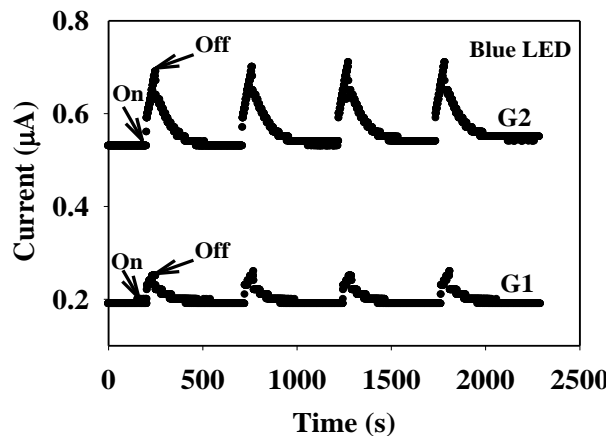
شکل ۴-۴۲ نمودار تغییرات جریان - ولتاژ را در این نمونه ها در شرایط تاریکی نشان می دهد. این داده ها بیانگر این واقعیت است که نمونه G۲ از بیشترین رسانندگی الکتریکی (خاصیت فلز-گونی نسبی) و نمونه G۱ از کمترین میزان رسانندگی (خاصیت عایق-گونی نسبی) برخوردار می باشد. این نتایج به خوبی با رفتار طیف عبور لایه ها مطابقت دارد.



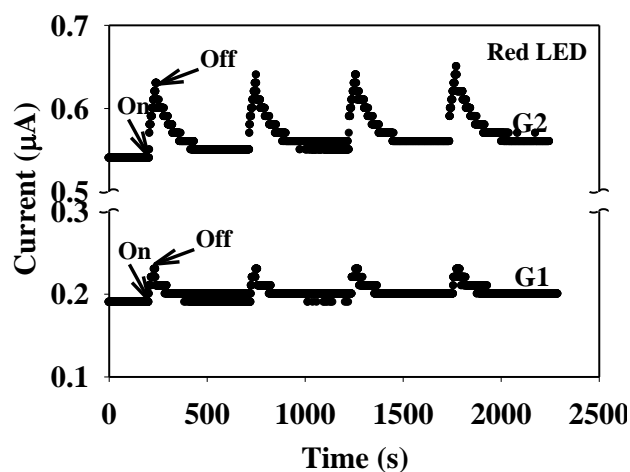
شکل ۴-۴۲ مشخصه جریان-ولتاژ در شرایط تاریکی، برای نمونه های G۱ و G۲.

بررسی اثر فوتورسانایی

به منظور بررسی رفتار نمونه های ساخته شده در کاربرد وابسته به خاصیت فوتورسانایی هر دو نمونه تحت تابش نور LED های آبی و قرمز در حالی که به دو سر الکتروده های طلا ولتاژی برابر $1/5$ V اعمال شده است، قرار گرفتند، گرفتند، نتایج این بررسی ها در شکل های ۴-۴۳ (تحت تابش نور آبی) و ۴-۴۴ (تحت تابش نور قرمز) نشان داده شده اند.



شکل ۴-۴۳ پاسخ نوری دینامیکی نمونه های G۱ و G۲ به نور آبی.



شکل ۴-۴ پاسخ نوری دینامیکی نمونه های G1 و G2 به نور قرمز.

مشخصات وابسته به جریان نوری (I_p) و همچنین حساسیت نوری (S) نمونه‌ها در جدول ۴-۶ ارائه شده است.

جدول ۴-۶ مشخصات جریان نوری و درصد حساسیت نمونه‌های G1 و G2 نسبت به نور آبی و قرمز.

نمونه	$I_D(\mu A)$	LED	$I_p(\mu A)=I_L-I_D$	$S(\%)=(I_p/I_D)\times 100$
G1	۰/۱۹	آبی	۰/۰۶	۳۱
		قرمز	۰/۰۳	۱۵
G2	۰/۵۴	آبی	۰/۱۸	۲۴
		قرمز	۰/۰۹	۱۷

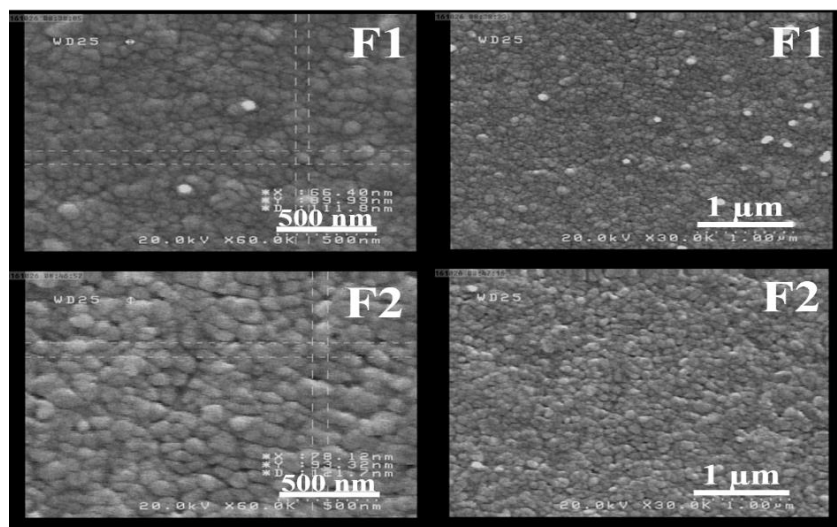
با توجه به جدول ۴-۶ نمونه G2 از حساسیت بیشتری نسبت به نمونه‌ی G1 در برابر نور آبی و قرمز برخوردار است. علت این امر می‌تواند وابسته به مورفولوژی سطح (تخلخل سطحی)، تفاوت در گاف نواری، تفاوت در ضریب جذب و رسانندگی الکتریکی در نمونه‌ها باشد.

۲-۴-۴ بررسی خواص فیزیکی نمونه‌های تهیه شده بر روی زیرلایه FTO

با توجه توضیحات بخش ۳-۳، به منظور تهیه لایه‌های نازک اکسید مس با و بدون لایه چسبنده، از دو روش استفاده کرده‌ایم به طوری که در نمونه F1 (بدون لایه چسبنده) لایه ای از مس به ضخامت ۱۰۰ nm توسط دستگاه تبخیر حرارتی بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی شده و در نمونه F2 (با لایه چسبنده) ابتدا فیلمی نازک (به ضخامت ۱۰۰ nm) از جنس اکسید مس به عنوان لایه چسبنده توسط دستگاه کندوپاش لایه نشانی شده و بر روی آن لایه مس به ضخامت ۱۰۰ nm (همزمان با نمونه F1) قرار گرفته است. در پایان هر دو نمونه را در کوره با دمای 450°C به مدت ۵ ساعت قرار داده و عملیات اکسایش حرارتی را به کار گرفته ایم.

مورفولوژی سطح

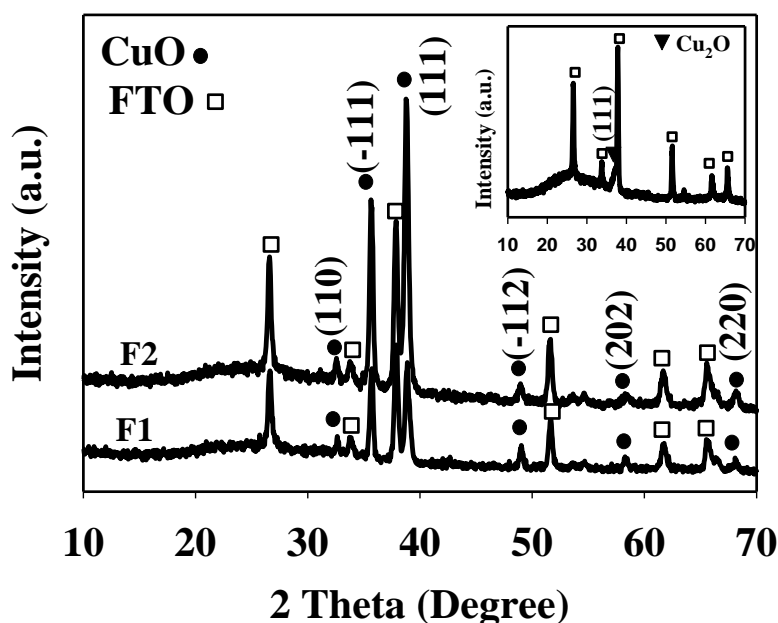
شکل ۴-۴ تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه‌ها را در مقیاس‌های ۱ میکرون و ۵۰۰ nm نشان می‌دهد. اگرچه نمونه F1 پوشیده از دانه‌هایی فشرده، یکنواخت با ابعادی حدود ۶۵ nm است، نمونه F2 دارای سطحی متخلخل تر با دانه‌هایی بزرگتر به قطر تقریبی ۸۰ nm می‌باشد.



شکل ۴-۴ تصاویر FESEM لایه‌های نازک اکسید مس بر روی زیرلایه FTO

خواص ساختاری

تصویر ضمیمه در شکل ۴-۴۶ مربوط به طیف الگوی پرتو ایکس لایه چسبنده اکسید مس است. داده های پراش نشانگر تشکیل فاز Cu_2O در راستای (۱۱۱) در این لایه (تهیه شده به روش کندوپاش) قبل از لایه نشانی فیلم مس و عملیات اکسایش حرارتی بر آن است.



شکل ۴-۴۶ الگوهای XRD نمونه‌های F1 و F2.

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در حالت نهایی در شکل ۴-۴۶ نشان داده شده است. الگوی پراش در نمونه‌های F1 و F2 حاکی از حضور ساختار تک میلی بس بلوری CuO به تنهایی با جهتگیری ترجیحی (۱۱۱) و (-۱۱۱) واقع در زوایای $38/79^\circ$ و $35/57^\circ$ می باشد. این امر نشانگر آن است که لایه چسبنده به هنگام عملیات اکسایش حرارتی به فاز CuO تبدیل شده است. این داده‌ها همچنین گویای آن است که قله (۱۱۱) در نمونه F2 از شدت نسبی قوی تری نسبت به نمونه F1 برخوردار می باشد. برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری نمونه‌ها با توجه به قله اصلی پراش مربوط به صفحه (۱۱۱) و (-۱۱۱) نتایج حاصل از معادلات (۲-۲)، (۳-۲)، (۴-۲) در جدول ۴-۷ ارائه شده است.

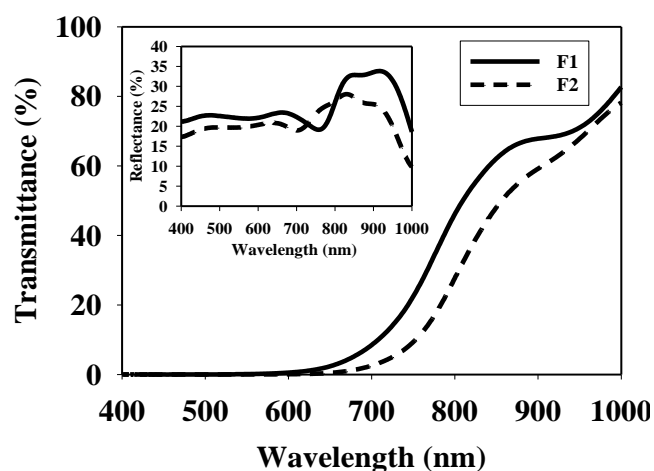
جدول ۴-۷ مشخصات ساختاری محاسبه شده در لایه های F۱ و F۲.

نمونه	صفحات	D (nm)	$\delta (\times 10^{-2} \text{nm}^{-2})$	$\epsilon (\times 10^{-2})$
F1	(۱۱۱)	۱۹/۲۶	۰/۲۶۹	۳/۲۷
	(-۱۱۱)	۲۴/۷۸	۰/۱۶۳	۲/۳۵
F2	(۱۱۱)	۲۱/۷۳	۰/۲۱۲	۲/۸۹
	(-۱۱۱)	۲۴/۸۵	۰/۱۶۲	۲/۳۳

اندازه بلورک ها در حضور لایه چسبنده (نمونه F۲) در مقایسه با نمونه بدون لایه چسبنده (نمونه F۱) افزایش یافته است. چنانچه پیداست این روند در مورد ناراستی های بلوری (میزان کرنش و دررفتگی های بلوری) به طور معکوس صورت گرفته است. این روند تغییرات با میزان پهن شدگی و نیز ارتفاع نسبی قله های پراش در نمونه ها در شکل ۴-۴۶ سازگار است.

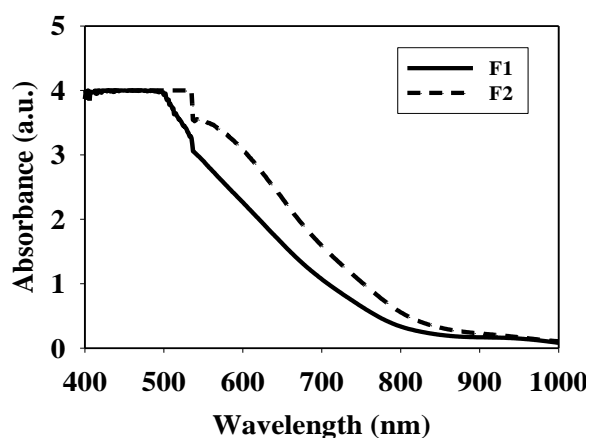
خواص اپتیکی

شکل ۴-۴۷ طیف عبور و بازتاب اپتیکی (نمودار پیوست) لایه های مورد مطالعه را نشان می دهد. با توجه به این داده ها ملاحظه می شود که در ناحیه مرئی (۴۰۰ - ۷۰۰ nm) نمونه F۲ از عبور و بازتاب کمتری نسبت به نمونه F۱ برخوردار می باشد. این تغییرات می تواند علاوه بر ضخامت با تخلخل سطحی بیشتر در نمونه F۲، که در میزان پراکندگی نور موثر است وابسته باشد.



شکل ۴-۴۷ طیف‌های عبور و بازتاب اپتیکی (نمودار ضمیمه) در نمونه های F1 و F2.

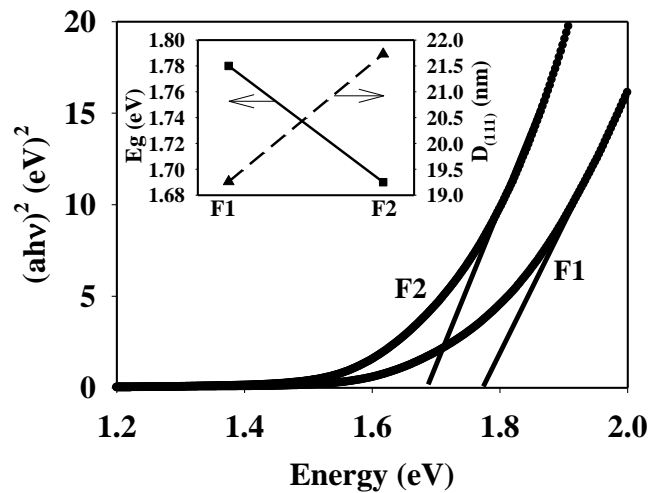
با توجه به تحقیقات انجام شده بر روی خواص اکسید مس مشخص شده است که لایه های CuO به عنوان نیمرسانایی با گذارهای مجاز مستقیم بین نواری عمل می کند در طی این گذارهای بین نواری، ضریب جذب تابعی از انرژی فوتون فرودی می باشد. شکل ۴-۴۸ نمودار طیف جذب اندازه گیری شده لایه ها را بر حسب تابعی از طول موج نشان می دهد.



شکل ۴-۴۸ طیف جذب بر حسب طول موج برای نمونه های F1 و F2.

شکل ۴-۴۹ نمودار حاصل از تحلیل داده‌های طیف جذب بر مبنای معادله (۲-۶) را نشان می دهد. همچنین ضمیمه شکل ۴-۴۹ که مربوط به مقایسه گاف نواری و با توجه به شکل ۴-۴۶ اندازه بلورکها در راستای ترجیحی (۱۱۱) می باشد، حاکی از آن است که نمونه با ابعاد بلورکی کوچکتر (نمونه F1) دارای گاف نواری بزرگتر (1.78 eV)، و نمونه با ابعاد بلورکی بزرگتر (نمونه F2) دارای گاف نواری

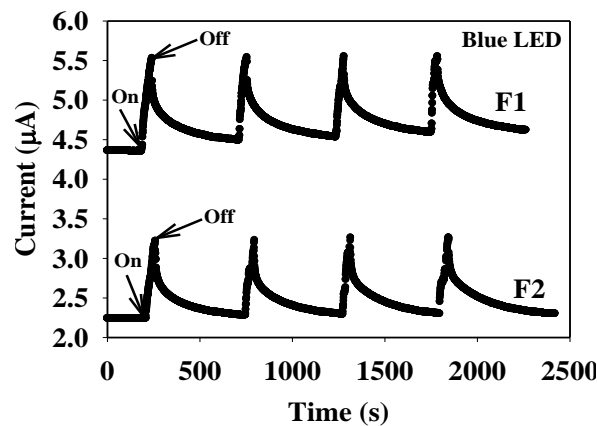
کوچکتر ($1/69 \text{ eV}$) می باشد. این روند تغییرات با توجه به توضیحات بخش (۲-۴-۲) (ج) می تواند حاکی از وقوع اثر محدودیت کوانتومی در این نمونه ها باشد.



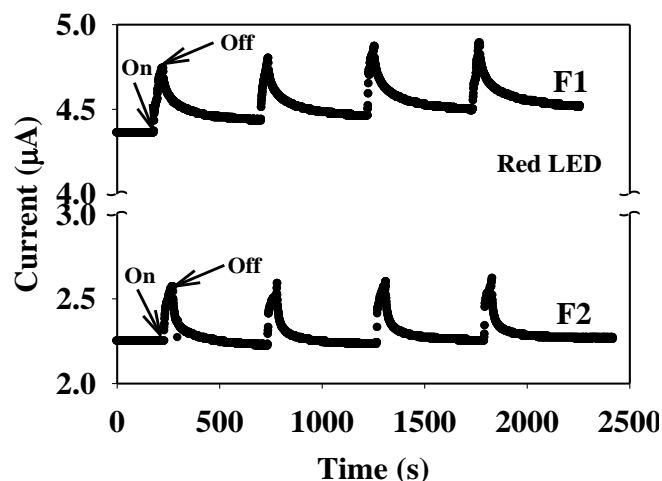
شکل ۴-۴۹ تعیین گاف نواری برای نمونه های F1 و F2 و مقایسه آن با اندازه بلورکها (نمودار ضمیمه).

بررسی اثر فوتورسانایی

به منظور بررسی رفتار نمونه های ساخته شده در کاربرد وابسته به خاصیت فوتورسانایی هر دو نمونه تحت تابش نور LED های آبی و قرمز در حالی که به دو سر الکتروده های طلا ولتاژی برابر $1/5 \text{ V}$ اعمال شده است، قرار گرفتند، نتایج این بررسی ها در شکل های ۴-۵۰ (تحت تابش نور آبی) و ۴-۵۱ (تحت تابش نور قرمز) نشان داده شده اند.



شکل ۴-۵۰ پاسخ نوری دینامیکی نمونه های F1 و F2 به نور آبی.



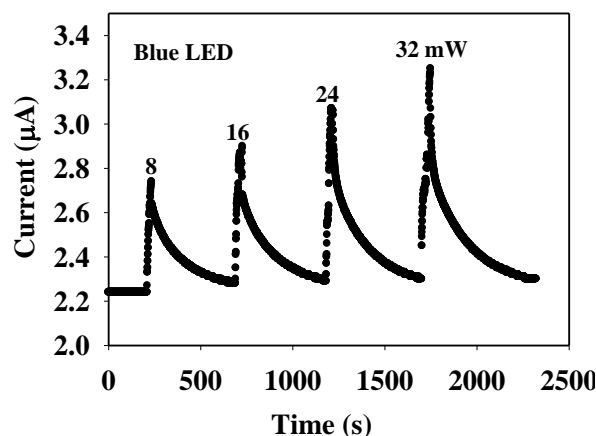
شکل ۴-۵۱ پاسخ نوری دینامیکی نمونه های F1 و F2 به نور قرمز.

مشخصات وابسته به جریان نوری (I_p) و همچنین حساسیت نوری (S) نمونه‌ها در جدول ۴-۸ ارائه شده است.

جدول ۴-۸ مشخصات جریان نوری و درصد حساسیت نمونه‌های F1 و F2 نسبت به نور آبی و قرمز.

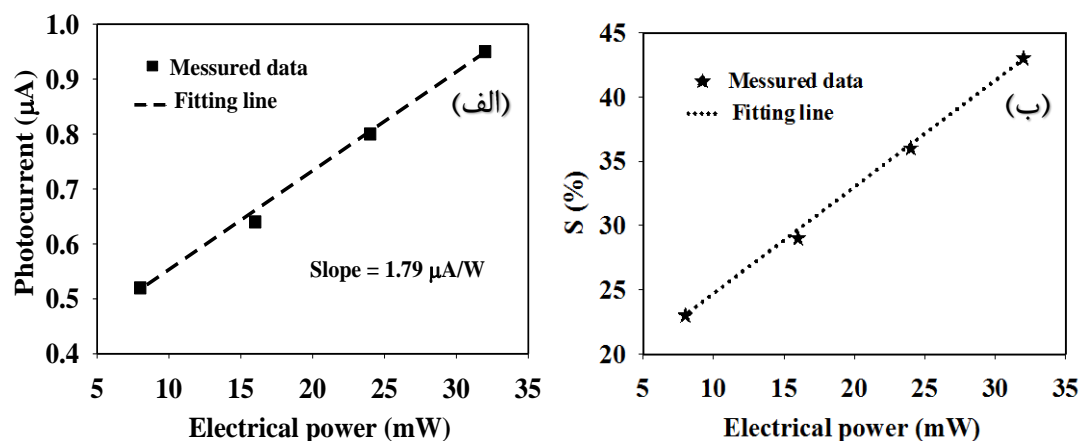
نمونه	$I_D(\mu A)$	LED	$I_p(\mu A)=I_L-I_D$	$S(\%)=(I_p/I_D)\times 100$
F1	۴/۳۶	آبی	۱/۱۷	۲۷
		قرمز	۰/۳۸	۹
F2	۲/۲۴	آبی	۰/۹۸	۲۴
		قرمز	۰/۳۰	۱۴

با توجه به جدول ۴-۸ میزان حساسیت در نمونه F2 نسبت به نمونه F1 در برابر نور آبی و قرمز بیشتر است، علت این امر می‌تواند وابسته به مورفولوژی سطح (تخلخل سطحی) و تفاوت در گاف نواری و همچنین تفاوت در ضریب جذب نمونه‌ها باشد.

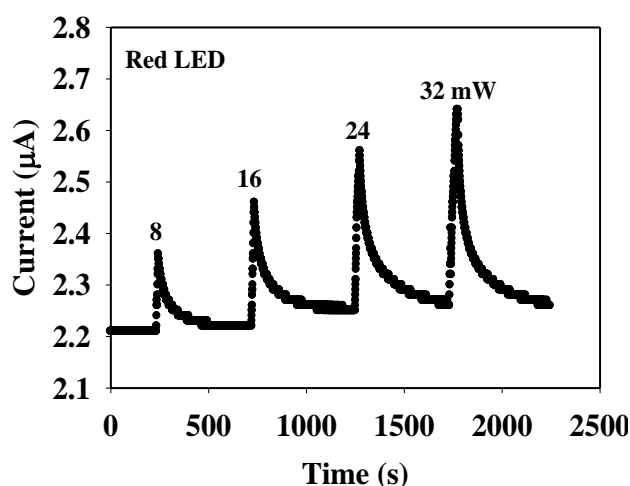


شکل ۴-۵۲ پاسخ نوری دینامیکی نمونه F۲ در شرایط نوردهی چشمه نور آبی با توان های مختلف.

نحوه پاسخ قطعه F۲ به ازای سایر توان های تابشی لامپ نور آبی به تغییرات جریان الکتریکی بر حسب زمان تابش را بدست آوردیم (شکل ۴-۵۲). این داده ها نشانگر آن است که با افزایش توان تحریک لامپ LED مقدار جریان نوری پدید آمده افزایش می یابد. این امر با توجه به افزایش تعداد فوتون های نوری گسیل شده از لامپ در توان های الکتریکی بالاتر و در نتیجه افزایش جریان نوری (رابطه ۲-۱۰) امری قابل انتظار می باشد. شکل ۴-۵۳ نحوه تغییرات I_p بر حسب توان الکتریکی تحریک لامپ را نشان می دهد. این نتایج حاکی از رفتار خطی تغییرات جریان نوری بر حسب توان الکتریکی اعمال شده به لامپ LED با شیب $1/79 \mu A/W$ می باشد.

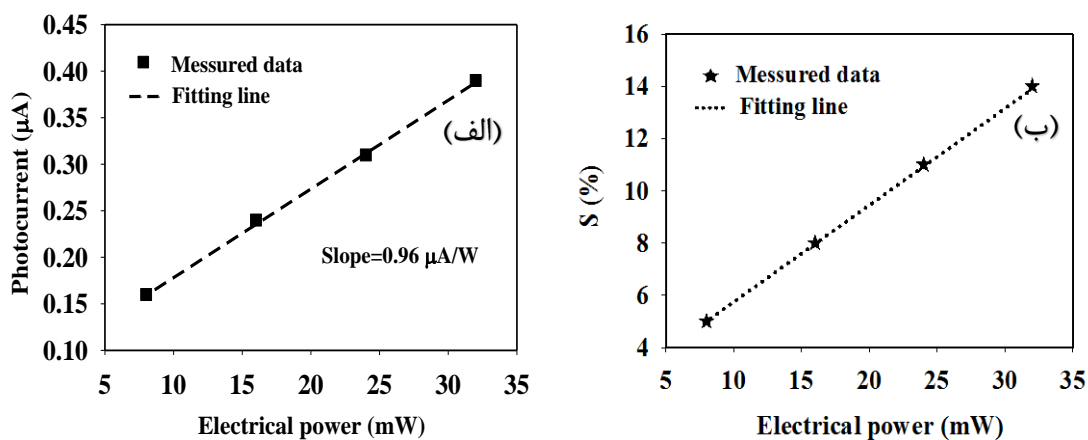


شکل ۴-۵۳ (الف) رابطه بین جریان نوری و توان الکتریکی لامپ نور آبی در نمونه F۲ (ب) رابطه بین درصد حساسیت نوری و توان الکتریکی لامپ نور آبی در نمونه F۲.



شکل ۴-۵۴ پاسخ نوری دینامیکی نمونه F۲ در شرایط نوردهی چشمه نور قرمز با توان های مختلف.

حال درصد پاسخ این قطعه (نمونه F۲) به ازای سایر توان های تابشی لامپ LED نور قرمز را نیز مورد مطالعه قرار دادیم (شکل ۴-۵۴). این داده ها در مورد لامپ نور قرمز نیز نشانگر آن است که با افزایش توان لامپ مقدار جریان نوری پدید آمده افزایش یافته است. این امر با توجه به افزایش تعداد فوتون های نوری گسیل شده از لامپ در توان های الکتریکی بالاتر و در نتیجه افزایش جریان نوری (رابطه ۲-۱۰) امری قابل انتظار می باشد. شکل ۴-۵۵ تغییرات I_p بر حسب توان الکتریکی لامپ را نشان می دهد. این نتایج حاکی از یک رفتار خطی تغییرات جریان نوری بر حسب توان الکتریکی اعمال شده به لامپ LED با شیب $0.96 \mu\text{A/W}$ می باشد.



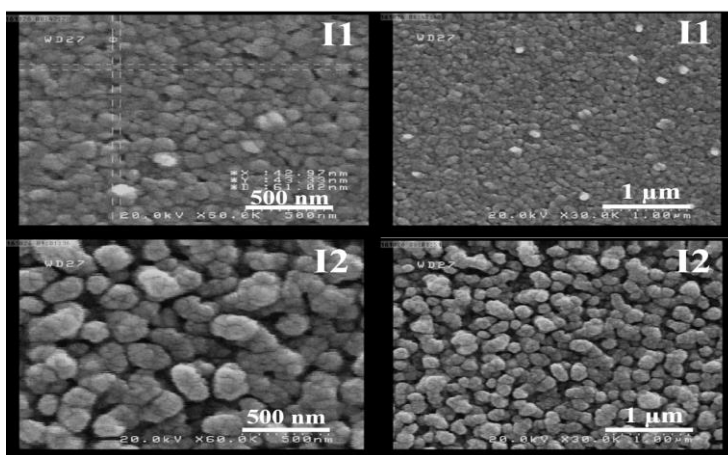
شکل ۴-۵۵ (الف) رابطه بین جریان نوری و توان الکتریکی لامپ نور قرمز در نمونه F۲ (ب) رابطه بین درصد حساسیت نوری و توان الکتریکی لامپ نور قرمز در نمونه F۲.

ITO بررسی بر روی زیرلایه ۳-۴-۴

با توجه توضیحات بخش ۳-۳، به منظور تهیه‌ی لایه‌های نازک اکسید مس با و بدون لایه چسبنده، از دو روش استفاده کرده‌ایم به طوری که در نمونه I۱ (بدون لایه چسبنده) لایه‌ای از مس به ضخامت ۱۰۰ nm توسط دستگاه تبخیر حرارتی بر روی زیرلایه شیشه لایه نشانی شده و در نمونه I۲ (با لایه چسبنده) ابتدا فیلمی نازک (به ضخامت ۱۰۰ nm) از جنس اکسید مس به عنوان لایه چسبنده توسط دستگاه کندوپاش لایه نشانی شده و بر روی آن لایه مس به ضخامت ۱۰۰ nm (همزمان با نمونه I۱) قرار گرفته است. در پایان هر دو نمونه را در کوره با دمای 450°C به مدت ۵ ساعت قرار داده و عملیات اکسایش حرارتی را به کار گرفته ایم.

مورفولوژی سطح

شکل ۴-۵۶ تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی نمونه‌ها در مقیاس‌های ۱ میکرون و ۵۰۰ nm را نشان می‌دهد. تصویر نمونه I۱ نشان دهنده سطحی نسبتاً یکنواخت با دانه‌هایی به ابعاد حدود ۵۰ nm است، در حالی که نمونه I۲ دارای ستون‌هایی برجسته و متخلخل به قطر حدود ۱۵۰ nm که هر کدام از این ستون‌ها خود از دانه‌های کوچکتری در ابعاد کمتر از ۳۰ nm تشکیل شده‌اند.

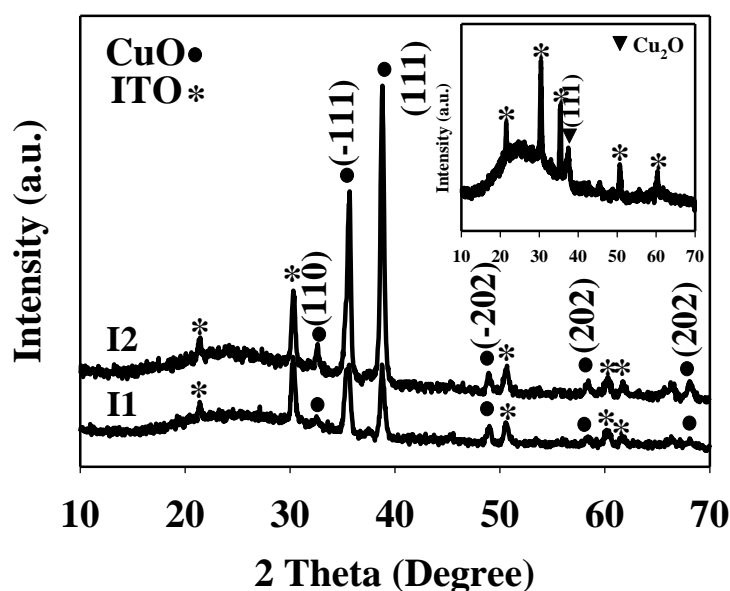


شکل ۴-۵۶ تصاویر FESEM لایه‌های نازک اکسید مس برای نمونه‌های I۱ و I۲.

خواص ساختاری

تصویر ضمیمه شکل ۴-۵۷ مربوط به الگوی پراش پرتو ایکس لایه چسبنده اکسید مس است. داده های پراش نشانگر تشکیل فاز Cu_2O در راستای (۱۱۱) در این لایه (تهیه شده به روش کندوپاش) قبل از لایه نشانی فیلم مس و سپس عملیات اکسایش حرارتی بر آن است.

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه ها در حالت نهایی در شکل ۴-۵۷ نشان داده شده است. نمودار الگوی پراش در نمونه های I۱ و I۲ حاکی از حضور ساختار تک میلی بس بلوری CuO به تنهایی با جهت گیری ترجیحی (۱۱۱) و (۱۱۱-) واقع در زوایای $38/79^\circ$ و $35/57^\circ$ می باشد. این امر نشانگر آن است که لایه چسبنده در ضمن انجام عملیات اکسایش حرارتی به فاز CuO تبدیل شده است. این داده ها همچنین گویای آن است که قله (۱۱۱) در نمونه I۲ از شدت نسبی قوی تری نسبت به نمونه I۱ برخوردار می باشد.



شکل ۴-۵۷ الگوهای XRD لایه های نازک اکسید مس رشد یافته در نمونه های I۱ و I۲.

برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری نمونه ها با توجه به قله اصلی پراش مربوط به صفحات (۱۱۱) و (۱۱۱-)، مقدار وابسته به اندازه بلورکها (D)، چگالی دررفتگی ها (δ) و کرنش های بلوری (ϵ) را با

توجه به روابط (۲-۲)، (۳-۲)، (۴-۲) تعیین کرده و نتایج حاصل از این محاسبات در جدول ۴-۹ ارائه شده اند.

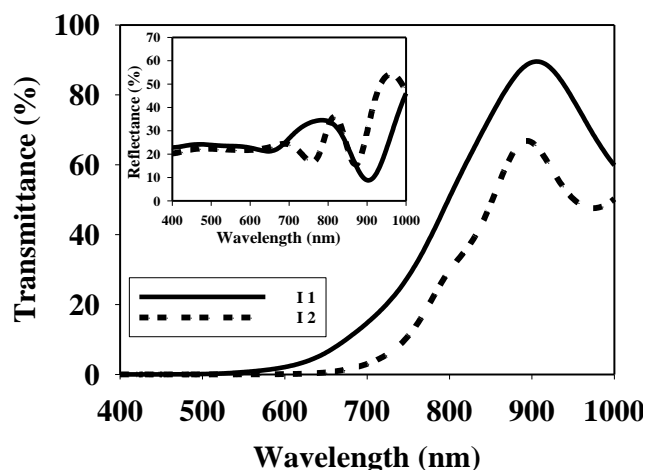
جدول ۴-۹ مشخصات ساختاری محاسبه شده در لایه های I۱ و I۲.

نمونه	صفحات	D (nm)	$\delta (\times 10^{-2} \text{ nm}^{-2})$	$\varepsilon (\times 10^{-3})$
I۱	(۱۱۱)	۱۹/۴۲	۰/۲۶۵	۳/۲۴
	(-۱۱۱)	۱۹/۷۶	۰/۲۵۶	۳/۸۵
I۲	(۱۱۱)	۲۲/۲۸	۰/۲۰۱	۲/۸۲
	(-۱۱۱)	۲۳/۱۵	۰/۱۸۷	۳/۲۸

با توجه به نتایج به دست آمده ملاحظه می شود که اندازه بلورک ها در حضور لایه چسبنده (نمونه I۲) در مقایسه با نمونه بدون لایه چسبنده (نمونه I۱) افزایش یافته است. چنانچه پیداست این روند در مورد ناراستی های بلوری (میزان کرنش و دررفتگی های بلوری) به طور معکوس صورت گرفته است. این روند تغییرات با میزان پهن شدگی و نیز ارتفاع نسبی قله های پراش در نمونه ها در شکل ۴-۶۳ سازگار است.

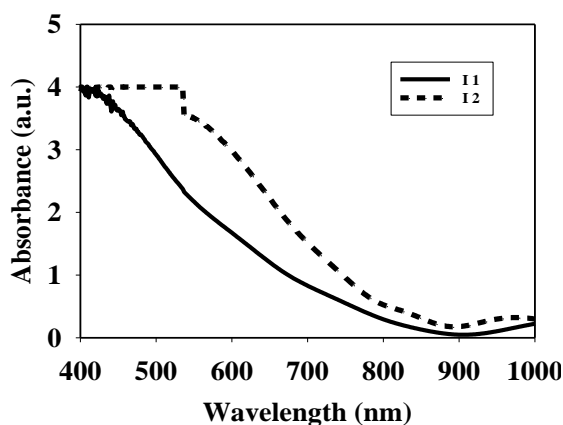
خواص اپتیکی

شکل ۴-۵۸ طیف عبور و بازتاب اپتیکی (نمودار پیوست) لایه های مورد مطالعه را نشان می دهد. با توجه به این داده ها ملاحظه می شود که در ناحیه مرئی (۴۰۰ - ۷۰۰ nm) از عبور و بازتاب کمتری نسبت به نمونه I۱ برخوردار می باشد. این تغییرات می تواند علاوه بر ضخامت با تخلخل سطحی بیشتر در نمونه I۲، که در میزان پراکندگی نور موثر است وابسته باشد.



شکل ۴-۵۸ طیف‌های عبور و بازتاب اپتیکی لایه های نازک اکسید مس در نمونه های I1 و I2.

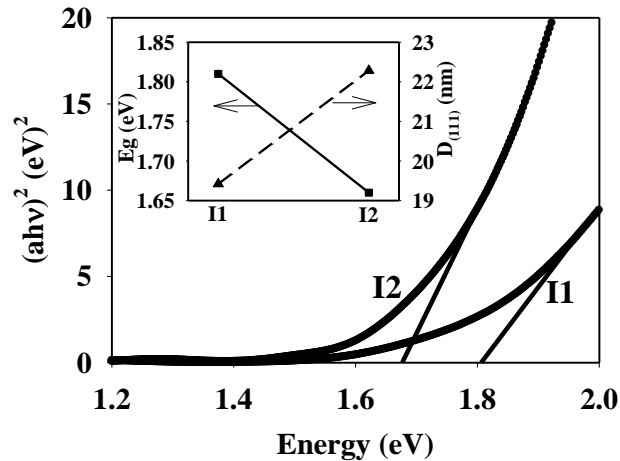
با توجه به تحقیقات انجام شده بر روی خواص اکسید مس مشخص شده است که لایه های CuO به عنوان نیمرسانایی با گذارهای مجاز مستقیم بین نواری عمل می کند. در طی این گذارهای بین نواری، ضریب جذب تابعی از انرژی فوتون فرودی می باشد. شکل ۴-۵۹ نمودار تغییرات طیف جذب اندازه گیری شده لایه ها را بر حسب تابعی از طول موج نشان می دهد.



شکل ۴-۵۹ طیف جذب بر حسب طول موج در نمونه های I1 و I2.

شکل ۴-۶۰ نمودار حاصل از تحلیل داده های طیف جذب بر مبنای معادله (۲-۶) را نشان می دهد. همچنین ضمیمه شکل ۴-۶۰ که مربوط به مقایسه گاف نواری و با توجه به شکل ۴-۵۷ اندازه بلورکها در راستای ترجیحی (۱۱۱) می باشد، نتایج حاکی از آن است که نمونه با ابعاد بلورکی کوچکتر (نمونه I1) دارای گاف نواری بزرگتر (۱/۸۱ eV)، و نمونه با ابعاد بلورکی بزرگتر (نمونه I2) دارای گاف نواری

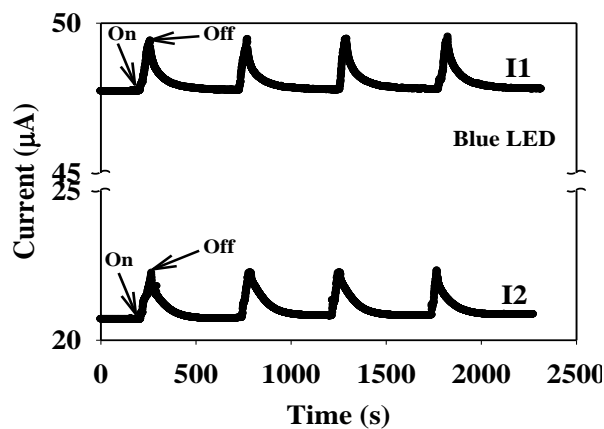
کوچکتر ($1/66 \text{ eV}$) می باشد. این روند تغییرات با توجه به توضیحات بخش (۲-۴-۲) (ج) می تواند حاکی از وقوع اثر محدودیت کوانتومی در این نمونه ها باشد.



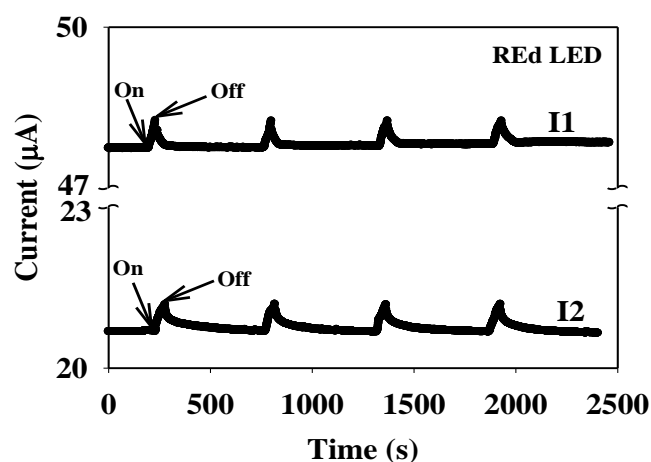
شکل ۴-۶ تعیین گاف نواری اپتیکی برای نمونه‌های I1 و I2 و مقایسه آن با اندازه بلورک‌ها (نمودار ضمیمه).

بررسی اثر فوتورسانایی

به منظور بررسی رفتار نمونه های ساخته شده در کاربرد وابسته به خاصیت فوتورسانایی هر دو نمونه تحت تابش نور LED های آبی و قرمز در حالی که به دو سر الکتروود های طلا ولتاژی برابر $1/5 \text{ V}$ اعمال شده است، قرار گرفتند، نتایج این بررسی‌ها در شکل های ۴-۶۱ (تحت تابش نور آبی) و ۴-۶۲ (تحت تابش نور قرمز) نشان داده شده‌اند.



شکل ۴-۶۱ پاسخ نوری دینامیکی نمونه های I1 و I2 به نور آبی.



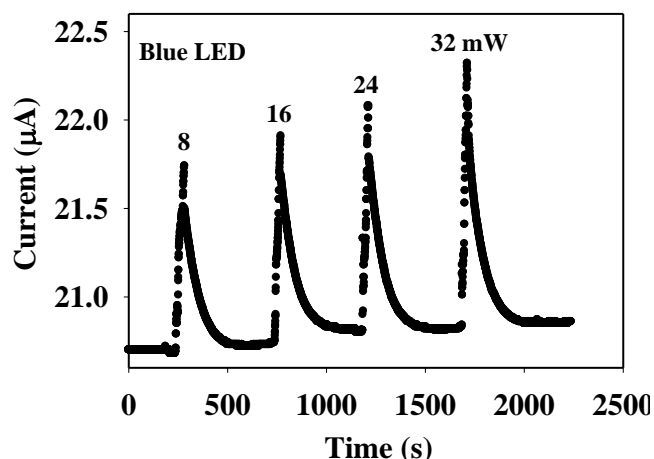
شکل ۴-۶۲ پاسخ نوری دینامیکی نمونه های I1 و I2 به نور قرمز.

مشخصات وابسته به جریان نوری (I_p) و همچنین حساسیت نوری (S) نمونه‌ها در جدول ۴-۱۰ ارائه شده است.

جدول ۴-۱۰ مشخصات جریان نوری و درصد حساسیت نمونه‌های I1 و I2 تحت تابش نور LED های آبی و قرمز.

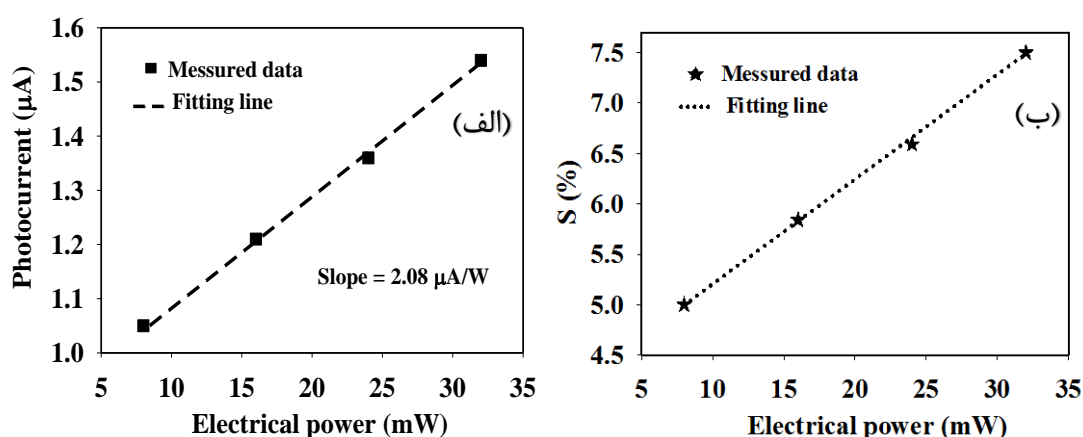
نمونه	$I_D(\mu A)$	LED	$I_p(\mu A)=I_L-I_D$	$S(\%)=(I_p/I_D)\times 100$
I1	۴۷/۷۲	آبی	۱/۶۶	۳/۵
		قرمز	۰/۵۰	۱
I2	۲۰/۷۰	آبی	۱/۵۰	۷/۵
		قرمز	۰/۴۷	۲/۸

با توجه به جدول ۴-۱۰ میزان حساسیت در نمونه I2 نسبت به نمونه I1 در برابر نور آبی و قرمز بیشتر است، علت این امر می‌تواند وابسته به مورفولوژی سطح (تخلخل سطحی) و تفاوت در گاف نواری و همچنین تفاوت در ضریب جذب نمونه‌ها باشد.

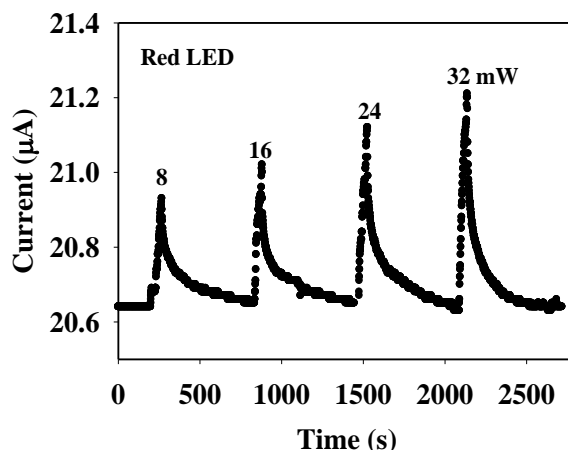


شکل ۴-۶۳ پاسخ نوری دینامیکی نمونه I۲ در شرایط نوردهی چشمه نور آبی با توان های مختلف.

نحوه پاسخ قطعه I۲ به ازای سایر توان های تابشی لامپ نور آبی به تغییرات جریان الکتریکی بر حسب زمان تابش را بدست آوردیم (شکل ۴-۶۳). این داده ها نشانگر آن است که با افزایش توان تحریک لامپ LED مقدار جریان نوری پدید آمده افزایش می یابد. این امر با توجه به افزایش تعداد فوتون های نوری گسیل شده از لامپ در توان های الکتریکی بالاتر و در نتیجه افزایش جریان نوری (رابطه ۲-۱۰) امری قابل انتظار می باشد. شکل ۴-۶۴ نحوه تغییرات I_p بر حسب توان الکتریکی تحریک لامپ را نشان می دهد. این نتایج حاکی از رفتار خطی تغییرات جریان نوری بر حسب توان الکتریکی اعمال شده به لامپ LED با شیب $2.08 \mu A/W$ می باشد.

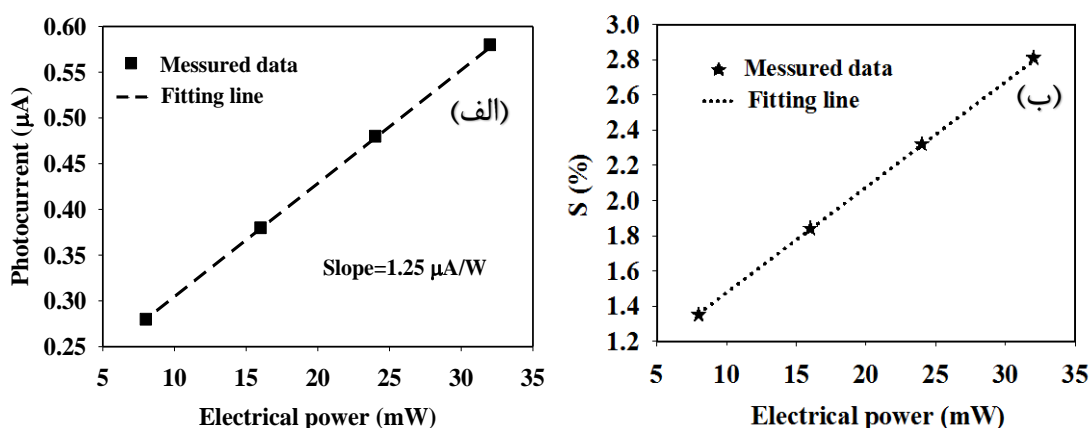


شکل ۴-۶۴ (الف) رابطه بین جریان نوری و توان الکتریکی لامپ نور آبی در نمونه I۲ (ب) رابطه بین درصد حساسیت نوری و توان الکتریکی لامپ نور آبی در نمونه I۲.



شکل ۴-۶۵ پاسخ نوری دینامیکی نمونه I۲ در شرایط نوردهی چشمه نور قرمز با توان های مختلف.

حال نحوه پاسخ قطعه (نمونه I۲) به ازای سایر توان های تابشی لامپ نور قرمز به تغییرات جریان الکتریکی بر حسب زمان تابش را بدست آوردیم (شکل ۴-۶۵). این داده ها برای لامپ نور قرمز نشانگر آن است که با افزایش توان تحریک لامپ LED مقدار جریان نوری پدید آمده افزایش می یابد. این امر با توجه به افزایش تعداد فوتون های نوری گسیل شده از لامپ در توان های الکتریکی بالاتر و در نتیجه افزایش جریان نوری (رابطه ۲-۱۰) امری قابل انتظار می باشد. شکل ۴-۶۶ نحوه تغییرات I_p بر حسب توان الکتریکی تحریک لامپ را نشان می دهد. این نتایج حاکی از رفتار خطی تغییرات جریان نوری بر حسب توان الکتریکی اعمال شده به لامپ LED با شیب $1/25 \mu A/W$ می باشد.



شکل ۴-۶۶ (الف) رابطه بین جریان نوری و توان الکتریکی لامپ نور قرمز در نمونه I۲ (ب) رابطه بین درصد حساسیت نوری و توان الکتریکی لامپ نور قرمز در نمونه I۲.

نتیجه گیری

لایه های نازک اکسید مس CuO به روش تبخیر حرارتی با لایه نشانی لایه ای مس بر روی زیرلایه های شیشه، FTO و ITO در دو حالت با و بدون لایه چسبنده اکسید مس و انجام اکسایش حرارتی نمونه ها در دمای 450°C به مدت ۵ ساعت تهیه شدند. تصاویر FESEM تمامی نمونه ها نشان دهنده وابستگی مورفولوژی سطح آنها به تغییرات نمونه ها با و بدون لایه چسبنده است و طیف XRD لایه ها حاکی از رشد بس بلوری در راستاهای ترجیحی (۱۱۱) و (۱۱۱-) می باشد. تحلیل داده ها بیانگر بهینگی ابعاد بلورک ها و نیز تراکم نقایص بلوری نمونه های با لایه چسبنده می باشد. هر دو لایه در ناحیه نور مرئی عبور اپتیکی پایینی داشته و نمونه های تهیه شده در نمونه با لایه چسبنده دارای گاف نواری کمتری نسبت به نمونه های بدون لایه چسبنده می باشد. نتایج حاکی از آن است که تغییرات گاف نواری در این نمونه ها توسط پدیده ی محدودیت کوانتومی کنترل می شود. نتایج تحقیق در خاصیت فوتورسانایی نور آبی و قرمز در این نمونه ها حاکی از آن است که درصد حساسیت نمونه های با لایه چسبنده در مقایسه با نمونه های بدون لایه چسبنده می باشد.

پیشنهادات و کارهای آینده

- ۱- تحقیق بر روی عوامل تأثیر گذار بر روی ساخت و خواص فیزیکی لایه های نانوساختار اکسید مس بر روی ورقه‌ی مسی از قبیل بررسی در دماهای بالاتر، وارد کردن شار گازهای متنوع فعال و غیر فعال به عملیات اکسایش حرارتی.
- ۲- تحقیق در جهت به کارگیری لایه های اکسید مس به عنوان حسگر گازی.
- ۳- بررسی اثر فوتورسانایی لایه‌های اکسید مس در شرایط خلاء.
- ۴- بررسی نمونه‌ها به منظور استفاده این نانوساختارها در آشکارسازی نور فرورسرخ.
- ۵- تحقیق بر روی عوامل تأثیر گذار بر خواص فیزیکی لایه های نانوساختار اکسید مس تهیه شده روی زیرلایه های شیشه، FTO و ITO با تغییر: ضخامت لایه چسبنده، تغییر ضخامت لایه مس نشانده شده بر روی زیرلایه، و همچنین شار و نوع گاز حامل در هنگام بازپخت.
- ۶- رشد و مطالعه لایه‌های اکسید مس بر روی سایر زیرلایه‌ها، نظیر سیلیکون (Si) و

- [1] A. Rakhshani, (1986) "Preparation, characteristics and photovoltaic properties of cuprous oxide—a review," *Solid-State Electronics*, vol. 29, pp. 7-17.
- [2] B. Balamurugan and B. Mehta, (2001) "Optical and structural properties of nanocrystalline copper oxide thin films prepared by activated reactive evaporation," *Thin solid films*, vol. 396, pp. 90-96.
- [3] Y. K. Jeong and G. M. Choi, (1996) "Nonstoichiometry and electrical conduction of CuO," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 57, pp. 81-84.
- [4] I. Singh and R. Bedi, (2011) "Studies and correlation among the structural, electrical and gas response properties of aerosol spray deposited self assembled nanocrystalline CuO," *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 7592-7599.
- [5] K. Zhang, C. Rossi, C. Tenailleau, P. Alphonse, and J.-Y. Chane-Ching, (2007) "Synthesis of large-area and aligned copper oxide nanowires from copper thin film on silicon substrate," *Nanotechnology*, vol. 18, p. 275607.
- [6] C.-M. Tsai, G.-D. Chen, T.-C. Tseng, C.-Y. Lee, C.-T. Huang, W.-Y. Tsai, (2009) "CuO nanowire synthesis catalyzed by a CoWP nanofilter," *Acta Materialia*, vol. 57, pp. 1570-1576.
- [7] X. Jiang, T. Herricks, and Y. Xia, (2002) "CuO nanowires can be synthesized by heating copper substrates in air," *Nano Letters*, vol. 2, pp. 1333-1338.
- [8] H. Hsueh, S. Chang, F. Hung, W. Weng, C. Hsu, T. Hsueh, (2011) "Ethanol gas sensor of crabwise CuO nanowires prepared on glass substrate," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 158, pp. J106-J109.
- [9] J. Ghijsen, L. Tjeng, J. Van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G. Sawatzky, (1988) "Electronic structure of Cu₂O and CuO," *Physical Review B*, vol. 38, p. 11322.
- [10] I. Ezenwa, (2012) "Optical Analysis of Chemical bath Fabricated CuO Thin Films," *Res. J. Recent Sci*, vol. 1, pp. 46-50.
- [11] X. Zhao, P. Wang, Z. Yan, and N. Ren, (2015) "Room temperature photoluminescence properties of CuO nanowire arrays," *Optical Materials*, vol. 42, pp. 544-547.

- [12] M. Kaur, K. Muthe, S. Despande, S. Choudhury, J. Singh, N. Verma, (2006) "Growth and branching of CuO nanowires by thermal oxidation of copper," *Journal of Crystal Growth*, vol. 289, pp. 670-675.
- [13] H. Hsueh, T. Hsueh, S. Chang, T. Tsai, F. Hung, S. Chang, (2011) "CuO-nanowire field emitter prepared on glass substrate," *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 10, pp. 1161-1165.
- [14] Q. Yang, Z. Guo, X. Zhou, J. Zou, and S. Liang, (2015) "Ultrathin CuO nanowires grown by thermal oxidation of copper powders in air," *Materials Letters*, vol. 153, pp. 128-131.
- [15] D. Arana-Chavez, E. Toumayan, F. Lora, C. McCaslin, and R. A. Adomaitis, (2010) "Modeling the transport and reaction mechanisms of copper oxide CVD," *Chemical Vapor Deposition*, vol. 16, pp. 336-345.
- [16] V. Usha, S. Kalyanaraman, R. Thangavel, and R. Vettumperumal, (2015) "Effect of catalysts on the synthesis of CuO nanoparticles: Structural and optical properties by sol-gel method," *Superlattices and Microstructures*, vol. 86, pp. 203-210.
- [17] T. Kosugi and S. Kaneko, (1998) "Novel Spray-Pyrolysis deposition of cuprous oxide thin films," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, pp. 3117-3124.
- [18] J. C. Felizco and E. Magdaluyo Jr, (2016) "Formation of Hierarchical CuO Nanostructures on Copper Foil by Chemical Bath Deposition for Applications in Superhydrophobic Surfaces," in *MATEC Web of Conferences*.
- [19] M. T. S. Chani, K. S. Karimov, S. B. Khan, and A. M. Asiri, (2016) "Fabrication and investigation of cellulose acetate-copper oxide nano-composite based humidity sensors," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 246, pp. 58-65.
- [20] H. Kidowaki, T. Oku, T. Akiyama, A. Suzuki, B. Jeyadevan, and J. Cuya, (2012) "Fabrication and characterization of CuO-based solar cells," *Journal of Materials Science Research*, vol. 1, p. 138.
- [21] K. M. Chahrour, N. M. Ahmed, M. Hashim, and A. M. Al-Diabat, (2016) "High Responsivity IR Photodetector Based on CuO Nanorod Arrays/AAO Assembly," *Procedia Chemistry*, vol. 19, pp. 311-318.

- [22] C. Zou, J. Wang, F. Liang, W. Xie, L. Shao, and D. Fu, (2012) "Large-area aligned CuO nanowires arrays: Synthesis, anomalous ferromagnetic and CO gas sensing properties," *Current Applied Physics*, vol. 12, pp. 1349-1354.
- [23] C. Soci, A. Zhang, B. Xiang, S. A. Dayeh, D. Aplin, J. Park, (2007) "ZnO nanowire UV photodetectors with high internal gain," *Nano letters*, vol. 7, pp. 1003-1009.
- [24] I. Mihailova, V. Gerbreders, E. Tamanis, E. Sledevskis, R. Viter, and P. Sarajevs, (2013) "Synthesis of ZnO nanoneedles by thermal oxidation of Zn thin films," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 377, pp. 212-216.
- [25] Z. Liu, D. Zhang, S. Han, C. Li, T. Tang, W. Jin, (2003) "Laser ablation synthesis and electron transport studies of tin oxide nanowires," *Advanced Materials*, vol. 15, pp. 1754-1757.
- [26] L.-C. Hsu, Y.-P. Kuo, and Y.-Y. Li, (2009) "On-chip fabrication of an individual alpha-Fe₂O₃ nanobridge and application of ultrawide wavelength visible-infrared photodetector/optical switching," *Applied Physics Letters*, vol. 94.
- [27] D. Zhang, C. Li, S. Han, X. Liu, T. Tang, W. Jin, (2003) "Ultraviolet photodetection properties of indium oxide nanowires," *Applied Physics A*, vol. 77, pp. 163-166.
- [28] W. Weng, T. Hsueh, S. Chang, G. Huang, and S. Chang, (2010) "A Solar-Blind-Ga O Nanowire Photodetector," *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 22, pp. 709-711.
- [29] J. Chen, F. Zhang, J. Wang, G. Zhang, B. Miao, X. Fan, (2008) "CuO nanowires synthesized by thermal oxidation route," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 454, pp. 268-273.
- [30] A. Kumar, A. Srivastava, P. Tiwari, and R. Nandedkar, (2004) "The effect of growth parameters on the aspect ratio and number density of CuO nanorods," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, p. 8531.
- [31] J. Liang, N. Kishi, T. Soga, and T. Jimbo, (2010) "Cross-sectional characterization of cupric oxide nanowires grown by thermal oxidation of copper foils," *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 62-66.
- [32] S. Wang, C. Hsiao, S. Chang, K. Lam, K. Wen, S. Hung, (2011) "A CuO nanowire infrared photodetector," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 171, pp. 207-211.

- [33] Y.-W. Park, N.-J. Seong, H.-J. Jung, A. Chanda, and S.-G. Yoon, (2010) "Growth mechanism of the copper oxide nanowires from copper thin films deposited on CuO-buffered silicon substrate," *Journal of The Electrochemical Society*, **vol. 157**, pp. K119-K124.
- [34] S. E. Ahn, J. L. Soo, H. Kim, S. Kim, B. H. Kang, K. H. Kim, (2004) "Photoresponse of sol-gel-synthesized ZnO nanorods," *Applied Physics Letters*, **vol. 84**, pp. 5022-5024.
- [35] H. Hsueh, T. Hsueh, S. Chang, F. Hung, T. Tsai, W. Weng, (2011) "CuO nanowire-based humidity sensors prepared on glass substrate," *Sensors and Actuators B: Chemical*, **vol. 156**, pp. 906-911.
- [36] P. Sriamornsak and N. Thirawong, (2003) "Use of back-scattered electron imaging as a tool for examining matrix structure of calcium pectinate," *International journal of pharmaceutics*, **vol. 267**, pp. 151-156.
- [37] P. J. Goodhew, J. Humphreys, and R. Beanland, (2000) "Electron microscopy and analysis," CRC Press.
- [38] S. Cai, (2013) "Bismuth-containing multiferroics; Synthesis, structure and magnetic properties,".
- [39] R. Mamazza, D. L. Morel, and C. S. Ferekides, (2005) "Transparent conducting oxide thin films of Cd₂SnO₄ prepared by RF magnetron co-sputtering of the constituent binary oxides," *Thin solid films*, **vol. 484**, pp. 26-33.
- [40] R. Ferro, J. Rodríguez, O. Vigil, and A. Morales-Acevedo, (2001) "Chemical composition and electrical conduction mechanism for CdO: F thin films deposited by spray pyrolysis," *Materials Science and Engineering: B*, **vol. 87**, pp. 83-86.
- [41] D. Gopalakrishna, K. Vijayalakshmi, and C. Ravidhas, (2013) "Effect of pyrolytic temperature on the properties of nano-structured CuO optimized for ethanol sensing applications," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **vol. 24**, pp. 1004-1011.
- [42] W. Li, S. I. Shah, M. Sung, and C.-P. Huang, (2002) "Structure and size distribution of TiO₂ nanoparticles deposited on stainless steel mesh," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **vol. 20**, pp. 2303-2308.
- [43] X. Yang, Y. Zhang, G. Xu, X. Wei, Z. Ren, G. Shen, (2013) "Phase and morphology evolution of bismuth ferrites via hydrothermal reaction route," *Materials Research Bulletin*, **vol. 48**, pp. 1694-1699.

[44] H. Lin, C. Huang, W. Li, C. Ni, S. I. Shah, and Y.-H. Tseng, (2006) "Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 68, pp. 1-11.

[45] S. M. Sze and K. K. Ng, (2006) "**Physics of semiconductor devices:**" John Wiley & Sons.

[۴۶] اچ. ام. روزنبرگ، ۱۳۷۶، " فیزیک حالت جامد"، حسین عشقی، حسن عزیزی، چاپ اول، مرکز نشر دانشگاهی، تهران، ۳۸-۳۱۰.

[47] M. Fox, (2010) "**Optical properties of solids**" vol. 3: Oxford university press.

[48] S. Rehman, A. Mumtaz, and S. Hasanain, (2011) "Size effects on the magnetic and optical properties of CuO nanoparticles," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13, pp. 2497-2507.

[49] K. Borgohain and S. Mahamuni, (2002) "Formation of single-phase CuO quantum particles," *Journal of materials research*, vol. 17, pp. 1220-1223.

[50] J. de Boor, C. Stiewe, P. Ziolkowski, T. Dasgupta, G. Karpinski, E. Lenz, (2013) "High-temperature measurement of Seebeck coefficient and electrical conductivity," *Journal of electronic materials*, vol. 42, pp. 1711-1718.

[۵۱] اس. ام. زی، (۱۳۷۵)، " فیزیک و تکنولوژی قطعات نیمرسانا"، غلامحسین سدیر عابدی، چاپ اول، انتشارات آستان قدس رضوی، مشهد، ۳۳۳-۳۳۵.

[52] K. M. Chahrour, N. M. Ahmed, M. Hashim, N. G. Elfadill, and M. Bououdina, (2016) "Self-assembly of aligned CuO nanorod arrays using nanoporous anodic alumina template by electrodeposition on Si substrate for IR photodetectors," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 239, pp. 209-219.

[53] M. Faraday, (1857) "**Phil. Trans.**" 147, 145.

[54] L. I. Maissel and R. Glang, (1970) "**Handbook of Thin Film Technology**," Ch.1, McGraw-Hill, New York,.

[55] Milton Ohring, (2002) "**Materials Science of Thin Films, Deposition and Structure**," 2nd Edition, New York, Academic Press.

[56] Wang. Z, (1991) "**Handbook of Nanophase and Nanostructured Material**,"
Kluwer Academic,.

[57] D. M. Mattox, J. Vac. (1989) " **Sci.Technology**," A7(3), MA.

[۵۸] دکتر رضا افضل زاده، (۱۳۸۸)، "فیزیک و فناوری لایه‌های نازک"، چاپ اول، انتشارات دانشگاه

صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ۹۹-۱۷۳.

Abstract

In this research we have studied the surface morphology, structural, optical, electrical properties and also the photoconductivity effect of nanostructured copper oxide (CuO) thin films grown by thermal oxidation method on various substrates including: Cu-foil, glass, FTO and ITO. In physical characterization of the samples we used field emission scanning electron microscope (FESEM), X-ray diffraction (XRD), optical spectroscopy (UV-Vis.), current-voltage (I-V) measurement. Through the study of photoconductivity effect blue and red LED lamp were used.

In CuO layer preparation on Cu-foil by thermal oxidation technique, samples were annealed in the presence of air atmosphere at 400, 500 and 600 °C for 2, 3 and 4 h (section 4-2). Also the Cu-foils were annealed through two heating processes: "continuous" and "steps" in the temperature range of 400-500 °C and 400-600 °C in air atmosphere (section 4-3). For layer preparation on glass, FTO and ITO substrates, samples were studied under two cases: with and without adhesive layer (section 4-4). It should be noted that samples in sections (4-3) and (4-4) are studied for photoconductivity effect response.

In general, the FESEM images of the synthesized samples indicate the formation of nanowires on Cu-foil substrate, and nanograins on glass, FTO and ITO substrates. The results of x-ray diffraction patterns indicate the formation of the polycrystalline structure in monoclinic phase with preferred direction of (-111) for samples grown on Cu-foil substrate, and for samples grown on other substrates with the main orientation of (111). The photoconductivity effect indicated that the surface morphology, crystallite size and electrical conductivity of the layers are the main effective parameters in CuO based photo-sensitive devices.

Keywords: CuO, Thermal oxidation, Nanostructure, Thin Film, Photoconductivity effect.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

M.Sc. Thesis in Nano Physics

**Synthesis and characterization of copper oxide
nanostructures useful in industrial applications**

By

Monireh Jafari

Supervisor:

Dr. Hosein Eshghi

February 2017